

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO SOBRE O  
COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE  
CHIRIGUELO (PARAGUAI ORIENTAL). Aspectos  
geoquímicos e de alteração intempérica.**

ARNALDO ALCOVER NETO

Orientador: Prof<sup>ca</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Motta de Toledo

TESE DE DOUTORAMENTO



COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof <sup>ca</sup> . Dr <sup>a</sup> . Maria Cristina Motta de Toledo	
Examinadores:	Prof <sup>ca</sup> . Dr <sup>a</sup> . Sonia Maria Barros de Oliveira	
	Prof. Dr. Francisco E. Lapidou Loureiro	
	Prof. Dr. Henrique Kahn	
	Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso	

SÃO PAULO  
1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO SOBRE O  
COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE  
CHIRIGUELO (PARAGUAI ORIENTAL).  
Aspectos geoquímicos e de alteração intempérica**

Arnaldo Alcover Neto

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica



DEDALUS - Acervo - IGC



30900004448

SÃO PAULO  
1996



Ao meu pai, Pedro, e minha mãe, Lourdes.

## AGRADECIMENTOS

O estudo da cobertura laterítica desenvolvida sobre as rochas do Complexo de Chiriguelo para este doutoramento iniciou-se em junho de 1993, com minha primeira viagem à área, onde trabalhos de pesquisa na alterita já se desenvolviam há pelo menos um semestre, quando iniciara um projeto de colaboração entre a USP e a Universidade de Assunção, no Paraguai. Hoje, praticamente 3 anos e meio após o início dos trabalhos neste complexo, finda meu tempo de doutoramento no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e, com prazer, quero explicitar alguns agradecimentos.

À minha orientadora Dra. M. Cristina Motta de Toledo, a quem admiro pelo profissionalismo, competência e seriedade no trabalho que desenvolve. Tornamo-nos amigos nesses quase dez anos de trabalhos, que vem desde antes do início de minha pós graduação e, à minha formação devo-lhe muito.

À minha amiga Verônica Gabriel Santos, técnica do laboratório de preparação de amostras do DGG/IG/USP, pessoa a quem estimo pelo trabalho desenvolvido desde sua chegada, e que muito me auxiliou durante a fase laboratorial deste trabalho.

À minha amiga M. Luiza M. de Carvalho e Silva, pessoa que muito admiro, sempre presente durante a evolução deste trabalho, e que, na sua etapa final, participou decisivamente na impressão deste documento.

Aos profs. Drs. Teodoro Isnard R. de Almeida e Ivo Karmann, do IG/USP, que, além de parceiros científicos nos estudos isotópicos de C e O, são também amigos muito queridos.

À Sara L. H. Lenharo, amiga que muitos dados gerou em microscopia eletrônica de varredura nos materiais de Chiriguelo, entre outros, sempre com técnica apurada e me proporcionando novos conhecimentos.

Ao professor Délio Orué, da Universidade de Assunção, grande conhecedor da geologia do Paraguai, fornecedor de parte importante da bibliografia referente a Chiriguelo e com quem tivemos o prazer de trabalhar no campo, e fazer a coleta dos pirocloros estudados nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Excelso Ruberti, do IG/USP, pelos vários auxílios durante a pós graduação e revisão cuidadosa da qualificação deste doutoramento.

À amiga Cida, da biblioteca do IG/USP, pelas inúmeras pesquisas bibliográficas efetuadas, além da inestimável ajuda na formatação da listagem das referências obtidas.



Ao Prof. Dr. Piero Comin-Chiaramonti, da Universidade de Trieste (Itália), pela orientação nos estudos isotópicos de C, O, Sr e Nd em rochas alcalinas e carbonatíticas, e também por viabilizar as análises de elementos maiores, menores e traços nas amostras sãs do furo de sondagem CD-524. Dentro deste contexto, agradecemos ao Prof. Dr. P. Censi, da Universidade de Palermo (Itália), pelas análises de ETR e isótopos estáveis de C e O, e à Profa. Dra. F. Castorina, da Universidade de Roma, pelas análises dos isótopos radiogênicos de Sr e Nd.

Ao Prof. Dr. Eronaldo B. Rocha, do Instituto Astronômico e Geofísico pela agradável e proveitosa companhia em uma das viagens a Chiriguelo e pelas discussões em campo.

A colega Geani Araújo Lima, estudante de geologia do IG/USP, que foi de fundamental importância no estudo petrográfico desenvolvido nas amostras de rocha fresca do complexo de Chiriguelo.

Ao químico Luís Henrique Allegre Insfran, ex-aluno de pós-graduação do IG/USP, que esteve conosco nas pesquisas em Chiriguelo até meados de 1995.

Ao Prof. Jivaldo R. Matos, do Instituto de Química da USP, e sua orientada Adélia, pelos trabalhos em análise térmica.

Ao técnico Helder Pinheiro Sampaio, do Laboratório de DRX e MEV-EDS do NUPEGEL/USP, gostaria de expressar meus mais sinceros agradecimentos pelos inúmeros difratogramas obtidos e auxílio e ensinamentos inestimáveis no uso do microscópio eletrônico de varredura.

Às técnicas Sueli e Cleide, do laboratório de geoquímica do IG/USP pela ajuda e empréstimos de inúmeros materiais de laboratório.

À Nícia e Sônia, da secretaria do Departamento de Geologia Geral do IG/USP, pelo suporte sempre solícito durante todo o período deste trabalho de doutoramento.

Ao setor de laminação do IG/USP, na pessoa do Sr Cláudio Hopp, pelo sempre pronto atendimento aos meus inúmeros pedidos de confecção de seções delgadas de rochas. Dentro deste contexto agradeço também aos técnicos Paulo e Luís.

Ao pessoal da gráfica do IG/USP, Sr. Dalton, Claudionor, Henrique e Edimir pelo eficiente suporte durante todo o período de desenvolvimento desta pós-graduação. Dentro deste setor agradeço também ao Sr. Jaime sempre solícito e eficaz nos trabalhos com material fotográfico.

Aos Profs. Drs. Excelso Ruberti e Silvio R. F. Vlach, responsáveis pelo laboratório de Microsonda Eletrônica do IG/USP, pelas oportunidades extras oferecidas em algumas madrugadas na valiosa microsonda.

Ao Laboratório de Caracterização tecnológica do POLI/USP, na pessoa do Prof. Dr. Henrique Kahn, por possibilitar as análises de MEV-EDS e FRX semiquantitativa. Pelas análises ao MEV-EDS agradeço mais uma vez à Sara L. H. Lanharo e pelas análises de FRX agradeço à Dra. Giuliana Ratti.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq), meu atual local de trabalho, na pessoa do seu diretor Prof. Dr. Roberto C. Villas Bôas por viabilizar a fase final deste doutoramento e também por possibilitar o uso de alguns de seus equipamentos durante esta pesquisa. Dentro deste contexto agradeço específica e sinceramente ao Sr. Adão Benvindo da Luz, ao Dr. Fernando Freitas Lins e ao Geólogo e amigo Reiner Neumann, além dos Srs. Adauto e Osvaldo, técnicos do Setor de Caracterização Tecnológica pela valiosa ajuda em laboratório.

Ao laboratório de Microscopia eletrônica de varredura da Metal Leve S.A., na pessoa do Sr. Antônio Carlos Joaquim, por viabilizar e executar várias análises ao MEV-EDS quantitativo.

Dentro do contexto do convênio de cooperação Brasil-Paraguai gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Adolpho Melfi, inicialmente coordenador brasileiro deste projeto, por permitir minha participação junto à equipe de trabalho. Da Universidade de Assunção agradecemos ao Prof. Dr. Juan Carlos Velazquez e a Profa. Dra. Ana Maria Castillo Clerici. Agradecemos também ao Ministério das Obras Públicas e Comunicações do Paraguai (MOCP) pelo apoio oferecido durante a execução desta pesquisa.

À Dr. Ana M. Castillo Clerici, explicitamos nossos mais sinceros agradecimentos pelas agradáveis acolhidas em Assunção.

À FAPESP (processos nº 92/3490/0 e nº 93/1457-7) pela concessão de verbas para as pesquisas de campo e análises químicas.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutoramento que permitiu a execução deste trabalho.



## RESUMO

Este trabalho trata das principais características mineralógicas e geoquímicas do manto de intemperismo desenvolvido sobre as rochas do Complexo alcalino-carbonatítico de Chiriguelo. Inicialmente, os diferentes tipos de rochas do complexo foram investigados, o que, juntamente com dados disponíveis na literatura, caracterizou o complexo como sendo constituído basicamente por rochas silicáticas feníticas de composição álcali-sienítica e nefelina-sienítica com geoquímica predominantemente sub-alcálica potássica, além de rochas carbonatíticas exclusivamente sovíticas. As rochas silicáticas são constituídas predominantemente por feldspato potássico parcialmente sericitizado e, em menor importância, egirina-augita; andradita, titanita e biotita, que representam juntos cerca de 10% da rocha. No carbonatito, a calcita ocupa mais de 95% do volume, com 5% de biotita, quartzo, barita e apatita. Sobre estas rochas, sobrepujaram-se dois eventos importantes na constituição do complexo, um tardimagmático de composição predominantemente ferruginosa, com quartzo, apatita e, mais raramente pirocloro, e um evento hidrotermal evidenciado por farta venulação de calcita recristalizada, eventualmente com quartzo. O evento tardimagmático ferruginoso foi quantitativamente importante e causou forte brechagem nas rochas pré-existentes. O produto final dessas interações produziu fácies que podem ser classificadas como sílico e ferrocronatitos, principalmente.

Durante a evolução do manto de intemperismo, as fácies brechadas são as primeiras a se desestabilizarem devido ao seu maior fraturamento, seguidas pelas rochas carbonatíticas e pelas silicáticas. Iniciado o processo de alteração, há formação de vazios, relativos principalmente à dissolução das calcitas, e formação de relevo cárstico com desmoronamentos internos. Estes, serão importantes no desenvolvimento do manto de alteração, uma vez que promovem repetidas adições de material carbonatítico junto a materiais mais evoluídos. A zonalidade mineralógica e química vertical, comumente observada em perfis de alteração é pouco evidente no manto sobre o complexo de Chiriguelo.

Há dissolução inicial da calcita que, além de liberar microinclusões de óxidos e fosfatos de ETR e apatita, torna alcalinas as águas percolantes, promovendo a dissolução da fase ferruginosa tardimagmática e, aparentemente, também das inclusões ricas em ETR recém liberadas. Num segundo estágio da alteração, dá-se a dissolução dos minerais da rocha silicática, também iniciando-se nas fácies brechadas, com a egirina-augita, andradita e titanita, nesta ordem, e posterior alteração dos feldspatos e biotitas.

A mineralogia desenvolvida no manto de alteração do complexo de Chiriguelo é formada basicamente por compostos ferruginosos mal cristalizados, com importantes e sistemáticos teores em Al, Si e P, e teores variados em Ti, Mn e Ba e, em menor escala, por aluminofosfatos tipo gorceixita, eventualmente com teores importantes em Si e Fe e óxidos e fosfatos de ETR; compostos sílico-aluminosos tipo caulinita são menos freqüentes, concentrando-se nas fácies mais evoluídas do manto de alteração.

Os pirocloros foram caracterizados como predominantemente ricos em Pb e U, e menos freqüentemente com Ba; o Sr também está presente. Sofre dissolução incongruente, com retenção preferencial de Ti e Nb e lixiviação de Pb, Ba, Ca e, nos estágios mais evoluídos, de U.

O estudo isotópico foi desenvolvido sobre calcitas de cinco naturezas distintas, três pré-meteóricas e duas com participação de calcita supérgena: 1) da rocha carbonatítica, 2) da rocha silicática, 3) dos veios hidrotermais; 4) de rocha carbonatítica em alteração (mistura de calcita primária e possivelmente supérgena) e 5) associadas a ossos junto ao material supérgeno mais evoluído.

Os estudo das calcitas de origem endógena em comparação com estudos teóricos de modelagem em fracionamento isotópico caracterizou condições de formação das rochas silicáticas em temperaturas próximas a 450-500°C e relação entre CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O próximas de 0,5 e formação das rochas carbonatíticas em temperaturas em torno de 400°C com relações de fluidos CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O próxima de 1. Nas condições hidrotermais estimou-se temperaturas inferiores a 350-400°C para o sistema, e relações CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de 0,8 para as rochas silicáticas e variando entre 0,9 e 1,0 para as rochas carbonatíticas. Nestas rochas, estudos isotópicos de Sr e Nd não evidenciaram contaminação crustal. As calcitas de veios hidrotermais mostraram fracionamento isotópico compatível com calcitas formadas com alguma participação de águas meteóricas. As calcitas supérgenas de rocha carbonatítica em alteração e associadas a ossos mostraram fracionamentos esperados para minerais de origem intempérica, com diminuição dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e aumento simultâneo nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ . As pequenas variações nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dessas calcitas supérgenas em relação aqueles das calcitas da rocha carbonatítica indicam aparentemente pequena participação de carbono de origem vegetal nas águas de superfície e as grande variações nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  caracterizam calcitas precipitadas em desequilíbrio isotópico com as águas percolantes locais.



## ABSTRACT

Mineralogical and geochemical characteristics of weathered and fresh material from the Chiriguelo alkaline carbonatitic complex were studied. For fresh material, the results obtained here, together with published results indicate that this complex is constituted by sub-alkaline potassic fenites (alcali-syenitic and nepheline-syenitic), and by sovitic carbonatites. Silicate rocks have partially sericitized K-feldspar and, in minor amounts, aegirine-augite; andradite, sphene and biotite represent 10% of the rocks. In the sovite, calcite represents up to 95% in volume; 5% the rest being constituted by biotite, quartz, baryte and apatite.

Two important superimposed events are (i) tardimagmatic with ferruginization and formation of quartz, apatite and pyrochlore, and (ii) hydrothermal, with recrystallized calcite, with or without quartz. The tardimagmatic event caused strong brecciation of the rocks, with formation of silico and iron carbonatites mainly.

During weathering, the brecciation facies were the first to be modified, due to their fracturing degrees, followed by in carbonatites and fenites. Calcite dissolution cause void formation with development of karstic features. This process causes internal slumping, important in the mantle development, mixing materials of different compositions degrees of weathering. The vertical zonation of the weathering profile therefore is complex, and abnormal.

During weathering, calcite is the first mineral to desestabilize, releasing microinclusions of REE oxides and phosphates and apatite, and making the interstitial waters alkaline. In this environment, the ferruginous tardimagmatic phase and the REE-rich inclusions are weathered. Following, in the silicatic rocks, mainly in the brecciated zones, egririne-augite, andradite and sphene are affected, and after, K-feldspar and biotites.

Supergene products in the mantle are mainly poorly crystallised ferruginous compounds, with important concentrations of Al, Si, and P, less important presence of Ti, Mn, and Ba; gorceyxite type aluminous phosphates are also present, with Si and Fe, as REE oxydes and phosphates; less common are kaolinite type silicoaluminous products, mainly in the more evolved parts of the weathering profile.

Pyrochlore were recognized as rich in Pb and U, and, less important, Ba. Sr is also present. It shows incongruent dissolution, keeping Ti and Nb and releasing Pb, Ba, and Ca, and, later, U.

Stable isotope studies of O and C were carried out on five types of calcite: 1) from carbonatite, 2) from silicatic rocks, 3) from hydrothermal phase, 4) from weathered carbonatite, and 5) associated to animal bones within very weathered material. Results revealed temperatures of 450/500°C and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ratio close to 0.5 for silicatic rocks formation, and temperatures of 400°C with CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ratio close to 1.0 for carbonatitic rocks formation. In this rocks, Sr and Nd isotopic studies dont show crustal contamination. For hydrothermal conditions, the temperature as to be less than 350/400°C, and the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ratio 0.8 for silicatic and 0.9/1.0 for carbonatitic

rocks. Hydrothermal calcites were contaminated by meteoric waters. Supergene calcites have typically meteoric fractionation, with diminution of  $\delta^{13}\text{C}$  and increase of  $\delta^{18}\text{O}$ . Small variation of  $\delta^{13}\text{C}$  values in supergene calcites compared to fresh calcite show that vegetal carbon had no important influence on the composition of meteoric waters, while large variation of  $\delta^{18}\text{O}$  shows that calcite precipitated in disequilibrium with local waters.



## SUMÁRIO

Agradecimentos	i
Resumo	iv
Abstract	vi
Índice geral	viii
Índice de fotos	x
Índice de figuras	x
Índice de tabelas	xiii
Índice de imagens	xiv
Índice de anexos	xvii
I.1- INTRODUÇÃO	1
I.2 - OBJETIVOS	2
I.3 - MÉTODO DE ESTUDO	2
I.4 - ÁREA DE ESTUDO	6
I.4.1 - GEOLOGIA REGIONAL	7
I.4.2 - GEOLOGIA LOCAL	9
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
II.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MANTOS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA DESENVOLVIDOS SOBRE ROCHAS DE COMPLEXOS ALCALINOS CARBONATÍTIOS	23
II.1.1- COMPORTAMENTO DOS ETR NO PERFIL DE ALTERAÇÃO SOBRE ROCHAS ALCALINAS CARBONATÍTIAS	30
II.1.2- COMPORTAMENTO DOS MINERAIS DO GRUPO DOS PIROCLOROS DURANTE O INTEMPERISMO	34
II.1.3 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MINERAIS DA FAMÍLIA DA CRANDALITA	41
II.1.4 - ISOTOPIA DE C E O	55
II.1.4.1 - ISOTOPIA DE C E O EM CARBONATOS EM CARBONATOS DE ROCHAS ALCALINAS E CARBONATÍTIAS	56
II.1.4.2 - ISOTOPIA DE C E O EM CARBONATOS SUPÉRGENOS CONTINENTAIS.	62
III - MATERIAIS ESTUDADOS	65
III 1 - APRESENTAÇÃO	65
III 2 - AMOSTRAGEM	70
IV. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DOS MATERIAIS ESTUDADOS	71
IV.1 - CARBONATITOS	71
IV.1.1 - PARTE SÃ	73
IV.1.2 - PARTES INTEMPERIZADAS	79

IV.1.2.1 - EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E FORMAÇÃO DOS MINERAIS SUPÉRGENOS	80
IV.1.2.1.1 - CALCITAS	80
IV.1.2.1.2 - BARITA	88
IV.1.2.1.3 - QUARTZO	95
IV.1.2.1.4 - APATITA	100
IV.1.2.1.5 - MICA	104
IV.1.2.1.6 - FASE FERRUGINOSA TARDIMAGMÁTICA	110
IV.1.2.1.7 - PIROCLORO	116
IV.1.2.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS GLOBAIS DOS MATERIAIS INTEMPERIZADOS	132
IV.2 - ROCHAS ALCALINAS SILICÁTICAS	140
IV.2.1 - PARTE SÃ	141
IV.2.2 - PARTES INTEMPERIZADAS	151
IV.2.2.1 - EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E FORMAÇÃO DOS MINERAIS SUPÉRGENOS	151
IV.2.2.1.1 - FELDSPATO	151
IV.2.2.1.2 - PIROXÊNIO (EGIRINA AUGITA)	163
IV.2.2.1.3 - MICA (BIOTITA)	169
IV.2.2.1.4 - GRANADA (ANDRADITA)	175
IV.2.2.1.5 - FASE FERRUGINOSA TARDIMAGMÁTICA	178
IV.2.2.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS GLOBAIS DOS MATERIAIS INTEMPERIZADOS	183
IV.3 - MATERIAIS INTEMPERIZADOS ASSOCIADOS À SUPERFÍCIE (BOLSÕES)	188
IV.3.1 - EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E FORMAÇÃO DOS MINERAIS SUPÉRGENOS	190
IV.3.1.1 - MICA	191
IV.3.1.2 - ALUMINOFOSFATOS TIPO GORCEIXITA	194
IV.3.1.3 - PLASMAS CAULINÍTIOS	198
IV.3.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS GLOBAIS DOS MATERIAIS DOS BOLSÕES DE ALTERAÇÃO	200
V - CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS DE C E O NOS CARBONATOS DO CCH	206
V.1 - CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS ENDÓGENAS DE C E O NAS ROCHAS DO CCH	208
V.2 - CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS SUPÉRGENAS DE C E O NAS ROCHAS DO CCH	216
VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS	218
VII - BIBLIOGRAFIA	228
ANEXOS	240

## ÍNDICE DE FOTOS

<b>Foto 1</b> - Visão geral do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.	10
<b>Foto 2</b> - Frente de lavra de carbonatito no Complexo de Chiriguelo.	67
<b>Foto 3</b> - Cavidades cársticas expostas na frente de lavra do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.	67
<b>Foto 4</b> - Frente de lavra do Complexo de Chiriguelo.	68
<b>Foto 5</b> - Detalhe de ossos parcialmente impregnados por calcita supérgena dentro de bolsão de alteração do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Teores em $Al_2O_3$ , $TiO_2$ , $Fe_2O_3$ , $CaO$ , $MnO$ , $MgO$ , $Na_2O$ , $K_2O$ e $P_2O_5$ em amostras duplicatas por técnicas analíticas quantitativa e semiquantitativa.	5
<b>Figura 2</b> - Teores em Zr, V, Zn, Sr, Y, Nb, Pb, La, Ce e Nd em amostras duplicatas por técnicas analíticas quantitativa e semiquantitativa.	6
<b>Figura 3</b> - Localização geográfica do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguuelo (CCh).	6
<b>Figura 4</b> - Megafalhas e posicionamento pré-Cretáceo da África e América do Sul.	8
<b>Figura 5</b> - Distribuição geográfica e associação tectônica dos corpos alcalino-carbonatíticos do Paraguai.	8
<b>Figura 6</b> - Mapa geológico geral do leste do Paraguai.	11
<b>Figura 7</b> - Mapa geológico do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.	12
<b>Figura 8</b> - Perfil geológico esquemático do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.	14
<b>Figura 9</b> - Mapa geológico da área central do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo com localização das frentes de lavra e furos e sondagem estudados.	15
<b>Figura 10</b> - Classificação das rochas do CCh segundo proposta de Currie (1976) para rochas alcalinas e carbonatíticas.	16
<b>Figura 11</b> - Diagrama de correlação entre os teores de $Al_2O_3$ e $Na_2O + K_2O$ para as rochas do CCh.	16
<b>Figura 12</b> - Classificação litoquímica das rocha do CCh em diagrama $CO_2/S/A$ .	17
<b>Figura 13</b> - Classificação litoquímica das rocha carbonatíticas do CCh em diagrama CMF.	17
<b>Figura 14</b> - Diagramas de correlação entre $SiO_2$ e $CaO$ , $Fe_2O_3$ , $TiO_2$ , $Al_2O_3$ e $K_2O$ e $Fe_2O_3$ e $MnO$ nas rochas silicáticas do CCh.	18
<b>Figura 15</b> - Diagramas de correlações entre os elementos Fe e Nb, Pb, V, Nb e Mn e V e Pb e Zn nas rochas silicáticas do CCh.	19
<b>Figura 16</b> - Diagramas de correlações entre $CaO$ e $SiO_2$ , $Fe_2O_3$ e $TiO_2$ e $SiO_2$ e $Al_2O_3$ , $K_2O$ e $Fe_2O_3$ nas rochas carbonatíticas do CCh.	20
<b>Figura. 17</b> Características isotópicas do C e O dos carbonatos do carbonatito do CCh.	22
<b>Figura 18</b> - Classificação química dos minerais do grupo do pirocloro.	35
<b>Figura 19</b> - Correlação entre o parâmetro cristalográfico a e raio iônico médio no sítio A.	45
<b>Figura 20</b> - Correlação entre o parâmetro cristalográfico c e raio iônico médio no sítio A.	45
<b>Figura 21</b> - Correlação entre os parâmetros cristalográficos a e c.	46
<b>Figura 22</b> - Distribuição catiônica no sítio B dos minerais do subgrupo do pirocloro	49
<b>Figura 23</b> - Distribuição catiônica no sítio X dos minerais do subgrupo do pirocloro	49
<b>Figura 24</b> - Distribuição catiônica no sítio A dos minerais do subgrupo do pirocloro	50
<b>Figura 25</b> - Variação da composição isotópica de C e O durante a cristalização primária de rochas carbonatíticas.	59
<b>Figura 26</b> - Variação da composição isotópica de C e O durante o processo de interação fluido-rocha, pós cristalização primária de rochas carbonatíticas (fase hidrotermal).	61

<b>Figura 27-</b> Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de calcitas supérgenas da caverna Santana e do complexo carbonatítico de Juquiá	64
<b>Figura 28</b> - Descrição resumida e localização dos furos de sondagem CD-514, CD-515, CD-524 e 53R17 do CCh.	66
<b>Figura 29</b> - Representação esquemática do manto de alteração desenvolvido sobre o CCh.	69
<b>Figura 30</b> - Campos de ocorrência das amostras de carbonatito do CCh em diagramas triangulares $\text{CO}_2/\text{S/A}$ (Lapido-Loureiro 1991) e C-M-F (Woolley 1982).	77
<b>Figura. 31</b> - Diagramas de correlação entre $\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ nas rochas carbonatíticas de CCh.	78
<b>Figura 32</b> - Diagrama de correlação entre Ba e S nas rochas Carbonatíticas do CCh.	78
<b>Figura 33</b> - Diagrama de correlação entre % atômicas de Fe e O para as fases opacas do CCh e para goethita e hematita teóricas.	110
<b>Figura 34</b> - Diagrama de correlação entre Fe e O (%peso) nas fases ferruginosas tardimagmática do CCh e para goethita e hematita teóricas.	111
<b>Figura 35</b> - Diagramas triangulares $\text{Total/Oexc./Fe}_2\text{O}_3$ (%peso) e $\text{Total/Oexc./Fe}$ (%atômica) na fase ferruginosa tardimagmática.	111
<b>Figura 36</b> - Diagramas de correlação entre Fe e Mn e $\text{TiO}_2$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ para a fase ferruginosa tardimagmática do CCh.	112
<b>Figura 37</b> - Diagramas triangulares $\text{Total/Oexc./Fe}_2\text{O}_3$ (%peso) e $\text{Total/Oexc./Fe}$ (%atômica) na fase ferruginosa tardimagmática.	113
<b>Figura 38</b> - Diagramas triangulares relacionando os principais elementos constituintes dos pirocloros do CCh.	118
<b>Figura 39</b> - Diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ para classificação de lateritas.	135
<b>Figura 40</b> - Diagramas de correlação entre $\text{CaO}$ e $\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{MnO}$ , $\text{BaO}$ e $\text{P}_2\text{O}_5$ nas rochas intemperizadas dos Furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíticas sãs do CCh.	136
<b>Figura 41</b> - Diagramas de correlação entre $\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e entre $\text{K}_2\text{O}$ e $\text{MgO}$ nas rochas intemperizadas dos Furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíticas sãs do CCh.	137
<b>Figura 42</b> - Diagrama de correlação entre $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2$ nas rochas intemperizadas dos Furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíticas sãs do CCh.	138
<b>Figura. 43</b> - Diagramas de correlação entre $\text{MnO}$ e V, Pb, Zn, Nb e ETR e V e Pb nas rochas intemperizadas dos furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíticas sãs do CCh.	139
<b>Figura 44</b> - Diagrama triangular $\text{CO}_2$ (PF)/S/A, (Lapido-Loureiro, 1991) e correlação $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ vs $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nas rochas silicáticas do CCh.	146
<b>Figura 45</b> - Diagramas de correlações geoquímicas entre $\text{SiO}_2$ e $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_2\text{O}$ nas rochas silicáticas do CCh.	147
<b>Figura 46</b> - Diagramas de correlação entre $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{MgO}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}$ nas rochas silicáticas do CCh.	148
<b>Figura 47</b> - Diagramas de correlação entre $\text{P}_2\text{O}_5$ , Th e $\Sigma\text{ETR}$ nas rochas feníticas do CCh.	148
<b>Figura 48</b> - Diagrama de distribuição dos ETR/condrito na amostras de rocha sã do furo CD-524 e frações carbonáticas	150
<b>Figura 49</b> - Diagrama de correlação entre Ba e $\Sigma\text{ETR}$ na fração carbonática das rochas silicáticas do CCh.	150
<b>Figura 50</b> - Variação dos teores em $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ e $\text{FeO}$ nas análises pontuais (WDS) de micas das rochas silicáticas do CCh.	169
<b>Figura 51</b> - Diagrama de correlação entre % atômica em O e Fe nas fases ferruginosas opacas ao MO das rochas silicáticas do CCh.	179
<b>Figura 52</b> - Diagramas de correlação entre $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{MnO}$ e $\text{V}_2\text{O}_5$ na fase ferruginosa tardimagmática associada às rochas silicáticas do CCh.	179



<b>Figura 53</b> - Diagrama triangular entre $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ para as rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh.	185
<b>Figura 54</b> - Diagramas de correlações entre $\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ , $\text{MnO}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre $\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}$ nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh.	185/ 186
<b>Figura 55</b> - Diagrama de correlações entre $\text{K}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}$ nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh.	186
<b>Figura 56</b> - Diagramas de correlações entre ETR e $\text{MnO}$ e $\text{P}_2\text{O}_5$ nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh.	187
<b>Figura 57</b> - Fluxograma esquemático das separações granulométricas, gravíticas e eletromagnéticas efetuadas em material representativo dos bolsões de alteração do CCh.	189
<b>Figura 58</b> - Diagramas de correlação entre $\text{Al}_2\text{O}_3$ vs $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $(\text{SiO}_2 + \text{SO}_3)$ vs $\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{BaO}$ vs $(\text{CaO} + \text{SrO} + \text{PbO} + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ nos fosfatos de alumínio do CCh.	197
<b>Figura 59</b> - Diagramas triangulares para os cátions (principais e totais em % atômica) dos sítios A, B e X dos aluminofosfatos do CCh.	197
<b>Figura 60</b> - Diagramas de correlação entre P vs Ba e Si vs $\text{Al} - 3\text{Ba}$ nos plasmas caulíníficos-aluminofosfáticos do CCh (a partir da % atômica normalizada a 100% para todos os constituintes analisados).	199
<b>Figura 61</b> - Diagramas de correlação entre Al vs Fe e P vs Fe nos plasmas caulíníficos/aluminofosfáticos/ ferruginosos do CCh.	201
<b>Figura 62</b> - Diagrama triangular entre $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{P}_2\text{O}_5$ nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	201
<b>Figura 63</b> - Diagrama de correlação entre Si e Al (molar) nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	201
<b>Figura 64</b> - Diagrama de correlação entre S e Ba (molar) nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	202
<b>Figura 65</b> - Diagramas de correlação molar entre $\text{CaO}$ e $\text{P}_2\text{O}_5$ e entre $\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{Na}_2\text{O}$ e Sr nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh	202
<b>Figura 66</b> - Diagramas de correlação entre $\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ e entre $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2$ nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	203
<b>Figura 67</b> - Diagrama de correlação entre $\text{MgO}$ e $\text{K}_2\text{O}$ nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	203
<b>Figura 68</b> - Diagramas de correlação entre $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e Nb e Pb nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	204
<b>Figura 69</b> - Diagrama de distribuição dos ETR/condritos nas rochas sãs e nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	204
<b>Figura 70</b> - características isotópicas das calcitas de rochas carbonatítica, silicática e hidrotermal do CCh.	210
<b>Figura 71</b> - Aplicação das curvas de fracionamento isotópico de C e O conforme modelo proposto por Censi et al. (1996) sobre os valores isotópicos das calcitas endógenas do CCh e dos carbonatos da plataforma carbonática de Valle mí. MP = Manto Primordial (Hoefs, 1980), Carbonatitos Primários de Taylor et al. (1967).	212
<b>Figura 72</b> - Diagrama de correlação entre $\epsilon^{13}\text{C}$ e $\epsilon^{14}\text{C}$ para as rochas carbonatíticas do Paraguai, do Alto Paranaiiba, Arco de Ponta Grossa e Lages, juntamente com os pontos teóricos esperados para o manto empobrecido (HIMU) e enriquecido sem contaminação crustal (EM I), e com contaminação crustal (EM II).	214
<b>Figura 73</b> - Diagrama de correlação entre $\epsilon^{13}\text{C}$ e $\epsilon^{14}\text{C}$ para as rochas carbonatíticas do Arco de Ponta Grossa e basálticas toleílicas da Bacia do Paraná.	215
<b>Figura 74</b> - Características isotópicas das amostras de calcitas supérgena (CCh e Juquiá) e carbonatitos intemperizados (CCh).	216

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Teores nos elementos maiores (%), alguns elementos menores e traços (ppm) analisados em amostra em duplicata por técnicas de FRX semiquantitativa normalizada para 100% (53/02; LCT/POLI/USP) e FRX e ICP quantitativas (53/02a; ActLabs), e respectivas variações nos teores em %.	5
<b>Tabela 2</b> - Norma CIPW dos basaltos encontrados no CCh (Livieres, 1987)	21
<b>Tabela 3</b> - Espessuras médias e idades aproximadas de formação para alguns mantos lateríticos encontrados na literatura.	26
<b>Tabela 4</b> - Principais minerais primários e supérgenos associados a mantos de intemperismo em complexos alcalinos-carbonatíticos.	28
<b>Tabela 5</b> - Características geoquímicas marcantes dos ETR leves e pesados.	31
<b>Tabela 6</b> - Comportamento dos ETR em mantos lateríticos descritos na literatura.	32
<b>Tabela 7</b> - Comportamento dos ETR em alguns mantos lateríticos sobre rochas de complexos alcalinos e/ou carbonatíticos.	33
<b>Tabela 8</b> - Nomenclatura dos minerais do grupo do pirocloro (Hogarth 1977)	35
<b>Tabela 9</b> - Principais transformações supérgenas ocorridas nos minerais do sub-grupo do pirocloro encontradas na bibliografia.	37
<b>Tabela 10</b> - Composição química de alguns minerais do grupo do pirocloro encontrados em mantos de intemperismo, segundo diversos autores.	38
<b>Tabela 11</b> - Ocupação catiônica nos sítios A e B de alguns minerais do grupo do pirocloro encontrados em mantos de intemperismo.	39
<b>Tabela 12</b> - Nomenclatura, ocupação nos sítios A, B e C dos minerais do grupo da beudantita e minerais tipo alunita (Scott's, 1987, apud Birch et al., 1996)	42
<b>Tabela 13</b> - Valores e intensidades dos principais picos de difração de raios X para minerais naturais e sintéticos da família da crandalita.	44
<b>Tabela 14</b> - Características térmicas de alguns minerais da família da crandalita.	46
<b>Tabela 15</b> - Composição química de alguns minerais da família das crandalitas encontradas na literatura.	48
<b>Tabela 16</b> - Ocupação catiônica de alguns minerais da família da crandalita encontrados na literatura; fonte tabela 15.	51
<b>Tabela 17</b> - Principais minerais encontrados associados minerais da família da crandalita.	52
<b>Tabela 18</b> - Localização, designação, composição mineralógica predominante (DRX) e porcentagem estimada de vazios das amostras do furo de sondagem CD-514 do CCh.	72
<b>Tabela 19</b> - Localização, designação, composição mineralógica predominante (DRX) e porcentagem estimada de vazios das amostras do furo de sondagem 53R17 do CCh.	73
<b>Tabela 20</b> - Análises químicas para elementos maiores menores e traços em amostras dos furos de sondagem CD - 514, 53R17 e CD - 524.	77
<b>Tabela 21</b> - Análises WDS em cristais de calcita de amostras do furo CD-514 e da frente de lavra do CCh.	80
<b>Tabela 22</b> - Características químicas da fase ferruginosa tardimagmática associada às rochas carbonatíticas do CCh (furos CD-514 e 53R17).	110
<b>Tabela 23</b> - Características químicas (teor mínimo, máximo e médio) das fases ferruginosas tardimagmática e supérgena associada às amostras do furo de sondagem 53R17 do CCh.	112
<b>Tabela 24</b> - Análises químicas pontuais (WDS) para os três tipos de pirocloro do carbonatito do CCh.	116
<b>Tabela 25</b> - Composição (WDS) e ocupação dos sítios cristalocímicos A e B, em número de átomos na base de 6 oxigênios, para os pirocloros do CCh.	119
<b>Tabela 26</b> - Análises químicas globais para elementos maiores (%), menores e traços (ppm) em rochas intemperizadas do furo de sondagem CD - 514.	132
<b>Tabela 27</b> - Análises químicas por FRX e ICP (Activation Laboratories) para elementos maiores (%), menores e traços (ppm) de rochas intemperizadas do furo de sondagem 53R17.	133
<b>Tabela 28</b> - Profundidade, designação, composição mineralógica predominante (DRX) e porcentagem estimada de vazios das amostras dos furos de sondagens CD-515 e CD-524 do CCh.	140
<b>Tabela 29</b> - Composição modal das amostras de rocha silicática sãs do furo CD - 524.	142

<b>Tabela 30</b> - Teores em elementos maiores (% em peso do óxido), menores e traços (ppm) de amostras de rochas silicáticas do Furo de sondagem CD - 524.	144
<b>Tabela 31</b> - Análises químicas para elementos menores traços em fração carbonática em algumas amostras sãs do furo CD - 524.	164
<b>Tabela 32</b> - Análises químicas em WDS e EDS para feldspatos encontrados na rocha silicática de CCh.	168
<b>Tabela 33</b> - Análises químicas em EDS semiquantitativo para sericitas encontrados nos feldspatos da rocha silicática de CCh.	170
<b>Tabela 34</b> - Análises químicas em WDS para aegerina-augitas das rochas-silicática de CCh.	180
<b>Tabela 35</b> - Análises químicas em WDS e EDS para micas encontradas na rocha silicática de CCh.	186
<b>Tabela 36</b> - Análises químicas pontuais (EDS quantitativo) para granadas encontrados na rocha alcalina-silicática do CCh, apresentando bordas mais claras.	175
<b>Tabela 37</b> - Características químicas (EDS) da fase ferruginosa tardimagmática associada às rochas silicáticas do CCh.	178
<b>Tabela 38</b> - Características químicas (EDS) da fase ferro-titanífera tardimagmática associada às rochas silicáticas do CCh.	178
<b>Tabela 39</b> - Análises químicas por FRX semiquantitativa (LCT/POLI/USP), normalizadas para 100%, para elementos maiores (%), menores e traços (ppm) de rochas intemperizadas do furo de sondagem CD - 524.	183
<b>Tabela 40</b> - Teores mínimos, máximos e médios para elementos maiores e alguns menores nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh. Técnicas analíticas.	184
<b>Tabela 41</b> - Mineralogia (DRX) das fácies representativas dos bolsões de alteração do CCh.	188
<b>Tabela 42</b> - Composição mineralógica definida por análises de Difração de raios-X das frações magnéticas e densimétricas separadas, indicadas na figura 57.	190
<b>Tabela 43</b> - Composição química (EDS semiquantitativo) dos aluminofosfatos da família da crandalita encontrados nos bolsões de alteração do CCh.	194
<b>Tabela 44</b> - Composição mínima, máxima e média dos plasmas cauliniticos/aluminofosfáticos/ ferruginosos dos bolsões do CCh.	198
<b>Tabela 45</b> - Análises químicas de materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.	200
<b>Tabela 46</b> - Valores de $\Sigma$ ETR, La/Lu e Y (ppm) em materiais sãs e intemperizados do CCh	205
<b>Tabela 47</b> - Valores de $\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) e $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) das diferentes amostras estudadas no CCh.	207
<b>Tabela 48</b> - Teores em Rb, Sr, Sm e Nd e $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ , $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ , $\epsilon^1\text{Sr}$ e $\epsilon^1\text{Nd}$ de algumas amostra sdo CCh.	213

## ÍNDICE DE IMAGENS

<b>Imagem 01</b> - Inclusão de óxido de ETR em calcita da rocha carbonatítica do CCh - foto MEV e espectro EDS. Amostra 14/51	74
<b>Imagem 02</b> - Brecha carbonatítica (a) cortada por venulação de calcita tardimagmática recristalizada (b), com quartzo (c). MO, A: LN, B: LP. Amostra 14/66.	75
<b>Imagem 03</b> - Rocha carbonatítica rica em pirocloro (a: claros, b: intermediários e c: escuros) do CCh. MO, LN. Amostras C-AU 30g e C-AU 9b.	76
<b>Imagem 04</b> - Inclusões de fosfatos e óxidos de La e Nd parcialmente liberadas em cristal de calcita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/24.	81
<b>Imagem 05</b> - Produtos ferruginosos supérgenos associados à calcita em alteração, com liberação de inclusões de apatita. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 14/51.	82
<b>Imagem 06</b> - Produtos ferruginosos supérgenos (com Nb) associados à calcita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2a.	84
<b>Imagem 07</b> - Compostos supérgenos de Mn e Pb associados à calcita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 14/10.	85
<b>Imagem 08</b> - Vanadatos e óxidos de ETR associados à calcita em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra C-44.	86
<b>Imagem 09</b> - Produtos com ETR e Si associados à calcita em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 14/10.	87

<b>Imagem 10</b> - Cristal de barita em alteração, parcialmente ocupado por produtos supérgenos tipo gorceixita. MO, A: LN e B: LP. Amostra 14/49.	89
<b>Imagem 11</b> - Cristais de gorceixita supérgena associados à barita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-53.	90
<b>Imagem 12</b> - Cristais de gorceixita supérgena associada à barita em alteração. Fotos MEV e espectro EDS Amostra C-53.	91
<b>Imagem 13</b> - Cristal de barita em avançado estágio de alteração, parcialmente substituído por produtos supérgenos ricos em ETR. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/17.	92
<b>Imagem 14</b> - Compostos supérgenos associados à barita em alteração. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/16.	93
<b>Imagem 15</b> - Cristal de barita parcialmente substituído por gorceixita supérgena, imerso em plasma caulínítico/fosfático aluminoso supérgeno. Foto MEV. Amostra 53/05.	94
<b>Imagem 16</b> - Quartzo intemperizado, parcialmente preenchido por compostos supérgenos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-53.	96
<b>Imagem 17</b> - Cristal de quartzo intemperizado, com produtos tipo gorceixita. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.	97
<b>Imagem 18</b> - Detalhe de superfície de cristal de quartzo em alteração, com formação de gorceixita. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.	98
<b>Imagem 19</b> - Compostos supérgenos com Mn, V e Ba em superfície de quartzo em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.	99
<b>Imagem 20</b> - Compostos ferruginosos supérgenos associados à apatita em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 53/18.	101
<b>Imagem 21</b> - Compostos chumbo-manganesíferos associados à apatita em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 53/17.	102
<b>Imagem 22</b> - Compostos ferruginosos associados à apatita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.	102
<b>Imagem 23</b> - Compostos tipo gorceixita associados à apatita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/18.	103
<b>Imagem 24</b> - Minerais micáceos impregnados pela fase ferruginosa tardimagmática. MO, A: LN e B: LP. Amostra 14/69.	105
<b>Imagem 25</b> - Mesma feição da imagem anterior. MO, A: LN e B: LP. Amostra 14/68.	106
<b>Imagem 26</b> - Mica parcialmente impregnada por produtos tardimagmáticas ricos em Pb, V e Fe. Fotos MEV. Amostra C-44 (fragmento).	107
<b>Imagem 27</b> - Mica parcialmente impregnada por produtos tardimagmáticas ricos em Pb e Fe. Fotos MEV. Amostra 14/39 (secção polida).	108
<b>Imagem 28</b> - Mica parcialmente alterada associada a compostos supérgenos ricos em Mn e Pb. Fotos MEV. Amostra 14/39 (secção polida).	109
<b>Imagem 29</b> - Cristal de composição ferruginosa com borda de alteração imerso em plasma tipo gorceixita. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.	114
<b>Imagem 30</b> - Vanadato de Ca e ETR associados à fase ferruginosa em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/05.	115
<b>Imagem 31</b> - Pirocloros da rocha carbonatítica do CCh, com estrutura metamórfica e zoneamento dos cristais. Foto MEV. Amostra C-AU30g.	117
<b>Imagem 32</b> - Pirocloro em alteração. Fotos MO, LN. Amostra C-U2.	120
<b>Imagem 33</b> - Pirocloro em alteração parcialmente ocupado por produtos supérgenos. Foto MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.	121
<b>Imagem 34</b> - Pirocloro alterado e pseudomorfose de pirocloro formada por compostos ferruginosos com Ti e Nb. Foto MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.	122
<b>Imagem 35</b> - Pirocloro parcialmente alterado, preenchido por produtos silicosos e sílico-aluminosos supérgenos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/17.	124
<b>Imagem 36</b> - Pirocloro parcialmente alterado, com preenchimento por produtos supérgenos com Ti, Nb e Fe. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/18.	125
<b>Imagem 37</b> - Cavidade pseudomórfica de pirocloro em quartzo, parcialmente ocupada por compostos ferruginosos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.	126
<b>Imagem 38</b> - Pseudomorfose ferruginosa com Nb e Si, associadas a pirocloros em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.	127

<b>Imagem 39</b> - Pirocloro parcialmente alterado, com feições fluidais de impregnação por remobilização de Pb. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.	128
<b>Imagem 40</b> - Pirocloro em alteração, com produtos titaníferos associados. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.	129
<b>Imagem 41</b> - Produtos supérgenos ferruginosos com Nb e Si, associados a pirocloro em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra C-U2.	131
<b>Imagem 42</b> - Sericita, produto de alteração endógena do feldspato do CCh. Fotos MEV. Amostra C-51.	153
<b>Imagem 43</b> - Feldspato intemperizado com padrão linear cruzado de alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.	154
<b>Imagem 44</b> - Compostos supérgenos ferruginosos aciculares (tipo ouriço) associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.	156
<b>Imagem 45</b> - Compostos supérgenos titaníferos associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.	156
<b>Imagem 46</b> - Compostos supérgenos manganésíferos (tipo alface) associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.	157
<b>Imagem 47</b> - Compostos supérgenos manganésíferos com Ba associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.	157
<b>Imagem 48</b> - Feldspato alterado em produtos ferruginosos e fosfáticos, com ETR, formando pseudomorfoses. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/46.	158
<b>Imagem 49</b> - Pseudomorfose ferruginosa e fosfática de feldspato, mostrando o aspecto de "lã de vidro" dos produtos fosfáticos com ETR. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.	159
<b>Imagem 50</b> - Gorceixita supérgena associada a feldspato em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.	160
<b>Imagem 51</b> - Gorceixita supérgena associada a feldspato em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.	161
<b>Imagem 52</b> - Relíquia de feldspato, com produtos supérgenos de composição caulínítica, com Fe e Mn. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/08.	162
<b>Imagem 53</b> - Pseudomorfoses ferruginosas de egirina augita em feldspato. MO, A: LN e B: LP. Amostra 24/08.	164
<b>Imagem 54</b> - Pseudomorfose ferruginosa de egirina augita. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.	165
<b>Imagem 55</b> - Produtos com ETR associados a pseudomorfose ferruginosa de egirina augita. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.	166
<b>Imagem 56</b> - Cavidade pseudomórfica de egirina augita em feldspato, parcialmente preenchida por fosfatos e óxidos de ETR. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.	167
<b>Imagem 57</b> - Cavidade pseudomórfica de egirina augita em feldspato, parcialmente preenchida por produtos ferruginosos (EDS 104) e fosfatos de ETR. Amostra 24/40.	168
<b>Imagem 58</b> - Cristal de mica em início de alteração associado a cristais de gorceixita supérgena. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 24/07.	171
<b>Imagem 59</b> - Cristal de mica em alteração, parcialmente impregnado por produtos ferruginosos supérgenos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/29.	172
<b>Imagem 60</b> - Compostos ferruginosos com Ti e Mn (com hábito em estrela), associados à mica em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.	173
<b>Imagem 61</b> - Compostos tipo gorceixita associados à mica intemperizada, sublinhada, neste caso, pelo quartzo de localização interlamelar, pré-meteorítico. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.	174
<b>Imagem 62</b> - Mica em alteração, associada a produtos titaníferos resultantes da alteração de andradita. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.	176
<b>Imagem 63</b> - Compostos titaníferos resultantes da alteração de andraditas. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.	176
<b>Imagem 64</b> - Compostos supérgenos ricos em Ca, Si e Fe associados à superfície de mica em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.	177
<b>Imagem 65</b> - Fase ferruginosa tardimagmática em alteração, com presença eventual de Ba e Mn, inclusas em feldspato. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 15/13.	181
<b>Imagem 66</b> - Fase ferruginosa tardimagmática em alteração, com Al, Si e P e barita parcialmente dissolvida, inclusas em feldspato. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 15/13.	182

<b>Imagem 67</b> - Cristal de mica em alteração e compostos supérgenos ferruginosos e tipo gorceixita associados. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-SL4.	192
<b>Imagem 68</b> - Substituição pseudomórfica de fragmentos hexagonais de biotita por fosfatos tipo gorceixita. Foto MEV e espectros EDS. Amostra C-SL4.	193
<b>Imagem 69</b> - Fosfatos tipo gorceixita em pseudomorfozes minerais. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 1k (separação gravítica e magnética).	195
<b>Imagem 70</b> - Cristais bem formados de fosfatos tipo gorceixita. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 1k (separação gravítica e magnética).	196

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo I</b> Análises químicas (WDS) de calcita da rocha carbonatítica do CCh.	240
<b>Anexo II</b> Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa tardimagnética da rocha carbonatítica do CCh .	241
<b>Anexo III</b> Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa ferruginosa intemperizada da rocha carbonatítica do CCh.	243
<b>Anexo IV</b> Análises químicas (WDS) de pirocloros do carbonatito do CCh.	244
<b>Anexo V</b> Análises químicas (WDS) de feldspatos da rocha silicática do CCh.	247
<b>Anexo VI</b> Análises químicas (EDS) de sericitas no feldspato da rocha silicática do CCh.	274
<b>Anexo VII</b> Análises químicas (WDS) de egrina-augita da rocha silicática do CCh.	248
<b>Anexo VIII</b> Análises químicas (WDS) de biotita da rocha silicática do CCh.	249
<b>Anexo IX</b> Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa tardimagnética da rocha silicática do CCh	250
<b>Anexo X</b> Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa tardimagnética intemperizada da rocha silicática do CCh.	250
<b>Anexo XI</b> Análises químicas (EDS) da fase ferruginosa tardimagnética intemperizada da rocha silicática do CCh.	251
<b>Anexo XII</b> Espectros de análises por FRX qualitativa em frações separadas por meio denso e eletromagnético de amostra representativa do material dos bolsões de alteração do CCh.	252
<b>Anexo XIII</b> Análises químicas (EDS) de fosfatos de alumínio tipo gorceixita dos bolsões de alteração do CCh.	254
<b>Anexo XIV</b> Análises químicas (EDS) de plasmas caulíníficos e fosfáticos aluminosos dos bolsões de alteração do CCh.	255



## I.1. INTRODUÇÃO

Com sua mineralogia e quimismo diferenciados em relação à maioria das rochas da crosta, com altas concentrações de elementos tais como Ba, Sr, Ti, Nb, Th, P, U, Pb, V e ETR, entre outros, as rochas de complexos alcalino-carbonatíticos são altamente favoráveis para o estudo do comportamento dos elementos citados e de seus minerais portadores em condições de intemperismo superficial. Aspectos econômicos aumentam o interesse pelo estudo destas rochas, uma vez que os materiais constituintes destes complexos, frescos ou alterados, formam minérios de bons teores; particularmente no caso dos mantos lateríticos gerados a partir destas rochas, a lavra pode ser muito simplificada, geralmente a céu aberto. Um exemplo típico da importância deste tipo de depósito é a reserva de Nb de Araxá (MG) responsável por aproximadamente 70% do estoque mundial deste elemento (Rodrigues & Lima, 1984).

No Brasil, dos vinte e um maciços alcalino-carbonatíticos conhecidos (Rodrigues & Lima, 1984), vários têm sido estudados quanto aos seus aspectos ligados à alteração intempérica, ênfase deste trabalho. O Maciço Alcalino-carbonatítico de Chirigué (Paraguai Oriental), faz parte do grupo de complexos associados às bordas da Bacia do Paraná, podendo ser correlacionado aos seus correspondentes brasileiros em vários aspectos. A exemplo dos complexos alcalino-carbonatíticos em geral, apresenta anomalias positivas em elementos como P, Nb, U, Th, ETR entre outros, constituindo, em seu manto de alteração intempérica, material privilegiado para o estudo da dinâmica daqueles elementos no ambiente superficial. Apresenta, em princípio, algumas peculiaridades que justificaram sua escolha, quais sejam, as notícias da presença de níveis de material laterizado sob o basalto da Formação Serra Geral e da existência de minerais do grupo do pirocloro particularmente ricos em U e em Pb.

A primeira informação, infelizmente, não pôde ser confirmada, mas a segunda sim, sendo que o estudo dos pirocloros foi realizado, constituindo parte deste trabalho. Além disto, ao longo de seu desenvolvimento, surgiram evidências de outras características peculiares, como a presença de fases ferruginosas ricas em metais de transição (V, Pb, Mn, Ti, Zn e Nb, principalmente), que representariam mais um grupo de elementos cujo comportamento superficial poderia ser estudado, a presença de carbonatos supérgenos nos bolsões de alteração, e ainda a presença de quantidades importantes de fosfatos secundários, apesar da aparente pobreza original destas rochas em apatita. Todos estes temas foram tratados na pesquisa, visando a contribuir ao conhecimento sobre os aspectos geoquímicos dos materiais constituintes do maciço, principalmente sobre os processos de superfície.

Cabe ressaltar que este estudo faz parte de um convênio de cooperação científica desenvolvido entre a USP no Brasil, a UNA (Universidade Nacional de Assunção) e o MOPC (Ministério das Obras Públicas e Comunicações) no Paraguai, tendo contado com o apoio financeiro da FAPESP (processo 92/3490-0)

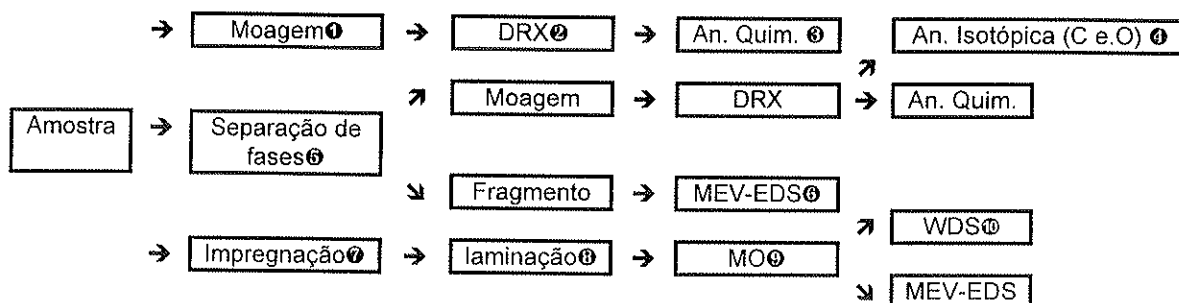
## 1.2 - OBJETIVOS

Esta pesquisa visou ao estudo dos diversos materiais constituintes do maciço de Chiriguelo, com ênfase no manto de alteração intempélica, considerando os aspectos morfológicos, mineralógicos e geoquímicos. Neste estudo, procurou-se obter informações sobre as filiações mineralógicas e o itinerário geoquímico dos elementos químicos presentes (maiores e alguns menores e traços de importância particular neste local) de modo a esboçar um quadro geral dos fenômenos geoquímicos e mineralógicos que ocorreram na formação da alterita, enfatizando o problema do Nb (pirocloro) e do P (apatita-fosfatos de ETR-crandalita), constituintes importantes neste tipo de material, além da caracterização isotópica das diferentes gerações de calcitas.

## 1.3 - MÉTODO DE ESTUDO

O método de estudo utilizado neste trabalho segue as premissas básicas do que vem sendo utilizado pelo grupo de Geoquímica de Superfície da USP, caracterizado por privilegiar as análises em amostras indeformadas e por considerar os micro sistemas de alteração, integrando estes dados aos dados globais obtidos sobre amostras perturbadas. Além disso, a existência de diferentes gerações de calcita, tanto na parte endógena-hipógena como na parte supérgena, suscitou o interesse pela execução de uma caracterização isotópica para C e O.

A parte laboratorial pode ser sintetizada no fluxograma abaixo.



❶ As moagens foram efetuadas em moinho de bolas de carbeto de tungstênio até granulação inferior ao menor cristal observado em lupa e/ou microscópio óptico (MO) na referida amostra.

❷ A difratometria de raios X (DRX) foi efetuada no Laboratório do NUPEGEL/ USP (Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera) em equipamento Philips modelo PW 1877 com cátodo de cobre ( $K\alpha = 1,5418\text{\AA}$ ) e os difratogramas obtidos foram interpretados qualitativamente com auxílio do software APD versão 3,5B (Phillips).

❸ As análises químicas quantitativas (ICP, AA e FRX) foram efetuadas no Activation laboratories LTDA (Canadá) e nos laboratórios da Universidade de Trieste (Itália); análises semiquantitativas por fluorescência de raios X (FRX) (Philips modelo PW 2400) normalizadas para 100% foram

realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica da Escola Politécnica da USP (LCT/POLI/USP) sendo seus dados avaliados através da comparação com teores obtidos em amostras paralelas analisadas no Activation Laboratories e análises qualitativas por FRX foram efetuadas no LCT/POLI/USP.

④ As análises isotópicas de C e de O foram executadas no laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da USP (CENA/USP), seguindo procedimento analítico recomendado por McCrea (1950), em equipamento de espectrometria de massa Finnigan MAT Delta E com triplo coletor com precisão analítica de 0,1‰. Os fatores de fracionamento para calcita foram aqueles de Friedman & O'Neil (1977) (1,101025), utilizados para correção de fatores cinéticos dependentes da temperatura em reações entre ácido e carbonato.

⑤ As separações de fases em amostra natural foram efetuadas mecanicamente, com auxílio de microdisco e/ou microbroca diamantados, por meio denso e/ou eletromagnético, e também por separação granulométrica via úmida.

⑥ As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com analisador pontual por dispersão de energia (MEV-EDS) foram efetuadas nos laboratórios do NUPEGEL/ USP (Jeol scanning microscope - T330A), do LCT/POLI/USP (Leica Stereoscan 440/ quantimet 600S), da Metal Leve S.A. (Leica S250) e do CETEM/CNPq (Centro de Tecnologia Mineral) (Leica Stereoscan 440/ISIS L300), em amostras, de maneira geral, previamente metalizadas com carbono. As análises pontuais por EDS foram qualitativas nos equipamentos do NUPEGEL/USP e da POLI/USP e quantitativas no equipamento da Metal Leve e semi-quantitativas no equipamento do CETEM/CNPq. Nestas últimas os espectros foram obtidos através da comparação com padrões virtuais (calibração virtual instalada previamente no programa ISIS L300), com erros de aproximadamente 10% para elementos leves ( $Z < 20$ ) e 20% para elementos pesados ( $Z > 20$ ).

⑦ A impregnação das amostras naturais indeformadas foi efetuada com resina de poliéster conforme procedimento convencional de rotina no IG-USP

⑧ Todas as lâminas foram confeccionadas no IG-USP sem a colocação de lamínulas de vidro para eventual análises ao MEV ou ME, com polimento neste caso (pasta de diamante com granulação de  $0,25\mu$ ).

⑨ Microscopia óptica (MO).

⑩ As análises por microsonda eletrônica (WDS) foram efetuadas no laboratório do IG/ USP em equipamento Jeol superprobe JXA - 8600 com memória p/ análise de 12 elementos químicos por programa.

As análises semi-quantitativas globais (FRX) normalizadas para 100% também foram utilizadas para caracterizar as correlações geoquímicas entre os diferentes elementos formadores das rochas estudadas e suas validades foram avaliadas através de repetições de análises no mesmo equipamento e comparações com análise quantitativa paralela no Activation Laboratories.

As análises pontuais por microsonda eletrônica (WDS) em minerais primários foram, algumas vezes, prejudicadas por impossibilidades de ajustes nos programas utilizados e, eventualmente, surpresas nas condições de polimento e metalização das amostras trabalhadas, não havendo tempo para repetir a preparação do material. Assim, podemos citar como exemplo as análises efetuadas nos pirocloros que não contemplaram o elemento estrôncio na confecção do programa de análise, pois este elemento não havia sido detectado nas caracterizações iniciais, tendo sido verificado posteriormente a sua importância naquele mineral.

Algumas análises efetuadas por EDS em minerais primários são semi-quantitativas e foram utilizadas para avaliar as suas características mais marcantes. Já em fases supérgenas, as análises foram feitas por EDS, técnica mais adequada para o estudo de superfícies mais porosas, eventualmente hidratadas e normalmente de difícil polimento.

O tratamento dos dados foi feito basicamente com o auxílio de planilhas de cálculo Excel/Microsoft (versão 5.0). Os diagramas binários (XY) foram obtidos em *software* Harvard Graphics (versão 2.0) e Excel/Microsoft (versão 5.0) e os ternários (triangulares) em *software* Grapher (versão 1.05). Os cálculos de fórmula estrutural e respectiva ocupação catiônica de minerais foram feitos com auxílio de *software* Minfile (versão 2.0).

Na apresentação dos diagramas de correlação utilizou-se predominantemente as concentrações dos elementos em óxidos e, eventualmente, em porcentagem molar, quando houve o propósito de relacionar estes valores com fases minerais conhecidas.

No estudo da distribuição dos ETR, estes elementos foram normalizados em relação ao padrão condrítico C1 de Evensen et al. (1978).

As composições isotópicas de Sr e Nd foram obtidas nos laboratórios associados à Universidade de Trieste, Itália.

A composição isotópica de Sr foi medida após separação do Sr por cromatografia de troca iônica. A razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  medida foi corrigida com o fator de fracionamento para um valor de  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  de 0,1194. O controle dos valores obtidos foi efetuado por repetições de análises no padrão NBS 987 com médias de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $0,71027 \pm 3$ . O desvio padrão está expresso como  $2\sigma$  sobre a média.

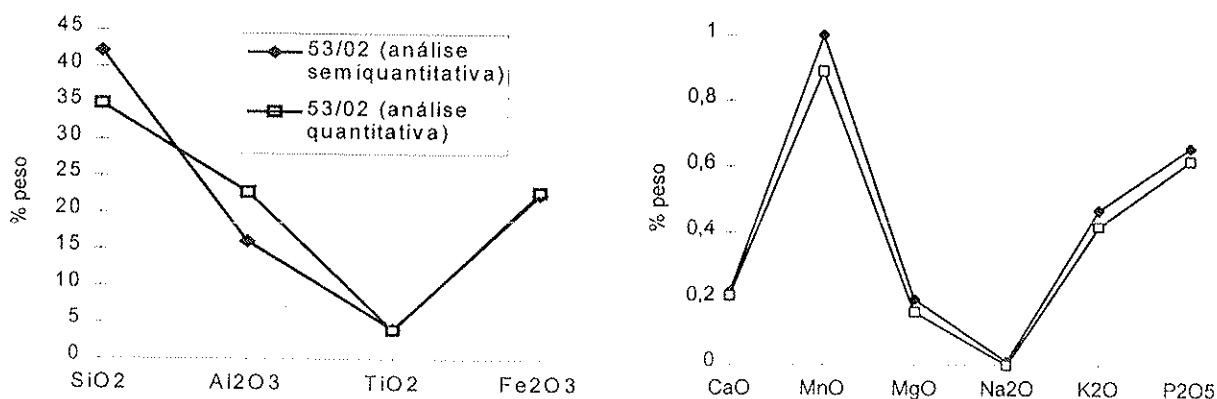
As análises da composição isotópica de Nd foram efetuadas seguindo os procedimentos descritos por Zindler et al. (1979). Os valores de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  medidos foram corrigidos com o fator de fracionamento para um valor de  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,7219 e normalizado para o padrão de La Jolla. O desvio padrão está expresso como  $2\sigma$  sobre a média.

A validade dos dados geoquímicos obtidos por FRX semiquantitativa normalizados para 100% (LCT/POLI/USP) para amostras de rocha total intemperizadas dos furos CD-514 e CD-524 foi verificada através da comparação com os valores obtidos em análise de uma amostra em duplicata, efetuadas por FRX quantitativa para elementos maiores e ICP para elementos menores e traços no Laboratório Activation (ActLabs), laboratório canadense que tem produzido análises de boa qualidade e considerado como laboratório de referência (tabela 1).

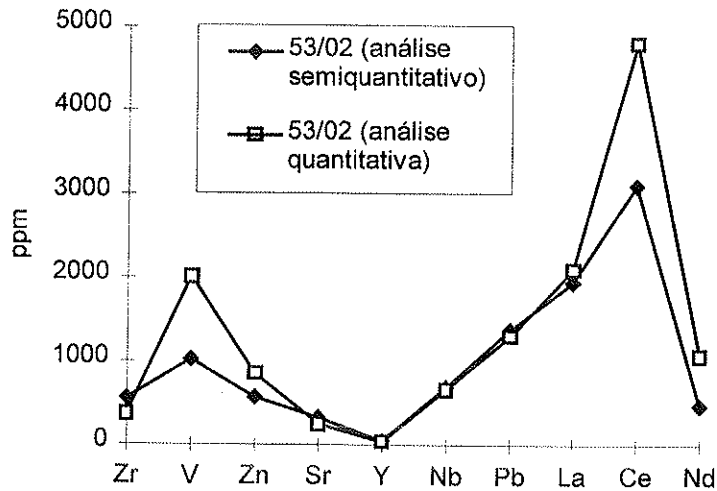
	53/02 (FRX)	53/02a	variação em %
SiO <sub>2</sub>	42,13	34,9	17,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,09	22,8	-41,7
TiO <sub>2</sub>	4,06	3,94	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,58	22,9	-1,4
CaO	0,22	0,21	4,5
MnO	1	0,89	11,0
MgO	0,2	0,16	20,0
Na <sub>2</sub> O	0,01	0	-
K <sub>2</sub> O	0,47	0,42	10,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66	0,62	6,1
PF	9,52	9,52	0,0
Total	96,94	96,36	0,6
Zr	553	370	33,1
V	1022	2016	-97,3
Zn	571	850	-48,9
Sr	322	254	21,1
Y	53	39	26,4
Nb	695	667	4,0
Pb	1384	1299	6,1
La	1950	2100	-7,7
Ce	3100	4800	-54,8
Nd	470	1070	-127,7

**Tabela 1** - Teores nos elementos maiores (%), alguns elementos menores e traços (ppm) analisados em amostra em duplicata por técnicas de FRX semiquantitativa normalizada para 100% (53/02; LCT/POLI/USP) e FRX e ICP quantitativas (53/02a; ActLabs), e respectivas variações nos teores em %.

De maneira geral, os teores obtidos no LCT/POLI/USP mostram-se mais elevados em relação àqueles do ActLabs. A variação mais sensível, entre os elementos maiores (figura 1) é observada para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, subestimado em 41,7%; SiO<sub>2</sub> e MgO estão superestimados em respectivamente 17,2 e 20,0%, e os demais elementos maiores mostram variações toleráveis de no máximo 11%. Para o Na<sub>2</sub>O, a técnica semiquantitativa detectou teores de 0,01%, não detectados na análise quantitativa no ActLabs. Entre os elementos menores e traços analisados (figura 2), as variações observadas nos teores em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Zr, Nb, Pb, e La medidos pelas duas técnicas mostraram-se aceitáveis para uma técnica semiquantitativa. As variações nos teores em Zr, Sr e Y já estão um pouco acima, e aquelas para os teores de V, Zn, Ce e Nd mostraram-se muito elevadas.



**Figura 1** - Teores em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em amostras duplicatas por técnicas analíticas quantitativa e semiquantitativa (Fonte: Tabela 1).



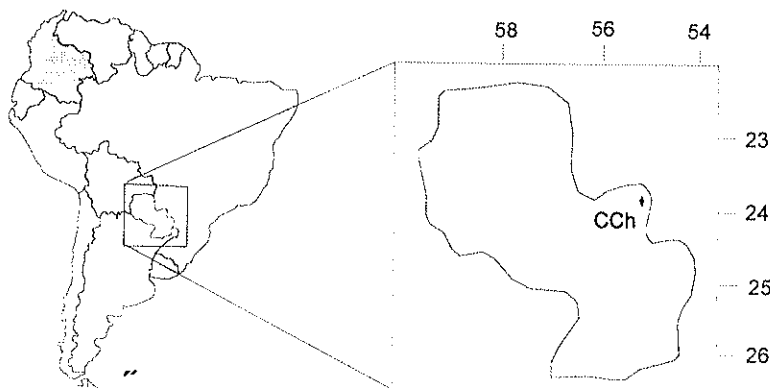
**Figura 2** - Teores em Zr, V, Zn, Sr, Y, Nb, Pb, La, Ce e Nd em amostras duplicatas por técnicas analíticas quantitativa e semiquantitativa (Fonte: Tabela 1).

Assim, em termos de confiabilidade dos dados obtidos nas análises por FRX semiquantitativo e em função das comparações acima comentadas, serão utilizados sem ressalvas os dados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Nb, Pb e La. Os teores em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , entre os maiores e os demais elementos menores e traços deverão sempre ser avaliados com cuidado.

A observação dessas distorções ainda é prematura para possibilitar a correção dos dados obtidos por FRX, com a aplicação de fatores sistemáticos, e serão avaliados caso a caso no decorrer das análises que os envolverem.

#### I.4 - ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Alcalino Carbonatítico de Chiriguelo (CCh) está localizado próximo à vila do mesmo nome, a 25km de Pedro Juan Caballero cidade paraguaia na fronteira com o Brasil (Ponta Porã, MS). O maciço está localizado pelas coordenadas  $55^{\circ}25'$  LO e  $22^{\circ}20'$  LS (figura 3).



**Figura 3** - Localização geográfica do Complexo Alcalino Carbonatítico de Chiriguelo (CCh).

#### I.4.1 - GEOLOGIA REGIONAL

O CCh é mais um dos vários corpos alcalinos com carbonatito de idade mesozóica que circundam a Bacia do Paraná. Estes corpos podem ser divididos em grupos conforme suas idades, constituição litológica, tipo de condicionamento tectônico e, considerando estas características e suas localizações geográficas, também podem ser agrupados em províncias.

Cronologicamente, dois grupos se destacam entre os complexos que bordejam a Bacia do Paraná: um com idades variando entre 70 e 100 Ma, e outro com idades entre 120 e 150 Ma (Gomes et al., 1990). O CCh pertence ao grupo dos mais antigos, com origem no Cretáceo inferior, mais precisamente 119 - 126 Ma (segundo Eby & Mariano, 1986),  $128 \pm 5$  Ma (segundo Mariano & Druecker, 1985) ou ainda 135 - 143 Ma (segundo Almeida, 1983). Tendo em vista que os basaltos toleíticos da Bacia do Baraná, que recobrem parte da área do CCh, podem ter idades superiores a 130 Ma (Melfi, 1967), e baseados em idades medidas por Ar/Ar em basaltos da região de Foz de Iguaçu com  $133 \pm 1$  Ma (Renne, 1995, apud Comin-Chiaramonti et al, 1996) e idades de 137 Ma em diques da região do Rio Apá (Província alcalina Alto Paraguai, segundo Velazquez, 1992, comunicação pessoal), será considerado neste trabalho a idade de 135 Ma para efeito de cálculos das razões iniciais de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

Almeida (1983) propõe a divisão dos corpos alcalinos da região meridional da Plataforma Sul Americana em 12 províncias. Além da marcada característica geográfica no grupamento dos corpos que constituem cada província, o autor ressalta que, de maneira geral, as rochas formadoras dos corpos de cada província mostram semelhanças em idades e constituição. O CCh está inserido na Província do Paraguai Oriental, que abrange praticamente todos os complexos alcalinos daquele país. Ulbrich & Gomes (1981), utilizando características geocronológicas, petrográficas e tectônicas, colocaram o CCh na Província Alcalina Mato Grosso - Paraguai, juntamente com os complexos Fecho dos Morros, Pão de Açúcar e Cerro Charará. Livieres & Quade (1987) tratam especificamente as rochas alcalinas paraguaias dividindo-as em três províncias distintas: Alto Paraguai, Amambay e Central. O CCh está localizado na Província de Amambay juntamente com pelo menos outros seis corpos (Sarambí, Cerro Guazú, Cerro Tayay, Cerro Apuá, Cerro Perú e Ypané) e ainda abundantes diques isolados (figura 5).

Segundo Almeida (1971), a intrusão das rochas alcalinas e carbonatíticas brasileiras foram condicionadas por forças tectônicas regionais; as rochas dos complexos alcalinos do Paraguai Oriental, como é o caso do CCh, cabem neste contexto. A maior estrutura tectônica associada ao CCh foi sugerida por Fletcher & Litherland (1981) (figura 4). Segundo os autores, o estudo geocronológico, petrológico e geográfico das rochas alcalinas sul americanas e de algumas africanas sugere a presença de um conjunto de megafalhas de direção NW-SE denominado pelos autores como Cinturão Paraguai, que inicia a SE, nas proximidades dos Complexos Alcalinos do Vale do Ribeira (SP) (Jacupiranga, Juquiá, Barra do Itapirapuã, Mato Preto, entre outros) e vai até a província Alcalina de Velasco no nordeste da Bolívia. Este cinturão coincidiria geograficamente,



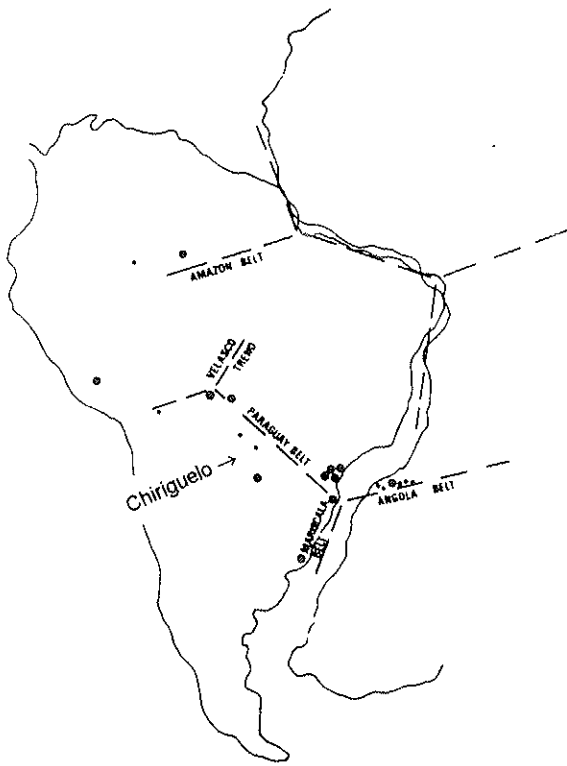


Figura 4 - Megafalhas e posicionamento pré-Cretáceo da África e América do Sul segundo Fletcher & Litherland (1981).

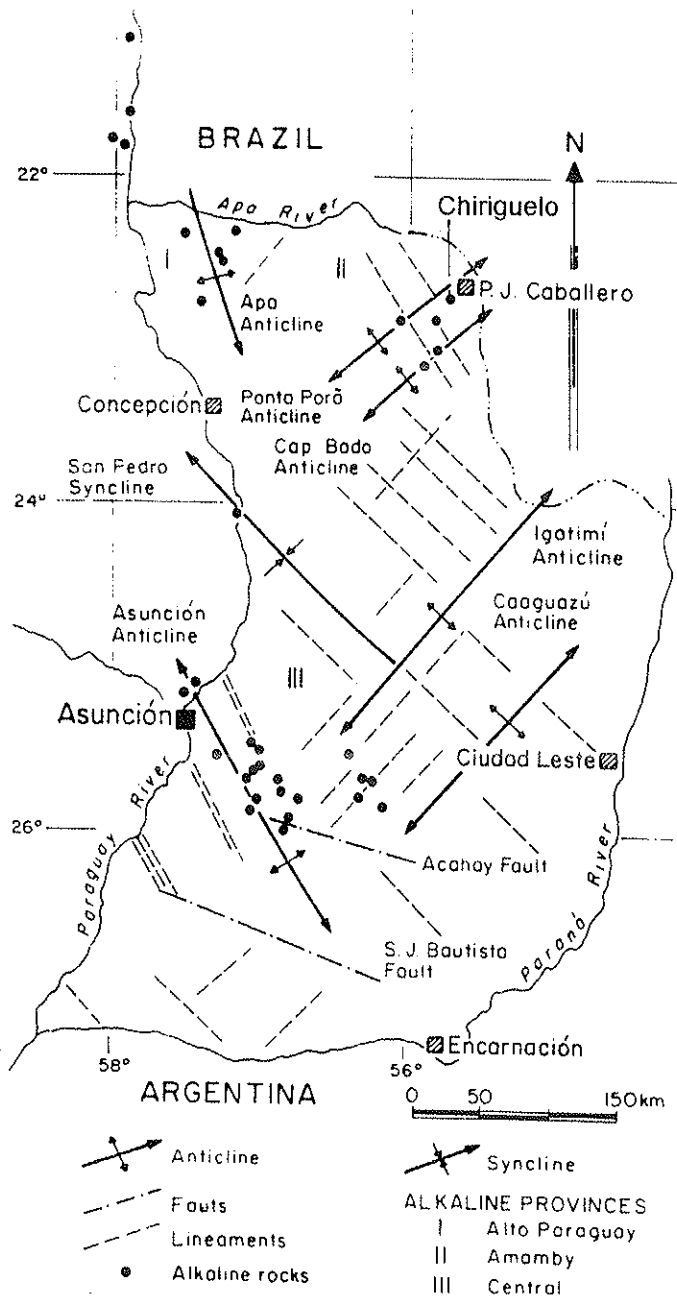


Figura 5 - Distribuição geográfica e associação tectônica dos corpos alcalino-carbonatíticos do Paraguai segundo Livieres & Quade (1987).

na sua porção SE, com as estruturas SE-NW associadas ao Arco de Ponta Grossa (Lineamentos Guapiara, Piquiri, Jerônimo-Curiúva, Rio do Alonso).

Dentro do contexto regional paraguaio, o CCh, juntamente com o Complexo Sarambi, está associado à Antiforma de Ponta Porã (figura 5), de direção NE-SW, facilmente observável em imagens de satélite (Livieres & Quade, 1987). As maiores estruturas tectônicas paraguaias são de direção NW-SE (Antiformas de Apá e Assunção e Sinforma de São Pedro) e condicionam a maioria dos corpos alcalinos lá existentes. alinhadas em direção N-S quando observadas conjuntamente com as estruturas tectônicas de direção NW-SE formam o chamado Anticlinal Central-Paraguaio (Putzer, 1962) ou Arco de Assunção (Almeida, 1983).

Segundo a classificação litológica dos complexos alcalinos do Brasil feita por Ulbrich & Gomes (1981), o CCh foi colocado, com ressalvas, junto às associações petrológicas dos tipos 1 (Lages) e 4 (Araxá, Tapira, Serra Negra, Anitápolis, Jacupiranga, Juquiá, Catalão I e Ipanema), definidas pelos próprios autores. O conhecimento atual das rochas do CCh permite agrupá-lo junto à associação petrológica tipo I, sugerida pelos autores citados, onde ocorrem rochas sieníticas saturadas a subsaturadas com alcali-sienitos, pulasquitos e nefelina-sienitos (com freqüentes traquitos e fonólitos), porém com a seguinte ressalva: o CCh apresenta rochas predominantemente nefelino-sieníticas e alcali-sieníticas aparentemente de origem metassomática (fenitos) com um centro carbonatítico, o que não corresponde tipicamente ao tipo I.

Conforme mostra a figura 6, no Paraguai Oriental predominam, na parte central, rochas de idade cambriana a triássica-jurássica, contituídas por calcários, arenitos, arcósios, conglomerados, siltitos, granitos intrusivos e lavas quartzo-porfíricas. O embasamento pré-cambriano, formado predominantemente por rochas metasedimentares de alto grau, destaca-se ao norte, na região do Rio Apa, e ao sul, na região de Caacupú. O extremo leste do Paraguai está recoberto por basaltos toleíticos da Formação Alto Paraná, equivalente à Formação Serra Geral no lado brasileiro, e sedimentos aluviais quaternários-terciários predominam nas porções noroeste e sudoeste (Comin-Chiaramonti et al., 1996).

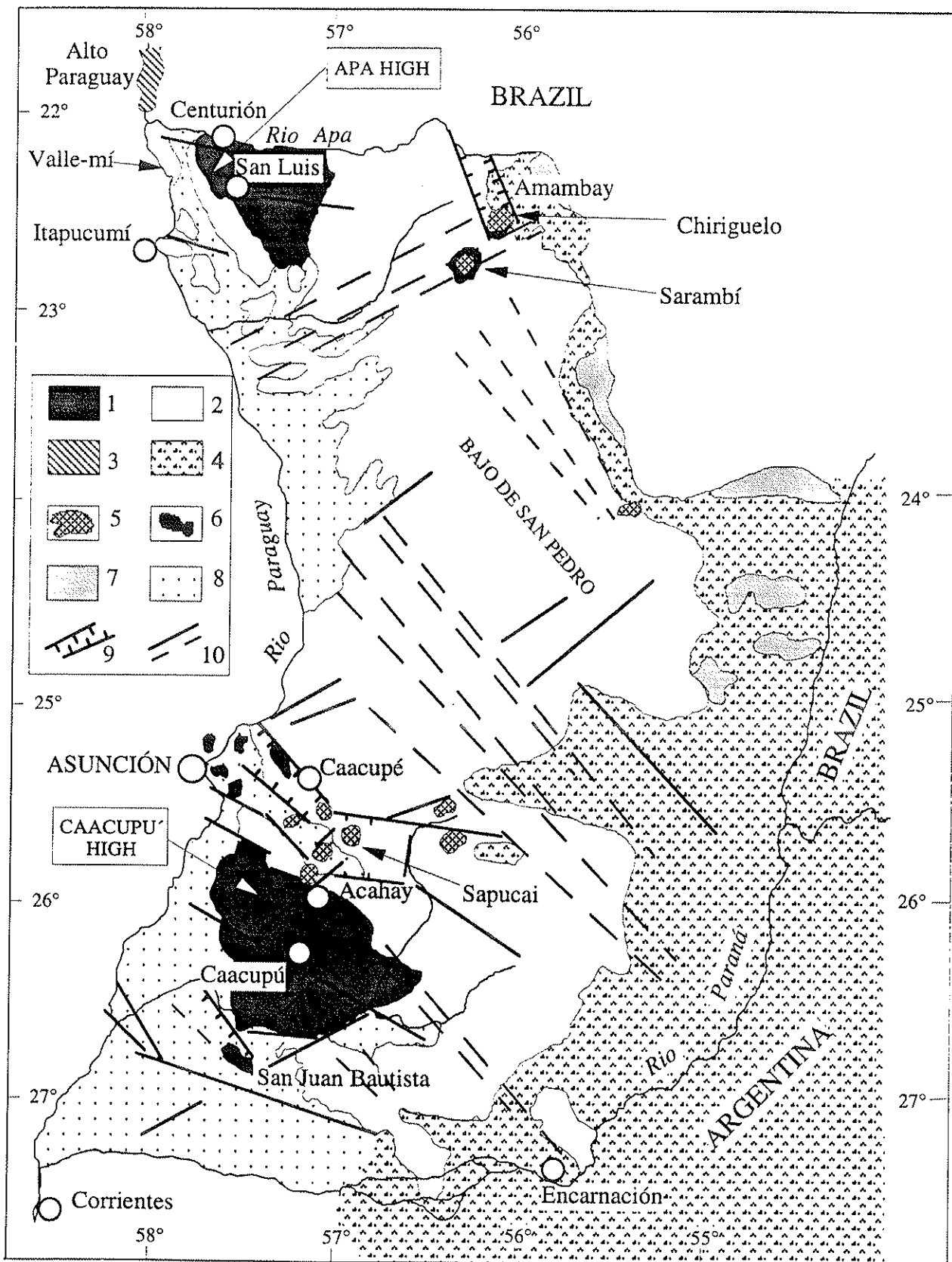
Os basaltos toleíticos da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná) são de idade cretácica, e as amostras datadas mais próximas do CCh (basaltos e diabásios) ficam a aproximadamente 100 km a leste e mostram idades de 124 e 128 Ma para basaltos e 122 Ma para diabásios, todas em rocha total (Melfi, 1967).

#### **1.4 2 - GEOLOGIA LOCAL**

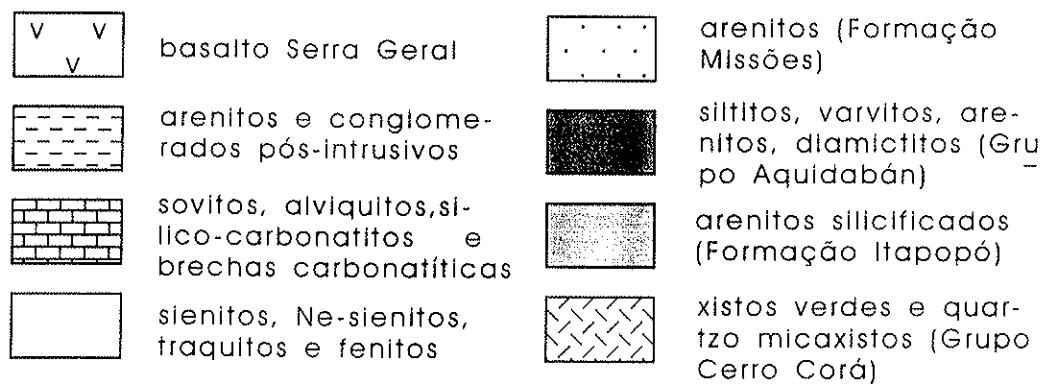
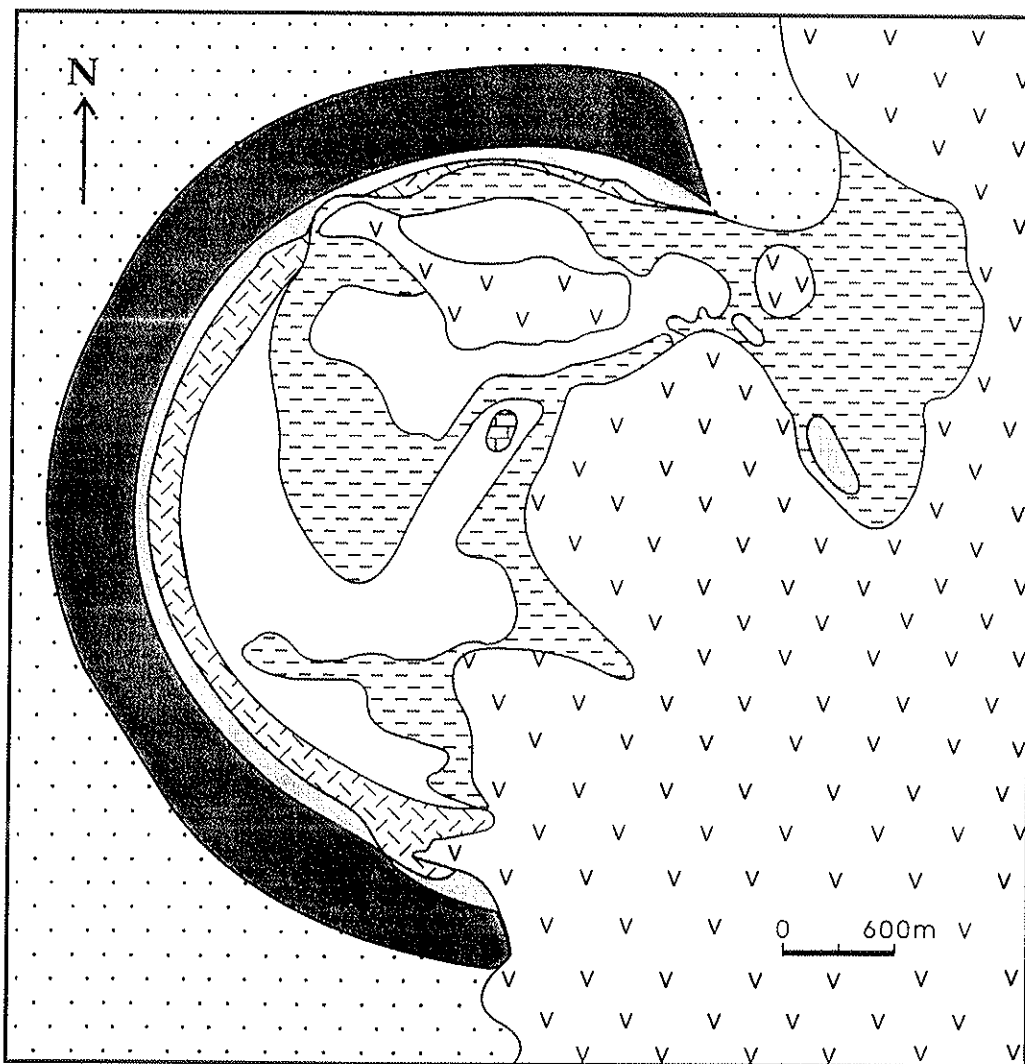
O complexo é observado em superfície (foto 1) como uma forma circular de aproximadamente 7,5km de diâmetro (figura 7). Está intrudido em sedimentos pré-cambrianos e paleozóicos formados por quartzo-muscovita xistos e xistos verdes subordinados, parcialmente recoberto por basaltos da Formação Serra Geral na sua parte leste. Guarda no seu interior sedimentos pós-intrusivos contituídos por conglomerados e arenitos de granulação fina a grossa,



**Foto 1** - Visão geral do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.



**Figura 6** - Mapa geológico geral do leste do Paraguai. 1 = Embasamento cristalino Pré-Cambriano: rochas metassedimentares de alto grau. 2 = Rochas do Cambriano ao Triássico-Jurássico: calcários, arenitos, arcósios, conglomerados, siltitos, granitos intrusivos e lavas quartzo-porfíricas. 3 = Rochas do Permiano Superior ao Triássico Inferior (250-240 Ma): principalmente Ne-sienitos e efusivas equivalentes (Alto Paraguai Província). 4 = Rochas do Cretáceo Inferior (137-133 Ma): Basaltos toleíticos (Formação Alto Paraná, correspondente à Formação Serra Geral no Brasil). 5 = Rochas do Cretáceo inferior (128-127 Ma): rochas potássicas. 6 = Rochas do Cretáceo Inferior ( $\approx 120$  Ma): plugs nefeliníticos e diques de San Juan Bautista; rochas do Paleógeno (70-32 Ma) lavas nefeliníticas e fonolíticas, diques e necks de Assunção. 7 = Rochas do Cretáceo Superior: arenitos eólicos (formação Acaray, correspondente ao topo do Grupo Baurú no Brasil). 8 = Cobertura aluvial do Terciário-Quaternário. 9 = Graben. 10 = Falhas. (Fonte: Comin-Chiaramont et al., 1996).



**Figura 7** - Mapa geológico do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriquel (adaptado de Livieres, 1987).

comparáveis à Formação Bauru encontrada no lado brasileiro (Livieres, 1987). Nas proximidades do Complexo, principalmente a oeste, aflora toda uma seqüência sedimentar, do Devoniano ao Cretáceo, com mais de 1300m de espessura, semelhante à da Bacia do Paraná. Inicia-se com uma seqüência de 120-150m de arenitos silicificados, que, por sua resistência ao intemperismo, forma anéis marginais morfologicamente destacados. É seguida de uma série heterogênea de arenitos, siltitos, varvitos e diamictitos (Formação Aquidabán), e finalmente por arenitos de granulação fina a média (Formação Missões) (Livieres, 1987). Sedimentos carbonáticos não são encontrados na área estudada, estando sua presença na região limitada à parte ocidental do Paraguai, a oeste do Rio Paraguai.

A parte mais proeminente do anel externo observado no CCh fica a oeste. As rochas quartzo mica xistos encaixantes fenitizadas desta região caracterizam-se por um aumento de K e diminuição de Na, Mg e Ca (Livieres, 1987). Na opinião de Comin-Chiaramonti (comunicação pessoal, 1994), os quartzitos mais próximos do contato oeste podem ter funcionado como um escudo retentor de fluidos do magmatismo com retenção de elementos como Ba, F e ETR.

A figura 8 mostra dois perfis esquemáticos do posicionamento do complexo, do basalto Serra Geral e das rochas encaixantes do complexo, segundo as versões de Mariano & Druecker (1978) e Livieres (1987). Um detalhe da área estudada com seu perfil esquemático (Druecker, 1981) com a localização dos furos de sondagem que serão estudadas neste trabalho pode ser observado na figura 9.

O Complexo Alcalino de Chiriguelo propriamente dito é formado, basicamente, por rochas silicáticas (predominantemente feníticas), carbonatíticas e brechas. As rochas feníticas são, na sua maioria, álcali sienitos e nefelina sienitos; carbonato sienitos, rochas cumuláticas e diques de traquitos ocorrem subordinadamente. O carbonato sienito caracteriza-se por alta porcentagem modal de calcita (variando pelo menos de 16,1 a 22,4% em peso segundo Livieres, 1987); os cumulos encontrados são granadas (melanita), clinopiroxênios (egirina) e biotita; os diques de traquitos são porfíricos com marcante estrutura fluidal, onde megacristais de sanidina idiomórfica, egirina e opacos ocorrem numa matriz afanítica avermelhada e altamente oxidada (Livieres, 1987).

De maneira geral, segundo classificação de rochas alcalinas e carbonatíticas proposta por Currie (1976) (índice de alcalinidade vs. SiO<sub>2</sub>) (figura 10), e utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989), as rochas do CCh podem ser classificadas como predominantemente miasquíticas, com  $[(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3] < 1$ , ocorrendo nos campos das famílias de rochas subalcalinas, basálticas alcalinas, sieníticas, nefeliníticas e carbonatíticas. A correlação entre Al e (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) ressalta suas características aluminosas.

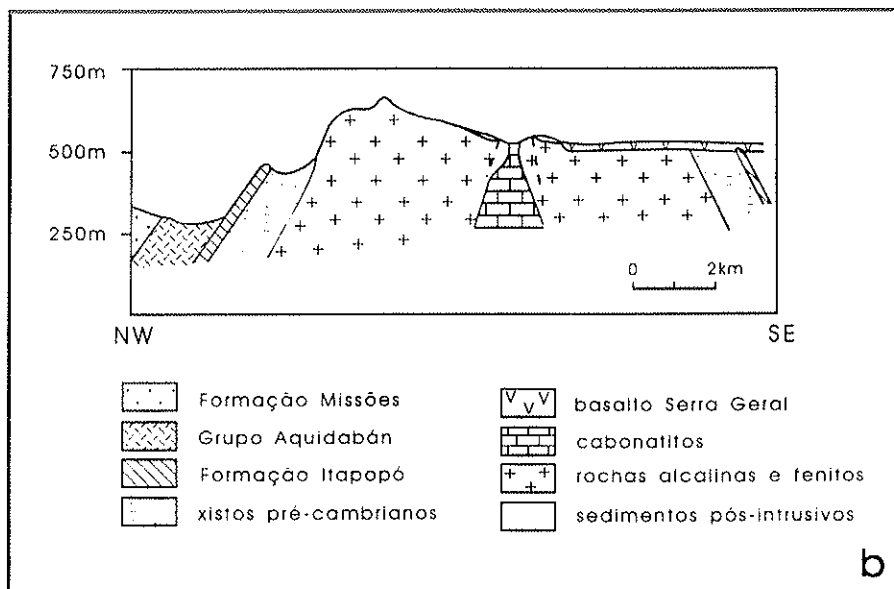
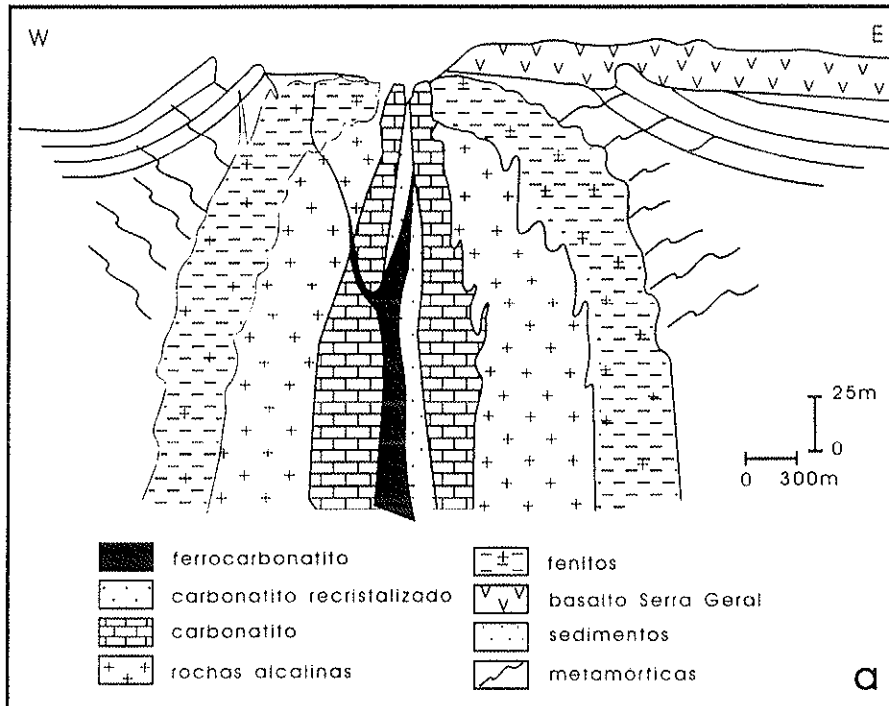
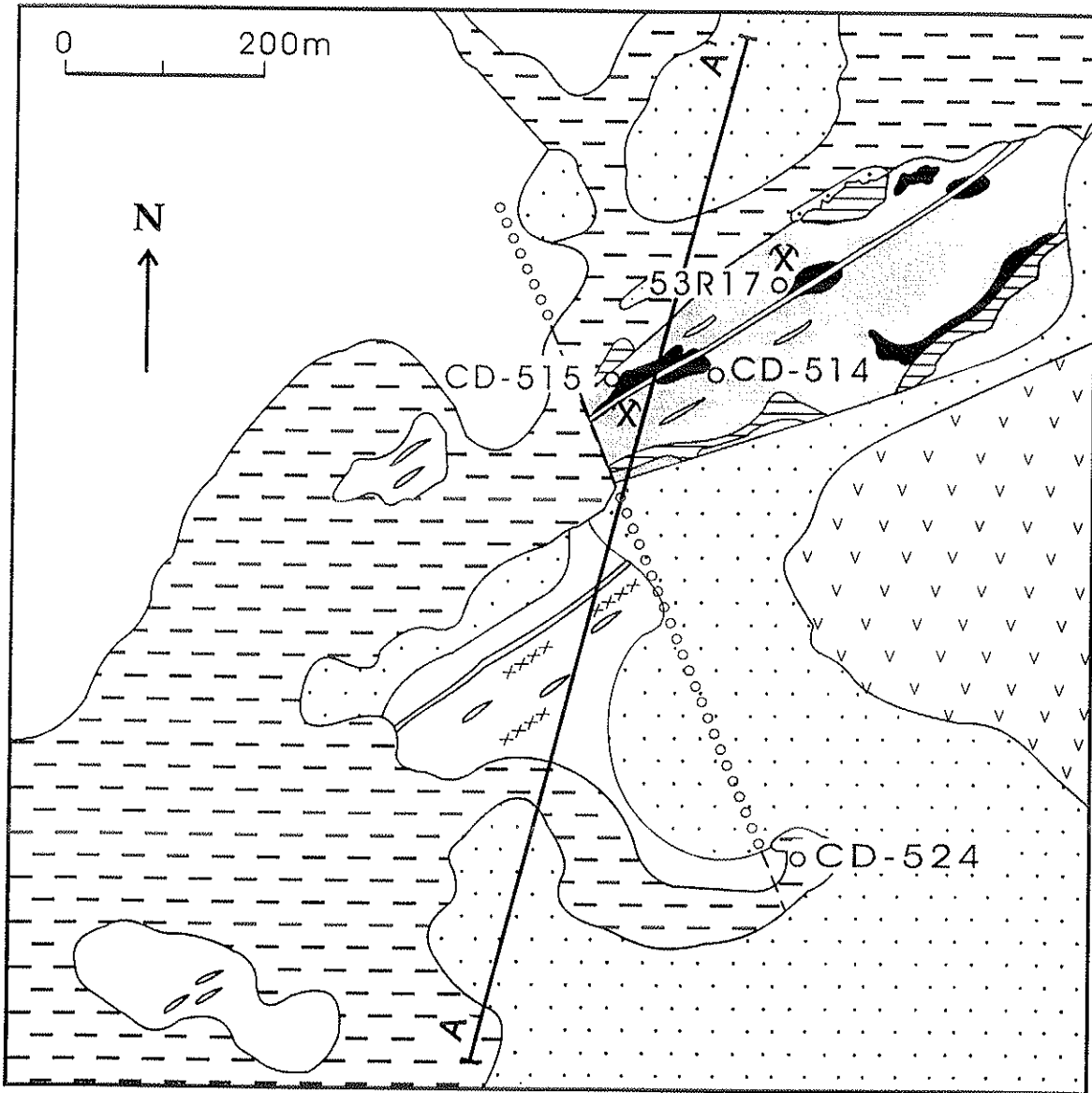
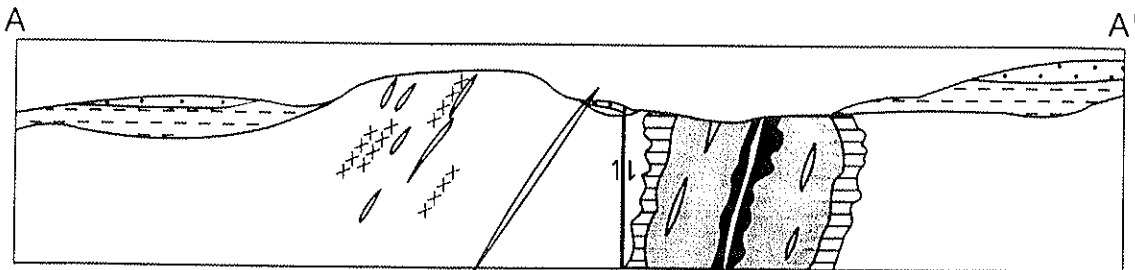


Figura 8 - Perfil geológico esquemático do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo: a) Mariano & Druecker (1978), b) Livieres (1987).



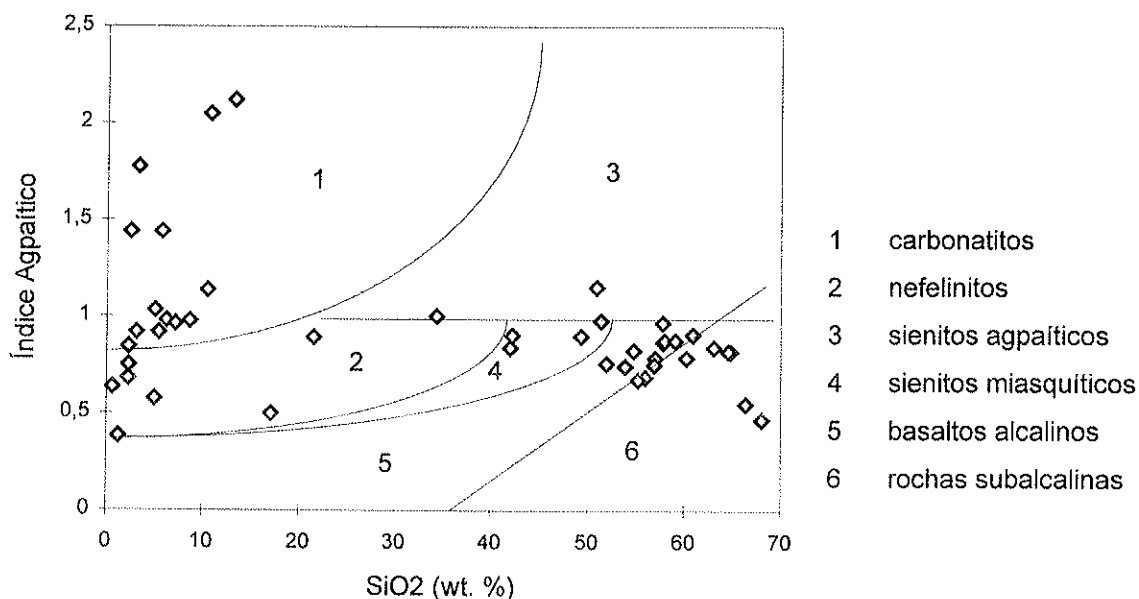
**LEGENDA**

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| basalto Serra Geral                | rocha alcalina fenitizado pelo carbonatito |
| sedimentos quaternários            | brecha carbonatítica                       |
| sedimentos pós-intrusivos          | sovito recristalizado                      |
| rochas alcalinas e fenitos         | falha observada                            |
| carbonatitos                       | falha inferida                             |
| zona brechada                      | furo de sondagem                           |
| veios e diques ferrocarbonatíficos | frente de lava                             |

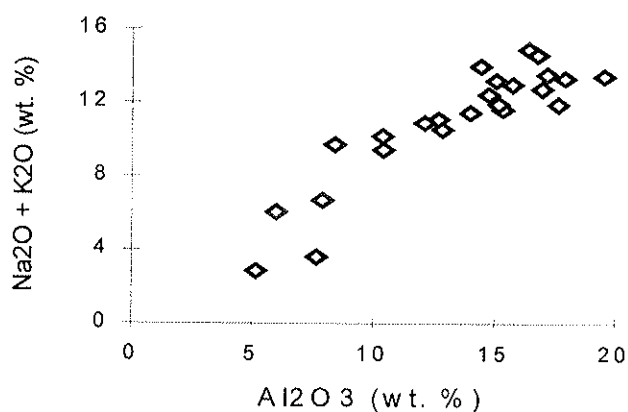


**Figura 9** - Mapa geológico da área central do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chirigué com localização das frentes de lava e furos e sondagem estudados (Druecker, 1979).



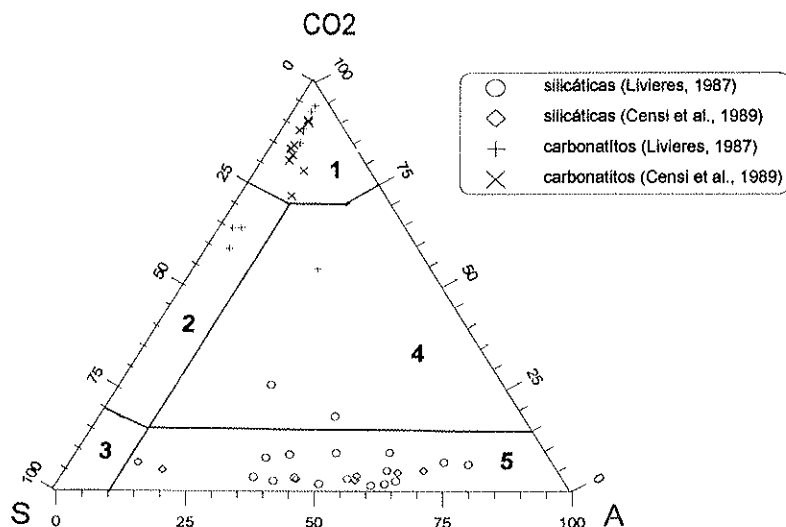


**Figura 10** - Classificação das rochas do CCh segundo proposta de Currie (1976) para rochas alcalinas e carbonatíticas, utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989).



**Figura 11** - Diagrama de correlação entre os teores de  $Al_2O_3$  e  $Na_2O + K_2O$  para as rochas do CCh, utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989).

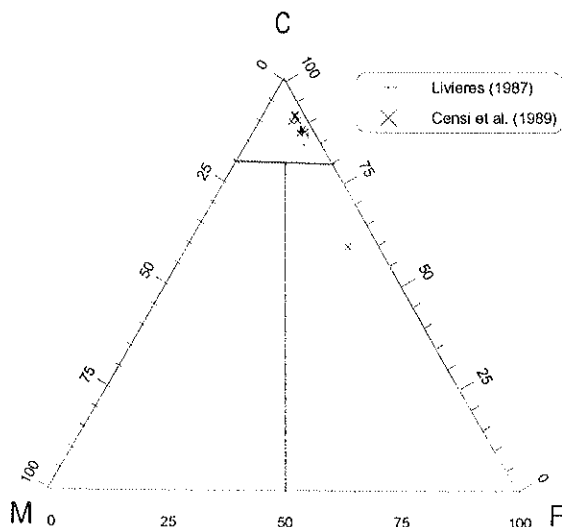
No diagrama  $CO_2/S/A$  proposto por Lapido-Loureiro (1991), que ressalta as participações de carbonatos, sílica e silicatos constituintes, as rochas analisadas do CCh mostram-se como carbonatitos, silicificados ou não, silicocarbonatitos e rochas (feníticas) silicatadas (figura 12).



**Figura 12** - Classificação litoquímica das rochas do CCh em diagrama CO<sub>2</sub>/S/A proposta por Lapido Loureiro (1991 e 1995), utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989). S = SiO<sub>2</sub>-2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O (No diagrama CO<sub>2</sub>/S/A: 1=carbonatito ss, 2=carbonatito silicificado, 3=silicito, 4=silicocarbonatito e 5=fenito ou rocha alcalina silicática).

As rochas carbonatíticas ocorrem predominantemente como sovitos maciços onde predomina a calcita (≈95% da rocha) ocorrendo ainda biotita, barita, quartzo, apatita, hematita, magnetita e ortoclásio como acessórios comuns (Livieres, 1987). Censi et al. (1989) definem quatro possíveis estágios carbonatíticos: C1: sovito maciço acima comentado; C2: alviquito com textura aplítica, levemente fluidal, de granulação muito fina com quartzo, flogopita, hematita e sulfetos como acessórios; C3: ferrocarbonatitos formados por calcita com inclusões de opacos e associadas a goethita e limonita com apatita, sanidina e flogopita como acessórios; C4: calcita de veio formada por recristalização de calcitas preexistentes por fluidos tardimagmáticos/hidrotermais com quartzo, barita e uranopirocloro como acessórios.

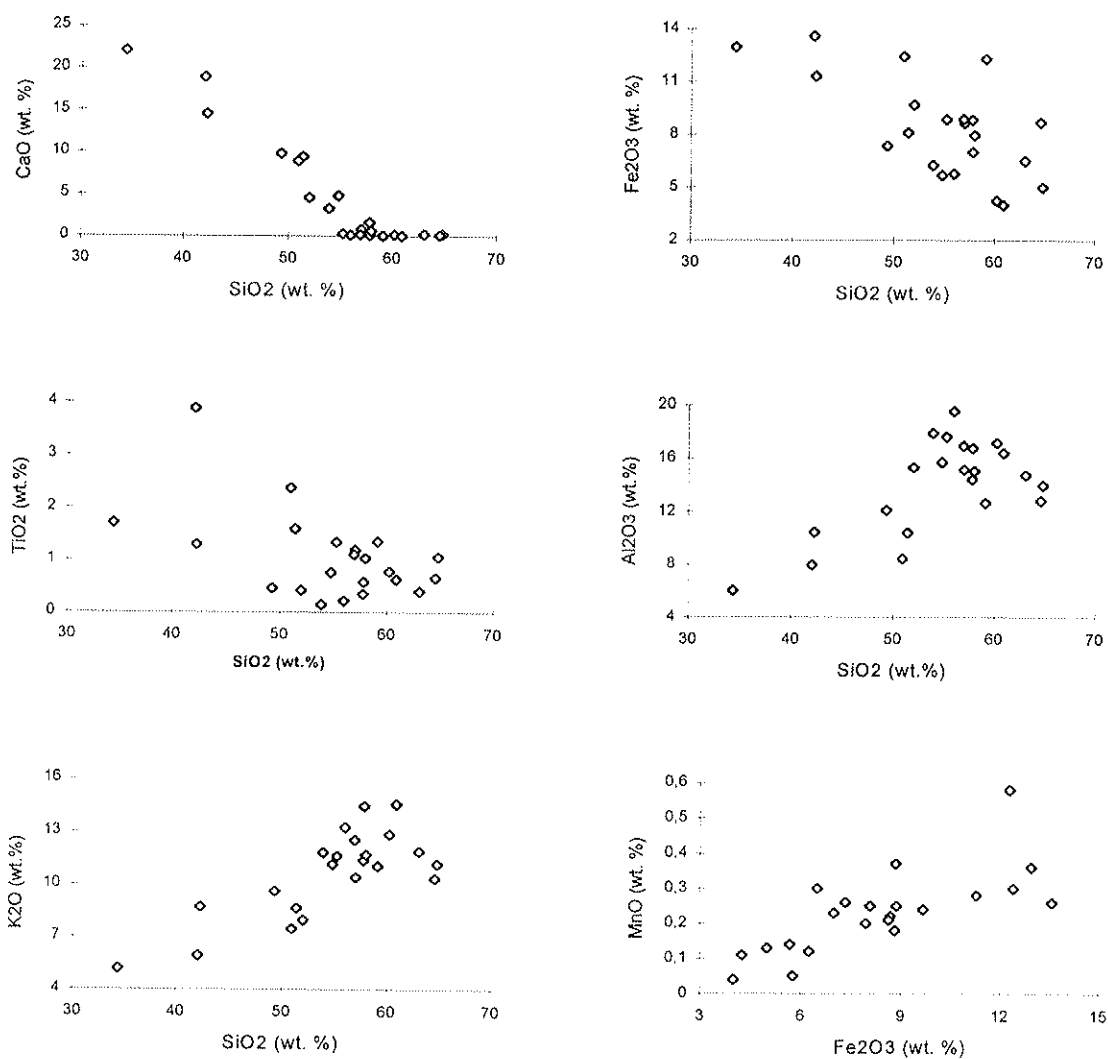
As amostras classificadas como carbonatitos (ss), no diagrama CO<sub>2</sub>/S/A (de Lapido-Loureiro, 1991) quando plotadas em diagrama ternário C/M/F (CaO/MgO/FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO) de Woolley (1982) ocupam os campos dos cálcio e ferrocarbonatitos (figura 13).



**Figura 13** - Classificação litoquímica das rochas carbonatíticas do CCh em diagrama C/M/F proposta por Woolley (1982), utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989). C = CaO; M = MgO; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO+MnO.

As brechas são constituídas por xenólitos do embasamento, rochas feníticas e carbonatitos envolvidos numa matriz limonítica muito fina (Censi et al., 1989).

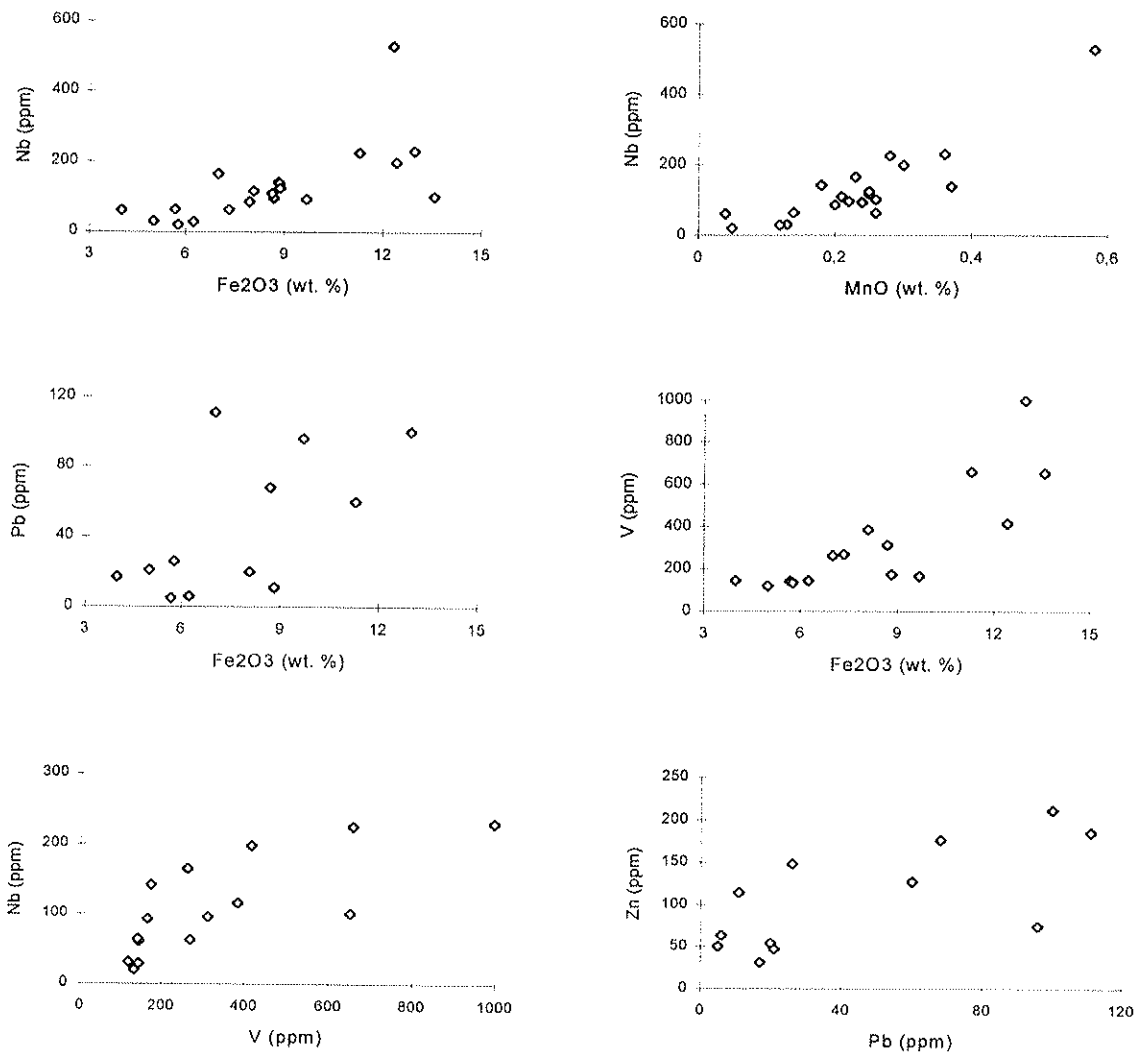
Os dados de análises químicas de Livieres (1987) para as rochas silicáticas (figura 14) mostram relação inversamente proporcional do Si com Ti, Fe e Ca, e relação diretamente proporcional do Si com K e Al; Na e Mg não mostraram relações claras com o Si e, o P, que varia de 0 a 2,26 % (respectivamente em fenitos e carbonato sienito) também não apresentou correlação com os outros elementos. Fe mostra boa correlação positiva com Mn, evidenciando a presença deste último na fase ferruginosa tardimagmática. Há, portanto, correlações positivas entre os elementos de minerais aluminossilicáticos e os elementos de minerais da intrusão carbonatítica e da alteração tardimagmática hidrotermal ferruginosa.



**Figura 14** - Diagramas de correlação entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  nas rochas silicáticas do CCh, utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989).

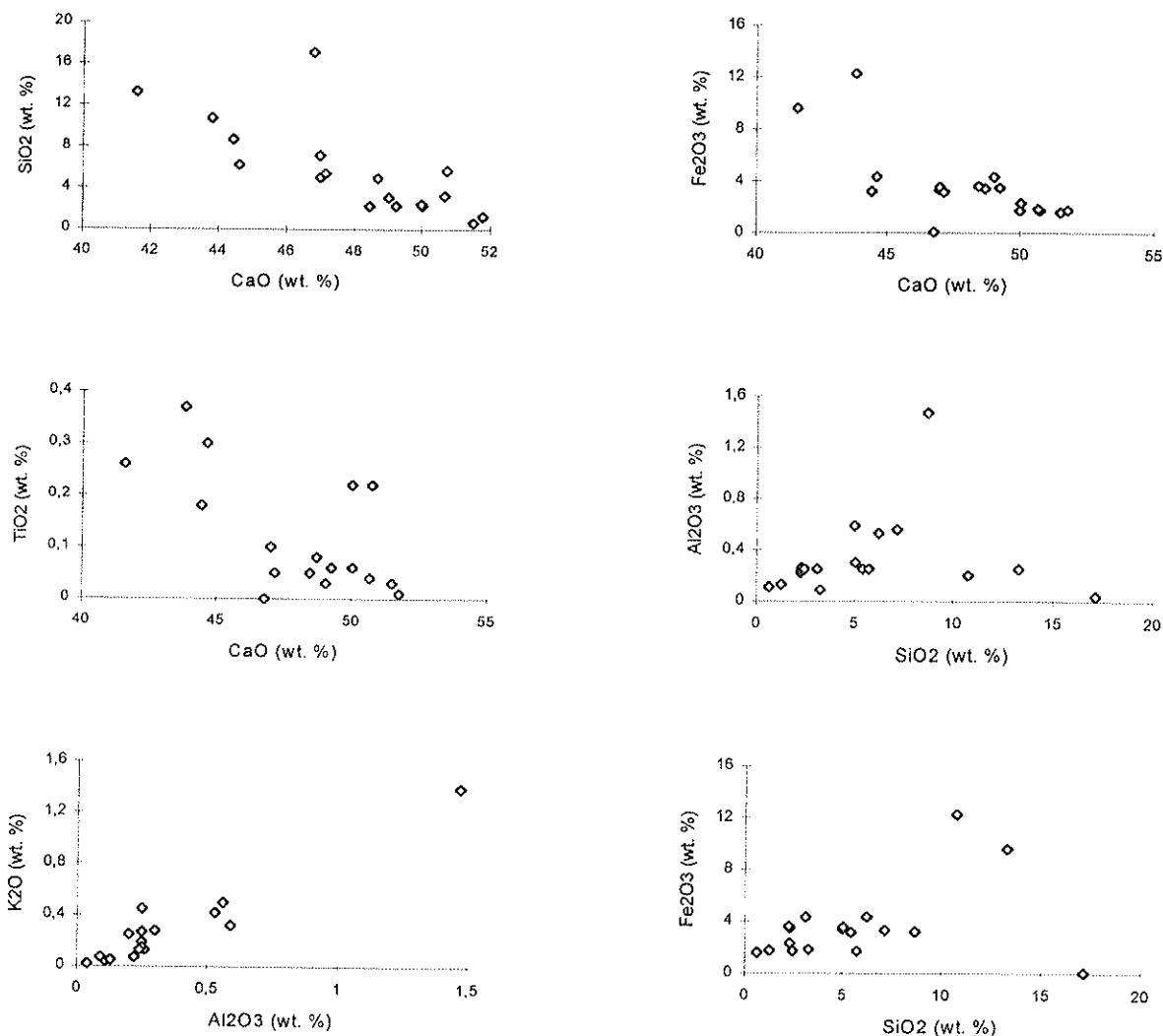
Com relação aos elementos menores e traços nas rochas silicáticas, encontra-se, segundo dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989), correlação positiva do Fe com V, Mn, Nb e Pb; o Zn, apesar de não apresentar correlação positiva com o Fe, apresenta boa correlação com o Pb,

mostrando alguma importância nesta fase ferruginosa (figura 15). Pode-se comentar que a rocha silicática é bastante homogênea e que a fase ferruginosa posterior, traz um acompanhamento nestes elementos traços.



**Figura 15** - Diagramas de correlações entre os elementos Fe e Nb, Pb, V, Nb e Mn e V e Pb e Zn nas rochas silicáticas do CCh, utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989).

O tratamento dos dados obtidos por Livieres (1987) e Censi et al. (1989) para as rochas carbonatíticas mostra correlações inversamente proporcionais entre Ca e Si, Fe e Ti, evidenciando variações nos teores em silicatos (e sílica) e na fase ferruginosa tardimagmática/hidrotermal associados a estas rochas. Mostra também boa correlação entre Si e Al e K; que corrobora as análises mineralógicas e ressalta a importância em ortoclásio, além de quartzo, na rocha. A correlação positiva entre Fe e Si pode representar o aumento de sílica associado à fase ferruginosa tardimagmática/hidrotermal (figura 16).



**Figura 16** - Diagramas de correlações entre CaO e SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas rochas carbonatíticas do CCh, utilizando dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989).

A correlação entre os elementos menores e traços é pouco evidente nos dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989) para as rochas carbonatíticas do CCh. Há valores consideráveis em Ba (até 25000ppm), Sr (até 12000ppm), Cr (até 2500ppm) e ETR (até 3500ppm), estes últimos com maiores teores em La. Vanádio foi detectado em teores de até 600ppm e mostra boa correlação com Fe. Chumbo pode chegar a 750ppm e não mostra boa correlação com o Fe como nas rochas silicáticas. Nióbio e zinco não mostram comportamento sistemático.

Dois outros tipos de rochas ocorrem associados à parte interna do CCh: sedimentos pós intrusivos e o basalto da Formação Serra Geral.

Os sedimentos pós-intrusivos foram classificados basicamente em dois tipos (Livieres, 1987): 1) fácies arenosa, localizada predominantemente nas partes central e sul do CCh, com granulação fina a média, bom grau de seleção e maturidade, composta principalmente por quartzo envolvidos numa matriz ferruginosa que dá coloração avermelhada a esta fácies, com foliação, estratificação cruzada e silicificação secundária e 2) fácies conglomerática (ou

brechada), localizada predominantemente na parte norte do CCh, com granulação grosseira, composta principalmente por fragmentos (de milimétricos até aproximadamente 30cm) arredondados a angulosos de rochas alcalinas, micaxistos e basaltos, envoltos em matriz arenosa cimentada por produtos ferruginosos; o ambiente de sedimentação desta fácies foi considerado tipo leque detrítico continental.

Segundo Livieres (1987), os basaltos caracterizam-se por concentrações elevadas em Fe (14,5 a 15% em peso de  $Fe_2O_3$ ), Ca (8,5 a 9,5% em peso de CaO) e Ti (3,6 a 3,8% em peso de  $TiO_2$ ) caracterizando uma composição toleítica quando plotado em diagrama R1/R2 de De La Roche et al. (1980). Sua norma CIPW é mostrada na tabela 2.

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
<b>quartzo</b>	5,95	4,96	4,03	6,06	
<b>ortoclásio</b>	8,16	8,04	8,04	6,21	9,04
<b>albita</b>	20,48	20,14	21,15	19,63	25,55
<b>anortita</b>	20,10	21,24	19,99	21,52	18,24
<b>diopsídio</b>	18,01	17,42	18,48	16,77	22,49
<b>hiperstênio</b>	16,01	16,95	17,14	18,13	6,76
<b>olivina</b>					7,55
<b>magnetita</b>	2,68	2,73	2,80	2,78	2,73
<b>ilmenita</b>	7,58	7,56	7,39	7,65	6,88
<b>apatita</b>	1,04	0,97	0,97	1,25	0,76

Tabela 2 - Norma CIPW dos basaltos encontrados no CCh (Livieres, 1987).

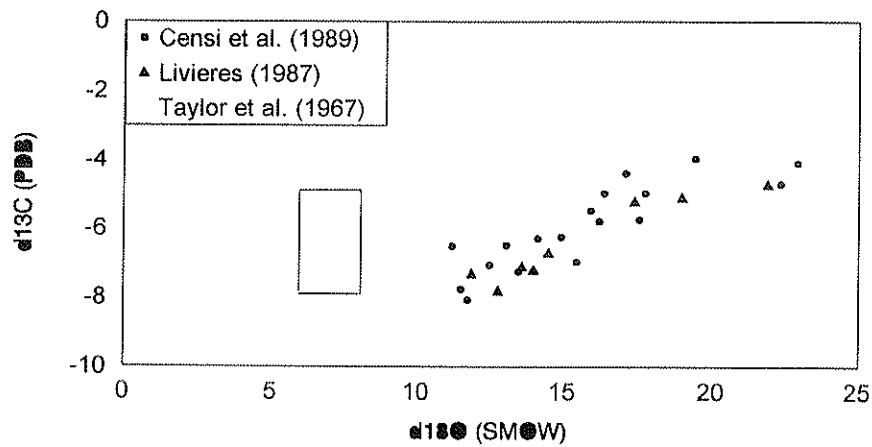
Dentre os minerais constituintes das rochas do CCh, aqueles ricos em Nb foram os únicos que mereceram atenção detalhada até o momento. Premoli e Velazquez (1981) descreveram o quimismo de um cristal de pirocloro rico em urânio e estrôncio ( $Nb_2O_5=47,8$ ;  $UO_2=13,3$ ;  $SrO=10,4$ ;  $TiO_2=6,9$ ;  $SiO_2=6,0$ ;  $CaO=5,2$ ;  $BaO=4,0$ ;  $FeO=2,2$ ;  $MnO_2=1,2$ ;  $PbO=0,9$ ;  $ThO_2=0,1$ ;  $K_2O=0,06$  - % em peso) e ressaltaram o alto valor da relação U/Th. Segundo estes autores, o alto valor desta relação é característico do CCh quando investigado por cintilometria.

Haggerty & Mariano (1983) caracterizaram cristais de estrôncio-loparita, um mineral da família da perovskita, segundo os autores associado aos fenitos reomórficos do CCh e compararam-nos aos do complexo de Sarambi ( $\approx 100$  km a SW do CCh) e de Salitre, a nordeste da Bacia do Paraná ( $\approx 1100$  km a NE do CCh). Os estudos destes autores foram mais completos nos minerais do Complexo de Sarambi onde, avaliando as paragêneses feldspato-nefelina e estrôncio loparita-chéviquita (outro mineral de Nb associado), em coerência com modelos de temperatura de fenitização e reomorfismo, estimaram profundidades moderadas ( $\approx 5$ km), altas pressões de  $O_2$  e temperaturas da ordem de 500-550°C para a cristalização das rochas hospedeiras desses minerais.

As características isotópicas do C e O dos carbonatos das rochas carbonatíticas foram estudadas por Livieres (1987) e Censi et al. (1989) (figura. 17). Livieres (op. cit.) comenta que os valores de  $\delta^{13}C$ , que variam de -4,7 a -7,8 ‰ (PDB), são compatíveis com aqueles da literatura para rochas carbonatíticas primárias (de Taylor et al., 1967); os valores de  $\delta^{18}O$ , porém, com

grandes variação (11,9 a 21,9 ‰<sub>SMOW</sub>) e ricos em <sup>18</sup>O, são atribuídos pelo autor às características isotópicas da fase hidrotermal.

As características isotópicas observadas por Censi et al. (1989) mostram muita semelhança com aquelas de Livieres (1987), sendo que esses autores creditam os altos valores de δ<sup>18</sup>O, não somente à fase hidrotermal (com perda de água isotopicamente leve segundo fracionamento Rayleigh), mas também ao influxo de águas meteóricas a muito baixas temperaturas (próximas a 25°C)



**Figura. 17** Características isotópicas de C e O dos carbonatos do carbonatito do CCh comparada com aquelas dos carbonatitos primários de Taylor et al. (1967).

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MANTOS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA DESENVOLVIDOS SOBRE ROCHAS DE COMPLEXOS ALCALINOS CARBONATÍTIOS

As coberturas superficiais podem apresentar influência marcante do material original, ou quando a intensidade do intemperismo não apaga as características herdadas, ou quando a rocha apresenta feições mineralógicas e geoquímicas especialmente favoráveis. De maneira geral, durante o processo de intemperismo das rochas tem-se, através da dissolução dos minerais primários, originais da rocha sã, e da formação dos minerais supérgenos, a mobilização de elementos químicos alcalinos e alcalinos terrosos além de íons como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^{1-}$  e  $\text{HCO}_3^{1-}$ , entre aqueles mais comuns, e precipitações de fases ricas em Fe, Al, Ti, Mn e Nb entre outros, geralmente como oxihidróxidos hidratados ou não, além de argilominerais (Loughnan, 1969 e Mason & Moore, 1984). Minerais como zircão, magnetita, rutilo, ilmenita, pirocloro e monazita, entre outros, são, normalmente, mais resistentes às condições de intemperismo e podem ser encontrados como minerais residuais associados aos mantos de alteração supérgena.

Na formação de mantos de alteração desenvolvidos especificamente sobre rochas de complexos alcalinos carbonatíticos a mobilidade dos elementos químicos não foge às regras gerais, porém, sua mineralogia diferenciada, seus altos teores em elementos alcalinos e alcalinos terrosos, além da presença de íons como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^{1-}$  e, eventualmente  $\text{SO}_4^{2-}$ , imprimem dinâmica e características distintas a essas formações que, muitas vezes, mostram concentrações residuais importantes em minerais comuns a esses complexos como pirocloro, fluorita, apatita e perovskita entre outros, e/ou minerais supérgenos neoformados como é o caso típico das concentrações de bauxita.

De maneira geral, é comum a formação de mantos intempéricos ricos em gibbsita sobre complexos alcalinos onde predominam rochas alcalinas félsicas (sienitos, nefelina-sienitos), com altos teores em Al e baixos teores em Si em relação à composição média das rochas da crosta (Bardossy, 1984). Os mantos supérgenos com composições mais diferenciadas estão associados à alteração das rochas carbonatíticas e a fases ligadas ao tardimagmatismo/hidrotermalismo, geralmente de composições originais mais excêntricas contendo teores consideráveis em P, Nb, ETR, V, Pb, Ba, Ti, U, Th e Sr entre outros elementos.

O desenvolvimento diferenciado dos mantos de alteração sobre rochas de complexos alcalinos carbonatíticos em relação à maioria das rochas da crosta deve-se fortemente à constituição mineralógica, textural e estrutural diferenciadas dessas rochas quando sãs. Independentemente das diferentes origens sugeridas para a formação desses complexos, observações de campo comprovam a tendência de serem constituídos, num só corpo, por diferentes fácies litológicas, desde silicáticas ultramáficas e félsicas, até carbonatíticas numa complexa estruturação, muitas vezes ricas em



fraturamentos, onde vários eventos (ou pulsos) magmáticos são verificados, uns cortando os outros em geometrias complexas.

Quando se estuda seus mantos de intemperismo, além dessas íntimas associações entre as diferentes rochas fomadoras dos complexos, deve-se levar em consideração a grande diferença de estabilidade entre os carbonatos constituintes das rochas carbonatíficas (50% ou mais em volume), e os minerais silicatados, constituintes principais das rochas alcalinas, frente à dissolução pelas águas superficiais percolantes. Em situações típicas onde rocha(s) carbonatífica(s) com constituição predominantemente calcítica, bastante solúvel em condições superficiais, entremeia-se com rochas alcalinas, pode haver a dissolução preferencial desses carbonatos e, dependendo do tipo de estruturação entre as rochas do complexo, sucedem-se desmoronamentos internos, como nos relevos cársticos em terreno calcário, com formação de dolinas, cavernas e cavidades de várias formas e dimensões. Estes desmoronamentos imprimirão característica peculiar no desenvolvimento dos mantos de alteração sobre os complexos alcalino carbonatíficos envolvidos, tanto transformando o material numa aloterita, como misturando volumes carbonatíficos, ainda preservados nas partes superiores do perfil, ao material intemperizado mais evoluído. Nesses complexos ricos em carbonatitos sovíticos onde ocorrem relevos cársticos pode haver ainda desenvolvimento de topografias negativas em relação às rochas encaixantes, que podem ser transportadas por erosão para as partes internas dos complexos e influenciar na formação e composição do manto de intemperismo local.

Lapido-Loureiro (1995), classificando os depósitos minerais lateríticos desenvolvidos sobre complexos alcalino-carbonatíficos da Mega província Carbonatítica Brasil - Angola, por ele definida, cita dois tipos básicos: 1) eluviais (morfo-climáticos), onde os fenômenos de dissolução, transporte, acumulação e neoformação predominam e dão-se, de maneira geral, dentro dos limites internos do complexo [ex.: Araxá e Catalão I (Brasil) p/ pirocloro; Araxá, Tapira e Catalão I (Brasil) e Bailundo (Angola) p/ apatita; Tapira e Catalão I (Brasil) para anatásio - apatita; Bailundo (Angola) p/ magnetita; e Catalão I (Brasil) p/ vermiculita], e 2) coluvionares (morfo-gravíticos), onde os fenômenos de erosão têm papel importante, e minerais resistentes ao intemperismo são transportados e acumulados nas partes basais de encostas, geralmente nas partes externas dos complexos (ex.: Bonga, em Angola p/ pirocloros).

As características gerais mais marcantes das tranformações e neoformações minerais nos processos de alteração supérgena desenvolvidos sobre rochas alcalinas e carbonatíficas estão, sem dúvida, ligadas à alteração da(s) rocha(s) carbonatífica(s). Segundo Kapustin (1981), mesmo onde não se observam carbonatitos, os seus minerais residuais são a marca registrada da sua presença anterior e no caso de mantos de caráter isalterítico, estes caracterizam e destacam muito bem os espaços anteriormente ocupados pela rocha carbonatítica original. Quando essa rocha original é rica em fósforo (geralmente apatita), podem desenvolver perfis de alteração com zonalidade mineralógica

vertical onde, nas partes basais, águas subterrâneas alcalinas favorecem a preservação de resíduos ricos em apatita ígnea original e, em zonas mais próximas ao topo, livres de carbonatos e com águas superficiais mais ácidas, pode haver formação de horizontes ricos em fosfatos secundários (Sandvik & Erdosh, 1977, McNeil, 1979 - apud Lottermoser, 1990, e Alcover Neto & Toledo, 1993). Nessas condições, é possível a zonalidade mineralógica entre fosfatos, dentro do perfil: apatita na base e aluminofosfatos secundários no topo, com aqueles sem elementos alcalinos e/ou alcalinos terrosos entre os mais evoluídos.

Segundo Marchenko et al. (1976) e Pogrebnoy et al. (1977), a presença importante de minerais de argila nos mantos lateríticos desses complexos estão, na maioria das vezes, associados à alteração das rochas silicatadas alcalinas. Complexos onde a presença de rochas carbonatíticas é pouco importante em volume podem gerar grandes concentrações de gibbsita, muitas vezes economicamente viáveis, onde, pelo menos no caso dos maciços brasileiros, a substituição direta dos feldspatóides e/ou feldspatos das rochas alcalinas por fases aluminosas hidratadas é a transformação superficial mais característica (Melfi & Carvalho, 1983, Banerji, 1984). A bauxitização indireta (Bardossy, 1984), ou seja, transformação dos aluminossilicatos em argilominerais e posterior evolução para hidróxidos de Al também ocorre com frequência e, eventualmente, separadamente no mesmo depósito (Balkay & Bardossy, 1967, apud Bardossy, 1983).

Os mantos de intemperismo desenvolvidos sobre rochas alcalinas e/ou carbonatíticas podem apresentar espessuras variadas independentemente da sua localização no globo. Deans (1978) advertiu que as grandes espessuras não são necessariamente encontradas sobre aqueles complexos localizados nas faixas intertropicais e comentou a questão da idade de formação e erosão sofrida por essas coberturas, mais preservadas sobre climas temperados. Suas idades de formação, geralmente, são pouco estudadas. Oliveira et al. (1988) correlacionaram a época de início da laterização do Complexo de Jacupiranga, no sudeste de São Paulo, com o Ciclo Velhas (de King, 1956), do Terciário Superior. Benedetti et al. (1994) calcularam uma idade de  $700.000 \pm 200.000$  anos para o processo de alteração atualmente exposto nos basaltos da Bacia do Paraná, na região de Ribeirão Preto (SP), rochas mesozóicas contemporâneas à maioria dos complexos alcalino-carbonatíticos brasileiros. A tabela 3 mostra espessuras e idades de formação estimadas para alguns mantos de intemperismo sobre rochas alcalinas e/ou carbonatíticas descritos na literatura.

Complexo	Espessura (m)	Idade estimada de formação	Referência
Sokli (Finlândia)	25 - 75		Vartiainen & Paarma (1979)
Cargil (Canadá)	0 - 170	Cretáceo	Deans (1978) e Sandvik & Erdosh (1976, apud Sage & Watkinson, 1991)
Carbonatitos da ex-URSS	150 - 300*	Cretáceo-Paleógeno	Slukin et al. (1989)
Priazuvie (Ucrânia)	180 - 250		Pogrebnoy et al. (1977)
Mrima Hill (Kenia)	até 200		Goetzee & Edwards (1959)
Pokrovo-kireievo (Ucrânia)	25 - 45	Triássico/Jurássico	Pogrebnoy (1977)
Mabounié (Gabon)	13 - 84		Laval et al. (1988)
Mt. Weld (Australia)	130	Mesozóico/Cenozóico	Lottermoser & England (1988)
Ucrânia		Cretáceo Inferior	Marchenko et al (1976)
Juquiá (SP/Brasil)	50 ou mais		Alcover Neto & Toledo (1993)
Jacupiranga (SP/Brasil)	40 ou mais	Terciário Superior	Oliveira & Delvigne (1988)
Província Alto Paraguai (GO/Brasil)	até 110		Rodrigues e Lima (1984)
Província Alto Paranaíba (MG e GO/Brasil)	até 250		Rodrigues e Lima (1984)
Barreiro (Araxá/MG/Brasil)	até 230	Terciário	Rodrigues e Lima (1984)
Seis Lagos (AM/Brasil)	até 500		Corrêa E Costa. (1988)
Tomtor (Sibéria)	100 - 400	Carbonífero Inferior	Porshnev et al. (1980, apud Pokrovskiy et al. 1991)

**Tabela 3** - Espessuras médias e idades estimadas de formação para alguns mantos lateríticos encontrados na literatura.

Os relevos observados nesses complexos intemperizados podem ser de diferentes tipos. Segundo Kapustin (1981), são diretamente influenciados pela composição dos carbonatos primários da rocha. Quando são de composição mais ferruginosa deixam oxihidróxidos como resíduo neoformado e propiciam relevos positivos em relação às encaixantes alteradas. Quando são calcíticos e/ou dolomíticos tendem a formar relevos negativos com dolinas e depressões. De maneira geral, no entanto, o tipo de relevo associado a complexos alcalino-carbonatíticos destaca-se na paisagem, num relevo positivo evidenciando suas estruturas vulcânicas e/ou dômicas originais, seja pela manutenção de suas próprias estruturas, quando ricas em minerais resistentes ao intemperismo (p. ex. Juquiá, Alcover Neto et al., 1993), seja pela presença de rochas encaixantes silicáticas fenitizadas menos alteradas, que geralmente os circundam (Rodrigues e Lima, 1984).

Como normalmente as rochas carbonatíticas podem apresentar diferentes composições, referentes a diferentes pulsos magmáticos, a morfologia de seus mantos de alteração, e conseqüentemente o relevo desse complexos, é particular para cada caso.

Independente do tipo de meteorização, a manutenção ou não das estruturas originais (macro e microscópica) dos corpos alcalino-carbonatíticos durante o intemperismo depende, além da sua composição primária (relação entre minerais resistentes e não resistentes e tipo do carbonato do carbonatito), também de: 1) textura e fraturamento das rochas originais e 2) relações quantitativas e estruturais entre as diferentes rochas formadoras do complexo.

O estado de conservação das texturas petrográficas e estruturas litológicas originais nos mantos de intemperismo é diversificado. Walter (1991) e Alcover Neto & Toledo (1993) descreveram espessuras isalteríticas de dezenas de metros no complexo de Juquiá (SP) e Vartiainen & Paarma (1979) e Elianov et al. (1981) apresentam perfis totalmente aloteríticos respectivamente para os mantos sobre os Complexos de Sokli (Finlândia) e aqueles da Zona de Chernigov (Ucrânia).

Os principais minerais residuais e neoformados citados na bibliografia\* sobre alteração de rochas em Maciços alcalino-carbonatíticos são: 1) minerais residuais - apatita, magnetita, ilmenita, rutilo, pirocloro, monazita, zircão, barita, perovskita entre outros; 2) fases neoformadas - goethita, hematita, maghemita, gibbsita, anatásio, pirolusita, psilomelana, holandita, manganita, ramsdelita, litioforita, pirocloro, apatita, fosfatos aluminosos da família da crandalita, wavelita, churchita, rabdofânio, esfeno, quartzo, vermiculita, clorita, caulinita, haloisita, barita, calcita, dolomita e siderita, entre outros. A tabela 4 sintetiza os principais minerais endógenos e supérgenos encontrados na literatura sobre mantos intempéricos em complexos alcalino-carbonatíticos.

\* Leonardos (1956), Goetzee & Edwards (1959), Felicissimo Jr. (1968 e 1978), Zanin (1968), Kapustin (1971), Valarelli (1971), Cruz & Cheney (1976), Marchenko et al. (1976), Pogrebnoy et al. (1977), Deans (1978), Issler (1978), Lapin et al. (1986), Grossi-Sad & Torres (1978), Elianov et al. (1981), Vartiainen & Paarma (1983), Reedman (1984), Gierth et al. (1985), Costa (1987), Kamitani & Hirano (1987), Quash (1987), Corrêa & Costa (1988), Braga & Born (1988), Laval et al. (1988), Oliveira & Delvigne (1988), Maravic et al. (1989), Slukin et al. (1989), Lottermoser (1990), Soubies et al. (1991), Toledo & Souza (1991), Alcover Neto & Toledo (1993), Lapido-Loureiro (1994), Marker & Oliveira (1990), Pereira (1995).

Complexo (Local)	Rochas subjacentes	Minerais primários	Minerais supérgenos	Referências
Sukulu (Uganda)	alcalina e carbonatito	Bi; V; Ap; Mt; I; P; Z; Ba; B; Q; A; Ol; M	ill; Magh; H; G; Cr	Reedman (1984)
Sta. Cruz (BA/Brasil)	alcalina	Feld; Foid; Bi; Ser; An; Q	G; Hbi; V; K; Sil; Amorfos c/ Si, Fe e Mn	Marker & Oliveira (1990)
Palmeirão (BA/Brasil)	alcalina	Feld; Ne; Q	Sil; K; G	Marker & Oliveira (1990)
Lueshe (Zaire)	carbonatito	P; Co; I; Z; Musc; Bi; Py; Ap	K; Mont; V; ill; G; Cr; W; Crip; Ps	Maravic et al. (1989)
Juquiá (SP/Brasil)	carbonatito	Ap; Mt; Flog; B	Ap; B; C; G; Cr; Compostos de Fe e Mn; Fosfatos de ETR	Alcover Neto & Toledo (1993)
Jacupiranga (SP/Brasil)	piroxênio	Py; Mt; Per; Q; Idd	Es; A; V; K; G; Leu; Compostos manganésíferos	Oliveira & Delvigne (1988)
Catalão I (GO/Brasil)	carbonatito	Ol; Ap; Mt; Per; Serp; Flog; A	Idd; V; Ap; H; G; A; Fosfatos de ETR	Pereira (1995)
Ctalão I (GO/Brasil)	ultramáfica e carbonatito	P; Ap; B; V; I; Mt	G; A; Q; Alunita; Gib; K	Hirano et al. (1987)
Araxá (MG/Brasil)	carbonatito	P; Ap	G; H; Magh; A; Gib; V	Hirano et al. (1987)
Seis Lagos (AM/Brasil)	carbonatito	Q; An; Mica; Feld; Cl	Gib; K; Cr; G; H; Oxihidróxidos de Mn	Corrêa & Costa (1988)
(Ucrânia)	silico-carbonatito	Feld; Ap;	K; Mont; G; Ps; W; ill; Fosfatos secundários	Marchenko et al. (1976)
Anitápolis	ultramáfica	Feld; Ap; Bi; Py; Carbonatos; An; V	Hbi; K; W; Ha	Costa (1987)
Mrina Hill (Kênia)	alcalina e carbonatito	An; Py; Feld; flog; Mt; H; Q; P; Ap; I; R; E; M; Z; Br	C; Ar; Cal; Q; G; B; Cr; K; Compostos de Mn	Goetzee & Edwards (1959)
Mabounié (Gabon)	carbonatito	Ap; Mt; Flog; P; F	H; Cr; G; K; Ap; Q	Laval et al. (1988)
Mt. Weld (Australia)	carbonatito	Mt; P; Z; I; R; Pirita; Betafita; Ba; M; C; D; Py; Flog; An; Feld; Ap	Magh; Ap; C; D; G; H; Cr; Hol; Crip; K; Mont; M; Q; Lep; A; B; Fosfatos de ETR	Lottermoser (1990)
ex - URSS	alcali-sienito e carbonatito	Ap; P; Mt; V; Q; I; B	G; P; Hidrogoethita; H; Pirolusita; Ps; Cr	Lapin et al. (1986)
Priazuvie (Ucrânia)	carbonatito	M; Z; Ba; I; F; B; Ap	Siderita; Q; S; K; Cr; Hidróxidos de Fe	Pogrebnoy et al. (1977)

A = anatólio; An = anfíbolio; Ap = apatita; Ar = aragonita; B = barita; Ba = badeleita; Bi = biotita; Br = brookita; C = calcita; Cal = calcedônia; Cl = clorita; Co = Columbita; Cr = crandalita; Crip = criptomelana; D = dolomita; E = esfeno; Es = esmectita; F = fluorita; Feld = feldspatos; Flog = flogopita; Foids = feldspatóides; G = goethita; Gib = gibbsita; H = hematita; Hal = halloisita; Hbi = hidrobiotita; Hol = hollandita; I = ilmenita; Idd = iddingsita; ill = illita; K = caulinita; Lep = lepdocrosita; Leu = leucoxênio; M = monazita; Magh = maghemita; Mont = montmorilonita; Mt = magnetita; Musc = muscovita; Ne = nefelina; Ol = olivina; P = pirocloro; Per = perovskita; Ps = psilomelana; Py = piroxênios; Q = quartzo; R = rutilo; S = sulfatos; Ser = sericita; Serp = serpentina; Sil = sílica; V = vermiculita; W = wavelita; Z = zircão.

Tabela 4 - Principais minerais primários e supérgenos associados a mantos de intemperismo em complexos alcalinos-carbonatíticos.

Os valores de pH alcançados pelas soluções meteóricas percolantes nos mantos alteríticos desenvolvidos sobre complexos alcalino-carbonatíticos variam da faixa alcalina, durante a dissolução dos carbonatos, a valores mais ácidos, nos estágios mais evoluídos de intemperismo (Lottermoser, 1990 e Kapustin, 1981). A eventual dissolução de sulfetos das rochas originais auxilia na redução dos valores de pH destas soluções pela formação de ácido sulfúrico (Kapustin, op. cit.).

Segundo Slukin et al. (1989), as mobilidades geoquímicas médias nas águas meteóricas dos mantos de alteração em complexos alcalino-carbonatíticos pode ser assim indicada para os elementos mais importantes: 1) reciclagem com pouca mobilidade de Fe, Ti, Mn, Al, Nb, Zr e V; 2) reciclagem com mobilidades intermediárias de Si, P, Ba, Sr, Ca, ETR e Y e 3) lixiviação preferencial com reciclagem restrita de  $\text{CO}_3^{2-}$ , Na, K e Mg.

Dentro do contexto deste trabalho, torna-se importante detalhar quatro situações específicas comuns ao desenvolvimento de mantos lateríticos sobre rochas alcalinas carbonatíticas: 1) o comportamento dos elementos terras raras; 2) as transformações sofridas pelos minerais do grupo dos pirocloros; 3) as neofomações supérgenas de fosfatos aluminosos da família da crandalita e 4) o comportamento dos isótopos estáveis do C e O nas diferentes fases endógenas e supérgenas. Estes tópicos sofreram uma revisão bibliográfica, apresentada a seguir, e foram explorados no decorrer desta pesquisa.

## II.1.1 - COMPORTAMENTO DOS ETR NO PERFIL DE ALTERAÇÃO SOBRE ROCHAS ALCALINAS CARBONATÍICAS.

O estudo do comportamento (qualitativo e quantitativo) dos ETR é freqüentemente usado como subsídio à compreensão da origem e evolução de materiais geológicos (Price et al., 1991; Condie et al., 1994). De maneira geral, a mobilidade iônica destes elementos em ambiente geológico é feita com base em dois grupos distintos: ETR leves (La, Ce, Pr, Pr, Sm) e ETR pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu); eventualmente usa-se a série do Pm ao Ho denominada ETR médios (ou intermediários) (Henderson, 1984). O Y, apesar das eventuais diferenças em teor, mas por apresentar comportamento geoquímico semelhante aos ETR pesados, é muitas vezes considerado como representativo destes elementos (Vlasov, 1966).

Ce e Eu têm comportamento diferenciado em relação aos outros ETR, com maiores estabilidades do  $Ce^{4+}$  e  $Eu^{2+}$  nestes estados de oxidação, o que os torna, muitas vezes, assinaturas de seus ambientes geológicos de formação, apresentando-se como anomalias positivas ou negativas (Vlasov, 1966; Henderson, 1984). Segundo Harris (1985), principalmente as anomalias de Ce têm sido relacionadas aos fluidos envolvidos no processo de formação da fase estudada e, segundo Vlasov (1966), evidenciam as condições de oxidação (ou redução) dos ambientes originais.

Os ETR são elementos litófilos; seus óxidos comportam-se como bases fortes decaindo do La para o Lu, que podem ser comparados respectivamente a óxidos de Ca e Mg em alcalinidade (Vlasov, 1966). O produto de solubilidade de seus hidróxidos diminui do La para o Lu ( $1 \cdot 10^{-6}$  para  $2,5 \cdot 10^{-24}$  mol/l) e precipitam em pH respectivamente 7,8 e 6,3. Seus sais simples (fluoretos, oxalatos, fosfatos e carbonatos) são fracamente solúveis em água e aqueles complexos (carbonatos, fluoretos e sulfatos) são facilmente solúveis, principalmente se associados a Y (Vlasov, 1966).

Na natureza podem ser encontrados em diversos minerais como constituintes principais ou não. Hermann (1970, apud Clark, 1984) cita aproximadamente 200 minerais contendo mais de 0,01 % em peso de ETR e Clark (1984) comenta a existência de mais de 70 minerais onde os ETR são elementos maiores ou essenciais. Segundo Semenov (1957 e 1958, apud Vlasov, 1966) os minerais com sítios com alto número de coordenação (10-12) têm preferência por Ce (ou ETR leves) e aqueles com números de coordenação menores (principalmente 6) são mais compatíveis com a presença de Y e ETR pesados.

Vlasov (1966) considera as seguintes mobilidades iônicas relativas durante o intemperismo dos minerais portadores de ETR e formação de produtos associados:

- oxidação de  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e, eventualmente  $Ce^{3+}$  ;
  - acumulação de  $Ce^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , Ti, Nb, Zr, Hf e Th ;
  - remoção de Y, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, U, Si e F ;
  - hidratação dos produtos neoformados.

Estudos específicos sobre a mobilidade dos diferentes elementos do grupo em condições de superfície não caracterizaram um comportamento típico; os ETR podem ser totalmente móveis ou imóveis, ou ainda sofrer mobilidades diferenciadas com fracionamento entre os diferentes elementos da série. Burkov & Pobporina (1967), Nesbitt (1979) e Duddy (1980) comentam ser a mobilidade dos ETR em ambiente supérgeno dependentes do pH das águas meteóricas locais. Segundo Lottermoser (1990) os ETR leves em ambientes acidificados apresentam maiores mobilidades e ETR pesados em soluções aquosas ricas em carbonatos (ou bicarbonatos). As tabelas 5 e 6 mostram, respectivamente, as principais características gerais diferenciadas entre ETR leves e pesados, e uma série de situações encontradas na literatura.

ETR leves	ETR pesados
<ul style="list-style-type: none"> <li>• compatíveis com minerais com sítios cristalográficos de alto número de coordenação (10 - 12);</li> <li>• maior mobilidade em ambiente ácido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• compatíveis com minerais com sítios cristalográficos de baixo número de coordenação (principalmente 6);</li> <li>• são compatíveis com o comportamento do Y;</li> <li>• maior mobilidade em soluções ricas em carbonatos (ou fluoretos e sulfatos)</li> </ul>

**Tabela 5** - Características geoquímicas marcantes dos ETR leves e pesados.



Local	Rocha subjacente	Observações	Referência
Tapira (MG)	peridotito e piroxenito	Diminuição nos teores em ETR da apatita I para a apatita II. Manutenção dos ETR no perfil de alteração, intimamente associadas ao P, com formação de minerais tipo rabdofânio e, posteriormente, tipo crandalita. Íntima associação dos ETR ao Ti	Soubiès et al. (1991)
Bacia do Senegal (Mauritânia/Senegal/Guinea)	fosforito	Migração com acumulação relativa de ETR pesados	Bonnot-Cortois & Flicoteaux (1989)
Front Range (Colorado/USA)	granodiorito	Acumulação seguida de estabilização ou migração. Leve fracionamento com migração relativa de ETR leves	Condie et al. (1994)
Senegal	básica	Concentração de Ce	Steinberg & B-Courtois (1976)
Senegal	arenito	Acumulação na costa ferruginosa	Steinberg & B-Courtois (1976)
Provincia Vulcânica de Vitória (Austrália)	basalto toleítico	Comportamento irregular com perdas das características de concentração relativa entre os ETR	Price et al. (1991)
Rússia	sedimentar	migração com transporte preferencial de ETR pesados	Balashov et al. (1964, apud Boulangé & Colin, 1994)
Austrália	arenito vulcânico	ímóveis	Duddy (1980, apud Boulangé & Colin, 1994)
Rússia	variada	ímóveis	Ronov et al. (1967, apud Boulangé & Colin, 1994)
	granito	migração intensa de ETR leves e moderada de ETR pesados	Alderton et al. (1979 apud Boulangé & Colin, 1994)
Torrogo (Austrália)	granodiorito	Concentração com maior enriquecimento em ETR pesados	Nesbitt (1979, apud Boulangé & Colin, 1994)
High Land Group (Sri Lanka)	rocha metamórfica de alto grau	Acumulação com aparente concentração relativa de Ce	Tazaki et al. (1987)

**Tabela 6** - Comportamento dos ETR em mantos lateríticos descritos na literatura.

Os ETR estão concentrados fortemente nas rochas carbonatíticas de complexos alcalinos. Biondi (1986, apud Lapido-Loureiro, 1995) comenta que, "por menor que seja a quantidade de rocha carbonatítica num complexo alcalino, é nela que se concentrarão os ETR". Segundo Möller et al. (1988, apud Pereira, 1995) os ETR geralmente concentram-se de 5 a 10 vezes mais nos carbonatitos em relação às rochas alcalinas associadas, porém com manutenção da distribuição entre os ETR, sabidamente com altas relações  $ETR_{leves}/ETR_{pesados}$ . Em termos de mineralização tem-se, nas rochas carbonatíticas dos Estados Unidos da América e do Brasil, as maiores reservas desses elementos (Neary & Higley, 1984), sendo que, pelo menos no Brasil, estão predominantemente associadas aos mantos de intemperismo com enriquecimento residual (Lapido-Loureiro, 1995).

Durante a evolução dos mantos de alteração sobre rochas alcalinas e carbonatíticas, os ETR, quando em solução, liberados principalmente pela dissolução de minerais como monazita, rabdofânio, apatita, pirocloro, perovskita e anatásio, entre outros, podem fixar-se em fases neoformadas como monazitas e/ou rabdofânio, fosfatos de alumínio tipo crandalitas (florecitas quando concentrados em ETR), oxihidróxidos de manganês e de ferro, tipo goethitas, entre outras.

Em termos de fracionamento dentro da série (leves e pesados) Lottermoser (1990) ressalta a influência das condições de pH e alcalinidade. Segundo este autor, durante as fases iniciais da alteração de rochas de complexos alcalinos com carbonatitos, pelo menos em ambiente quente e úmido, haverá maior mobilidade dos ETR pesados, complexados e transportados em solução como carbonatos e/ou bicarbonatos liberados da dissolução preferencial dos carbonatos da rocha carbonatítica. Estágios mais evoluídos no perfil laterítico, sem a presença de carbonatos em solução, favorecem a mobilidade dos ETR leves e fixação dos pesados.

Apesar de não se tratar de ambiente supérgeno, este mesmo comportamento acima comentado, com enriquecimento em ETR pesados retidos por íons complexos tipo carbonatos, fluoretos e sulfatos, foi a justificativa admitida por Walter et al. (1995) para transformações em ambiente tardimagmático-hidrotermal ocorridas em apatitas do carbonatito de Juquiá (SP).

Dentro desse contexto, o comportamento dinâmico dos ETR em cada perfil de alteração em particular, será predominantemente dependente das solubilidades de suas fases primárias retentoras e o momento da sua liberação ao meio, e ainda das relações, proporções e composições das diferentes rochas formadoras do complexo e da hidrodinâmica local (relevo e clima).

A tabela 7 mostra o comportamento dos ETR em alguns mantos de intemperismo desenvolvidos sobre rochas alcalinas e/ou carbonatíticas descritos na literatura.

Local	Rocha subjacente	Localização no perfil de alteração	Referência
Mt. Weld (Austrália)	carbonatito	retenção de ETR leves no topo (fosfatos tipo crandalita, rabdofânio, monazita. concentração de ETR pesados na base (churchita)	Lottermoser (1990)
Sta. Cruz da Vitória (SE-Bahia/Brasil)	álcali sienito	retenção de ETR no topo (concreções de Si, Fe e Mn) Concentração de ETR leves na base.	Marker & Oliveira (1990)
Passa Quatro (MG/Brasil)	nefelina sienito	lixiviação de ETR leves (com excessão de Ce que concentra) e concentração de ETR pesados no topo (bauxitas lateríticas)	Boulangé & Colin (1994)
São Sebastião (SP/Brasil)	sienito	Forte migração e perda da anomalia positiva de Eu	Kronberg et al. (1987)

**Tabaela 7** - Comportamento dos ETR em alguns mantos lateríticos sobre rochas de complexos alcalinas e/ou carbonatíticos.

## II.1.2 - COMPORTAMENTO DOS MINERAIS DO GRUPO DO PIROCLORO DURANTE O INTEMPERISMO

Os minerais do grupo dos pirocloros são os principais portadores de Nb explotável do planeta (Mariano, 1989), sendo encontrados predominantemente em carbonatitos e também em nefelina sienito, pegmatitos e granito pegmatitos (Lumpkin & Ewing, 1988).

Sua importância na compreensão da gênese das rochas carbonatíticas é ressaltada por Sokolov (1985) e Hogarth (1989), caracterizando-os como indicador de estágios iniciais e/ou intermediários na evolução teórica dos magmas carbonatíticos (estágios I, II e em menor importância no estágio III propostos por Sokolov, 1985). Esses estágios I, II e III conteriam respectivamente carbonatitos ricos em calcita e Sr-calcita, Sr-calcita e dolomita e ankerita e estroncionita.

Os pirocloros naturais caracterizam-se por grande variedade composicional (Borodin & Nazarenko, 1957), dentro da fórmula básica  $A_{16-x} B_{16} O_{48} (O, OH, F)_{8-z} \cdot ZH_2O$ . O sítio cristalográfico B (octaédrico) é ocupado preferencialmente por  $Nb^{+5}$ ,  $Ta^{+5}$  e  $Ti^{+3}$ , ou ainda por  $V^{+5}$ ,  $Zr^{+3}$  e  $Fe^{+3}$  (Hogarth, 1977, Lottermoser & England, 1988). O sítio A (cúbico) é mais versátil em termos de ocupação e pode conter  $Na^{+1}$ ,  $Mg^{+1}$ ,  $K^{+1}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $As^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Cs^{+1}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $ETR^{(3+)}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Bi^{+2}$ ,  $Th^{+3}$ ,  $U^{+3}$  e  $Fe^{+2}$ , entre outros. Os sítios X e Y são, de maneira geral, ocupados respectivamente por  $O^{2-}$  e  $O^{2-}$ ,  $OH^{1-}$  e  $F^{1-}$ , sendo normal a ocorrência de vacâncias nestes sítios (Lumpkin & Ewing, 1992).  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ , e  $Si^{+4}$  são elementos pouco comentados na literatura sobre minerais do grupo dos pirocloros e, segundo Hogarth (1989), podem estar presentes, porém sem localização bem definida. A presença de Si (até 3,16 % em peso) em pirocloros de Oka (Quebec) foi admitida por Petruk & Owens (1975) como microinclusões de quartzo no mineral, enquanto que Lapin et al. (1986) consideraram o Si presente nos pirocloros de carbonatitos da ex-URSS como substituições no sítio B.

A nomenclatura atual utilizada na classificação dos minerais deste grupo não segue ainda as normas básicas da Comissão de Novos Minerais e nomes de Minerais (CNMNM) da Associação Mineralógica Internacional (IMA) (Nickel & Mandarino, 1990), e é baseada em critérios químicos, tendo sido resumida por Hogarth (1977). Está subdividida em três subgrupos em função da ocupação catiônica no sítio cristalográfico B (figura 18 e tabela 8).

pirocloros, onde  $+ Ta > 2Ti$  e  $Nb > Ta$ ;  
microlitas, onde  $Nb + Ta > 2Ti$  e  $Ta \geq Nb$  e;  
betafitas, onde  $2Ti \geq Nb + Ta$ .

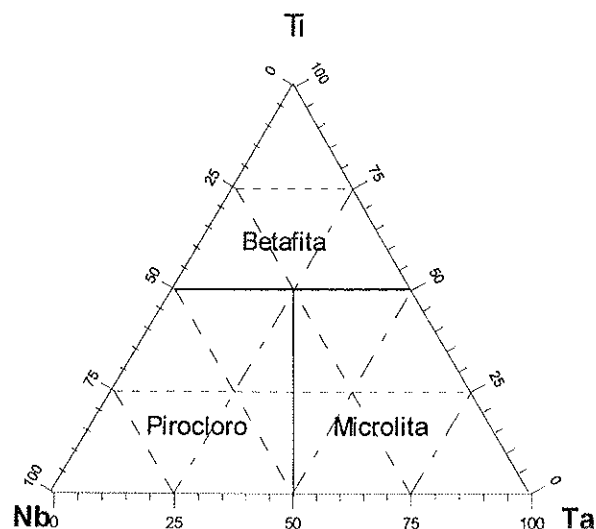


Figura 18 - Classificação química dos minerais do grupo do pirocloro (Hogarth, 1977).

GRUPO DOS PIROCLOROS				
espécies definidas pela ocupação do sítio B		SUBGRUPOS		
		Pirocloro $Nb+Ta > 2Ti$ ( $Nb > Ta$ )	Microlita $Nb+Ta > 2Ti$ ( $Ta \geq Nb$ )	Betafita $2Ti \geq Nb+Ta$
espécies definidas pela ocupação do sítio A <sup>1</sup>	Na + Ca K Sn Ba ETR 2 Pb Bi U	pirocloro kalipirocloro  barioprocloro itrioprocloro ( $\Sigma Y > \Sigma ETR$ ) <sup>3</sup> cerioprocloro ( $\Sigma Ce > \Sigma Y$ ) Chumboprocloro  Uranioprocloro	microlita  estanhomicrolita bariomicrolita  chumbomicrolita bismutomicrolita uraniomicrolita	itriobetafita ( $\Sigma Y > \Sigma ETR$ ) chumbobetafita  betafite

<sup>1</sup> ocupação maior que 20% do total de cátion no sítio A;

<sup>2</sup> ETR = Y + (La → Lu);

<sup>3</sup>  $\Sigma Y = Y + (Gd \rightarrow Lu)$ ;  $\Sigma Ce = La \rightarrow Eu$ .

Tabela 8 - Nomenclatura dos minerais do grupo do pirocloro (Hogarth, 1977).

Pela classificação de Hogarth (1977), há predominância de minerais do subgrupo dos pirocloros nas rochas carbonatíticas. Aqueles ricos em Ce, Sr, Th, e K são raros, predominando as variedades com Ca, Ba, Pb e U. Os do subgrupo da microlita são menos comuns e betafitas são ainda mais raras (Hogarth, 1989).

Composicionalmente, dentro do subgrupo do pirocloro, aqueles enriquecidos em Sr e Ba representam estágios tardios de cristalização (ou alteração) na história evolutiva de complexos carbonatíticos (Efinov et al., 1985, in Hogarth, 1989; Lumpkin & Ewing, 1985, in Lumpkin & Ewing, 1988).

É muito comum a presença de zoneamentos nesses cristais (Hogarth, 1989, Laval et al., 1988, Perrauet, 1968, Lottermoser & England, 1988, Lindqvist & Rehtijärvi, 1979, Goetzee & Edwards, 1959, Petruk & Owens, 1975) que, segundo Chistov & Dinisov (1971, apud Hogarth 1989), originam-se como reflexo de oscilações (pulsos magmáticos) na gênese dos complexos carbonatíticos. Ainda segundo Chistov & Dinisov (1971, in Hogarth, 1989) há aumento de

elementos radioativos nos estágios finais de evolução dessas intrusões. Minerais enriquecidos nesses elementos radioativos (U, Th) geralmente têm suas estruturas perturbadas por "recuo" durante sua decomposição nuclear e mostram estrutura metamictica, termo usado originalmente por Broegger (1893, segundo Lumpkin & Ewing, 1988). Nessas decomposições radioativas, o decaimento  $\alpha$  é responsável por 90% dos danos nas estruturas cristalinas. Segundo Lumpkin & Ewing (1988), minerais da família dos pirocloros, ricos em U e/ou Th, estarão totalmente metamictizados se mais antigos que 110-120 Ma (o grau de metamictização é calculado difratometricamente pela relação  $I/I_0$ , onde  $I$  = intensidade de difração na amostra e  $I_0$  = intensidade de difração em material padrão, no caso, pirocloros sintéticos e/ou naturais de alta cristalinidade).

Os minerais do grupo dos pirocloros são estáveis numa grande faixa de temperatura e pressão, desde altas, como pegmatitos, até próximas àquelas de superfície (Lumpkin & Ewing, 1988). Em condições de laterização, no entanto, podem sofrer transformações. Estudos experimentais (van der Veen, 1963, apud Lottermoser, 1988) indicaram uma significativa lixiviação do sítio A dos pirocloros por soluções ácidas. Borodin e Nazarenko (1957), postularam uma correlação direta entre o grau de hidratação e o grau de deficiência catiônica no sítio A, em função da alteração intempérica. Ainda segundo estes últimos autores, a concentração em flúor teria uma correlação inversa com o grau de meteorização.

Existe um consenso bastante grande na bibliografia no que diz respeito às principais transformações sofridas pelos minerais do grupo dos pirocloros em ambiente meteórico que resumem-se em:

- saída de Na e Ca (que geralmente predominam) do sítio A;
- saída de O do sítio X;
- saída de O, OH e F do sítio Y;
- diminuição da relação Nb/Ta no sítio B;
- aumento da quantidade de vacâncias cristalinas;
- aumento do grau de hidratação (predominantemente nos sítios A, X e Y)
- substituição no sítio A por cátions maiores e com maior carga iônica;

O comportamento do U e do Pb durante o intemperismo de microlitas, variedade do pirocloro rica em Ta, foi estudado por Lumpkin & Ewing (1992). Estes autores associaram a baixa mobilidade do  $U^{4+}$  (ou  $U^{6+}$ ) à sua alta carga e geometria de coordenação compatíveis com o sítio A; o Pb pode ser incorporado ao sítio A durante a meteorização dos pirocloros. Segundo Hogarth (1988), durante o intemperismo, o U não é facilmente lixiviado, sendo que isto só ocorre nos estágios mais evoluídos da alteração supérgena.

A tabela 9 mostra as principais características de transformação dos minerais do grupo dos pirocloros citadas na bibliografia.

Complexo	Comportamento químico durante o intemperismo	Refêrências
Catalão I (GO/Brasil)	Lixiviação de: Ca, Ce, Th, Na, F e Nb Incorporação* de: Ba, Si e Fe	Rocha et al. (1995)
Catalão I (GO/Brasil)	Lixiviação de: Na e Ca Incorporação de: Ba (Nb é imóvel)	Pereira (1995)
Lueshe (Zaire) (Sibéria)	Lixiviação de: Na, Ca Incorporação de: K, Sr, ETR, H <sub>2</sub> O Lixiviação de: Na e Ca Incorporação de: Sr, Ba	Maravik et al. (1989); Van Wambeke (1972) Lapin et al. (1986)
Sokli (Finlândia)	Lixiviação de: U Incorporação de:	Lindqvist & Rehtijärvi (1979)
Mt. Weid (Austrália)	<i>nos estágios iniciais de alteração</i> Lixiviação de: Ca, Na, Nb Incorporação de: Sr, Ce, Fe <i>nos estágios avançados de alteração:</i> Lixiviação de: Na, Ca, Ce Incorporação de: Sr	Lottermoser & England (1988)
(ex - URSS)	Lixiviação de: Ca, Na, F Incorporação de: Sr, Ba, Ce (Nb é imóvel)	Slukin et al. (1989)
Pegmatitos variados	Lixiviação de: Ca, Na, F, Pb Incorporação de: Fe, Mn, Ba, Cs	Lumpkin & Ewing (1992)
Pegmatitos	Lixiviação de: Pb	Aldrich et al. (1958, apud Lumpkin & Ewing, 1992)

\* deve-se tomar cuidado com essas incorporações que podem, muitas vezes, representa enriquecimentos relativos.

**Tabela 9** - Principais transformações supérgenas ocorridas nos minerais do sug-grupo do pirocloro encontradas na bibliografia.

A variedade das composições e dos índices de deficiência catiônica (vacância) nos sítios A e B da rede cristalina de pirocloros encontrados em mantos de intemperismo pode ser observada nas tabelas 10 e 11. Os níveis de ocupação nos sítios A e B podem variar, respectivamente, de 0,56 a 1,85 e de 1,85 a 2,30.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
WO3				0,16	0,31	0,51							
Nb2O5	71,72	69,90	65,68	9,21	2,05	3,91	46,99	33,94	70,70	56,10	64,80	67,90	53,80
Ta2O5	0,31	0,48	0,64	61,60	72,70	71,60	0,05	0,00					
TR2O3	1,86	1,86	16,71	0,11	0,80	0,20	5,92	5,60	0,00	5,60	4,30	0,00	1,70*
ThO2				0,00	0,00	0,00	6,56	0,40					2,40
SiO2		0,00	0,00				4,76	0,25					
TiO2	0,03	0,47	1,44	0,04	0,14	0,16	7,74	2,75	3,40	2,60	2,80	2,90	0,00
ZrO2							0,29	0,13					
Al2O3	0,21	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,01	0,46					
Fe2O3	1,53	0,12	0,20	0,14	0,92	0,28	2,79	1,54	0,00	2,30	1,20	0,00	3,40
MnO				0,00	0,00	0,47							
CaO	0,42	0,13	1,46	8,14	0,01	8,57	2,05	0,66	0,10	6,70	6,80	14,80	3,30
SrO	16,08	2,17	4,53						17,80	7,60	9,80	3,10	6,00
BaO	0,37	18,24	1,89	0,00	4,00	0,05	6,87	3,69					
Na2O	0,11	0,00	0,10	0,13	0,00	2,72	0,06	0,12	1,30	2,60	6,20	7,90	0,00
K2O	0,28	0,06	0,00										
H2O	7,56												
F		0,00	0,00	1,60	0,01	1,20	0,18	0,32					
SnO2				2,19	2,28	0,76							
UO2				8,47	3,20	4,24	0,00	3,05					
Y2O3				0,07	0,18	0,09							
Sb2O3				0,14	0,06	0,30							
Bi2O3				0,08	0,00	0,00							
PbO				0,40	0,21	0,23	0,00	0,14					17,60
Cs2O				0,00	0,12	0,01							
P2O5							0,16	1,81					
O=F				-0,67	0,00	-0,50	-0,07	-0,14					
Total	100,48	93,43	92,65	91,81	87,19	94,80	84,36	54,72	93,30	83,50	95,90	96,60	88,30

1 = Lapin et al. (1986), 2 e 3 = Slukin et al. (1989), 4, 5 e 6 = Lumpkin & Ewing (1992), 7 e 8 = Rocha et al. (1995), 9, 10, 11, 12 e 13 = Lottermoser & England (1988).

**Tabela 10** - Composição química de alguns minerais do grupo do pirocloro encontrados em mantos de intemperismo, segundo diversos autores.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
sítio A													
Ce+3*	0,04	0,05	0,40		0,03	0,01	0,15	0,22		0,14	0,10		0,05
Th+4							0,10	0,01					0,04
Mn+2						0,03							
Ca+2	0,03	0,01	0,10	0,78		0,80	0,15	0,08	0,01	0,40	0,67	0,89	0,27
Sr+2	0,59	0,08	0,17						0,64	0,30		0,10	0,26
Ba+2	0,01	0,48	0,05		0,16		0,18	0,15			0,15		
Na+1	0,01		0,01	0,02		0,46	0,01	0,02	0,16	0,35		0,86	0,0
K+1	0,02	0,01											
Sn+4				0,08	0,09	0,03							
U+4				0,17	0,07	0,08		0,07					
Y+3					0,01								
Sb+3				0,01		0,01							
Bi+3													
Pb+4				0,01	0,01	0,01							0,36
Cs+1					0,01			0,01					
Total	0,70	0,63	0,73	1,07	0,38	1,43	0,59	0,56	0,81	1,19	0,92	1,85	0,98
sítio B													
W+6					0,01	0,01							
Nb+5	2,06	2,11	1,95	0,37	0,09	0,15	1,43	1,63	1,98	1,75	1,87	1,73	1,854
Ta+5	0,01	0,01	0,01	1,49	2,01	1,69							
Ti+4		0,02	0,07		0,01	0,01	0,39	0,22	0,16	0,13	0,13	0,12	0,00
Zr+1							0,01	0,01					
Al+3	0,02				0,02			0,06					
Fe+3	0,07	0,01	0,01	0,01	0,07	0,02	0,14	0,12		0,12	0,06		0,195
Si+4							0,32	0,03					
P+5							0,01	0,16					
Total	2,16	2,15	2,04	1,87	2,21	1,88	2,30	2,23	2,14	2,00	2,06	1,85	2,05

1 = Lapin et al. (1986), 2 e 3 = Slukin et al. (1989), 4, 5 e 6 = Lumpkin & Ewing (1992), 7 e 8 = Rocha et al. (1995), 9, 10, 11, 12 e 13 = Lottermoser & England (1988).

\* = Ce com valência +3 por estar representando a  $\Sigma ETR$ .

**Tabela 11** - Ocupação catiônica nos sítios A e B de alguns minerais do grupo do pirocloro encontrados em mantos de intemperismo (referente às composições químicas da tabela 10).

Segundo Lapin (apud Chelishchev & Mar'ina, 1971) o mecanismo responsável pelas trocas catiônicas ocorridas durante a alteração intempérica dos pirocloros por eles estudados é o de difusão, onde Ca e Na são substituídos por elementos como Sr e Ba. Seria o fenômeno de transformação por dissolução incongruente comumente observado em superfície e bem representado genericamente por Delmas (1979). Lottermoser & England (1988) atribuem as modificações composicionais observadas nos pirocloros de Mt. Weld (Australia) como resultado de processos de lixiviação seguidos de precipitação durante o intemperismo. Neste caso ocorreria uma dissolução congruente seguida de neoformação (segundo Delmas op. cit.).

Lumpkin & England (1992) comentam que os minerais do grupo dos pirocloros, com grande habilidade para aceitar uma variedade de elementos, vacâncias e água nas suas estruturas, são úteis como indicadores da composição dos fluidos associados à sua gênese em ambiente pegmatítico. Independentemente do mecanismo de transformação dos pirocloros nas zonas de intemperismo é de se considerar também a possibilidade de suas composições indicarem a atividade, pelo menos local, dos íons existentes nas soluções superficiais.



O estudo dos produtos de alteração de minerais do grupo dos pirocloros, de maneira geral, são ainda pouco profundos e ressaltam dois tipos de dificuldades: 1) distinção das alterações tardimagmáticas/hidrotermais das meteóricas (Pereira, 1995) e 2) limitações na obtenção de boas análises químicas pontuais (EDS e/ou WDS) devido ao grau de fragilidade e porosidade geralmente inerente a esses produtos (Rocha et al., 1995).

As únicas neofomações de origem supérgena associadas à dissolução desses minerais documentadas na literatura são fosfatos aluminosos da família das crandalitas e óxidos de Ti e Fe. Lottermoser (1988) cita a presença de fosfatos de alumínio (crandalitas e beudantitas) e produtos ferruginosos com Nb (talvez Nb-goethitas) substituindo e associados aos pirocloros alterados do manto laterítico de Mt. Weld (Austrália); Pereira (1995) encontrou neofomações pseudomórficas ou não de fosfatos de alumínio ricos em ETR (grupo da crandalita) associados à decomposição dos pirocloros de Catalão I (GO/Brasil); Hogarth (1989) comenta genericamente que os estágios finais de intemperismo sobre pirocloros resulta numa mistura de óxidos hidratados ou não de Nb e Ta ou ETR, respectivamente  $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; Van Wambeke (1971) comenta a formação preferencial de misturas não estequiométricas de óxidos como anatásio, rutilo ou uraninita.

### II.1.3 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MINERAIS DA FAMÍLIA DA CRANDALITA

Os minerais do grupo da crandalita (ou plumbogumita) são alumino-fosfatos que, dependendo do cátion dominante no sítio A, receberão nome específico. Apesar dessa aparente simplicidade em designá-los, sua nomenclatura ainda não está formalmente sistematizada pela Comissão de Novos Minerais e Nomes de Minerais, da Associação Internacional de Mineralogia (CNMMN/IMA), além de pouco se saber sobre o comportamento estrutural na maioria dos minerais do grupo com relação às possibilidades de ordem/desordem e soluções sólidas entre seus membros. Cronologicamente, houve a descrição inicial da plumbogumita (em 1910 por Lacroix, in Loughlin & Schaller, 1917), seguida da crandalita (Loughlin & Schaller, 1917).

Recentemente, a CNMMN/IMA (Jambor & Birch, 1996) reviu o problema da nomenclatura dos minerais do grupo da beudantita, que inclui os aluminofosfatos da família da crandalita (ou plumbogumita) (tabela 12). Nesta revisão, foi sugerida a utilização da sistemática de nomenclatura proposta por Scott's (1987, apud Jambor & Birch, 1996), que utiliza o diagrama triangular As/P/S, adicionando ainda as quantidades relativas de  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  no sítio B desses minerais. Segundo Jambor & Birch (op. cit.) há evidências de modificações estruturais em alguns minerais do grupo da beudantita; estes autores sugeriram o eventual uso de sufixos para diferenciar minerais com mesma composição química porém com grupos de simetria distintos. Citaram com exemplo o caso da dutrizacita, um fosfato de Fe e Pb hexagonal (romboédrico) com parâmetro cristalográfico  $c$  duplicado, que poderia ser designado como kintoreíta-2cR, onde 2c representa a duplicidade do parâmetro  $c$ , e R o sistema de simetria romboédrico. Recomendam finalmente, que mais trabalhos devem ser efetuados, principalmente para determinar as relações de ordem/desordem e solução sólida entre os diferentes minerais do grupo da beudantita e minerais relacionados à alunita.

	FÓRMULA GERAL = AB <sub>3</sub> C(OH) <sub>6</sub>		
	A	B	C
<b>ALUNITA</b>			
alunita	K	Al	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
natroalunita	Na	Al	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
minamita	Na>Ca, □	Al	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
ozarizawaite	Pb, □	Al>Cu>Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
huangita	Ca, □	Al	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
walthierita	Ba, □	Al	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>JAROSITA</b>			
jarosita	K	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
natrojarosita	Na	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
hidroniumjarosita	H <sub>3</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
amoniojarosita	NH <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
argentojarosita	Ag	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
plumbojarosita	Pb, □	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
beaverita	Pb, □	Fe <sup>3+</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>WOODHOUSEITA</b>			
wodouseita	Ca	Al	SO <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub>
svambergita	Sr	Al	SO <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub>
hinsdalita	Pb	Al	SO <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub>
<b>CORKITA</b>			
corkita	Pb	Fe <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub>
<b>HIDALGOITA</b>			
hidalgoita	Pb	Al	SO <sub>4</sub> , AsO <sub>4</sub>
kemmlitzita	Sr	Al	SO <sub>4</sub> , AsO <sub>4</sub>
schlossmacherita	H <sub>3</sub> O>Ca	Al	SO <sub>4</sub> , AsO <sub>4</sub>
weilerita	Ba	Al	SO <sub>4</sub> , AsO <sub>4</sub>
<b>BEUDANTITA</b>			
beudantita	Pb	Fe <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> , AsO <sub>4</sub>
<b>CRANDALITA</b>			
crandalita	Ca	Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
goyazita	Sr	Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
plumbogumita	Pb	Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
waylandita	Bi, Ca, □	Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
florencita-(Ce)	Ce, □	Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
gorceixita	Ba	Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
(eylertersita)	Th, Pb, □	Al	PO <sub>4</sub> , SiO <sub>4</sub>
<b>LUSUNGITA</b>			
lusungita	Sr, Pb	Fe <sup>3+</sup>	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
zairita	Bi, □	Fe <sup>3+</sup> , Al	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
kintoreita	Pb	Fe <sup>3+</sup>	PO <sub>4</sub> , PO <sub>3</sub> (OH)
<b>ARSENOCRANDALITA</b>			
arsenocrandalita	Ca	Al	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)
arsenoflorencita-(Ce)	Ce,	Al	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)
philipsbornita	Pb	Al	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)
arsenogoyazita	Sr	Al	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)
arsenogorceixita	Ba	Al	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)
<b>DUSSERITITA</b>			
duseritita	Ba	Fe <sup>3+</sup>	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)
segnitita	Pb	Fe <sup>3+</sup>	AsO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> (OH)

**Tabela 12** - Nomenclatura e ocupação nos sítio A, B e C dos minerais do grupo da beudantita e minerais tipo alunita (Scott's, 1987, apud Jambor & Birch, 1996).

Os fostatos aluminosos da família da plumbogumita ou crandalita são freqüentemente citados na literatura como constituintes neoformados em materiais intemperizados, predominantemente sobre rochas sedimentares (principalmente fosforitos), rochas alcalinas e carbonatíficas e pegmatitos (Larsen & Shannon, 1930a, Larsen & Shannon, 1930b, Greenberg & Elberty, 1958, Goetzee & Edwards, 1959, Serdyuchenko & Chatka, 1967, Zanin, 1968, Loughnan & Ward, 1970, Nriagu, 1976, Flicoteaux et al., 1977, White, 1981, Elianov et al., 1981, Michel et al., 1982, Greiffo et al., 1984, Wilson, 1984, Correia Neves 1987, Silva & Villarroel, 1986, Cassedanne et al., 1987 e 1989, Correa & Costa, 1988, Slukin et al., 1989, Schwab et al., 1989, Bar-Matthews & Ayalon, 1992, Alcover Neto & Toledo, 1993, Angélica & Costa, 1993; Pereira, 1995, entre outros). Sua origem foi também associada a transformações tardias por fluidos hidrotermais em complexos carbonatíticos africanos (McKie, 1962) e ucranianos (Pogrebnoy et al., 1977), a fenômenos de metamorfismo, em xistos na Tanzânia (Kempe, 1968), a neofomações em superfície onde o fósforo provém de material orgânico (guano) (Harris, 1985; Melfi et al., 1991) e/ou ossos lixiviados (Goldberg & Nathan, 1975), e a mineralizações tipo *greisens* em Missouri (Taylor et al. 1984). Segundo Norrish (1968), esses fosfatos são, freqüentemente, a principal fonte de fósforo em solos.

Morfológicamente (Loughlin & Schaller, 1917, Larsen & Shannon, 1930a, Larsen & Shannon, 1930b, McKie, 1962, Blanchard, 1972, Nriagu & Moore, 1984, Silva & Villarroel, 1986), estes minerais ocorrem, quando supérgenos, como camadas botrioidais (eventualmente pisólitos e/ou rosetas), formadas por cristais submilimétricos hexagonais, prismáticos (aciculares) ou não, geminados, ou como cristais romboédricos e/ou prismas hexagonais achatados, também submilimétricos. Suas colorações variam bastante (incolor, amarelo, esverdeado e rosado translúcidos ou não e marrom claro e caramelo opacos). Opticamente, apresentam dificuldade na determinação de suas propriedades devido às pequenas dimensões de seus cristais; contudo, encontram-se descrições como: 1) marrom pálido, isotrópico (ou quase), relevo moderado, facilmente confundida com francolita (Blanchard, 1972 - para Sr-crandalita); 2) incolor, não pleocróico, birrefringência baixa (Loughlin & Schaller, 1917 - para Sr-crandalita); 3) branco amarelado, levemente transparente, uniaxial positivo, com boa clivagem basal (Larsen & Shannon, 1930a - para crandalita); 4) branco-creme, translúcido a opaco e uniaxial positivo (Silva & Villarroel, 1986 - para goyazita); 5) rosado, uniaxial positivo e baixa birrefringência (McKie, 1962 - para florencita).

São normalmente birrefringentes; seus índices de refração variam de 1,719 - 1,713 (Pogrebnoy et al., 1977 - para florencitas) a 1,605 - 1,620 (Loughlin & Schaller, 1917 - para Sr-crandalitas). Loughlin & Schaller (1917) e Blanchard (1972) observaram cristais de Sr-crandalitas isotrópicos com índices de refração respectivamente de  $1,605 \pm 0,005$  e  $1,596 \pm 0,002$ .

Os valores de densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) encontrados na literatura variam entre 2,78 - 2,92 para crandalita, 3,26 (média) para goyazitas, 3,46 - 3,71 para florencitas e 4,01 para plumbogumitas (Nriagu & Moore, 1984).

A alta insolubilidade dos minerais da família da crandalita em ácidos é bastante característica (Loughnan & Ward, 1970, Bain, 1970, Young, 1958), sendo que o ataque com ácido fluorídrico (Wilson, 1984) é indicado para a purificação desses minerais.

Genericamente, suas principais raias de difração aos raios X ( $\text{CuK}\alpha = 1,5418\text{\AA}$ ) são aquelas referente aos planos (hkl): 101, 110, 113, 122, 107 e 303 (Powder Diffraction File - 1994 - ICDD) com valores e intensidades relativas variando, na literatura consultada, conforme mostrado na tabela 13.

espécie	d (Å) / I relativa p/ planos hkl						a (Å)	c (Å)	referência
	101	110	113	122	107	303			
C <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	5.698/41	3.511/54	2.945/100	2.209/19	2.168/28	1.897/28	7.017	16.196	Blanchard (1972)
C	5.695/34	3.509/35	2.491/100	2.207/16	2.162/36	1.869/27	7.013	16.196	Blanchard (1972)
C <sub>74</sub> G <sub>36</sub>		3.49/75	2.95/100	2.21/73		1.90/51	6.98	16.54	Silva & Villarroel (1986)
C>Gx>G	5.75	3.50	2.96	2.0		1.90			Wilson (1984)
G	5.72/90	3.52/70	2.99/100	2.286/80	2.22/50	1.91/70			Goldbery & Loughnan (1977)
C <sub>56</sub> G <sub>44</sub>	5.79/58	3.524/44	2.976/100		2.215/41	1.901/25	7.003	16.667	Cassadane et al. (1989)
F>G	5.71/70	3.50/70	2.95/100	2.19/70		1.89/70	6.982	16.540	McKie (1962)
F>>G	5.60/30	3.48/50	2.95/100		2.20/70	1.918/20	6.97	16.48	Simonoï & Baulara (1966, apud Pogrebnoy, 1977)
P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	5.53/86	3.48/86	2.96/100		2.17/18	1.894/31			Cassedane & Cassedane (1982)
Gx>G	5.72/73	3.51/55	2.98/100	2.216/30		1.907/44	7.02	17.29	Taylor et al. (1984)
C (c/Th)	5.70/55	3.51/60	2.95/100		2.187/40	1.897/30	6.99	16.70	Van Webeke (1972)
	5.75/36	3.53/35	2.97/100	2.21/27	2.18/46	1.900/29	*	*	Cowgill et al. (1963)
	5.61/72	3.48/43	2.91/100	2.194/30	2.159/28	1.879/28	6.97	16.87	Cassedane et al. (1988)
	5.709	3.510	2.971		2.010	1.910	7.019	16.515	Correia Neves et al. (1987)
C	5.70/35	3.52/35	2.95/100	2.22	2.17	1.90/30	7.005	16.192	Blout (1974)
Gx(c/Si)	5.748/50	3.515/50	2.999/100	2.22/25		1.91/35			Nicolas & Rosen (1963)
G sintét.	5.701/55	3.513/60	2.96/100	2.208/95	2.174/10	1.903/45	7.024	16.611	Schwab et al. (1990)
Gx sintét.	5.771/80	3.528/45	3.010/100	2.290/90	2.232/35	1.921/35	7.059	17.275	Schwab et al. (1990)
P sintét.	5.740/60	3.520/45	2.978/100	2.231/30	2.191/15	1.908/30			Schwab et al. (1990)

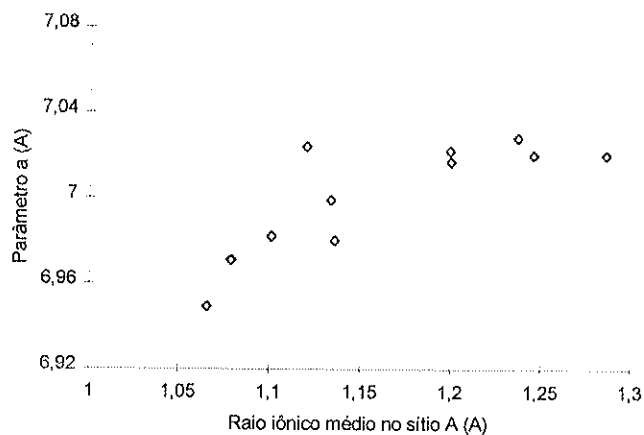
(C = crandalita pura; G = goiazita pura; Gx = gorceixita pura; P = plumbogumita pura; F = florencita pura)

**Tabela 13** - Valores e intensidades dos principais picos de difração de raios X para minerais naturais e sintéticos da família da crandalita.

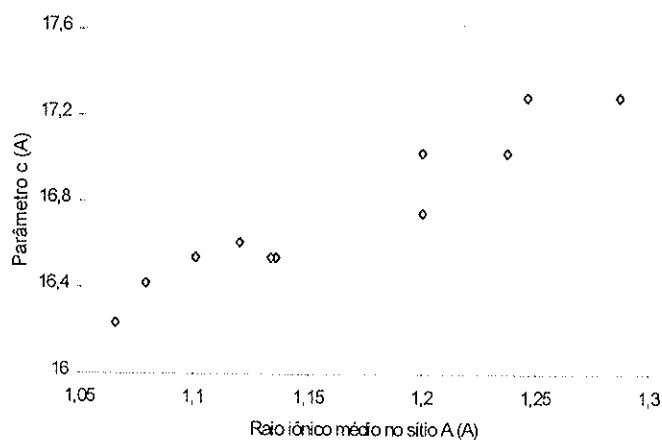
Segundo McKie (1962), considerando os minerais deste grupo como sendo do sistema romboédrico (hexagonal), pode-se calcular os parâmetros de cela a e c através dos valores difratométricos, respectivamente, de  $d_{(220)}$  e  $d_{(303)}$ , pelas fórmulas:

$$d_{(220)} = a / 4 \quad \text{e} \quad d_{(303)} = a \cdot c (9 \cdot a^2 + 12 \cdot c^2)^{-1/2}$$

A integração em diagramas binários (XY) dos diferentes valores de a e c, comparados com o raio iônico médio dos cátions localizados no sítio A, como sugerido por McKie (1962), para os minerais encontrados na literatura mostra excelente correlação positiva e pode ser observada nas figuras 19 e 20.

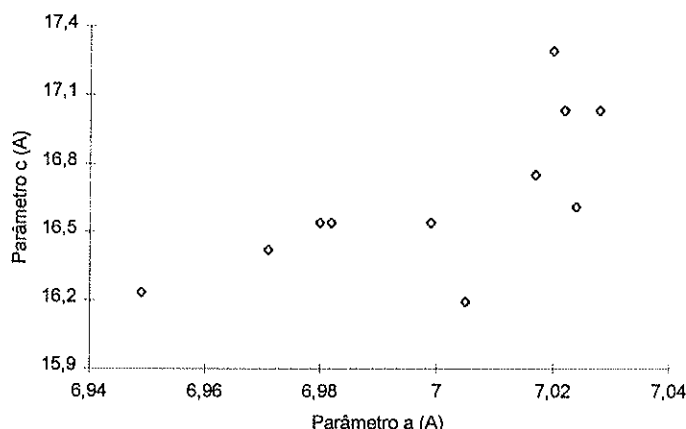


**Figura 19** - Correlação entre o parâmetro cristalográfico a e raio iônico médio no sítio A.



**Figura 20** - Correlação entre o parâmetro cristalográfico c e raio iônico médio no sítio A.

Há correlação positiva, portanto, entre os parâmetros de cela a e c (figura 21).



**Figura 21** - Correlação entre os parâmetros cristalográficos a e c.

As temperaturas de desidratação e decomposição dos minerais da família da crandalita são bastante variáveis e caracterizam-se, pelo menos, por um evento endotérmico de desidratação (ou perda de água constitucional) na faixa de 400 a 640°C e um evento exotérmico de decomposição na faixa de 650 a 920°C. Análises difratométricas nos materiais residuais da decomposição desses minerais indicam predominantemente a presença de fases como:  $AlPO_4$  com estrutura de cristobalita (Cowgill et al., 1963) e  $AlPO_4$  e apatita (Blanchard, 1972). A tabela 14 resume os valores exatos dessas transformações encontradas na literatura.

Espécie	Endotérmico	Exotérmico	Referência
Gx	495, 550		Ankinowitch & Silantjewa (1959, in Schwab et al., 1990)
C		865	Cowgill et al. (1963)
C	475		Doak et al. (1965 e 1950, in Gilkes & Palmer, 1983)
C	440		Gilkes & Palmer (1983)
C	400		Hill et al. (1950, in Gilkes & Palmer, 1983)
	569, 602		Kresten & Chyssler (1963)
$C_8F_{39}G_{48}Gx_6$	636, 655		McKie (1962)
$C_{13}F_{48}G_{39}$	628		McKie (1962)
$C_6G_3Gx_{91}$	580	680	Nicolas & DeRosen (1963)
F	220, 730		Pogrebnoy et al. (1977)
$C_{70}G_{30}$	500-700		Povondra & Slánsky (1966, in Schwab et al., 1990)
P	520	630, 720	Rao (1965)
Gx	520		Rao (1965)
G	520, 560, 690	860	Schwab et al. (1990)
Gx	560	870	Schwab et al. (1990)
P	510, 870	650, 670	Schwab et al. (1990)
$Th_{30}(P-C-Gx-F-G)_{70}$	165	730-740, 830	Van Wambeke (1972)

(C = crandalita pura; G = goiazita pura; Gx = gorceixita pura; P = plumbogumita pura; F = florencita pura)

**Tabela 14** - Características térmicas de alguns minerais da família da crandalita encontrados na literatura.

As variações nos valores dos parâmetros cristalográficos a e c em função da temperatura foram estudadas por Gilkes & Palmer (1983) que constataram um aumento de aproximadamente

0,07Å em a, e uma diminuição de aproximadamente 0,35 Å em c, numa correlação quase linear quando a temperatura foi variada de 25 a 500°C.

Os minerais da família da crandalita cristalizam numa estrutura hexagonal, nos grupos espaciais R3M (Kato, 1971, Blount, 1974), R3m (Radoslovich & Slade, 1980) ou ainda Cm (Radoslovich, 1982). Sua fórmula geral é  $AB_3(XO_4)(OH,F)_5 H_2O$ , onde A =  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $ETR^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Th^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $H^{1+}$  ( $H_3O^{1+}$ ); B =  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  e X =  $P^{5+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $B^{3+}$  e  $C^{4+}$  (Palache et al., 1963 e Botinelly, 1976, apud Lottermoser, 1990 e Schwab et al., 1990).

Segundo Schwab et al.(1992), átomos tri ou tetravalentes como  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  podem substituir o Al no sítio B de coordenação hexagonal. As similaridades estruturais ressaltadas por Goreaud & Raveau (1980) sugerem que o Nb também pode ocupar este sítio (Lottermoser, 1990).

Vacâncias estruturais são comuns no sítio A dos minerais da família da crandalita ( $\approx 10\%$  em Grieffo et al., 1984, 27-31% em McKie, 1962). Segundo Lottermoser (1990), os minerais desta série encontrados no manto laterítico sobre o Complexo carbonatítico de Mt. Weld (Austrália) apresentam deficiência em cátions no sítio X, excessos no sítio B e com comportamento irregular, com deficiência ou excesso, no sítio A.

A presença de elementos radioativos nas estruturas tipo crandalita foi documentada por Van Wembeke (1972), onde Th e U instalam-se no sítio A durante a alteração hidrotermal/meteórica em pegmatitos no Congo. Michel et al. (1982), estudando gorceixitas ricas em U da Carolina do Sul (USA), concluiu que este elemento foi incorporado na estrutura do mineral após sua formação (meteórica) em condições também de superfície.

Os fosfatos aluminosos do grupo da crandalita são isoestruturais com sulfatos do grupo da alunita e com fosfatos-sulfatos do grupo da beudantita (Palache et al., 1951 e Kato & Radoslovich, 1968, apud Bain, 1970). Suas estruturas foram consideradas, sob o ponto de vista geométrico, muito semelhantes àquelas dos pirocloros (Goreaud & Raveau, 1980).

A grande versatilidade, principalmente dos sítios A e X, em aceitar diferentes elementos químicos confere a estes minerais um largo espectro de composições químicas (tabela 15). Os dados da literatura, quando observados em diagramas ternários (figuras 22, 23 e 24), apresentam predominância de Al, com algum Fe e Ti nos sítio B; predominância de P, com algum Si e S no sítio X, e uma razoável variação nos teores de Ca, Sr, Ba e ETR (+ Y) no sítio A. Entre os cátions deste último sítio, que, conforme suas concentrações determinam o nome do mineral dentro da família (Ca = crandalita; Sr = goyazita; Ba = gorceixita; ETR = florencita e Pb = plumbogumita), parece haver boas possibilidades de solução sólida entre os diferentes membros da série.



	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SrO	BaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	ETR+Y	PbO	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	CO <sub>2</sub>	O=F	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	F	Total		
1	0,0	38,0	35,9			0,5		9,4	10,6	0,0	0,0	0,7	4,3	0,0	0,0	0,0										100,0	
2	0,0	37,7	35,6			0,0		9,8	0,0	0,0	0,0	3,1	13,8	0,0	0,0	0,0										100,0	
3	0,0	34,3	35,7			1,3		12,5	0,0	0,0	0,0	3,4	12,8	0,0	0,0	0,0										100,1	
4		25,7	27,4	0,1		2,3	0,1	5,3	6,8	0,4	3,9	0,8		0,4		7,8		15,2	2,0		-1,3					100,0	
5		41,1	24,5	0,2		1,2	0,3	4,8	3,5	0,6	1,3	0,0		0,9		4,7	0,1	14,6	1,4		-0,5					100,0	
6	4,9	37,5	25,2			11,0	0,2									0,0		17,9	1,0							100,4	
7		40,0	27,8			7,5	0,9	2,2						3,8		0,0		18,9	1,3	3,8						104,2	
8		35,7	28,4			14,9										0,0		21,1								100,0	
9		37,5	32,6	1,4		10,4				0,5						0,0		17,6								100,0	
10	0,2	33,9	28,9			2,0	0,3	14,8	5,1							0,0									2,8	85,2	
11	2,1	25,2	21,3			0,8		2,0	0,2		5,1			4,3		21,2		12,7	0,6	2,6	-1,0			2,5		99,6	
12		30,3	28,1					0,3	28,9					0,3		0,0		12,1								100,1	
13		31,3	25,5					6,4	18,6		0,3			4,1		0,0										86,1	
14	1,9	35,9	28,1						16,0							0,0		16,6								98,5	
15	0,3	29,8	24,1			0,9		10,9	1,7					3,2		14,1		14,5			-0,5			1,2		100,2	
16		29,8	26,0			1,6		9,0	0,1					1,7		17,6		12,9			-0,7			1,6		99,6	
17	0,2	32,7	29,6			3,9	0,2	4,1		0,3	1,2	0,1				19,2										91,4	
18	0,3	27,0	31,5			10,6	0,2	3,5		0,2	2,0	0,2				15,1										90,7	
19	0,6	29,3	32,1			9,0	0,1	3,7		0,2	1,2	0,1				16,1										92,3	
20	0,2	29,3	30,6			3,2	0,2	3,6		0,4	1,0	0,1				18,6										87,2	
21	8,5	28,0	22,7	0,1		0,2	0,3	2,9	17,0	0,5	2,5	0,2				0,0		13,9						2,4		99,2	
22		30,5	27,8			0,6		7,6	19,2		0,0					0,1								4,7		90,5	
23		30,0	27,7			0,7		3,0	24,0		0,0					0,0								4,2		89,6	
24		38,7	27,1			7,5	0,9	2,2						3,8		0,0		18,9	1,3							100,4	
25	0,5	47,5	22,5			1,1		0,3	0,6							0,0	0,2	19,4				6,7	1,3			100,2	
26		29,0	22,5			3,7		7,0	1,7		2,5		0,5	3,9		7,2								1,0		78,8	
27		24,5	22,9			3,3		3,7	1,0		6,3		0,1	1,5		13,9								0,8		77,9	
28		26,6	22,9			4,4		6,1	2,5		4,7		5,1	1,5		5,8								0,5		80,1	
29		25,9	23,2			6,1		5,0	1,9		5,8		1,8	0,5		5,4								0,7		76,4	
30		27,8	23,7			9,8		1,1	0,3		9,8		0,2	0,7		0,9								1,1		75,3	
31		29,9	25,6			5,6		6,4	0,2		0,5			0,0		5,3								2,0		75,5	
32		24,7	23,9			4,3		5,8	2,9		4,8		4,0	0,8		5,9								0,8		78,0	
33		23,7	23,1			4,1		5,5	2,6		5,5		4,4	0,7		6,2								0,6		76,3	
34		19,6	22,8			2,3		3,1	0,6		6,6		0,7	0,6		25,3								0,7		82,1	
35		27,6	23,4			3,1		5,9	0,6		5,2			1,5		8,4								1,0		76,6	
36		22,2	22,9			2,4		6,6	1,7		10,0		0,8	0,5		9,5								1,0		77,4	
37		31,7	21,8	0,1		5,3	0,3	4,5		0,2	1,5							16,7	1,6							96,4	
38	2,3	35,5	21,6			6,0	0,2	4,0	0,2		1,0	0,1	4,0				3,0	17,5	4,1							99,5	
39	1,7	35,6	22,3		0,1	6,5	0,4	3,9				0,1						20,8	4,5								95,8

1,2,3 = Pereira, 1995; 4,5 = Milton et al., 1958; 6,7,8 = Larsen & Shannon, 1930a; 9 = Larsen & Shannon, 1930b; 10 = White, 1981; 11 = Slukin et al., 1989; 12 = Goldbery & Loughnan, 1977; 13 = Greiffo et al., 1984; 14 = Goetzee & Edwards, 1959; 15, 16 = McKie, 1962; 17, 18, 19, 20 = Harris, 1985; 21 = Nicolas & Rosen, 1963; 22, 23 = Taylor et al., 1984; 24 = Loughlin & Schaller, 1917; 25 = Van Wambeke, 1972; 26 a 36 = Lottermoser, 1990; 37 = Costa et al., 1980; 38, 39 = Cowgill et al., 1963

Tabela 15 - Composição química de alguns minerais da família da crandalita encontradas na literatura.

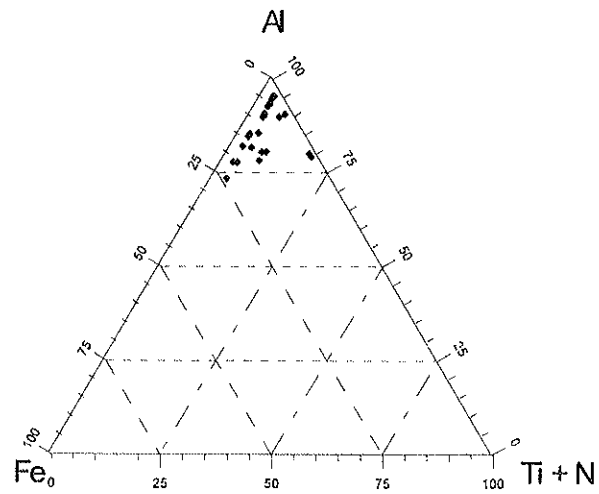


Figura 22 - Distribuição catiônica no sítio B dos minerais do subgrupo do pirocloro; fonte tabela 15.

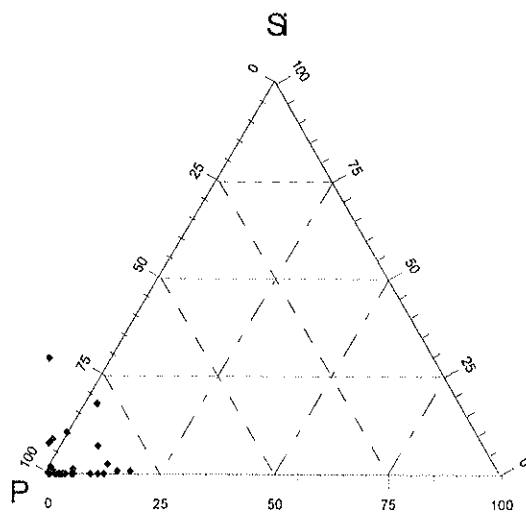
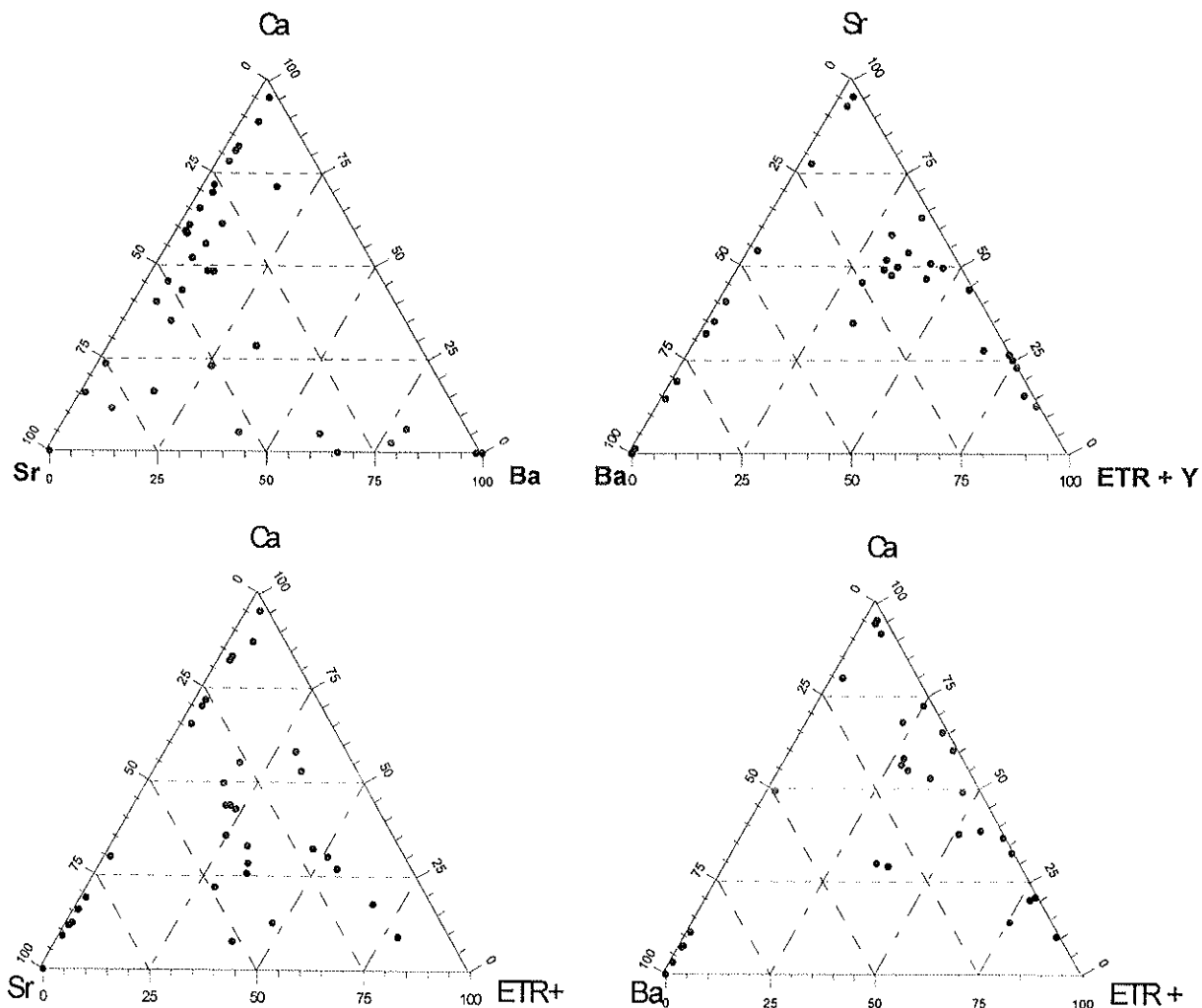


Figura 23 - Distribuição catiônica no sítio X dos minerais do subgrupo do pirocloro; fonte tabela 15.



**Figura 24** - Distribuição catiônica no sítio A dos minerais do subgrupo do pirocloro; fonte tabela 15.

Segundo os dados da tabela 15, a ocupação catiônica nos sítios A e B pode variar, em média, respectivamente de 0,3 a 1,5 e de 2,5 a 4,3. Não se considerando os extremos (amostras 2, 3, 5, 14 e 25), observam-se ocupações variando de 0,75 a 1,3 no sítio A e 2,5 a 3,5 no sítio B (tabela 16). Estes valores indicam ou má qualidade das análises ou a provável acomodação, no sítio A, de elementos típicos do sítio B. Ainda segundo os valores da tabela 16, a ocupação catiônica no sítio X varia muito próximo daqueles teóricos (2) com vacâncias da ordem de 10% sendo frequentes.

	Na <sup>+1</sup>	Li <sup>+1</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	K <sup>+1</sup>	Ce <sup>+3</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Sítio A	Al <sup>+3</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Ti <sup>+4</sup>	Nb <sup>+5</sup>	Sítio B	P <sup>+5</sup>	Si <sup>+4</sup>	S <sup>+6</sup>	Sítio X	Total
1			0,4		0,36	0,27				1,03	2,95		0,03	0,13	3,11	2			2	5,79
4	0,02		0,21	0,01	0,26	0,23	0,04	0,24		1,01	2,59	0,25	0,05		2,89	1,98		0,03	2,01	5,91
6			0,87	0,02						0,89	3,28				3,28	1,58	0,36		1,94	6,12
7			0,57	0,09	0,09					0,75	3,33				3,33	1,66		0,2	1,86	5,94
8			1,2							1,2	3,17				3,17	1,81			1,81	6,19
9	0,19		0,79				0,05			1,03	3,13				3,13	1,96			1,96	6,12
10			0,17	0,03	0,67	0,16				1,03	3,12				3,12	1,91	0,02		1,93	6,07
11			0,07		0,1	0,01		0,68		0,86	2,59	0,34			2,93	1,57	0,18	0,28	2,03	5,71
12					0,01	0,95				0,96	2,99				2,99	1,99		0,02	2,01	5,97
13					0,3	0,59				0,89	2,98	0,02			3	1,75		0,25	2	5,88
15			0,08		0,52	0,05		0,42		1,07	2,87			0,04	2,91	1,67	0,02	0,2	1,89	5,87
16			0,14		0,43			0,53		1,1	2,88				2,88	1,8		0,1	1,9	5,88
17			0,31	0,02	0,18		0,03	0,53		1,07	2,89	0,07	0,01		2,97	1,88	0,02		1,9	5,93
18			0,85	0,02	0,15		0,02	0,42		1,46	2,39	0,11	0,01		2,51	2	0,02		2,02	6,01
19			0,71	0,01	0,16		0,02	0,43		1,33	2,53	0,07	0,01		2,61	1,99	0,04		2,03	5,96
20			0,27	0,02	0,16		0,04	0,53		1,02	2,7	0,06	0,01		2,77	2,02	0,02		2,04	5,82
21	0,02		0,02	0,04	0,14	0,54	0,05			0,81	2,78	0,15	0,01		2,94	1,57	0,69		2,26	6,01
22			0,05		0,37	0,63				1,05	3,01				3,01	1,97			1,97	6,04
23			0,06		0,15	0,8				1,01	3				3	1,99			1,99	6,01
24			0,58	0,1	0,09					0,77	3,3				3,3	1,66		0,21	1,87	5,94
26			0,34		0,34	0,06		0,22		0,96	2,9	0,16		0,02	3,08	1,62		0,25	1,87	5,91
27			0,32		0,19	0,04		0,46		1,01	2,61	0,43			3,04	1,75		0,1	1,85	5,91
28			0,4		0,3	0,08		0,18		0,96	2,69	0,3		0,2	3,19	1,66		0,1	1,76	5,93
29			0,58		0,26	0,07		0,18		1,09	2,72	0,39		0,07	3,18	1,75		0,03	1,78	6,05
30			0,89		0,05	0,01		0,03		0,98	2,78	0,62		0,01	3,41	1,7		0,04	1,74	6,13
31			0,52		0,32	0,01		0,17		1,02	3,08	0,03			3,11	1,89			1,89	6,02
32			0,41		0,3	0,1		0,19		1	2,58	0,32		0,16	3,06	1,8		0,05	1,85	5,91
33			0,4		0,29	0,09		0,21		0,99	2,54	0,38		0,18	3,1	1,78		0,05	1,83	5,91
34			0,23		0,17	0,02		0,88		1,3	2,19	0,47		0,03	2,69	1,83		0,04	1,87	5,86
35			0,29		0,3	0,02		0,27		0,88	2,87	0,34			3,21	1,75		0,1	1,85	5,94
36			0,24		0,35	0,06		0,32		0,97	2,42	0,7		0,03	3,15	1,8		0,03	1,83	5,96
37	0,02		0,53	0,04	0,24		0,02			0,85	3,48	0,11			3,59	1,72			1,72	6,15
38			0,51	0,02	0,18	0,01			0,06	0,78	3,3	0,06	0,01		3,37	1,44	0,18	0,24	1,86	6
39		0,03	0,59	0,05	0,19					0,86	3,56		0,01		3,57	1,6	0,14		1,74	6,19

Tabela 16 - Ocupação catiônica de alguns minerais da família da crandalita encontrados na literatura; fonte tabela15.

Em mantos lateríticos, os minerais da família da crandalita associam-se, geralmente, a outras fases neoformadas como argilominerais (predominantemente caulinitas), goethitas e outros fosfatos secundários como wavelita, wardita, milisita, e ainda minerais residuais como apatita, quartzo, feldspatos, anfibólios, ilmenita, rutilo, anatásio, zircão, entre outros. A tabela 17 mostra algumas das associações encontradas na literatura.

Substrato	Minerais associados a crandalitas	Referências
arenito	Gl, Musc, Q, Cl, Ap, K, Es	Bain (1970)
fosforito	Ap, Q, C, Oxihidróxidos de Fe; Ca-Svembergita, Mg e Cl - Aluminofosfatos	Bar-Mathews & Ayalon (1992)
quartzito	Q, K, W, Varicita (rara)	Blanchard (1972)
pegmatito	Q	Cassedanne et al. (1989)
alc-carbtt	Q, An, Mica, Feld, Cl, Gib, K	Corrêa & Costa (1988)
pegmatito	Q, Feld	Correa Neves (1988)
alc-carbtt	Ap, Feld, Micas, Q, An, I, Z, A, Bad	Elianov et al. (1981)
alc-carbtt	B, Py, H, I, An, Z, K, mont, G, MnO <sub>2</sub>	Goetzee & Edwards (1959)
	Haj, Aloffane	Greenberg & Elberty (1958)
itabirito	H, Pirolusita, G, K	Greiffo et al. (1984)
	C, V, Wardita, Deltaita, Milissita	Larsen & Shannon (1930b)
alc-carbtt	G, H, Ap, C, D, Hol, Crip, K, Mont, Py, Z, I, R, Q, B, Churchita	Lottermoser (1990)
pagmatito	Q, B	Loughlin & Schaller (1917)
argilito	I, Q, K	Loughnan & Ward (1970)
fosforito	Q, K, Gib	Michel et al. (1982)
	Q, Gl	Milton et al. (1958)
carvão e sedimento vulcânico	Feld, Q, K, Mont	Reinink-Smith (1990)
alc-carbtt	R; Leu, K, O, Calc	Serdyuchenko & Chayka (1967)
pegmatito	Q, Feld, Ap	Silva & Villarroel (1986)
metamórfica de alto grau	Ap, W, fluelita, K, G, Gib	Tazaki et al. (1987)
gabro/ pegmatito	Q	White (1981)
arenitos	Q, Cl, Musc, Carbonatos, Z, A, K	Wilson (1984)
fosforito	Oxihidróxidos de Fe, Q, K, W	Zanin (1968)

V = vermiculita; Ap = apatita; I = ilmenita; P = pirocloro; Z = zircão; Bad = badeleita; B = barita; Q = quartzo; A = anatásio; O = olivina; M = monazita; Feld = feldspatos; Foids = feldspatóides; Serc = sericita; Col = columbita; Musc = muscovita; Py = piroxênios; Flog = flogopita; G = goethita; K = kaolinita; Mont = montmorilonita; W = wavelita; Crip = criptomelana; Ps = psilomelana; C = calcita; Esm = esmectita; Cl = clorita; H = hematita; R = rutilo; E = esfeno; Calc = calcedônia; Hall = halloisita; Gib = gibbsita; Hol = hollandita; D = dolomita; Lep = lepdocrosita.

**Tabela 17** - Principais minerais encontrados associados a minerais da família da crandalita.

A retenção do fósforo durante o ciclo exógeno, como fosfato secundário, contraria a regra básica de mobilidade geoquímica proposta por Goldschmidt com relação ao potencial iônico (Mason & Moore, 1984; Nriagu, 1976). Além disso, sua presença em perfis de intemperismo retarda ou impede, dependendo do ambiente, a lixiviação de cátions como Na, Mg, Ca, Ba, Pb e Sr, entre outros, também de grande mobilidade em condições de superfície.

Dada à sua alta frequência como fase neoformada supérgena associada a rochas ricas em P, os minerais da família da crandalita mereceram estudos detalhados na área da termodinâmica, juntamente com outras fases supérgenas como goethitas, caulinitas, e esmectitas.

Baseado em diagramas de Garrels, que delimitam campos de estabilidade de fases minerais através do cálculo de seus respectivos produtos de solubilidade e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) (Garrels & Christ, 1965), e utilizando-se do método proposto por Tardy & Garrels (1974) para cálculo de energia livre de formação ( $\Delta G_f^0$ ) de minerais através da soma das  $\Delta G_f^0$  dos seus hidróxidos constituintes básicos, Nriagu & Dell (1974) e Nriagu (1976) calcularam os primeiros campos de estabilidade para minerais fosfáticos formados em superfície (apatita, crandalita, wavelita, montgomeryita, evansita, augelita, millisita, palmerita, leucofosfita e taranakita) associados a minerais paragenéticos comuns em seu ambiente de formação como gibbsita, caouinita, montmorilonita, illita e clorita. Como principais resultados da observação desse campos de estabilidade, Nriagu (1976) comenta a evidente necessidade de ambientes neutros ou levemente ácidos para a formação das fases tipo crandalitas e a pequena importância do Eh (potencial de oxidação-redução) do meio nas suas formações. Vieillard (1978) apresentou uma nova metodologia para o cálculo de  $\Delta G_f^0$  de fosfatos em geral, onde leva em consideração a participação do(s) cátions (e do número de O a eles ligados), além dos  $\Delta G_f^0$  dos hidróxidos básicos formadores constituintes do fosfato estudado. Vieillard et al. (1979) adaptaram os campos de estabilidades calculados (com os novos valores de  $\Delta G_f^0$  obtidos por Vieillard, 1978) com observações de campo (Platô de Thiès no Senegal) onde ocorrem associados apatita, calcita, montmorilonita, caulinita, millisita, crandalita, wavelita e gibbsita, construindo um diagrama tridimensional com eixo X, Y e Z representando respectivamente as concentrações em  $[H_3PO_4]$ ,  $[Ca^{2+}]/[H^+]$  e  $[H_4SiO_4]$ . Segundo o modelo apresentado por estes autores, as regras termodinâmicas clássicas mostram boa coerência com as observações de campo e as variações nas concentrações dos principais íons (ou íons complexos) envolvidos no sistema explicam as paragêneses da área estudada. Em condições crescentes de laterização, em ambiente oxidante de superfície, a partir de rochas compostas por aluminossilicatos, calcita e apatita (no caso estudado um sedimento calcítico argilofosfatado), evolui-se para neoformações de montmorilonita + apatita → caulinitas + apatita → caulinita + crandalita + apatita → caulinita + apatita → caulinita + wavelita → augelita e, finalmente, gibbista.

As diferentes estabilidades dentro dos minerais da família da crandalita vêm sendo estudada por Schwab e colaboradores (Schwab et al., 1989, 1990 e 1993). Estes estudos de síntese mostram o aumento progressivo da estabilidade dos fosfatos tipo crandalita quando  $Ca^{2+}$  (e/ou hidrogênio) é substituído por  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $ETR^{3+}$  no sítio A e  $P^{5+}$  por  $As^{5+}$  no sítio B. Estes autores comentam a grande instabilidade da crandalita pura cuja síntese não foi atingida e que compostos tipo crandalita com altas concentrações de íons  $Ca^{2+}$  no sítio A são indicativos da presença de As no sítio B. Segundo esses autores, a arseno-florencita rica em Ce é a fase mais estável da família das crandalitas em ambiente supérgeno. Citam ainda que, em ambientes onde há disponibilidade de P e formação de fosfatos secundários, haverá a seguinte mobilidade entre

os principais cátions envolvidos na laterização:  $Pb < Ba \approx Sr < Ca \approx Na$  e, para os ETR;  $Ce < Nd < La < Eu < Gd$ , com Ca e Gd sendo os elementos mais móveis nestes grupos.

Trabalhos de detalhe utilizando micromorfologia e química pontual de materiais alterados ricos em fosfatos da família da crandalita mostram associações destes com materiais amorfos e/ou mal cristalizados de composição pouco definida (Tazaki et al., 1987, Lottermoser, 1990). No manto de alteração desenvolvido sobre o complexo carbonatítico de Mt. Weld (Australia), Lottermoser (1990) descreveu esses compostos como massas sem hábito definido que evoluem para agregados criptocristalinos botrioidais com diferentes composições: 1) oxihidróxidos de Fe com teores variados de ETR, Y, Nb, Ti, Cr, Si, P, Al, Mn, Ca, K, Mg e Ba; 2) oxihidróxidos de Mn com teores variados de Nb, Ti, Co, Ni, Si, P, Al, Ca, K, Mg, Ba e Sr; 3) oxidróxidos de Al com teores variados de Ti, Fe, Ca, Mg e Cl, e; 4) sílica com teores variados de Al, Fe, Mg e Ca.

Tazaki et al. (1987) descreveram a presença de fases mal cristalizadas ou amorfas associadas a crandalitas do manto de intemperismo desenvolvido sobre rochas metamórficas de alto grau no Sri Lanka. Através de técnicas como MEV-EDS e ATD estes autores caracterizaram o quimismo dessas fases como ricas em Fe com diferentes teores em Si, Al, Ca, P, e S. Glóbulos ( $50\mu\text{m}$ ) compostos por Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn e Fe são comuns e podem estar associados a microorganismos tipo diatomáceas. No contexto da evolução das fases no ambiente supérgeno, estes autores comentam que os materiais amorfos desenvolvem-se às expensas de constituintes liberados pela dissolução da apatita e demais minerais primários da rocha original, sem concluir, no entanto, se estes evoluem ou não para as fases fosfáticas melhor cristalizadas tipo crandalita.

## II.1.4 - ISOTOPIA DE C E O

Os elementos químicos carbono e oxigênio são muito importantes na composição geral da Terra. O carbono é o principal elemento constituinte da biosfera e o oxigênio o mais abundante na litosfera. Ambos são elementos estáveis com pesos atômicos respectivamente 12 e 16. Apresentam isótopos também estáveis com pesos atômicos 13 para o carbono e 17 e 18 para o oxigênio, distribuídos nas seguintes proporções:  $^{12}\text{C} = 99,89\%$  e  $^{13}\text{C} = 1,11\%$ ;  $^{16}\text{O} = 99,763\%$ ,  $^{17}\text{O} = 0,0375\%$  e  $^{18}\text{O} = 0,1995\%$ . Destes elementos, somente o carbono apresenta isótopo instável, radiogênico, com peso atômico 14 em quantidades baixíssimas em relação a todo o carbono do Planeta.

A relação entre as concentrações de  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , e  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  ( $^{17}\text{O}$  é preterido em relação ao  $^{18}\text{O}$ ) existentes em um determinado material natural auxilia, e pode ser determinante, na investigação das suas condições e ambiente de formação. É dentro deste contexto que cada vez mais vem se usando a caracterização das relações isotópicas dos elementos estáveis C e O em materiais naturais.

A medição das concentrações desses isótopos são obtidas em laboratório através de equipamentos de espectrometria de massa onde, no caso dos carbonatos, é verificada as relações  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  e  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  no  $\text{CO}_2$  gerado na reação com ácido fosfórico 100% conforme descrito por McCrea (1950) ou Craig (1951). A forma mais usual de se expressar as medidas isotópicas de carbono e oxigênio é, respectivamente,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , com:

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{a}} - \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{p}} \right] / \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{p}} \right\} \cdot 1000, \text{ e}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left\{ \left[ \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{a}} - \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{p}} \right] / \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{p}} \right\} \cdot 1000,$$

onde: **a** refere-se à amostra e **p** ao padrão.

Trata-se de medidas relativas e os padrões mais usados, inclusive neste trabalho, são: PDB (Peedee Formation Belemnites) para o carbono e SMOW (Standard Mean Ocean Water) para o oxigênio. Medidas de  $\delta^{18}\text{O}$  em PDB podem ser convertidas em SMOW, e vice versa, através da equação:  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})} = 1,03086 \delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})} + 30,86$ .



#### II.1.4.1 - ISOTOPIA DO C E O EM CARBONATOS DE ROCHAS ALCALINAS E CARBONATÍTIAS

O estudo da composição isotópica de C e O em rochas alcalinas e carbonatíticas objetiva avaliar as suas condições de formação e comparar com a composição isotópica obtida para carbonatos reconhecidamente supérgenos. As composições isotópicas de C e O em minerais carbonáticos destas rochas (predominantemente calcitas e dolomitas) quando não retrabalhadas, ou seja, que não tenham sofrido processos tardimagmáticos, hidrotermais, contaminações crustais, etc., refletirão, a priori, as composições isotópicas mantélicas destes elementos. Segundo estudos de Taylor et al. (1967), desenvolvidos em rochas carbonatíticas primárias (pouco ou não retrabalhadas) do Complexo de Laacher See (Alemanha), os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em calcitas variam respectivamente em torno de -8,0 a -5,0‰ (PDB) e de +6,0 a +8,5‰ (VSMOW), compatíveis com aqueles esperados para o manto superior, estimados em -9,0 a -4,5‰ (PDB) para  $\delta^{13}\text{C}$  e 6,0 a 10,0‰ (VSMOW) para  $\delta^{18}\text{O}$  (Deines and Gold, 1973; Hoefs, 1980).

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  encontrados na literatura para carbonatos de carbonatitos mostram uma variação bem maior que aquelas obtidas por Taylor et al. (1967) e, segundo Deines (1989), ocupam predominantemente os intervalos de -8 a -3‰ (PDB) para  $\delta^{13}\text{C}$  e +5 a +25‰ (VSMOW) para  $\delta^{18}\text{O}$ . Estas variações maiores, relativamente aos valores obtidos por Taylor et al. (1967), vêm sendo explicadas em função do tipo de evolução geológica de cada complexo e talvez por composições isotópicas diferenciadas dos magmas formadores destes complexos. Dentro desta óptica Deines, (1989) sugere que o enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  a partir dos valores obtidos para carbonatitos primários deve-se a:

- 1- perda inicial de fluidos ricos em  $^{16}\text{O}$  durante a instalação (*emplacement*) do complexo (fracionamento Rayleigh);
- 2- participação de fluidos magmáticos ricos em  $^{18}\text{O}$  durante a formação do complexo;
- 3- participação de fluidos hidrotermais ricos em  $^{18}\text{O}$ ;
- 4- influxo de águas meteóricas e trocas isotópicas a baixa temperatura (abaixo de 250°C).

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  sofrem variações bem menores os de  $\delta^{18}\text{O}$  e este comportamento vem sendo atribuído a:

- 1- diferenças na composição isotópica do C no magma gerador do carbonatito;
- 2- fracionamento isotópico, com retenção de  $^{13}\text{C}$ , durante a evolução petrogenética do complexo;
- 3- contaminação crustal (quando a rocha encaixante contém carbonatos).

O estudo da correlação entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em gráficos binários (XY) vem sendo utilizado desde os primeiros trabalhos desta natureza (Baertschi, 1957, apud Pineau et al., 1973,

Deines & Gold, 1973, Taylor et al., 1967, entre outros), sendo comum a obtenção de retas com ótimas correlações positivas. Pineau et al. (1973), através de dados obtidos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  para carbonatos de diferentes carbonatitos e de estudos experimentais adverte para o fato de que predominam retas de correlação com inclinação 0,4. Seus estudos experimentais, simulando condições de ambiente magmático carbonatítico a 700°C, e variando as relações entre os fluidos predominantes envolvidos ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) confirmam esta tendência, sendo, para uma mesma temperatura, tanto maior a inclinação da reta de correlação quanto maior a relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  envolvida no processo; a diminuição de temperatura reduz o valor da inclinação desta reta de correlação. Deines (1989), num trabalho que envolveu a observação das características isotópicas do C e O de mais de 30 complexos carbonatíticos de diferentes partes do mundo, ressalta a boa correlação destes isótopos (normalmente predominando inclinações por volta de 0,4) e comenta ser esta uma característica que reflete o processo fundamental de formação das rochas carbonatíticas.

Em trabalho recente, Santos & Clayton (1995) fazem uma grande revisão dos estudos já realizados sobre isotopia do C e O em carbonatos de carbonatitos (principalmente calcitas) e estudam estas características em rochas dos Complexos carbonatíticos brasileiros de Jacupiranga, Araxá, Catalão, Tapira e Mato Preto. Concluem que os processos de cristalização fracionada e imiscibilidade de líquidos durante o processo de formação destas rochas é pouco importante na determinação das características isotópicas de seus minerais carbonáticos e ressaltam a importância da profundidade de colocação destes corpos na crosta, ou seja, da contaminação crustal (já ressaltada por Deines & Gold, 1973, segundo aqueles autores) e dos fluidos ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) envolvidos e suas relações. Ressaltam também que, segundo seu modelo, as evoluções isotópicas dentro de um mesmo complexo ocorrem em condições de baixas temperaturas (abaixo de 300°C) e envolvem fluidos com altas relações  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

Censi et al. (1996), baseando-se em dados da bibliográficos (Harned & Davis, 1943, Bottinga, 1969, O'Neil, 1968, Pineau et al, 1973, Jacobson & Langmuir, 1974, Mook et al., 1974, Nelson et al., 1988, Deines, 1989, Javoy & Appora-Gnekindy, 1993 e Zheng & Hoefs, 1993, entre outros) sobre isotopia de C e O em carbonatos e/ou ambientes alcalino-carbonatítico, aplicam um modelo de fracionamento isotópico desses elementos, compatível com aqueles observados na literatura pertinente. Nesta modelagem, as seguintes premissas são admitidas no sistema magmático:

A - Nos estágios iniciais da cristalização magmática:

- 1) O líquido carbonatítico foi segregado de um magma alcalino em temperaturas próximas a 800-900°C, sem ter havido trocas isotópicas significantes com os componentes silicáticos;
- 2) As rochas carbonatíticas cristalizam a partir de um líquido carbonatítico supercrítico e rico em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , seguindo a equação básica  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^{1+}$ ;
- 3)  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são as únicas fontes de oxigênio e  $\text{CO}_2$  é a única fonte de carbono;
- 4) Todo o fracionamento isotópico ocorre em sistema fechado;

- 5) A composição isotópica inicial de C e O é considerada hipoteticamente -7,5 e 8,0‰, respectivamente para  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , dentro do campo dos carbonatitos primários de Taylo et al. (1967).

B - No estágio tardimagmático-hidrotermal:

- 1) O fracionamento ocorre em sistema semi-aberto
- 2) As temperaturas decrescem a partir de aproximadamente 400°C

A equação básica de cristalização dos carbonatos formadores das rochas é modelada utilizando a lei do equilíbrio e ação das massas, onde a, b e c representam, respectivamente, os números de moles de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  no líquido carbonatítico e silicático antes da cristalização.

Dentro deste contexto, para se conhecer os valores de a, b e c, necessários para a modelagem pretendida, fixa-se um valor de A (estimado e fixado em 20% em peso) e, automaticamente obtém-se C.

Segundo a lei da ação das massas, as variações nas composições isotópicas de C e O são obtidas a partir das seguintes equações:

$$2A \delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2)_i} + C \delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})_i} = 2a \delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2)} + c \delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} + 3b \delta^{18}\text{O}_{(\text{cc})} \quad \text{e}$$

$$A \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)_i} = a \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)} + b \delta^{13}\text{C}_{(\text{cc})},$$

com i representando a fase inicial e cc a fase carbonática (calcita) formada.

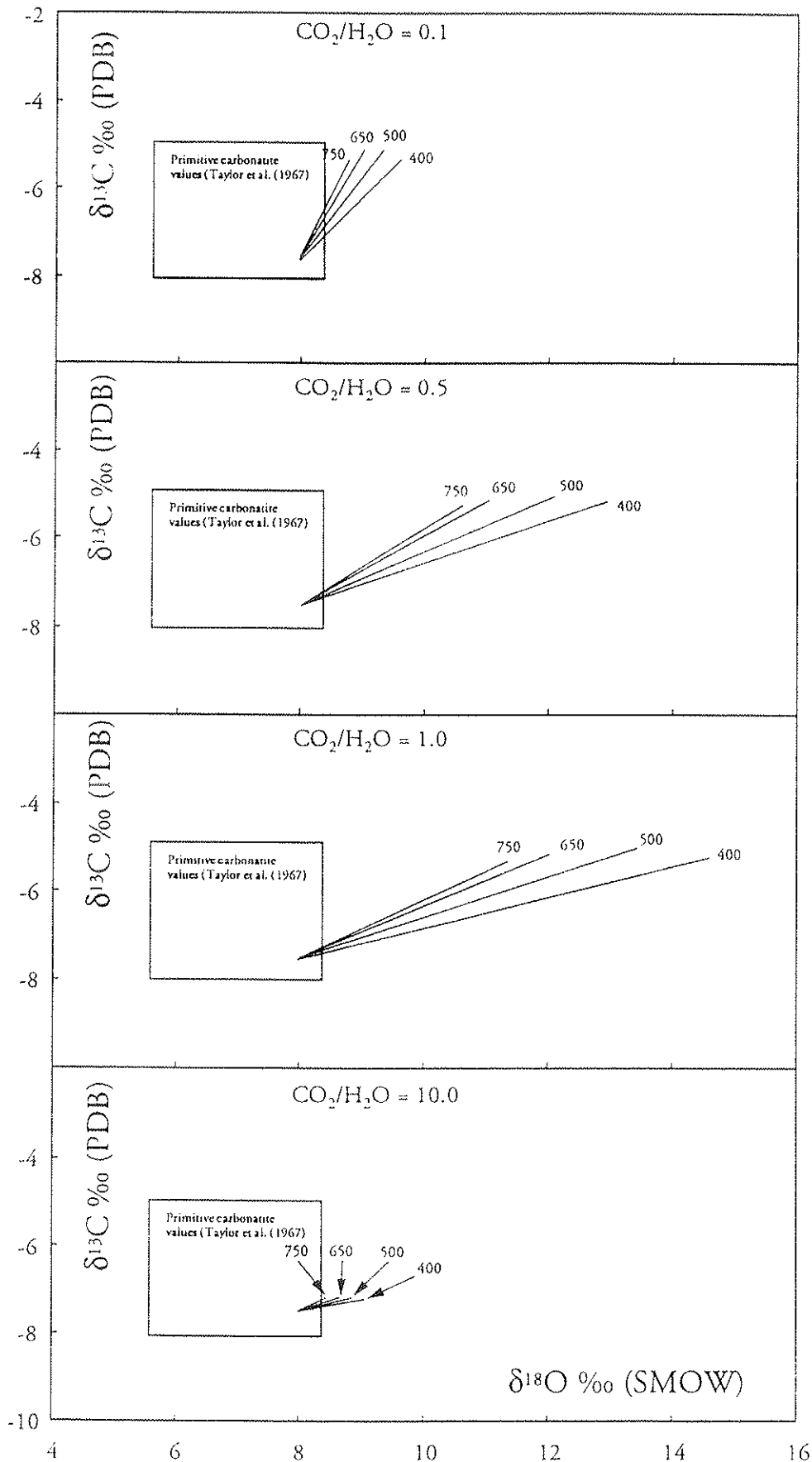
A composição isotópica de C e O das fases envolvidas no sistema podem ser calculadas utilizando-se as constantes de fracionamento propostas por Bottinga (1969) e O'Neil et al. (1968), respectivamente  $\Delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2-\text{cc})}$ ,  $\Delta^{18}\text{O}_{(\text{cc}-\text{H}_2\text{O})}$  e  $\Delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2-\text{cc})}$ , pelas equações a seguir;

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{cc})} = [2A \delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2)_i} + C \delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})_i} - 2a \Delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2-\text{cc})} - c \Delta^{18}\text{O}_{(\text{cc}-\text{H}_2\text{O})}] / [3b + 2a + c] \quad \text{e}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{cc})} = [A \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)_i} - (a-b) \Delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2-\text{cc})}] / A$$

A aplicação da modelagem para uma condição inicial de cristalização hipotética localizada dentro do campo dos carbonatitos primários de Taylor et al. (1967) mostra em diagrama binário  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  um alinhamento positivo para a composição isotópica, com diminuição da inclinação em função da diminuição da temperatura e do aumento da relação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  no sistema (fig. 25).

Nas condições de hidrotermalismo, comumente observadas em rochas alcalino-carbonatíticas, Censi et al. (1996) utilizam as condições de fracionamento propostas por Zheng & Hoefs (1993) para formação de calcita hidrotermal, onde as composições isotópicas de C e O das fases formadas descrevem uma trajetória curvilínea em diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$ , dependente da temperatura e da relação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (fig. 26). Neste caso, a temperatura inicial considerada é de 400°C e os valores isotópicos iniciais são considerados aqueles dos fluidos hidrotermais e da rocha alcalina e/ ou



**Figura 25** - Variação da composição isotópica de C e O durante a cristalização primária de rochas carbonatíticas.

Fatores de fracionamento utilizados:

$$\Delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2-\text{Cc})} = -3,2798 + 10611/\text{T}^\circ\text{k} - 1803400/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (Bottinga, 1968);}$$

$$\Delta^{18}\text{O}(\text{Cc}-\text{H}_2\text{O}) = 3,39 - 2780000/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (O'Neil et al., 1969) e,}$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2-\text{Cc})} = 2,4612 + 7666,3/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (Bottinga, 1968).}$$

carbonatítica. A lei da ação das massas continua sendo a base dos cálculos da modelagem, e as seguintes equações são utilizadas:

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{cc})} = (\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})i} + \Delta^{18}\text{O}_{(\text{cc-H}_2\text{O})}) - [ \delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})i} + \Delta^{18}\text{O}_{(\text{cc-H}_2\text{O})} - \delta^{18}\text{O}_{(\text{cc})i} ) \exp(-R/W_{(\text{O})}) ] \text{ e}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{cc})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{HCO}_3)_i} + \Delta^{13}\text{C}_{(\text{cc-HCO}_3)}) - [ (\delta^{13}\text{C}_{(\text{HCO}_3)_i} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{cc})i}) \exp(-R/W_{(\text{C})} X_{(\text{HCO}_3)}) ],$$

onde  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{cc})}$  e  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{cc})}$  são os valores isotópicos da calcita,  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{HCO}_3)_i}$  é a composição isotópica inicial de  $\text{HCO}_3^{-1}$  no fluido,  $X_{(\text{HCO}_3)}$  é a composição molar de  $\text{HCO}_3^{-1}$  no fluido e  $R/W_{(\text{O})}$  e  $R/W_{(\text{C})}$  são as razões rocha/água para oxigênio e carbono, definidas como:

$$R/W_{(\text{O})} = 3K_{\text{ps}_{(\text{cc})}} / [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_3^{2-}] \text{ e}$$

$$R/W_{(\text{C})} = K_{\text{ps}_{(\text{cc})}} / ([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^{-1}][\text{CO}_3^{2-}] ,$$

onde  $K_{\text{ps}_{(\text{cc})}}$  é o produto de solubilidade da calcita.

As variações da relação  $R/W$  com a temperatura é definida pela equação definida por Jacobson & Langmuir (1974);

$$\log K_{\text{ps}} = -13,870 - 3059/T(^{\circ}\text{K}) - 0,04035 T(^{\circ}\text{K})$$

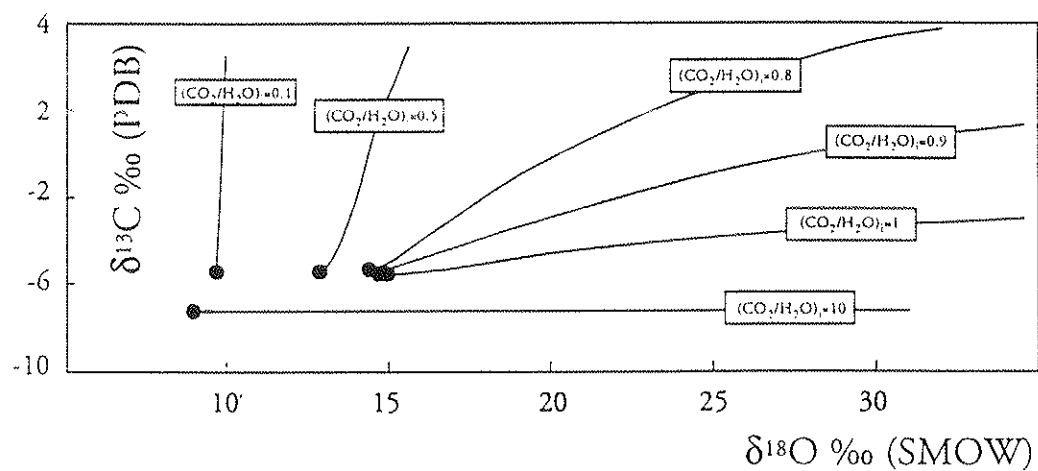
A fração molar de  $\text{HCO}_3^{-1}$  presente no fluido é calculada a partir da equação básica do sistema estudado ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^{1+} + \text{HCO}_3^{-1}$ ), sendo sua constante de equilíbrio dependente da temperatura segundo a equação proposta por Harned & Davis (1943, apud Censi et al., 1996);

$$\log K_0 = -14,0184 + 2385,73/T (^{\circ}\text{K}) - 0,0152642T (^{\circ}\text{K})$$

$$\log K_1 = -14,8435 + 3404,71/T (^{\circ}\text{K}) - 0,032786T (^{\circ}\text{K})$$

A composição isotópica inicial do  $\text{HCO}_3^{-1}$  foi calculada segundo equação proposta por Mook et al. (1974) fixando-se um valor inicial de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  dissolvido no fluido.

A figura 26 mostra o comportamento isotópico esperado para a modelagem proposta.



**Figura 26** - Variação da composição isotópica de C e O durante o processo de interação fluido-rocha, pós cristalização primária de rochas carbonatíticas (fase hidrotermal).

Fatores de fracionamento utilizados:

$$\Delta^{18}\text{O}_{(\text{Cc}-\text{H}_2\text{O})} = 3,39 - 2780000/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (O'Neil et al., 1969) e,}$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{(\text{Cc}-\text{HCO}_3^-)} = 1,943 + 1866,101/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (Robinson, 1975).}$$

#### II.1.4.2 - ISOTOPIA DO C E O EM CARBONATOS SUPÉRGENOS CONTINENTAIS

Apesar da relativa instabilidade geológica dos carbonatos frente à dissolução em condições normais de temperatura e pressão, é frequente a observação destes minerais em ambiente de superfície. Podem ocorrer em perfis de intemperismo, calcretes, solos, ambientes cársticos e em sedimentos químicos nos rios (travertinos). Aqueles diagenéticos de borda de plataforma continental sofrem grande influência do ambiente marinho e mostram relações isotópicas diferenciadas.

A mineralogia destes carbonatos é basicamente aragonita, dolomita, magnesita e calcita, com predominância desta última, que pode ainda conter variadas concentrações em Mg. Face à sua alta solubilidade relativa, organizam-se comumente em agregados policristalinos marcados por sucessivos eventos de dissolução e precipitação, notadamente quando em ambientes tropicais úmidos. Solomons & Mook (1986), citando trabalhos anteriores, classificam os carbonatos supérgenos de ocorrência em solos, principalmente  $\text{CaCO}_3$ , em três tipos, baseados em sua morfologia: 1) acumulacões difusas, não visíveis a olho nu; 2) concentrações descontínuas, visíveis a olho nu, formadas em processo descontínuo; 3) concentrações contínuas.

As composições isotópicas do C e do O dos carbonatos supérgenos serão influenciadas fortemente pelas concentrações de  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  das águas de superfície e da atmosfera do solo. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  serão influenciados pelo conteúdo e origem do carbono inorgânico dissolvido (DIC) nas águas de superfície, seu pH, pela pressão de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) do solo e pelo conteúdo em  $^{13}\text{C}$  da rocha carbonática subjacente, quando é o caso (Deines & Langmuir, 1974). O DIC, geralmente na forma de  $\text{HCO}_3^{-1}$ , tem origem na dissolução dos minerais carbonáticos e silicáticos por águas de superfície acidificadas, contendo  $\text{CO}_2$  e/ou ácidos húmicos (Solomons & Mook, 1986). A pressão de  $\text{CO}_2$  do solo será influenciada pela  $p\text{CO}_2$  da atmosfera e pela biomassa local, que fornece  $\text{CO}_2$  na sua atividade vital e decomposição. Quando presente, através do seus ciclos biossintéticos (ou fotossintéticos do tipo C3, C4, C3-C4 ou CAM), fornecem altas percentagens de  $^{12}\text{C}$  ao sistema (Kluge & Ting, 1978). O pH da solução é de fundamental importância, e determinará o tipo de associação das moléculas de  $\text{CO}_2$  com a água ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^{-1}$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ), e o tipo de equilíbrio e fracionamento isotópico ocorrido na reação básica da precipitação de carbonatos ( $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^{-1}$ ) (Deines & Langmuir, 1974).

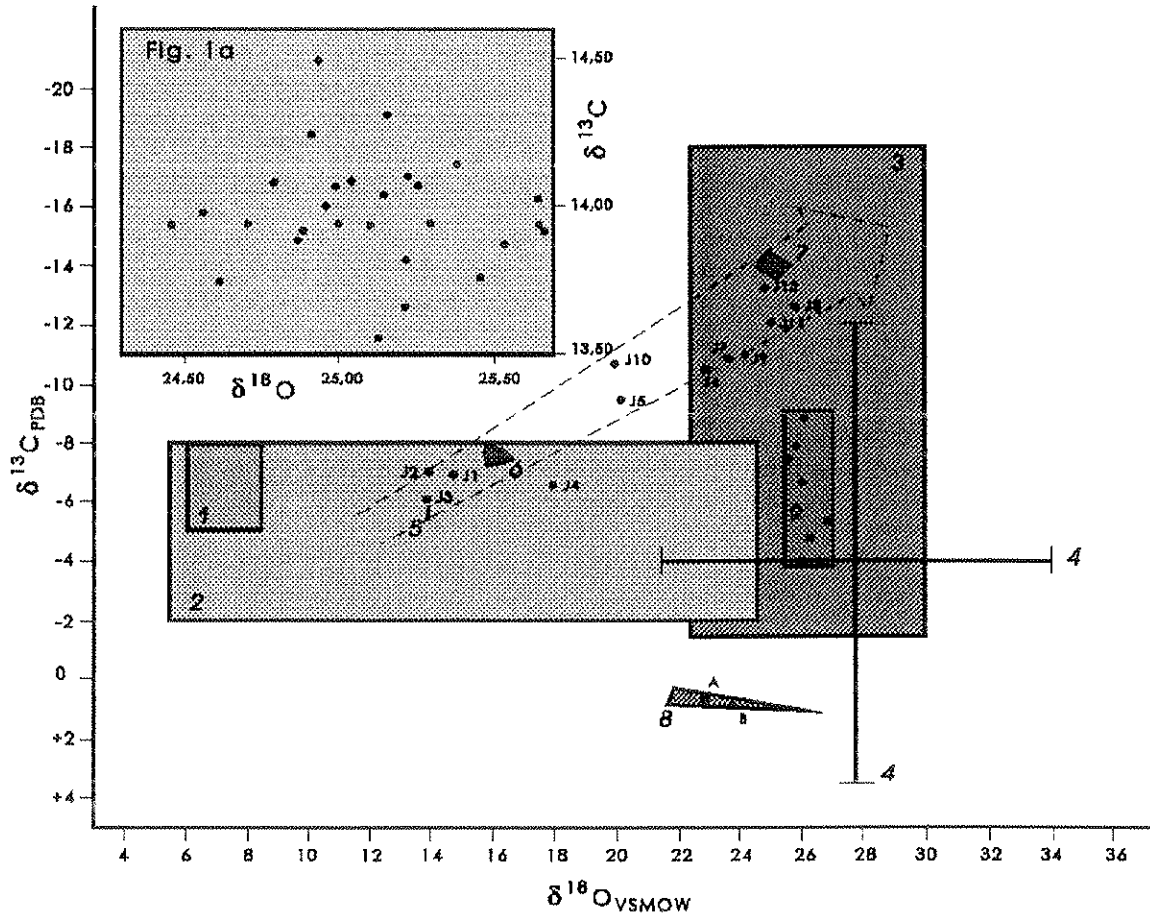
O tipo de vegetação presente no ambiente (C3, C4 ou CAM) tem papel essencial no  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos precipitados no perfil de alteração, o que, associado à dependência térmica do fracionamento  $\text{CO}_2$  (solo) -  $\text{CaCO}_3$  (precipitado) e ao possível enriquecimento em  $^{13}\text{C}$  sob regimes de alta evaporação, implica em indireta dependência do  $\delta^{13}\text{C}$  a fatores climáticos e geográficos.

As dependências da composição isotópica do O para os carbonatos supérgenos é, aparentemente, menos complexa e está fortemente relacionada aos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas meteóricas locais (Savin & Epstein, 1970, Lawrence & Taylor, 1972, Cerling, 1984, Solomons & Mook, 1986, Bird et al., 1992, Almeida et al., 1996). O  $\delta^{18}\text{O}$  das águas meteóricas é determinado principalmente por parâmetros climáticos, como temperatura e regime de precipitação/evaporação, bem como geográficos, como a latitude, altitude e maior ou menor contribuição de vapor d'água de origem marinha (Anderson & Arthur, 1983, apud Almeida et al. 1995).

De maneira geral, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  dos carbonatos secundários continentais variam pouco em relação àqueles de  $\delta^{13}\text{C}$ . Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre 23 e 26 (VSMOW) são normais para regiões intertropicais que normalmente apresentam  $\delta^{18}\text{O}$  entre 4 e 6‰ (VSMOW) para as águas de superfície. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variam de maneira mais ampla, e podem oscilar entre -20 a +2 (PDB) aproximadamente. Quando observados em gráficos binários  $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$ , as grandes variações nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  relativamente àqueles de  $\delta^{18}\text{O}$  para amostras de carbonatos de uma mesma região podem configurar um alinhamento dos valores  $\delta^{13}\text{C} \times \delta^{18}\text{O}$  que caracteriza a linha da calcita (*calcite line*) comumente citada na literatura (Lohmann, 1987, Bellanca & Neri, 1993).

As características isotópicas de carbonatos supérgenos associados a mantos de intemperismo sobre complexos alcalinos carbonatíticos é pouco citada na bibliografia. Alcover Neto et al. (1995) caracterizaram as relações isotópicas para C e O em calcitas desta natureza encontradas na base do perfil de alteração sobre o corpo carbonatítico de Juquiá (SP), evidenciando um comportamento normal, com valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  dentro do campo de ocorrência de carbonatos supérgenos citados na literatura, no fracionamento destes elementos a partir dos carbonatos da rocha original (dolomita). Apontam, porém, grandes concentrações de  $^{13}\text{C}$  nestas calcitas justificadas por processos policíclicos de dissolução e precipitação durante a evolução destas calcitas, em ambiente com águas percolantes ricas em carbono inorgânico dissolvido (DIC) e acentuado equilíbrio isotópico com a pressão de  $\text{CO}_2$  do solo. Estes dados de Alcover Neto et al. (1995) concordam fortemente com aqueles obtidos por Girard et al. (1993) para  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em grupos carbonatos localizados nas estruturas apatíticas endógenas e supérgenas do mesmo complexo, mostrando a mesma relação no fracionamento isotópico durante a dissolução dos diferentes minerais (apatitas e calcitas) primários para formação dos intempéricos, com levemente maiores concentração de  $^{13}\text{C}$  nas calcitas e  $^{18}\text{O}$  nas apatitas supérgenas, como pode ser observado na figura 27.





**Figura 27-** Diagrama  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{18}O$  de calcitas e dolomitas. 1- Carbonatitos primários (Taylor et al., 1967); 2- Carbonatitos em geral (Deines, 1989); 3- Carbonatos supérgenos (O'Neil & Barnes, 1971); 4- Carbonatos supérgenos (Talma & Netterberg, 1983); 5- Dolomitas primárias de Juquiá (Alcover Neto et al., 1995); 6- Calcitas e dolomitas de Juquiá (Castorina et al., 1996); 7- Calcitas secundárias de Juquiá (Alcover Neto et al., 1995); 8- Calcários da Formação Bairro da Serra, A= média para calcitas, B= média para dolomitas (Frasca, 1992); 9- Calcitas supérgenas da caverna Santana (Alcover Neto et al., 1995); J1 a J12- Apatitas de Juquiá (Girard et al., 1993). Fig 1a- Distribuição dos valores do campo 7 desta figura.

### III - MATERIAIS ESTUDADOS

#### III 1 - APRESENTAÇÃO

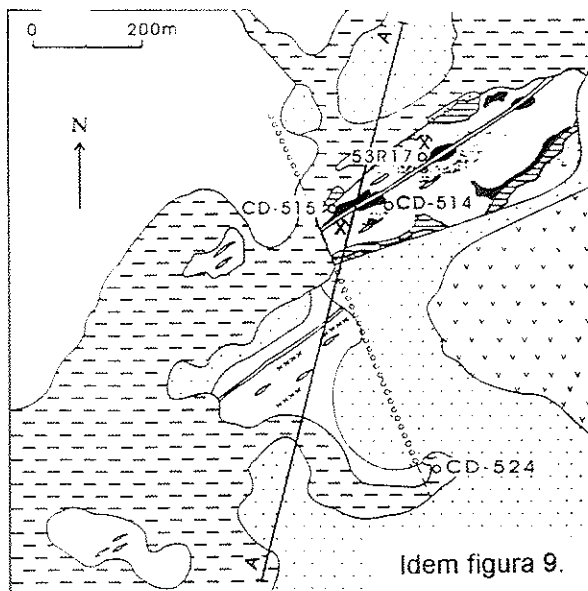
As amostras estudadas neste trabalho foram coletadas em quatro furos de sondagem (CD-514; CD-515; CD-524 e 53R17) e de duas frentes de lavra de carbonato atualmente em atividade, e representam os principais tipos de rochas encontradas no complexo.

Os furos CD-514 e 53R17 representam rochas carbonatíticas, sendo que o primeiro corresponde a um sovito maciço, rocha mais comumente encontrada no CCh e o último a um sílico carbonatito ferruginizado e rico em minerais do grupo dos pirocloros. No furo CD-514, as fácies são e com alteração incipiente mostram carbonatito típico, que será descrito a seguir, e as fácies intemperizadas mostram material ferruginoso, friável, eventualmente aloterítico, proveniente de rochas originalmente brechadas, ricas em fragmentos de rochas silicáticas e carbonatíticas envolvidas numa matriz ferruginosa de origem tardimagmática. No furo 53R17, as fácies intemperizadas predominam até a profundidade de aproximadamente 80m, representando material originalmente brechado por fluidos ferruginosos tardimagmáticos. Neste furo, nas profundidades entre aproximadamente 25 e 50m, foram detectados teores da ordem de 0,5% de  $Nb_2O_5$ , segundo Druecker (1979).

Os furos CD-515 e CD-524 representam as rochas silicáticas alcalinas, formadas predominantemente por K-feldspato e egirina-augita, sendo que, no primeiro, é bem maior a quantidade de produtos ferruginosos tardimagmáticos. Apesar da localização em mapa (figura 9) mostrar o furo CD-515 localizado sobre rochas carbonatíticas, suas amostras, representativas das profundidades entre aproximadamente 50 e 80m são silicáticas, não tendo sido encontrados testemunhos das porções mais superficiais.

A figura 28 mostra as localizações aproximadas e descrições resumidas dos testemunhos de sondagem comentados.

As amostras recolhidas nas frentes de lavra (fotos 2, 3 e 4) representam rochas carbonatíticas e alcalinas, e, principalmente, os materiais mais intemperizados localizados nos bolsões de alteração, comuns no CCh. Nestes bolsões, foram também coletadas amostras de ossos soterrados (foto 5), parcialmente impregnados por calcita supérgena, nas quais foram avaliadas as características isotópicas de C e O. A representação esquemática das relações espaciais entre as principais fácies nas frentes de lavras do CCh é mostrada na figura 29.



Idem figura 9.

#### Furo CD-524

prof.(m)	descrição resumida
21 ↓ 81	Rocha silicática em estágios iniciais e médios de alteração. Parte sã de coloração bege/rosada e granulação média/grossa. Quantidade de micas varia de 5 a 15% em média e estão geralmente parcialmente alteradas e preenchidas por oxihidróxidos ferruginosos. Venulações milimétricas de carbonatos podem ser observadas freqüentemente.
82 ↓ 232	Rocha silicática maciça, coloração bege/rosada e cinza/esverdeado, granulação média grosseira; ou marrom claro e roxo, granulação fina, com alteração incipiente. Veios milimétricos de carbonatito são observados
233	Veio (0,5-1 cm) de carbonatito de granulação média, cor bege/ rosa
234 ↓ 387	Idem rocha silicática anterior (86,5 - 203,5 m)

#### Furo CD - 514

prof.(m)	descrição resumida
41,0 ↓ 49,0	Carbonatito com alteração incipiente de granulação fina, bege / rosado, homogêneo, com até 10% de máficos (mica de até 2cm com produtos ferruginosos) em alteração como material poroso marrom. Materiais roxos maciços são observados.
50 ↓ 56	Material muito alterado, marrom escuro, friável, com parte estruturada bege clara, granulação fina / média. Matéria orgânica e nódulos c/ Mn podem ser observados.
57 ↓ 58	Carbonatito com alteração incipiente, de granulação média / grossa com faixas de granulação fina, cor bege/rosado, alteração inicial com micas ferruginizadas roxa / marrom em alteração.
58 ↓ 71	Material muito alterado, marrom esc., estruturado, homogêneo com micas ferruginizadas em alteração. Matéria orgânica e quartzo aparentemente secundário são observados.
72 ↓ 86	Carbonatito com alteração baixa / média, cinza / rosado/esverdeado, granulação fina / média, raramente grosseira, estrutura fluidal, com alteração intercrystalina sacaróide, branca/amarelada. Micas ferruginizadas com colorações roxas em alteração para material friável de coloração marrom/ferrugem.

#### Furo 53 R 17

prof.(m)	descrição resumida
0 ↓ 3	Material friável, homogêneo iso-estruturado, marrom escuro avermelhado com concreções milimétricas (1 - 5mm).
4,0 ↓ 10	Material friável, heterogêneo, iso-estruturado, marrom escuro com volumes menores cores de tijolo e marrom claro, com até 20% de félsicos em alteração.
11 ↓ 23	Material friável semelhante ao anterior, eventualmente mais compacto, com volumes arredondados (0,5 - 2 cm) de félsicos primários em alteração.
24 ↓ 50	Material friável, isoalterado, marrom escuro/preto / marrom claro, rico em micas (cor salmão e ferrugem) e minerais máficos, em alteração.
51 ↓ 92	Silício - carbonatito com alteração média, granulação média, colorações cinza/ marrom claro/ rosado, rico em micas máficas (arroxeadas) com até 1cm. É comum a presença de venulações, com até 3mm, de calcita
93 ↓ 111	silício-carbonatito em início de alteração, granulação fina/ média, cor cinza/ bege rosado, rico em micas máficas (pretas).

#### Furo CD-515

prof.(m)	descrição resumida
52 ↓ 77	Rocha silicatada em médio/ alto estágios de alteração, coloração cinza / marrom claro, granulometria variada, com até 20% de flogopita. Materiais marrom claro / ferrugem ocupam os espaços intercrystalinos e produtos ferruginosos marrom escuro/ ocupam os espaços internos das micas em alteração. Raros volumes de materiais avermelhados / esverdeados e granulação fina são observados.

Figura 28 - Descrição resumida e localização dos furos de sondagem CD-514, CD-515, CD-524 e 53R17 do CCh.



**Foto 2** - Frente de lava do carbonatito no Complexo de Chiriguelo.

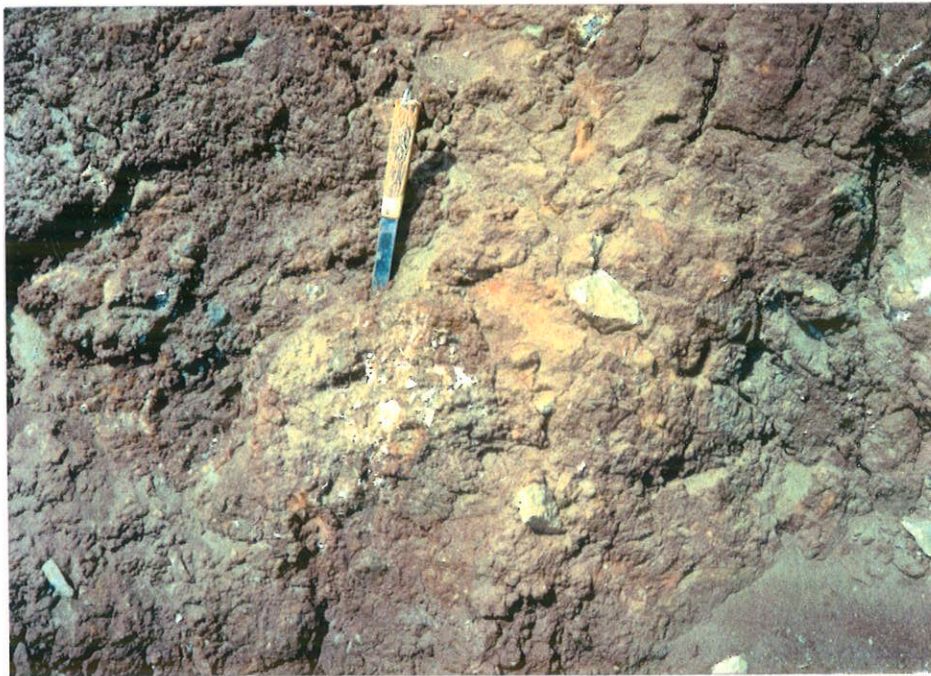


**Foto 3** - Cavidades cársticas expostas na frente de lava do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.













**Foto 4** - Frente de lavra do Complexo Alcalino-Carbonatito de Chiriguelo.



**Foto 5** - Detalhe de ossos parcialmente impregnados por calcita supérgena dentro de bolsão de alteração do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.



- |   |   |   |   |
|---|---|---|---|
|  | rochas alcalinas e fenitos em início de alteração |  | material alterado frável (bolsão de alteração)  |
|  | rochas alcalinas e fenitos alterados              |  | material alterado (cavidades parcialmente preenchidas por material alterado semelhante ao dos bolsões de alteração) |
|  | carbonatitos em início de alteração               |  | ossos em alteração, parcialmente preenchidos por calcita supérgena  |
|  | carbonatitos alterados                            |  | veios de calcita hidrotermal  |

**Figura 29** - Representação esquemática do manto de alteração desenvolvido sobre o Complexo Alcalino-Carbonatítico de Chiriguelo.

### III.2 - Amostragem

A amostragem nos testemunhos de sondagem e nas frentes de lavra visou a caracterizar todas as fácies litológicas encontradas na área estudada, nos seus diferentes estágios de alteração intempérica, inclusive os materiais inalterados. Foram selecionadas 70, 28, 13 e 71 amostras respectivamente dos furos CD-514, CD-515, CD-524 e 53R17 e mais, aproximadamente, 200 outras recolhidas nas frentes de lavra, totalizando ao redor de 400 amostras trabalhadas.

Material representativo dos bolsões mereceram atenção especial e foi coletado objetivando a caracterização qualitativa de seus constituintes e seu quimismo total.

As amostras de rocha carbonatítica portadora de pirocloros, sabidamente ricos em urânio (Premoli & Velazquez, 1981), foram localizadas, em superfície, com o auxílio de um cintilômetro multiespectral de contagem contínua. Assim, foram coletadas amostras em dois pontos diferentes da mina, representando respectivamente rocha carbonatítica rica em pirocloro sã e intemperizada.

Para os estudos isotópicos de C e O foram coletadas as diferentes calcitas encontradas na área, a saber: 1- calcitas endógenas contidas na rocha silicática do furo CD-524; 2- calcitas de veios hidrotermais localizadas em superfície e no furo 53R17; 3- calcitas supérgenas associadas a ossos na aloterita sobre as rochas carbonatíticas; 4- calcitas de carbonatito em início de alteração (predominantemente calcita endógena com alguma provável calcita supérgena) localizadas em superfície (calcitas endógenas da rocha carbonatítica não foram coletadas para análise pois foram utilizados os dados já obtidos por Censi et al., 1989). Ainda dentro do contexto da investigação isotópica foram coletadas amostras de água de superfície em córrego no CCh para medição dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ .

## IV. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DOS MATERIAIS ESTUDADOS

### IV.1 - CARBONATITOS

As amostras de rocha de composição predominantemente carbonatítica e seus produtos intemperizados foram coletadas nos testemunhos de sondagens CD-514 e 53R17, além de uma única amostra de veio carbonatítico na sondagem CD-524 (essencialmente composto por rochas feníticas) e, em superfície, nas frentes de lavra de calcita do carbonatito.

O furo de sondagem CD-514 (tabela 18) representa profundidades entre 41 e 87m. Foram coletadas 70 amostras (14/01, mais superficial, a 14/70, mais profunda), representando as diferentes fácies encontradas. Macroscopicamente, suas partes são mostram carbonatito com estrutura fluidal, granulometria predominantemente fina a média, raramente grosseira, coloração variando de cinza a bege rosado, com freqüentes volumes arroxeados ricos em micas e com raros minerais metálicos. Suas fácies mais intemperizadas concentram-se nas profundidades entre 50 e 70m aproximadamente e mostram material friável, geralmente com estrutura primária preservada, ricos em produtos ferruginosos (goethita) que impregnam minerais residuais como barita, quartzo, apatita e micas em diferentes estágios de alteração supérgena. Estes materiais não representam fácies provenientes do intemperismo das rochas carbonatíticas descritas acima, mas sim fácies intemperizadas de material originalmente brechado onde uma matriz ferruginosa englobava fragmentos de carbonatitos e rochas silicáticas, conforme observações de seções delgadas do seu material, que mostram, além dos minerais residuais já comentados, freqüentes pseudomorfoses de minerais silicáticos, comuns à rocha silicática que comentaremos a seguir, como piroxênios, titanita, granadas e micas, e que apresentam riqueza em fases opacas endógenas e eventuais fragmentos de rocha carbonatítica.



prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)	prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)
41,0	14/01	C,B	0	62,0	14/36	B,Bi,Q	50
41,3	14/02	C,G,B	<5 e 50	62,5	14/37	B,Bi,Q	50
41,8	14/03	C,Q,B	5	63,0	14/38	B,Q,G,A,Bi	50
42,2	14/04	C,B	5	64,2	14/39	A,B,H,G,Bi	50
43,7	14/05	C,Q,G	5	64,8	14/40	B,A,Q	50
44,5	14/06	C,B	<5	65,5	14/41	B,Q,G,A,Bi	50
44,6	14/07	C,Q,B	<5	66,0	14/42	B,Q,G,A,Bi	50
46,0	14/08	C,B	5	69,5	14/43	B,Q,G,A,Bi	50
47,0	14/09	C,B	5	71,5	14/44	B,A,H,Bi	50
47,5	14/10	C,B	<5	71,6	14/45		50
49,0	14/11	C,B	5	72,0	14/46	C,B,Q,G,H,Bi	<5
50,5	14/12	B,Q,G,A	50	72,1	14/47	C,B	<5
51,0	14/13	B,Q,G,A	60	72,2	14/48	Q,C,B,G	50
52,0	14/14	B,Q,G,A	30	72,3	14/49	C,Q,B	25
52,3	14/15	B,Q,G,A	70	72,7	14/50	C,B	<5
53,0	14/16	B,Q,G,A	50	73,2	14/51	C,B	5
54,0	14/17	B,Q,G,A	30	74,3	14/52	C,B	<5
54,8	14/18	B,Q,G,A	50	75,7	14/53	C,B	<5
55,2	14/19	B,Q,G,A	50	76,1	14/54	C,B	<5
55,4	14/20	C,B,A,G,Bi	20	76,2	14/55	C,Bi,G,H,Cr	5
55,6	14/21	C,B,A,G,Bi	20	77,4	14/56	C,B	10
55,8	14/22	C,B,A,G,Bi	10-40	77,7	14/57	C,B	<5
56,6	14/23	C,B	10	78,6	14/58	C,B	5
56,9	14/24	C,B	10	79,6	14/59	C,B	5
57,1	14/25	C,B	<5	79,6	14/60	C,B	10
57,20	14/26	B,A,G,Bi	50	80,1	14/61	C,B	<5
57,5	14/27	B,Q,G,A,Bi	50	80,3	14/62	C,B	5
58,0	14/28	B,Q,G,A,Bi	50	81,3	14/63	C,B	<5
58,5	14/29	B,Q,G,A,Bi	50	81,7	14/64	C,B	15
58,8	14/30	B,Q,G,A,Bi	50	82,3	14/65	C,B	<5
59,0	14/31	B,Q,G,A,Bi	50	83,1	14/66	C,B	<5
59,7	14/32	B,Q,G,A,Bi	50	84,0	14/67	C,B	<5
60,0	14/33	B,Q,G,A,Bi	50	84,25	14/68	C,B	5
61,0	14/34	B,A,Q	50	85,5	14/69	C,B	5
61,8	14/35	B,A	50	85,6	14/70	C,B	10

**Tabela 18** - Localização, designação, composição mineralógica predominante (DRX) e porcentagem estimada de vazios das amostras do furo de sondagem CD-514 do CCh. (B = barita; C = calcita; Q = quartzo; A = apatita; G = goethita; H = hematita e Bi = biotita)

O testemunho de sondagem 53R17 (tabela 19) representa profundidades entre zero e 111m, onde foram coletadas 28 amostras (53/01, mais superficial, a 53/28, mais profunda) referentes às diferentes fácies litológicas observadas. Macroscopicamente, suas partes são mostram estrutura fluidal, granulação predominantemente fina a média, raramente grosseira, colorações variando de cinza a bege rosado com volumes ricos em material máfico micáceo (arroxeado a preto) e marrom escuro a preto. Sua composição mineralógica (DRX) caracteriza um sílico-carbonatito, com calcita e altas concentrações de quartzo, feldspato, barita, apatita, goethita, hematita e mica (biotita). Apesar de minerais da família do pirocloro não terem sido detectados em DRX devido a seu caráter metamórfico, sua presença é marcante nas amostras deste furo, observados com frequência em lâmina delgada.

Suas fácies intemperizadas, que predominam entre as amostras coletadas, são friáveis, com fragmentos centimétricos (até 10cm) de material carbonatítico rico em quartzo, coloração variando em tonalidades de cinza esverdeado, marrom claro alaranjado e marrom escuro a preto. Em sua composição mineralógica (DRX) predominam quartzo, barita, apatita, feldspato e micas como minerais residuais e fosfatos aluminosos (tipo crandalita) e, mais raramente caulinitas como minerais supérgenos neoformados.

prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)	prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)
0.6	53/01	Q, K, Kf, G	50	27.0	53/15	Q, B, Cr, G, K	50
1.6	53/02	Q, G, Cr, K, B	50	34 - 35	53/16	Q, B, G	50
3.3	53/03	Q, G, Cr, B, K	50	39.0	53/17	Q, B, G	50
9.0	53/04	Q, B, Cr, G	45	45.5	53/18	B, A, G, Q, Bi	50
10.0	53/05	Q, B, G	45	51 - 57	53/19	C, Q, A, B, G, Bi	25
10.5	53/06	Q, B, Cr, G	50	57 - 63	53/20	Q, B, Cr, G, K	25
11.1	53/07	Q, B, Cr, G	50	63 - 69	53/21	C, G, Bi	25
13	53/08	Q, B, Cr, G	40	69 - 75	53/22	C, Kf, Q, G, Bi	25
14	53/09	Q, B, Cr, G	50	75 - 81	53/23	Kf, C, Bi, G, Q	35
14 - 17	53/10	Q, B, Cr, G	50	81 - 87	53/24	Kf, C, Bi, G, Q	25
18.5	53/11	Q, B, Cr, G	<5	87 - 93	53/25	C, G, Kf, A, Q, Bi	25
19.9	53/12	Q, B, Cr, G	50	93 - 99	53/26	C, Bi, A, Q, Bi, G	10
22	53/13	Q, B, Cr, G	50	99 - 105	53/27	Q, C, Kf, H, G	10
23.5	53/14	Q, B, Cr, G	50	105 - 111	53/28	C, Kf, B, Bi	10

**Tabela 19** - Localização, designação, composição mineralógica predominante (DRX) e porcentagem estimada de vazios das amostras do furo de sondagem 53R17 do CCh. (B = barita; C = calcita; Q = quartzo; A = apatita; G = goethita; H = hematita; Bi = biotita; Cr = fosfato aluminoso - tipo crandalita e K = caulinita)

#### IV.1.1 - PARTE SÃ

De maneira geral (furos CD-514 e CD-524 e maioria das amostras de superfície), as rochas carbonatíticas sãs apresentam-se sob duas formas: 1) como sovito maciço, com granulação média a grosseira, constituído em grande parte ( $\approx 95\%$ ) por calcita bem cristalizada, sub-euédrica, com eventuais inclusões micrométricas, observadas apenas ao MEV-EDS, de fosfatos e óxidos de ETR (imagem 1), e ainda com barita, quartzo, apatita, biotita e opacos como acessórios e 2) brechas carbonatíticas compostas por calcita de granulação fina numa matriz opaca (imagem 2), caracterizada ao MEV-EDS como ferruginosa, rica em Si, Mn e V, entre outros elementos, também com barita, quartzo, apatita e mica como acessórios. Sobrepondo-se a essas duas fácies carbonatíticas mais características é comumente observada a presença de venulações submilimétricas a milimétricas de calcita recristalizada, mais límpida que aquela da rocha carbonatítica maciça, geralmente associada a quartzo (imagem 2).

Localizadamente (sondagem 53R17 e amostras C-AU coletadas em superfície), as rochas carbonatíticas estudadas podem conter concentrações de minerais da família do pirocloro, que ocorrem sempre associados à fase opaca ferruginosa tardimagmática, como inclusões nos cristais de calcita ou entre eles, ou ainda associados a fases de granulometria fina, com apatita, granada, quartzo e produtos ferruginosos (imagem 3).

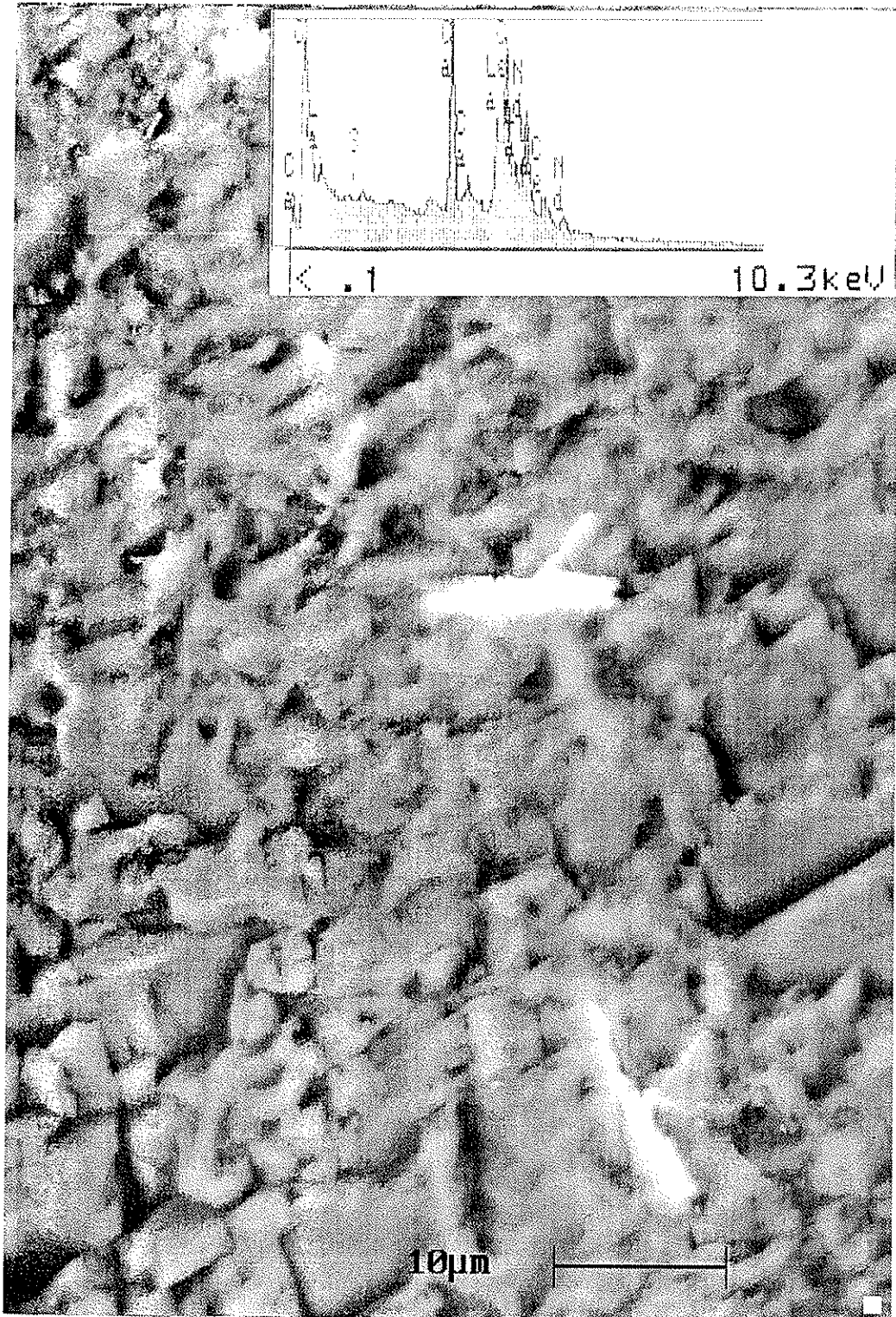
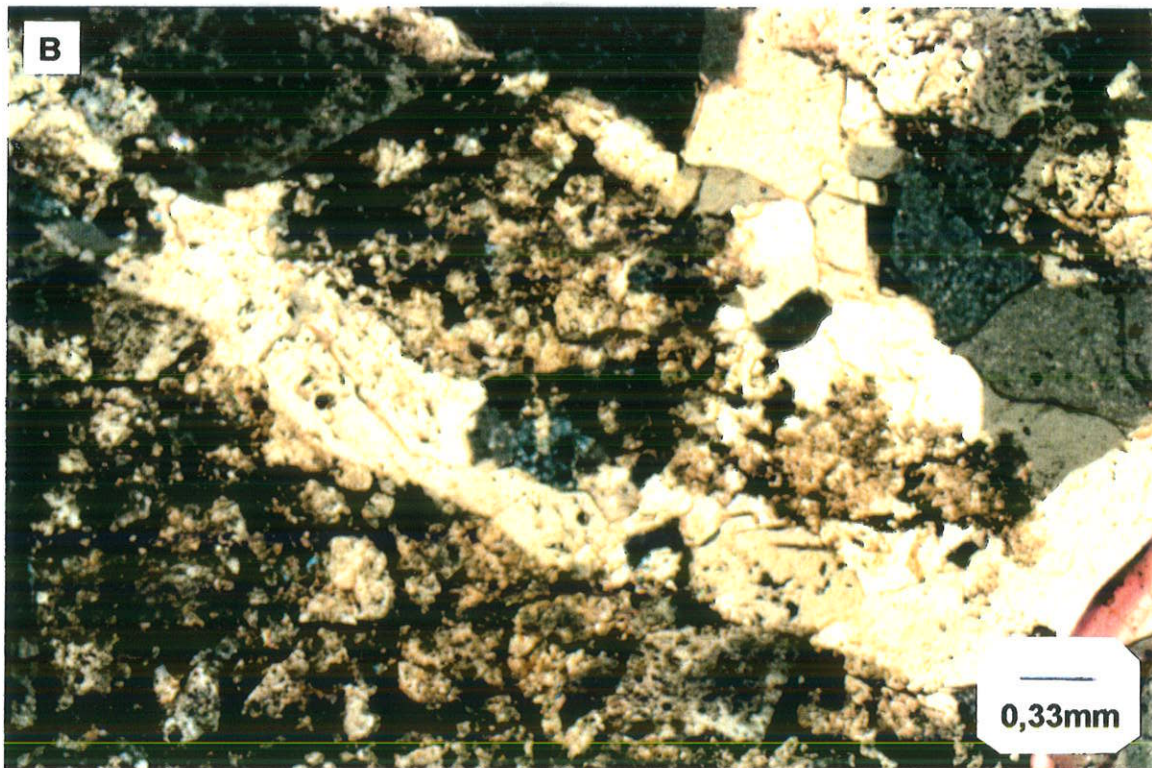
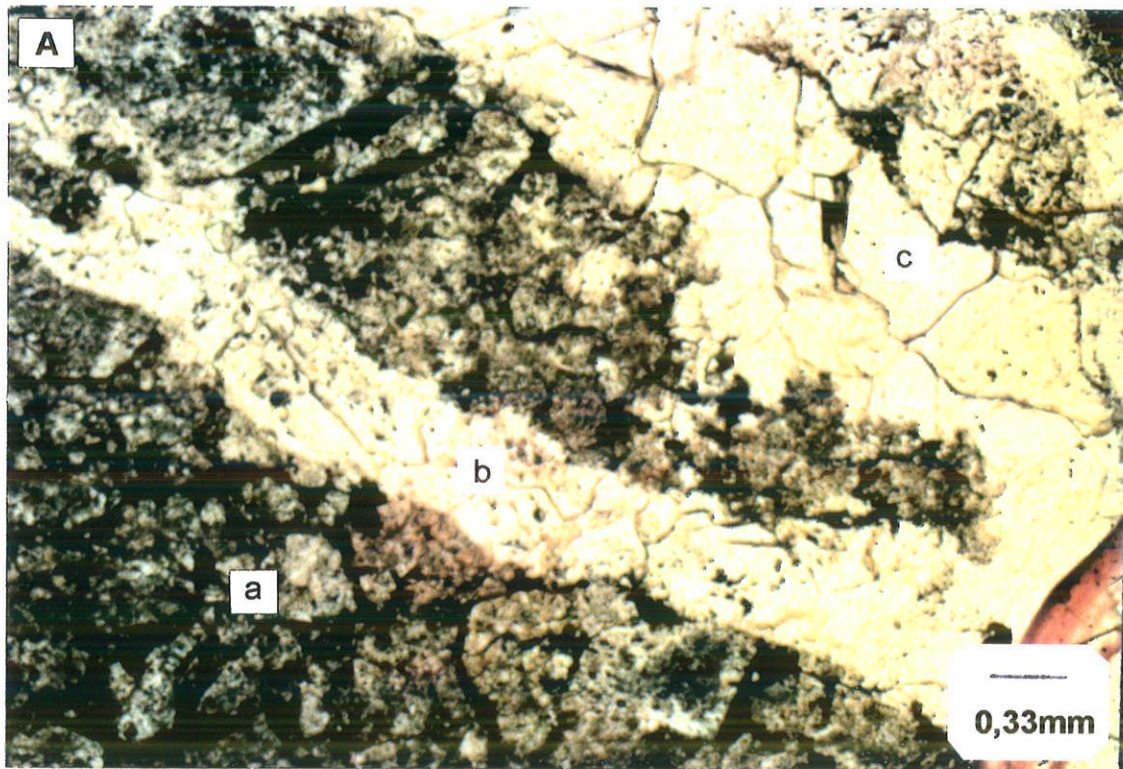


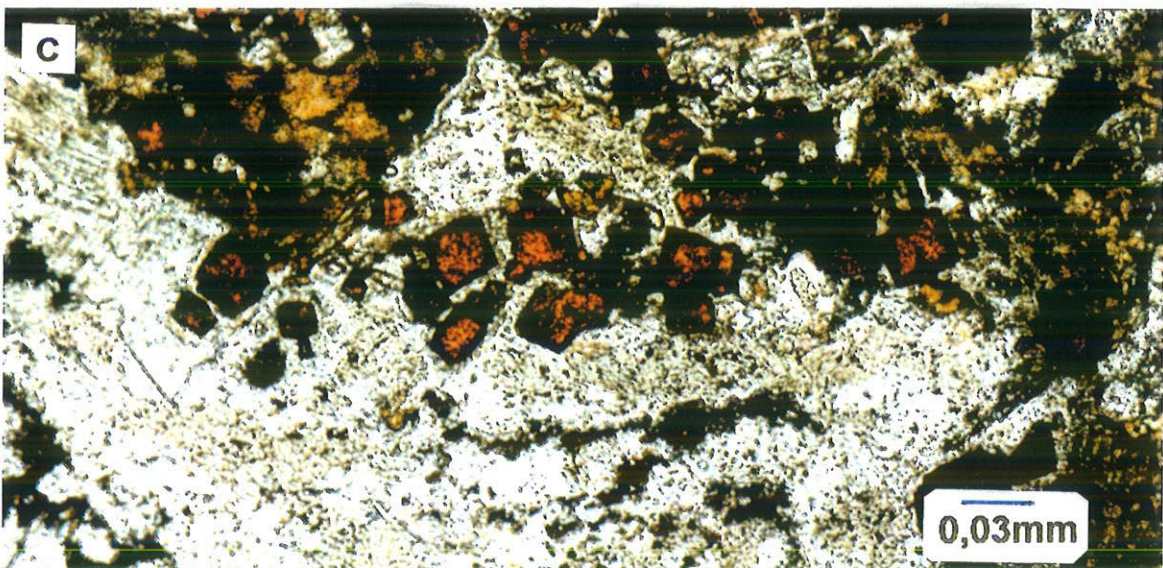
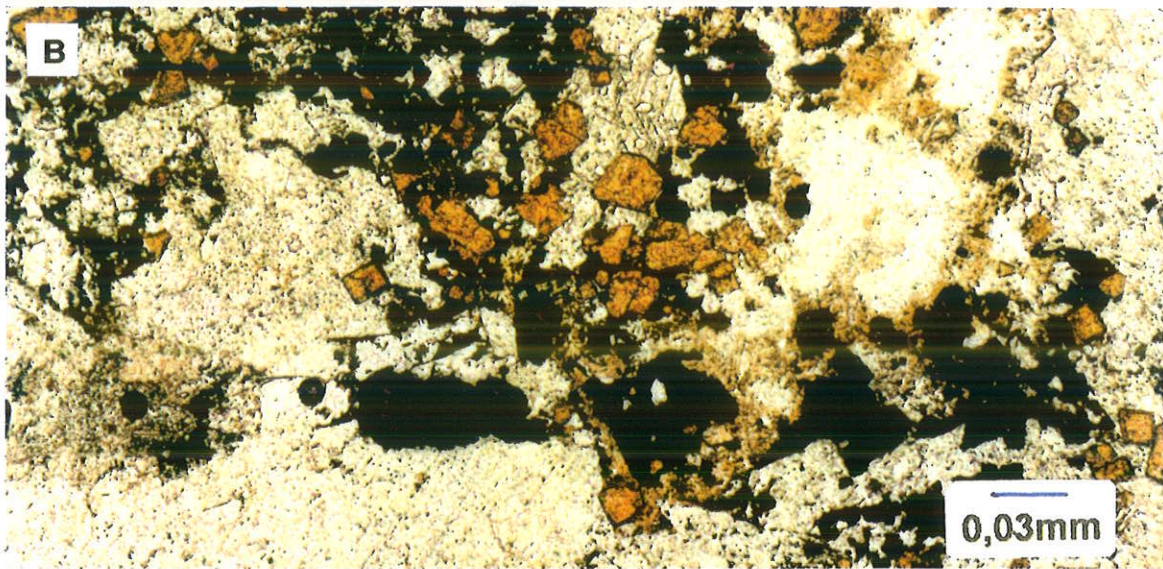
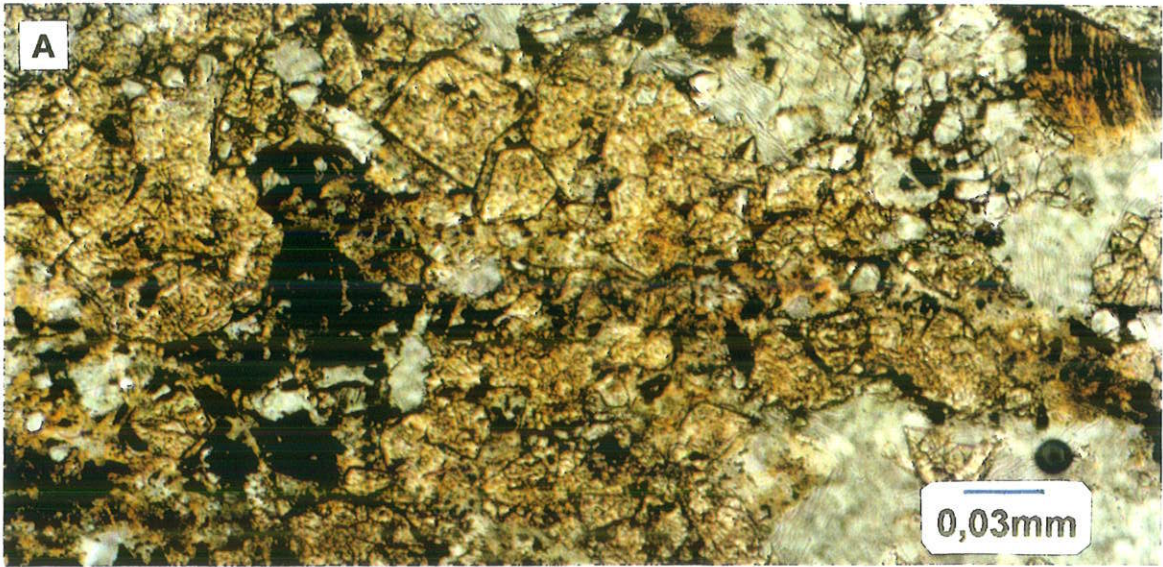
Imagem 01 - Inclusão de óxido de ETR em calcita da rocha carbonatítica do CCh - foto MEV e espectro EDS. Amostra 14/51.





**Imagem 02** - Brecha carbonatítica (a) cortada por venulação de calcita tardimagmática recristalizada (b), com quartzo (c). MO, A: LN, B: LP. Amostra 14/66.





**Imagem 03** - Rocha carbonatítica rica em pirocloro (a: claros, b: intermediários e c: escuros) do CCh. MO, LN. Amostras C-AU 30g e C-AU 9b.

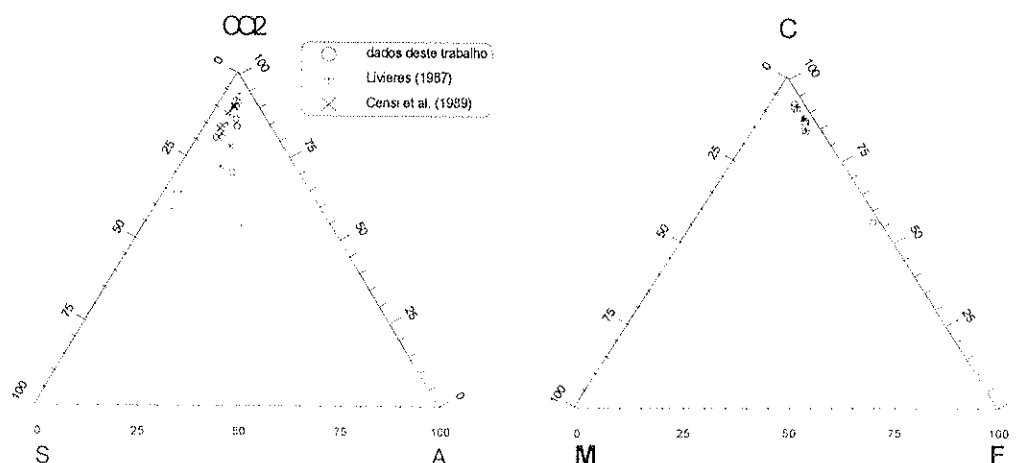


As características geoquímicas gerais das amostras de carbonatitos estudadas (tabela 20) são semelhantes às apresentadas por Livieres (1987) e Censi et al. (1989).

	14/49(1)	14/57(1)	14/64(1)	53/20(2)	AF16(2)	AF17(2)	24/64(3)
SiO <sub>2</sub>	6,5	1,4	1,7	2,17	11,36	5,51	3,37
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,0	0,0	0,03	2,82	0,33	0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,1	0,4	0,31	2,32	1,16	0,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	1,2	25,6	1,49	19,20	4,53	5,13
MnO	0,6	0,2	0,4	0,17	0,47	0,29	0,5
MgO	0,4	0,2	0,4	0,58	1,70	1,27	1,16
CaO	46,3	51,6	38,1	53,47	33,69	46,66	49,49
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,0	0,0	0,06	0,05	0,07	0,33
K <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,1	0,33	1,87	0,86	0,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5	0,4	0,6	1,47	0,56	118	0,67
PF	35,1	40,0	29,3	38,32	27,38	35,81	35,2
TOTAL	94,6	95,3	96,6	98,4	98,42	97,49	97,1
BaO	25087	24191	13440	9408	5387	11039	992
S	4200	4120	3600	30500	1100	4900	-
Sr	3976	3638	1354	4957	3507	3784	10300
Pb	313	417	3824	15	-	-	396,8
Nb	21	0	0	23	262	103	62,8
V	504	482	1512	100	-	-	-
Zn	225	52	185	86	-	-	-
Zr	0	0	0	8	608	31	12,2
Rb	16	0	0	39	115	83	28,9
U	-	-	-	3,4	-	-	10,48
Y	15	0	0	10	43	14	23,5
La	606	486	469	334	-	-	6742
Ce	961	936	838	489	-	-	1301,5
Nd	257	231	309	125	-	-	679,4

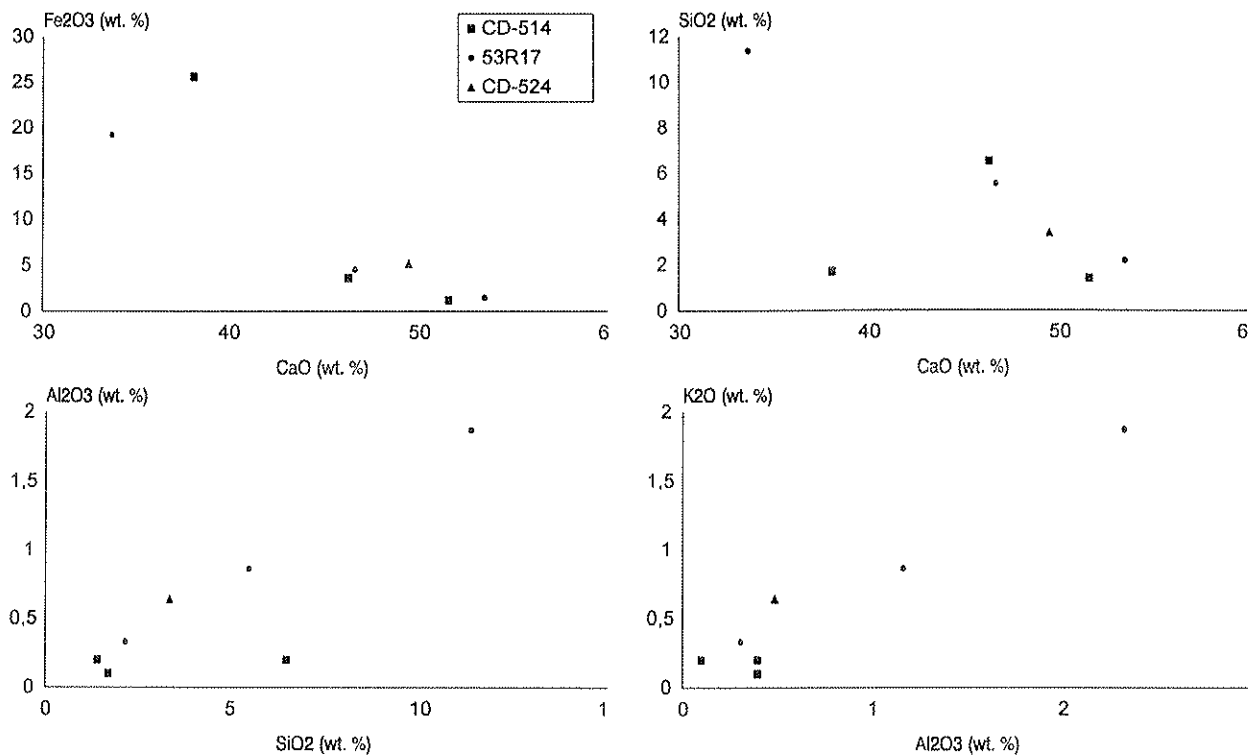
**Tabela 20** - Análises químicas para elementos maiores menores e traços em amostras dos furos de sondagem CD - 514, 53R17 e CD - 524, (1) LCT/POLI/USP - FRX semiquantitativo - normalizadas a 100%; (2) ActLabs; (3) Universidade de Trieste.

Considerando os dados geoquímicos, os materiais podem ser classificados como carbonatitos (ss) nos diagramas CO<sub>2</sub>/S/A (Lapido-Loureiro, 1991) e como cálcio e ferrocarnatitos em diagrama C/M/F (Woolley, 1982) (figura 21). A amostra 14/64 porém, classificada como ferrocarnatito, quando observada em lâmina petrográfica e MEV-EDS, mostra ser um calciocarbonatito rico na fase ferruginosa tardimagmática.



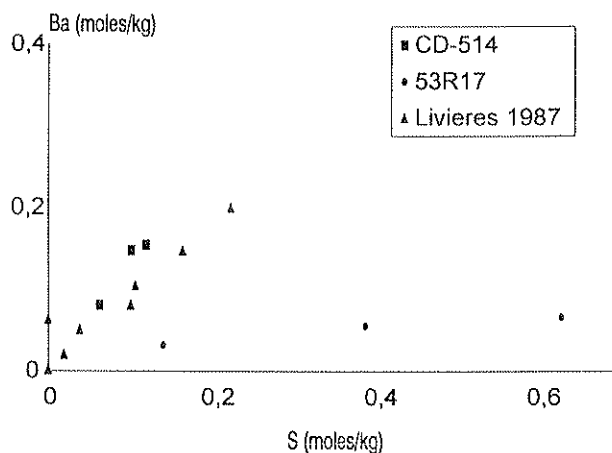
**Figura 30** - Campos de ocorrência das amostras de carbonatito do CCh em diagramas triangulares CO<sub>2</sub>/S/A (Lapido-Loureiro, 1991) e C-M-F (Woolley, 1982). (No diagrama CO<sub>2</sub>/S/A: 1=carbonatito ss, 2=carbonatito silicificado, 3=silicito, 4=silicocarbonatito e 5=fenito ou rocha alcalina silicática; no diagrama C/M/F: 1=calcioarbonatito, 2=magnésioarbonatito e 3=ferrocarnatito)

Os teores em Ca diminuem com o aumento em Si e Fe e as boas correlações entre Si, Al e K caracterizam a importância em feldspato potássico na rocha (figura 31).



**Figura. 31** - Diagramas de correlação entre SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas rochas carbonatíticas de CCh.

As boas correlações entre as concentrações molares de S e Ba (figura 32) evidenciam a participação desses elementos predominantemente ligados à barita nas rochas carbonatíticas mais comuns (furos CD-514 e Livieres, 1987) e um excesso de S nas rochas ricas em pirocloro, provavelmente na forma de pirita, mineral eventualmente lá observado ao MEV-EDS.



**Figura 32** - Diagrama de correlação entre Ba e S nas rochas Carbonatíticas do CCh.

Os elementos menores não mostram correlações com os principais constituintes dos carbonatitos, estando suas maiores concentrações ligadas à fase ferruginosa tardimagmática que será comentada a seguir.

#### IV.1.2 - PARTES INTEMPERIZADAS

Os materiais intemperizados encontrados nos testemunhos de sondagens CD-514 e 53R17 representam fácies distintas: 1) os do furo CD-514 mostram, em observações ao MO, grande riqueza em opacos e micas alteradas associados a um plasma ferruginoso num arranjo irregular, com eventuais pseudomorfozes de piroxênio e, mais raramente de feldspatos, representando antigas zonas brechadas eventualmente aloteríticas; 2) os do furo 53R17 mostram grande riqueza em opacos, quartzo, barita e algum feldspato potássico, pirocloro e apatita, entre os minerais primários, associados a plasmas ferruginosos, sílico-aluminosos e fosfático aluminosos. Os materiais coletados em superfície, na frente de lavra, apresentam semelhança com os dos furos 53R17 e CD-514, com variações nas relações de proporção entre calcita e a fase ferruginosa em estruturas herdadas de materiais mais ou menos brechados, porém praticamente sem pirocloro.

Os materiais intemperizados do furo CD-514 mostram ao MO grande quantidade de opacos, micas ferruginizadas, quartzo e barita imersos num plasma ferruginoso de coloração marrom escura com composição ferruginosa com Si, ou mais escura, praticamente preta, onde o Mn se destaca. Feldspato potássico em alteração, com e sem pseudomorfozes ferruginosas de egrina-augita ocorre comumente, e calcita é observada apenas em restos de rocha carbonatítica irregularmente distribuída. As fases opacas e os plasmas são os constituintes mais importantes nestes materiais e é comum observar a desestabilização dos opacos formando massas pseudomórficas ou não marrom avermelhadas, semelhantes a goethitas, junto às fácies mais ricas em plasmas ferruginosos. A presença de apatita secundária e óxidos supérgenos de Mn, Pb e Fe, eventualmente com Ba é observada em algumas lâminas, caracterizadas ao MEV-EDS. A organização desses materiais não lembra em nada a organização das fácies carbonatíticas deste furo (calciocarbonatito maciço com alguma barita, quartzo e opacos), aparentando-se mais a brechas contendo carbonatitos e rocha fenítica já totalmente intemperizados com perda parcial da estrutura original.

Os materiais do furo 53R17 caracterizam-se pela ausência quase absoluta de calcita e pela alta porosidade. Os principais minerais residuais são barita, quartzo e opacos em diferentes estágios de alteração intempérica, sendo que quartzo e barita podem ser encontrados bastante preservados mesmo junto aos materiais mais intemperizados; pirocloro, também em diferentes estágios de alteração, é facilmente encontrado, ao contrário do feldspato potássico, observado com pouca frequência. As principais fases supérgenas são plasmas microcristalinos com colorações variando do marrom escuro ao laranja em luz natural, ao MO. Os plasmas marrom escuros, quando investigados em MEV-EDS, apresentam composição ferruginosa com algum Al, Si e P, além de, eventualmente, Ti e Mn. Aqueles com tonalidades mais claras (marrom claro/alaranjado) têm composições mais próximas da caulinita, normalmente com Fe e P, e aqueles cor de laranja são compostos predominantemente por Al, P e Ba em proporções semelhantes aos minerais da família da crandalita, com algum Ca, Si e Fe.



#### IV.1.2.1 - EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E FORMAÇÃO DOS MINERAIS SUPÉRGENOS

Apesar de algumas amostras serem representativas de fácies puramente carbonatíficas ou silicáticas em alteração, a maioria delas representa fácies em estágios mais evoluídos de intemperismo, geradas a partir de antigas zonas brechadas, onde os materiais carbonatíficos, silicáticos e a fase ferruginosa tardimagmática distribuem-se em associação mais íntima.

##### IV.1.2.1.1 - CALCITAS

A composição química da calcita foi caracterizada em microsonda eletrônica (WDS) e evidencia dois tipos de cristais: um deles apresenta maiores teores em MgO (até 4,5%) e o outro, maiores teores em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, BaO, TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO. Entre os ETR que, em média, atingem 2000ppm, La predomina sobre Ce (tabela 21).

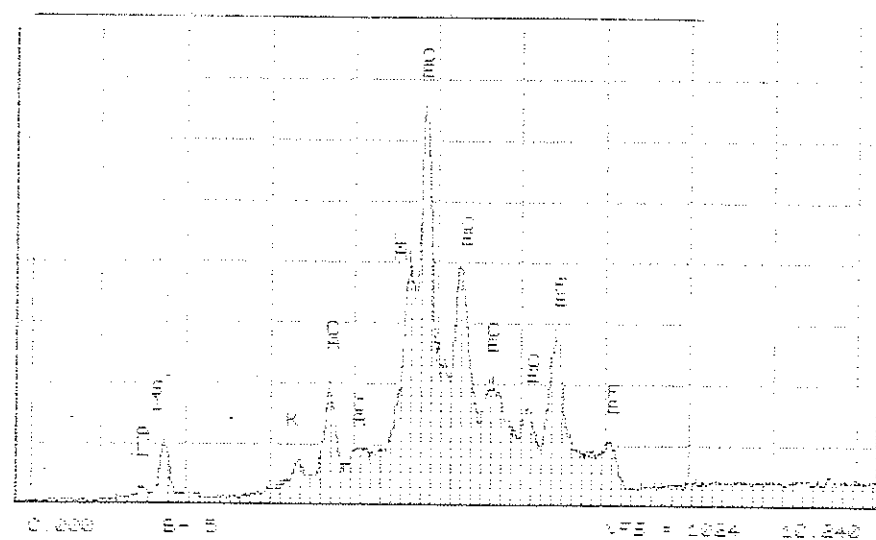
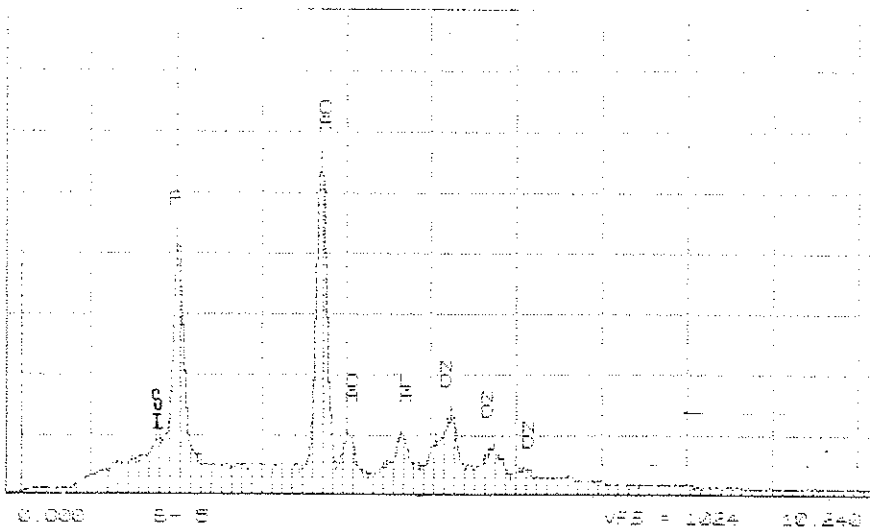
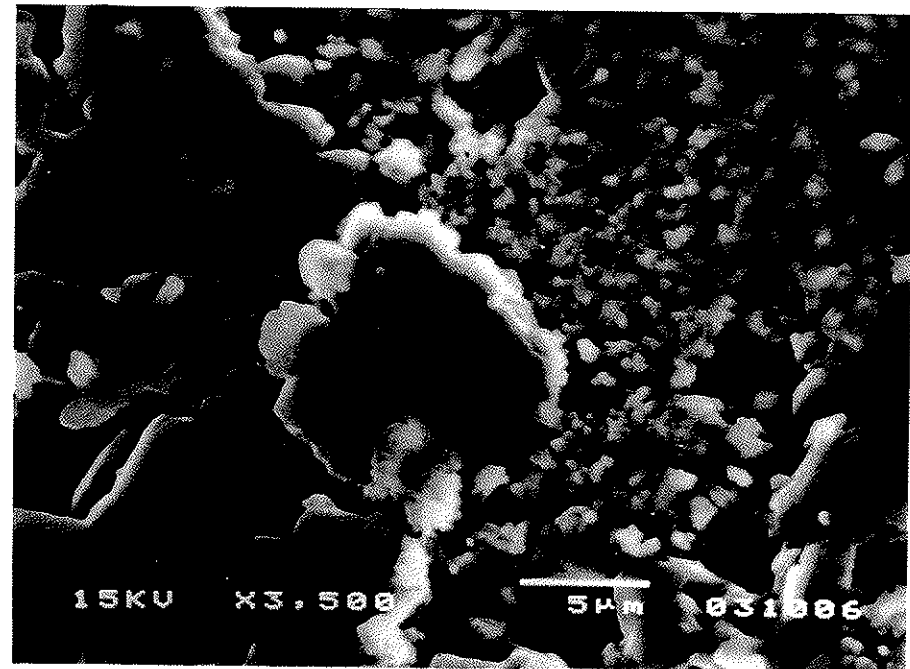
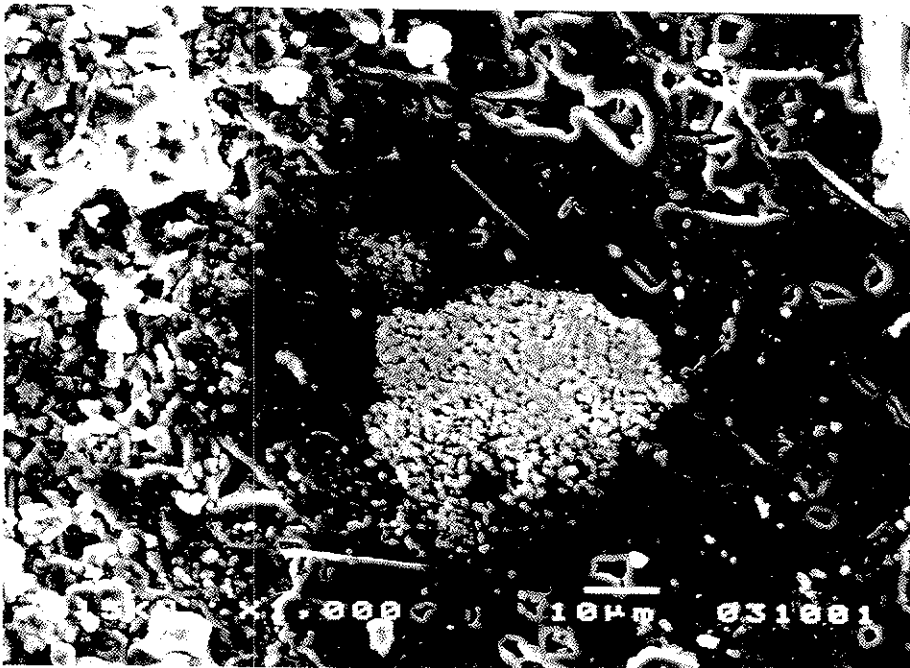
	14 / 10 ( n = 25 )			14 / 66 ( n = 11 )			C - 4 ( n = 20 )		
	mín.	máx.	média	mín.	máx.	média	mín.	máx.	média
<b>FeCO<sub>3</sub></b>	0,00	0,62	0,15 ± 0,17	0,00	0,21	0,08 ± 0,06	0,00	0,78	0,16 ± 0,17
<b>MnCO<sub>3</sub></b>	0,00	1,78	0,29 ± 0,38	0,00	1,62	0,21 ± 0,47	0,00	1,88	0,17 ± 0,42
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	0,33	4,52	1,94 ± 1,09	0,75	2,59	1,62 ± 0,58	0,48	3,62	1,51 ± 0,95
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	94,61	98,07	96,72 ± 0,89	93,84	98,34	96,93 ± 1,58	95,37	99,10	98,16 ± 1,00
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	0,00	2,12	0,69 ± 0,55	0,24	0,74	0,41 ± 0,16	0,00	1,03	0,27 ± 0,25
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	0,00	0,25	0,06 ± 0,07	0,00	0,23	0,07 ± 0,07	0,00	0,16	0,06 ± 0,07
<b>Y<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,00	0,00	0,00 ± 0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00
<b>La<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,04	0,29	0,14 ± 0,06	0,00	0,20	0,12 ± 0,07	0,00	0,23	0,09 ± 0,07
<b>Ce<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,00	0,15	0,03 ± 0,05	0,00	0,08	0,02 ± 0,03	0,00	0,16	0,03 ± 0,04
<b>Nd<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,00	0,16	0,06 ± 0,05	0,00	0,15	0,07 ± 0,04	0,00	0,15	0,06 ± 0,05
<b>Yb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,00	0,40	0,05 ± 0,08	0,00	0,08	0,03 ± 0,03	0,00	0,12	0,03 ± 0,03
<b>Sm<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,00	0,11	0,03 ± 0,03	0,00	0,08	0,02 ± 0,03	0,00	0,11	0,02 ± 0,03
<b>Total</b>	98,29	102,33	100,15 ± 1,13	96,48	101,09	99,56 ± 1,22	99,00	102,66	100,52 ± 0,79

**Tabela 21** - Análises WDS em cristais de calcita de amostras do furo CD-514 e da frente de lavra do CCh. n = número de pontos analisados. Amostra 14/10: massa equigranular média a grossa (sovito maciço) e venulação grosseira com quartzo. Amostra 14/66: venulação grosseira sem quartzo. Amostra C-4: sovito equigranular médio-grosseiro (análises no anexo I).

Dentre os principais minerais primários formadores das rochas do CCh, devido à sua constituição rica em elementos de alta mobilidade em superfície, calcita é aquele em que menos facilmente se observam as feições de evolução durante o intemperismo.

A principal característica durante a dissolução das calcitas da rocha carbonatífica em superfície é a liberação de cristais inclusos como fosfatos e óxidos de ETR (notadamente de La, Ce e Nd), eventualmente com Ca (imagem 4), apatitas (imagens 5), baritas e a fase ferruginosa tardimagmática.

Uma vez liberados, estes cristais de apatita apresentam-se associados a plasmas ferruginosos com teores variados de Si, P, Al, Mn e Ti, eventualmente com algum Mg, K, F e S.



**Imagem 04** - Inclusões de fosfatos e óxidos de La e Nd parcialmente liberadas em cristal de calcita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/24.

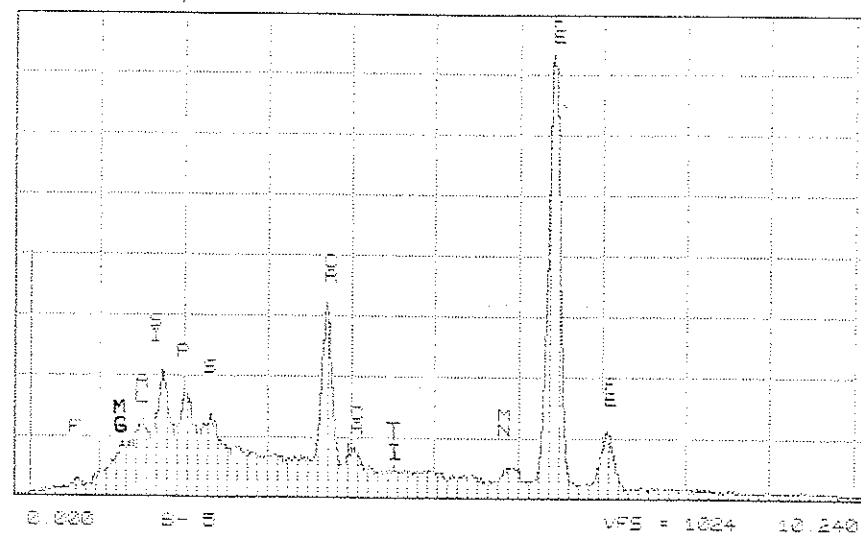
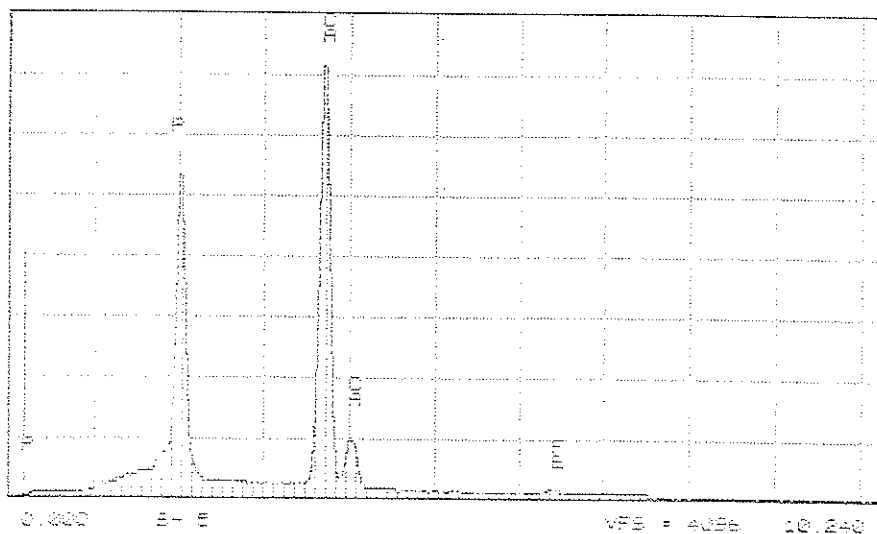
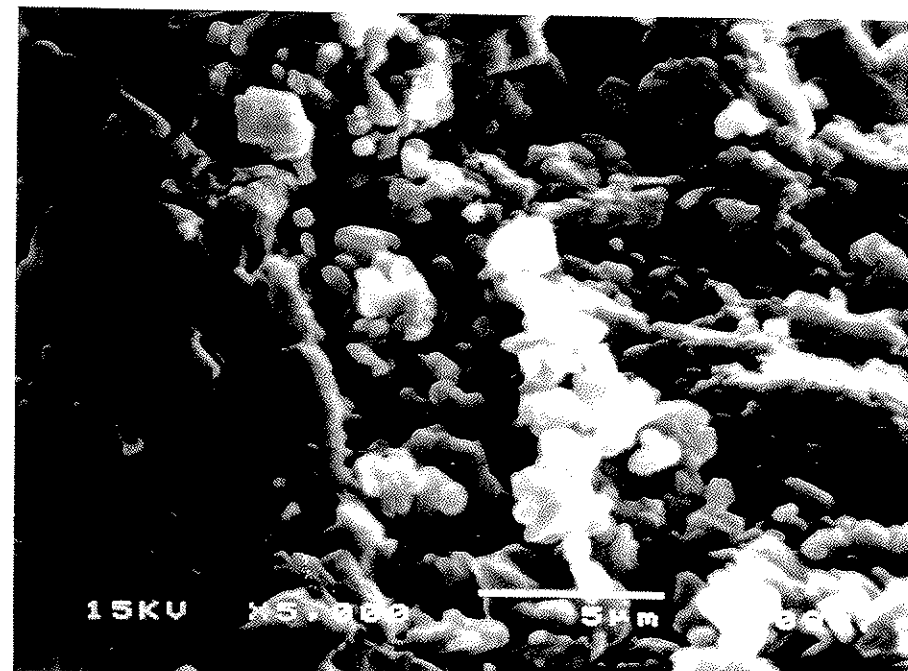


Imagem 05 - Produtos ferruginosos supérgenos associados à calcita em alteração, com liberação de inclusões de apatita. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 14/51.

Plasmas de natureza semelhante são observados nas amostras ricas em pirocloro, dos furo 53R17 ou de superfície (amostras C-AU), e mostram ainda altos teores em Nb e Ti (imagem 6).

Como fases supérgenas associadas à calcita foram observados óxidos de Mn e Pb (Imagem 7), vanadatos e óxidos de Ce e La (imagem 8), eventualmente com Si, (imagem 9), estes últimos tendo, pelo menos em parte, origem endógena.

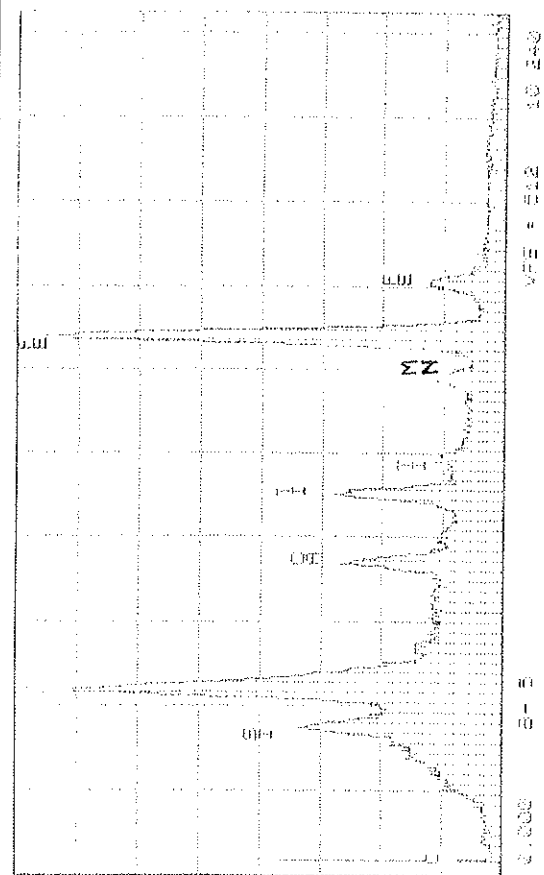
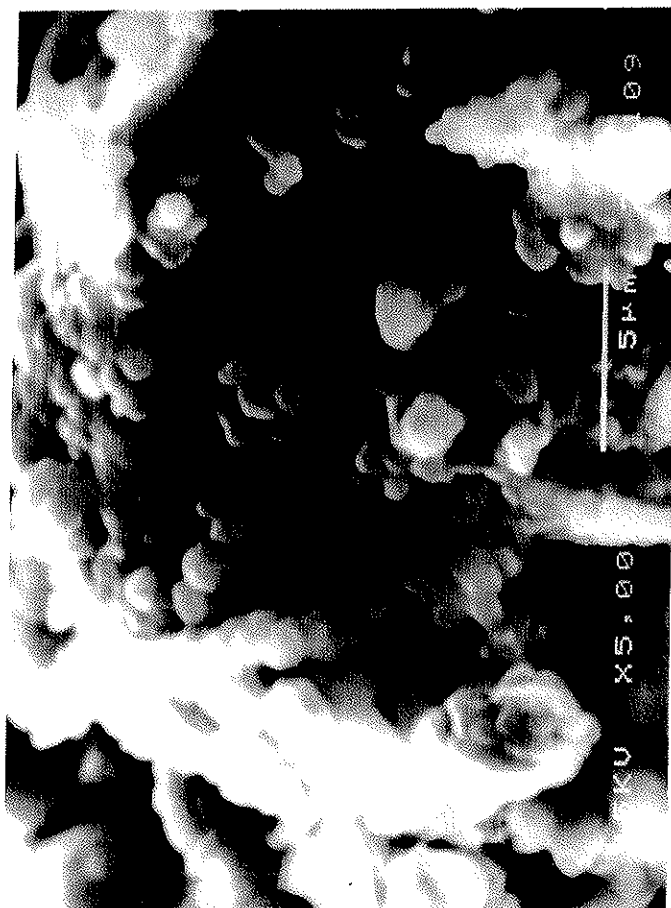
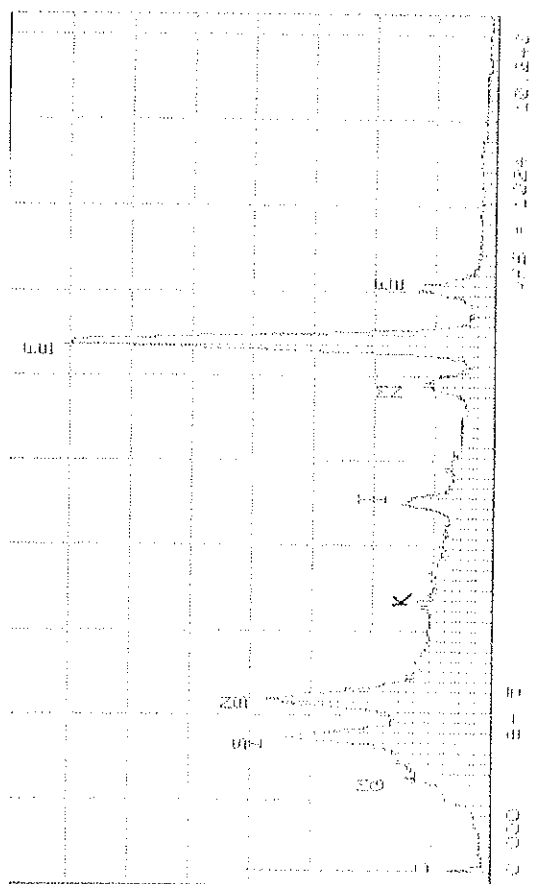
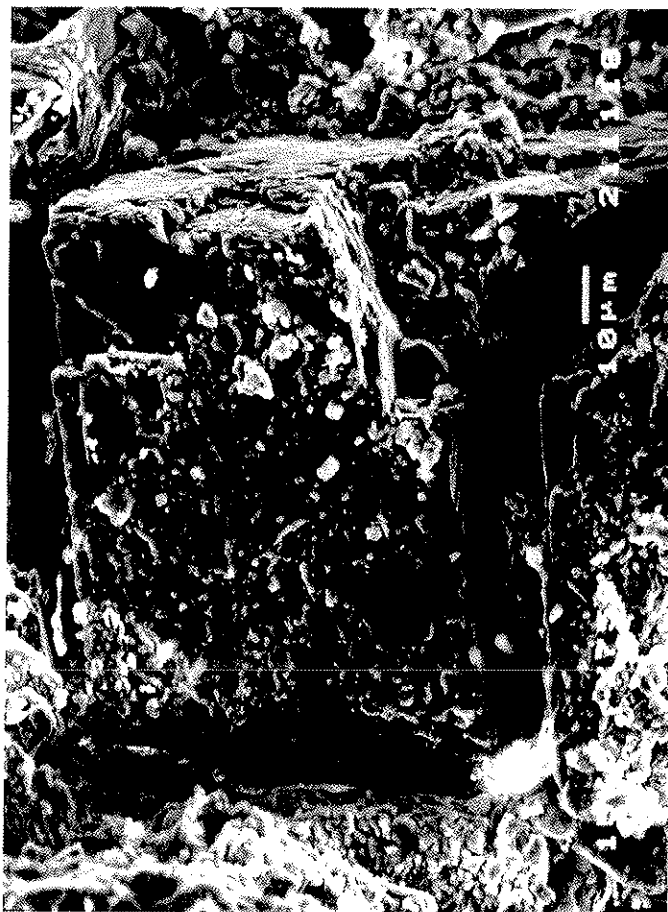


Imagem 06 - Produtos ferruginosos supergênicos (com Nb) associados à calcita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2a.

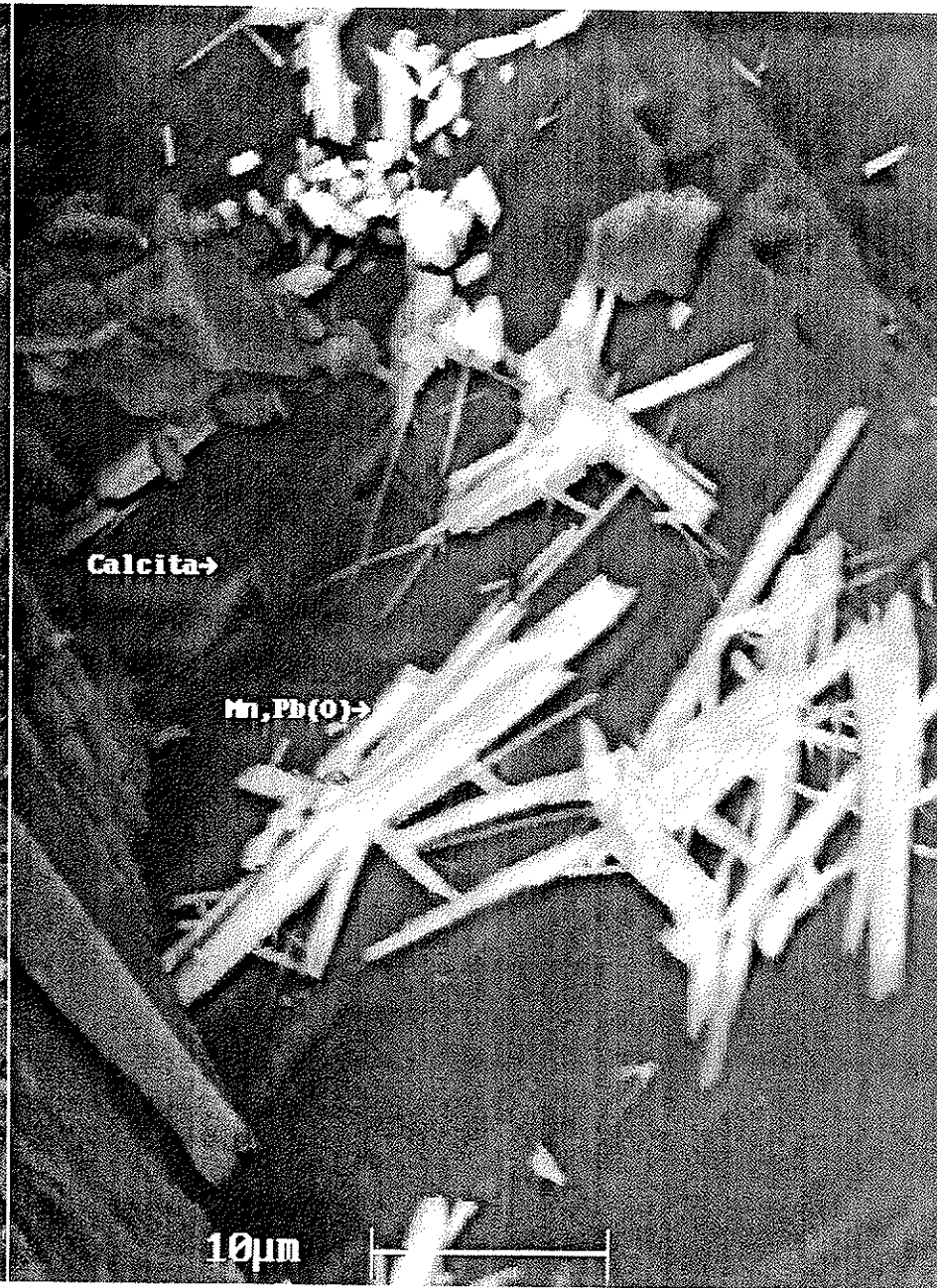


Imagem 07 - Compostos supérgenos de Mn e Pb associados à calcita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 14/10.



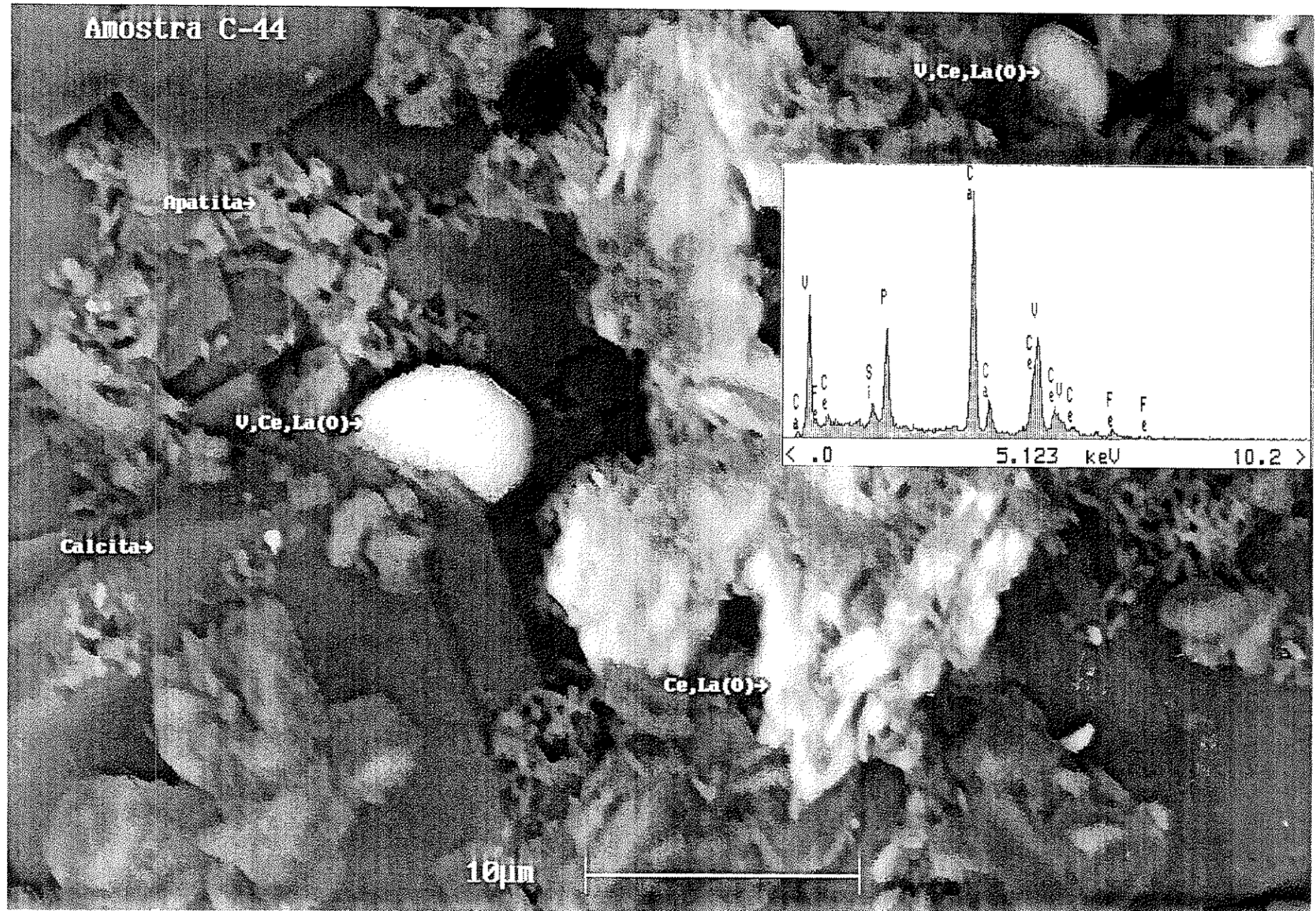


Imagem 08 - Vanadatos e óxidos de ETR associados à calcita em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra C-44.

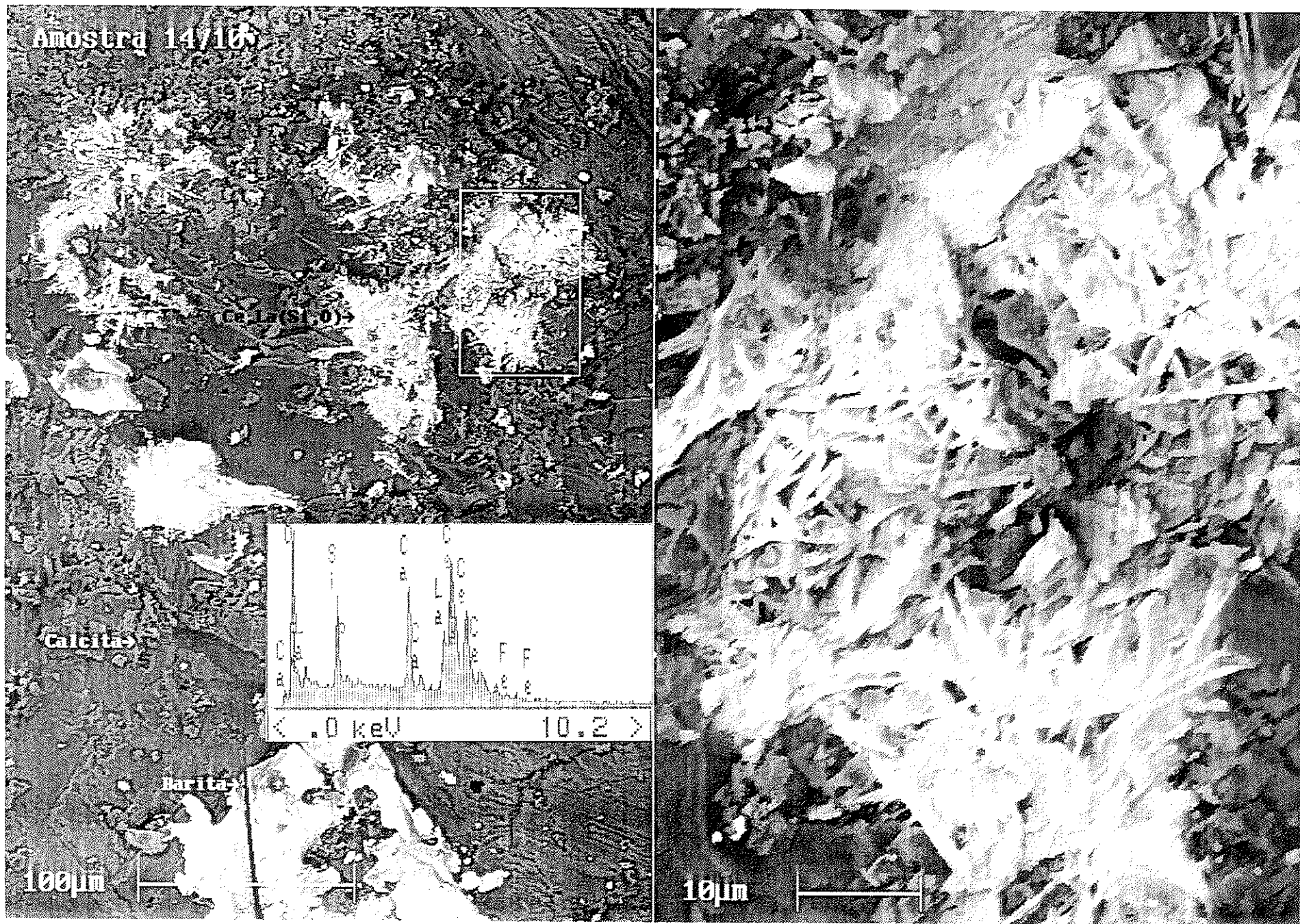


Imagem 09 - Produtos com ETR e Si associados à calcita em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 14/10.

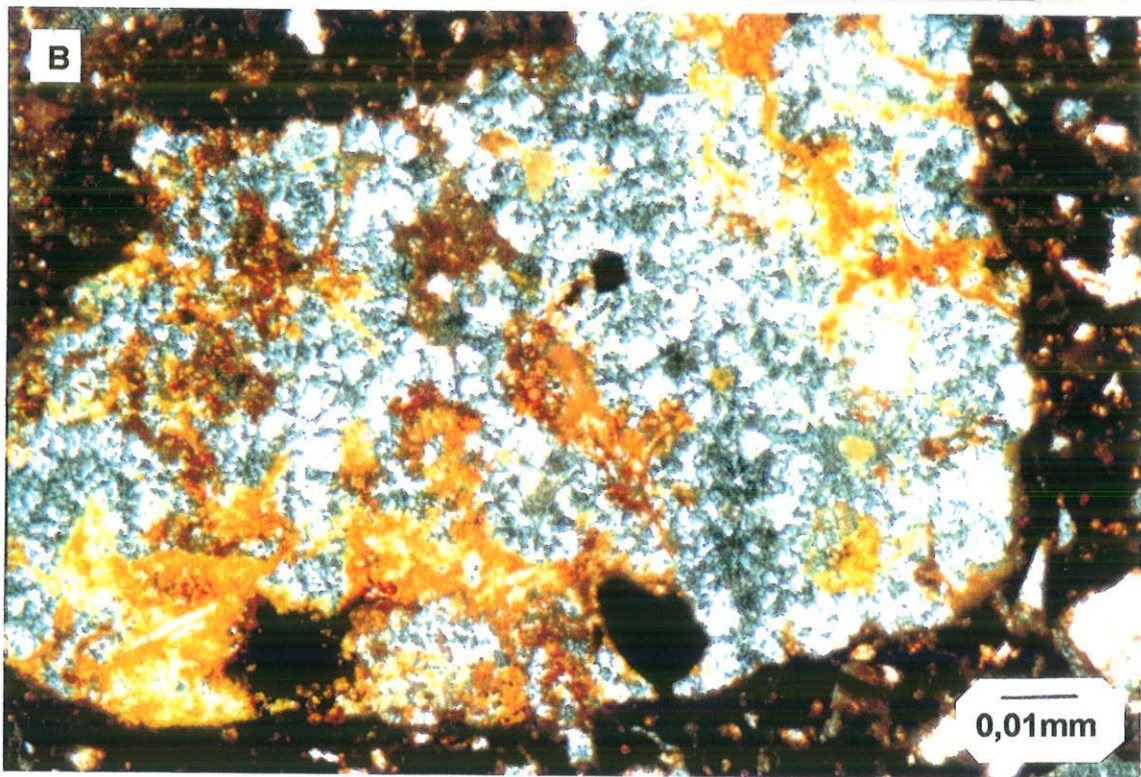
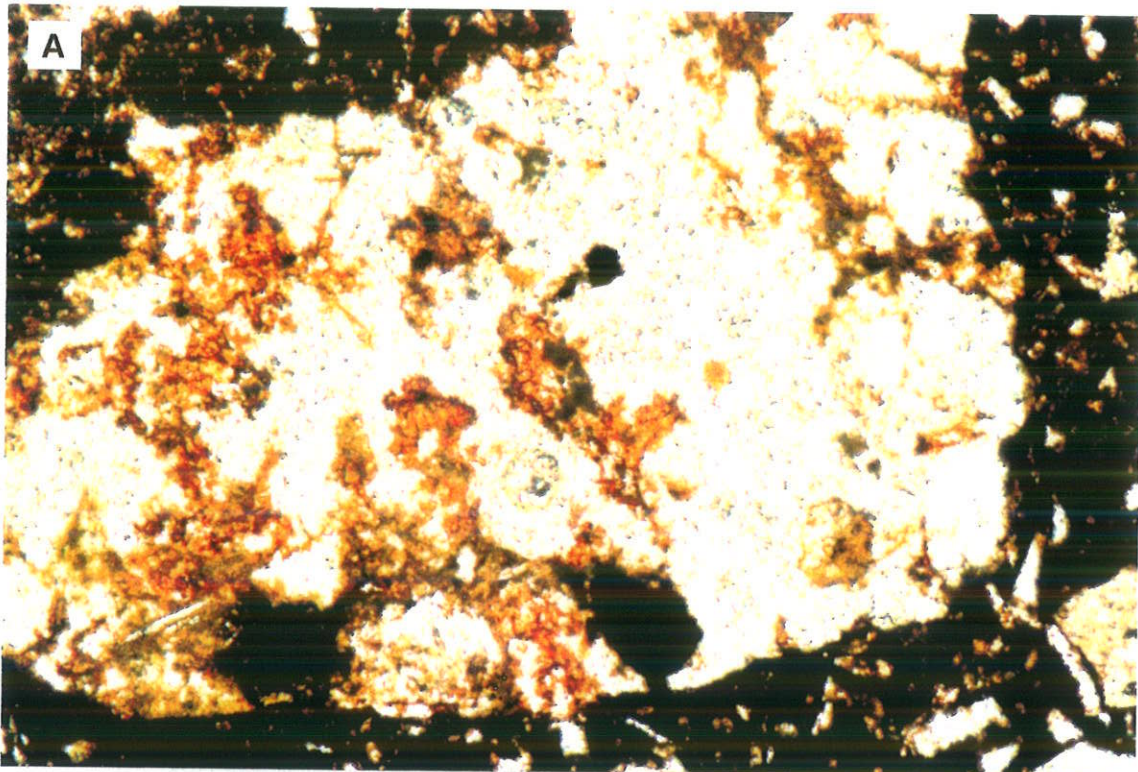


#### IV.1.2.1.2 - BARITA

A composição original dos cristais de barita foi avaliada apenas por análises ao EDS e não mostrou outros elementos além de Ba, S e O.

A barita está entre os minerais mais resistentes ao intemperismo dentre aqueles estudados. Sua principal feição de alteração, observada com frequência em todas as amostras estudadas e, predominantemente naquelas do furo 53R17, mostra a ocupação de seus espaços dissolvidos por produtos supérgenos de composição variando de ferruginosa, eventualmente com Mn e Nb, (principalmente naquelas amostras do furo 53R17), a fosfática com Si, Fe e Ba, e com menores quantidades de Ca e, eventualmente Pb, composição esta próximas à da gorceixita. A observação em MO mostra dissolução generalizada deste mineral com ocupação parcial por produtos de coloração amarelo-laranja (imagem 10). Esta mesma feição é também evidenciada em MEV-EDS, onde pode-se observar a formação de compostos tipo gorceixita com hábitos variando de prismas achatados de base hexagonal, a formas mais excêntricas quase hexagonais, associadas às descontinuidades minerais geradas pela dissolução ou defeitos cristalinos originais (imagens 11 e 12). Estas substituições podem estar associadas a cristais de barita praticamente são ou já bastante dissolvidos, pseudomorfoseando-os parcialmente. Nos estágios mais evoluídos do intemperismo, é comum observar a presença de compostos com P, ETR, Ba, Fe e Si substituindo quase totalmente os cristais de barita (imagem 13), sendo que Mn e Nb são elementos frequentes nestes compostos associados à alteração das baritas do furo 53R17 (imagem 14). A imagem 15 (elétrons retro-espalhados, composicional) ilustra estas feições do meio de alteração onde as baritas evoluem, no furo 53R17.

As observações acima evidenciam portanto, uma dissolução congruente da barita, com lixiviação preferencial de S e fixação de Ba nas proximidades ou partes internas do mineral por íons P e Al provenientes das soluções percolantes que também contêm Si, Fe, Ca e Pb, com formação de compostos tipo gorceixita. A presença do Pb é comumente observada nas rochas estudadas, estando presente em quase todas as neoformações tipo gorceixita verificadas nos materiais do CCh, inclusive aqui.



**Imagem 10** - Cristal de barita em alteração, parcialmente ocupado por produtos supérgenos tipo goseixita. MO, A: LN e B: LP. Amostra 14/49.



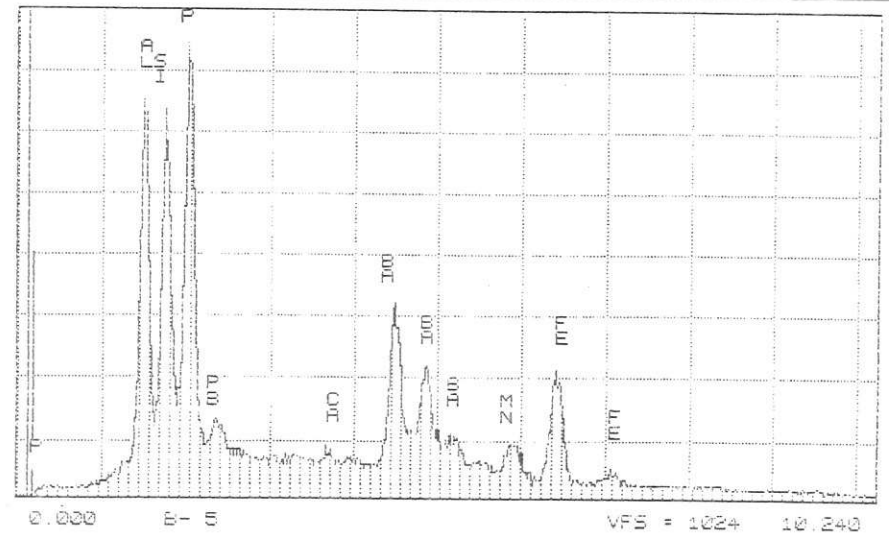
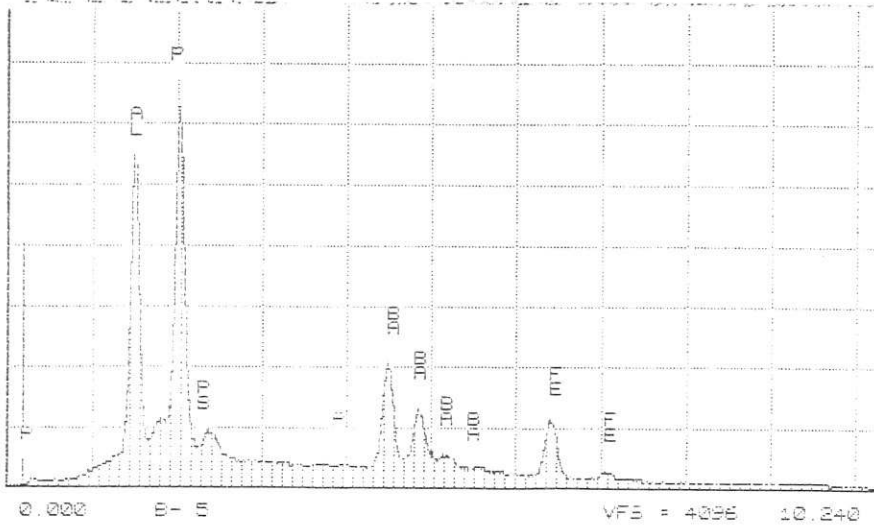
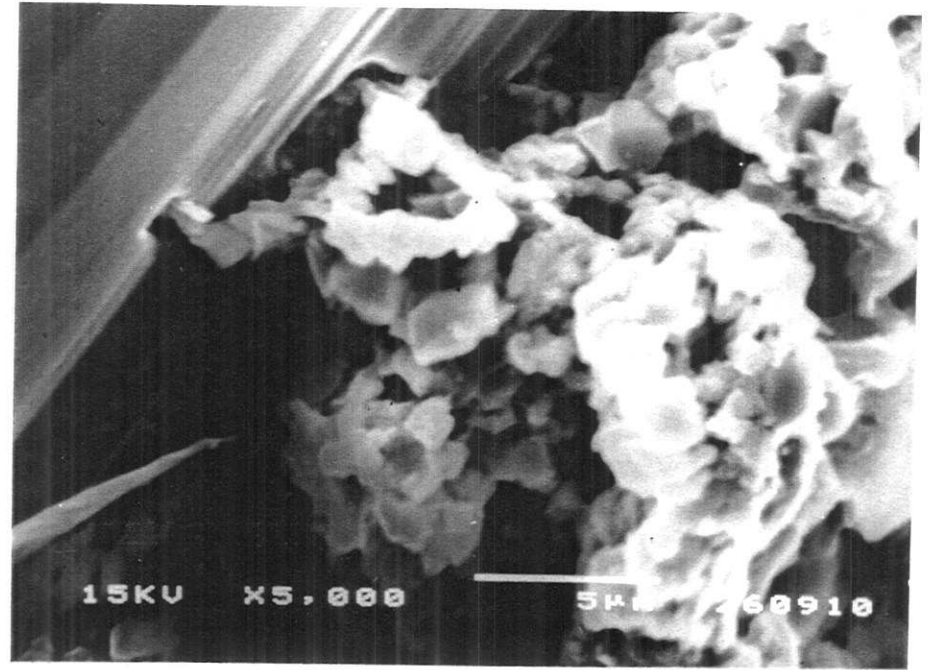
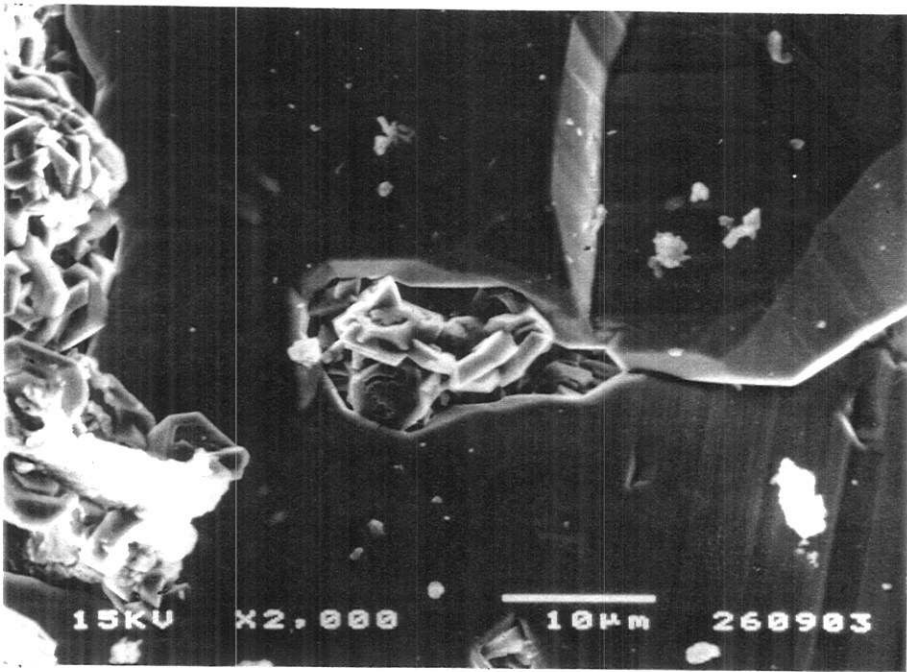


Imagem 11 - Cristais de gorceixita supergêna associados à barita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-53.

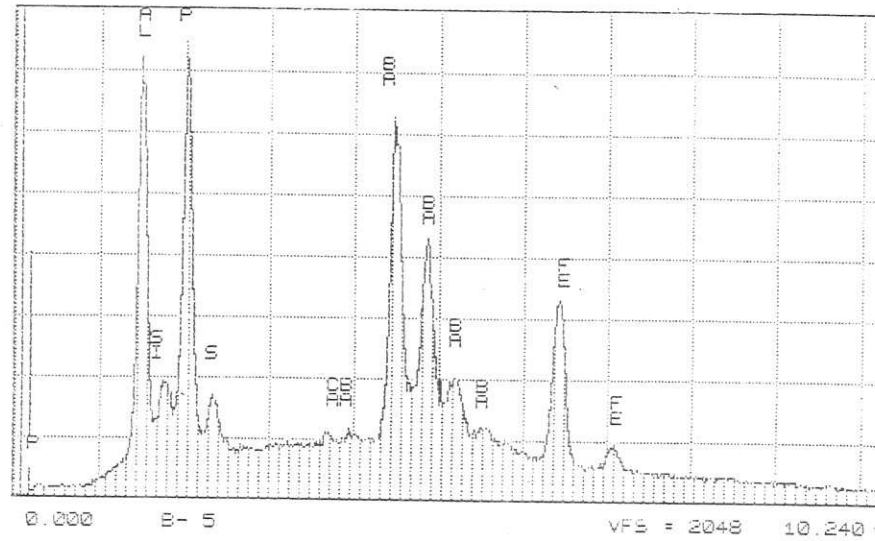
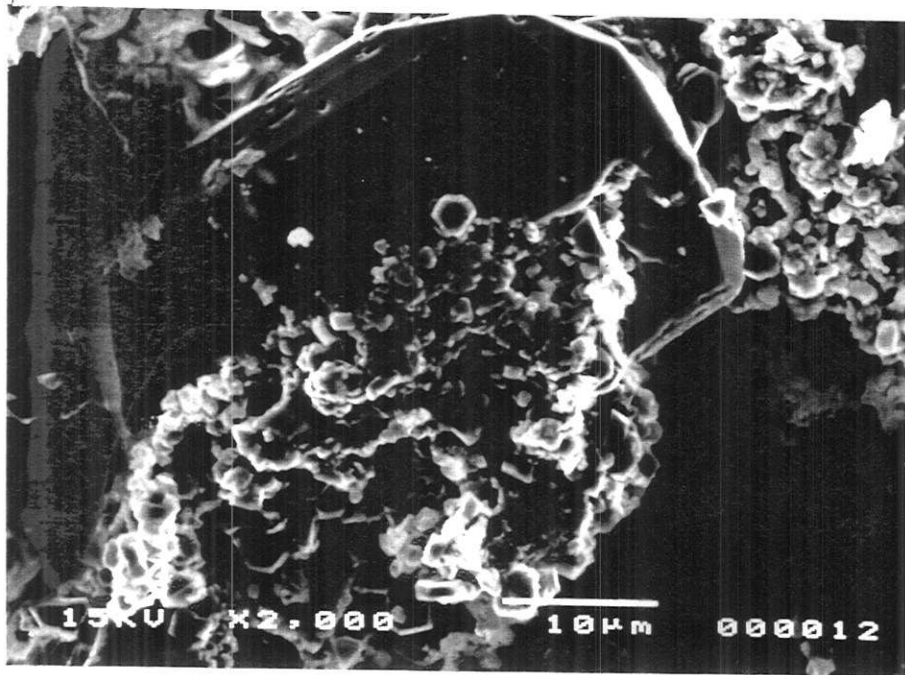
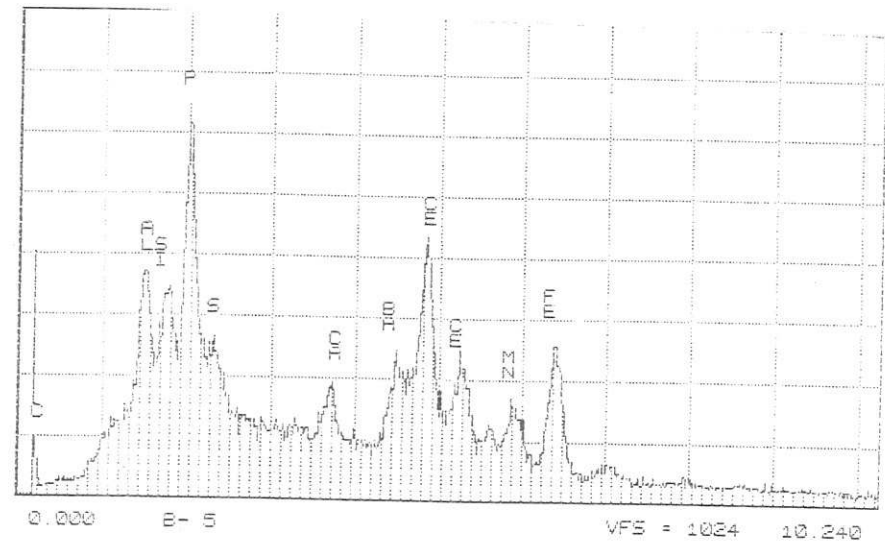
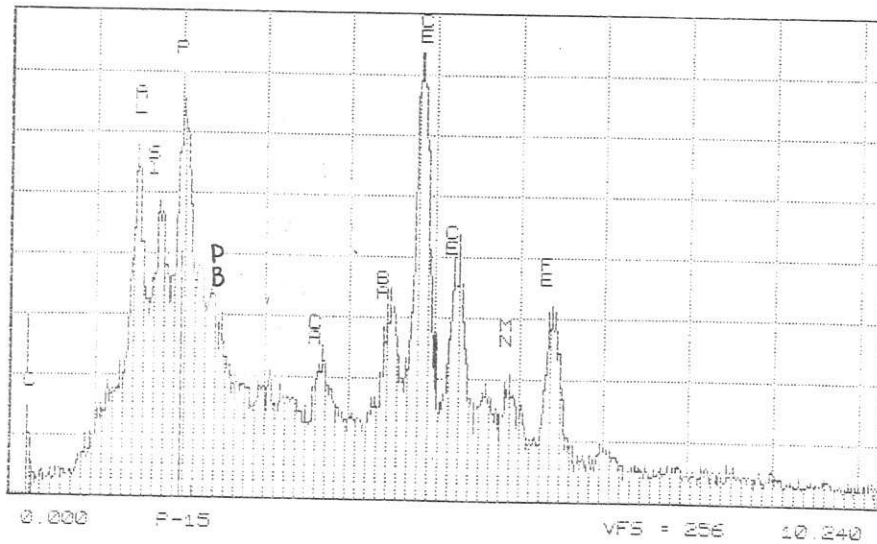
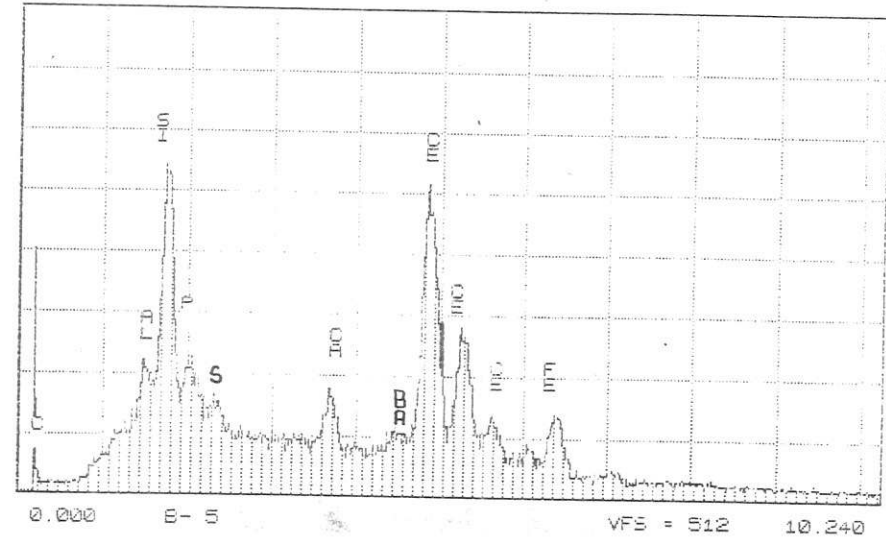
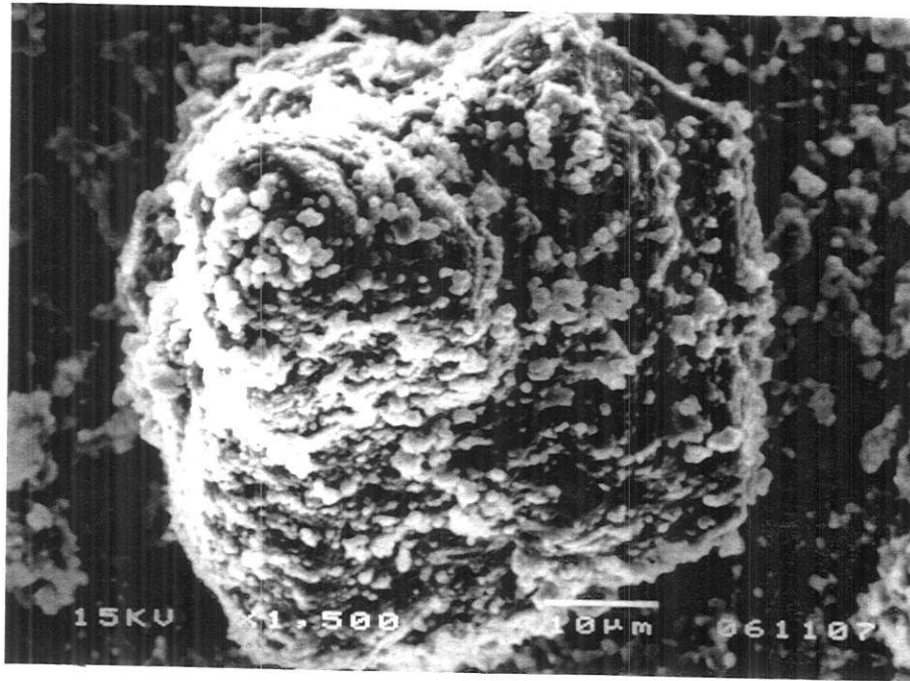


Imagem 12 - Cristais de gorceixita supérgena associada à barita em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.



**Imagem 13** - Cristal de barita em avançado estágio de alteração, parcialmente substituído por produtos supérgenos ricos em ETR. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/17.

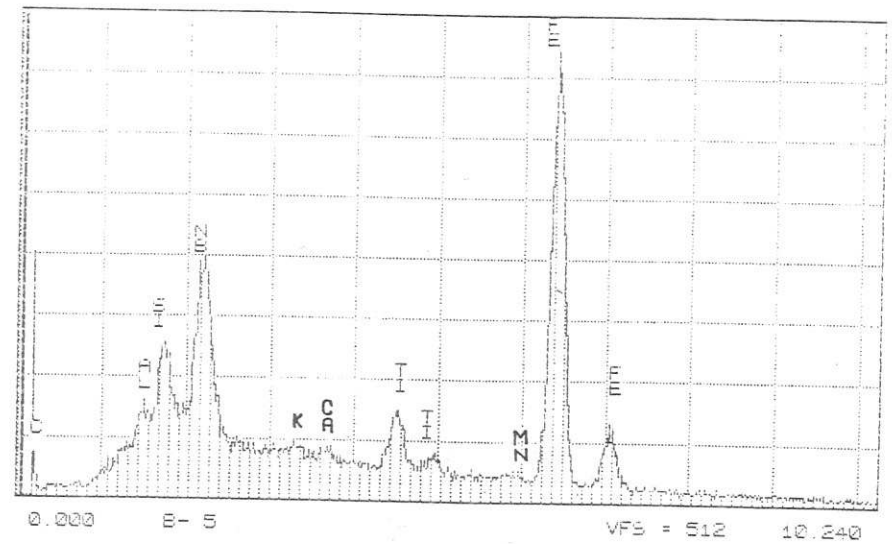
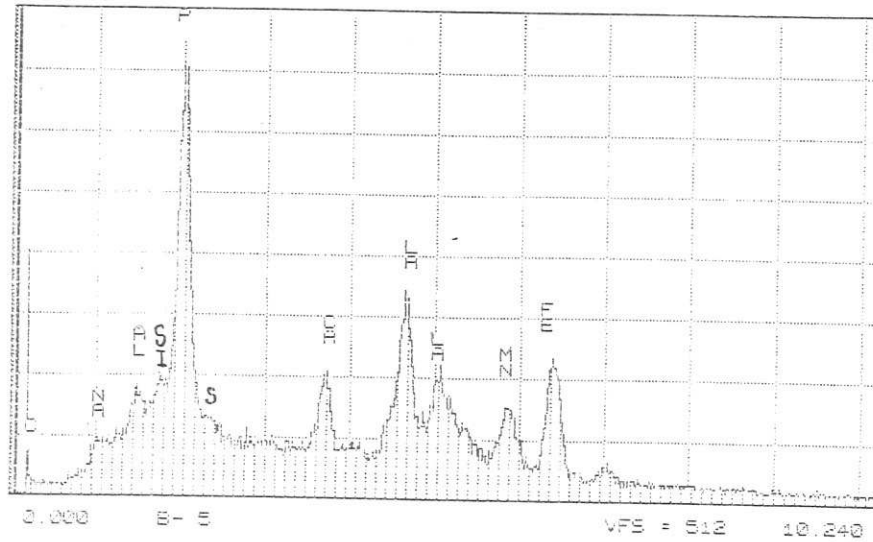
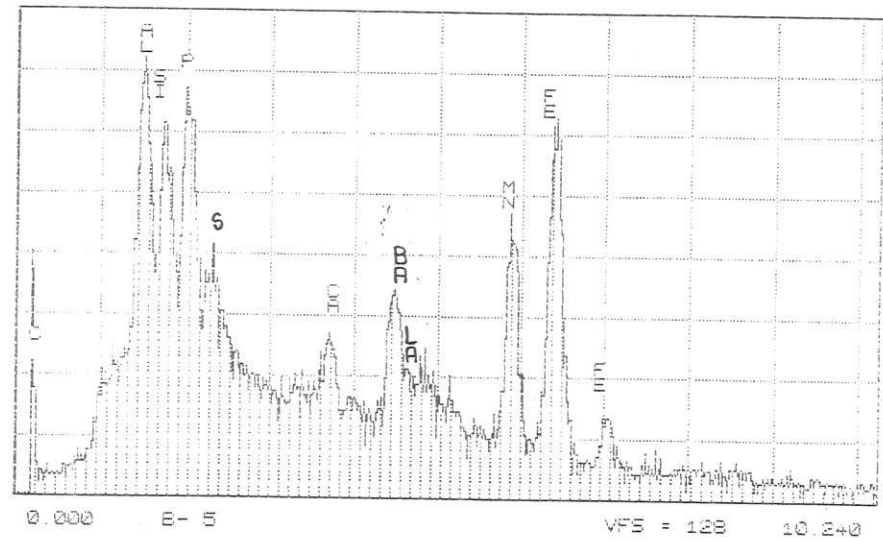
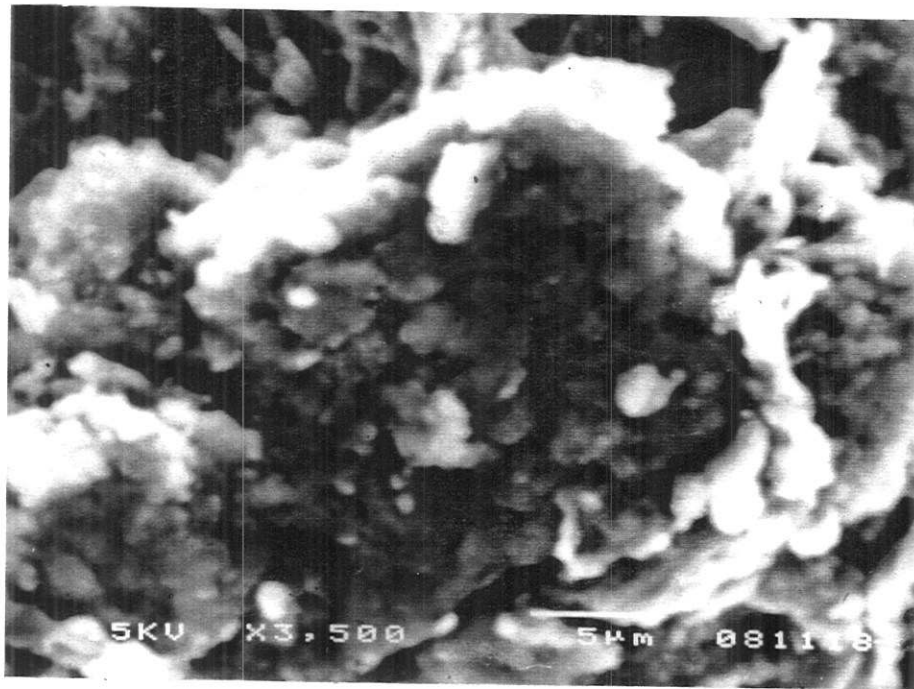


Imagem 14 - Compostos supérgenos associados à barita em alteração. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/16.

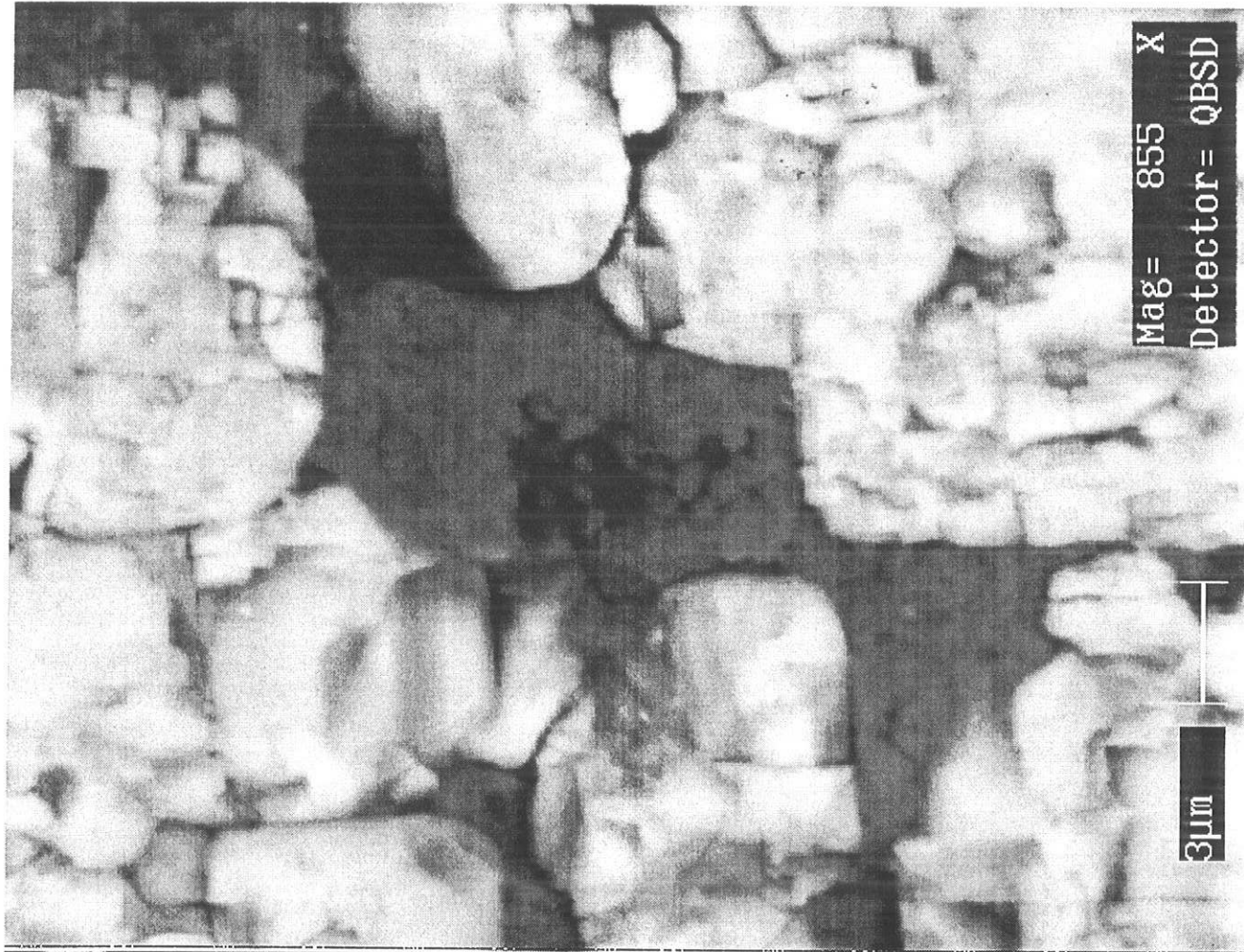


Amostra 53/05

gorceixita

← barita

plasma c/ Al, Si, P, Ca, Ba e Fe →



Mag= 855 X

3µm

Detector= QBSD

Imagem 15 - Cristal de barita parcialmente substituído por gorceixita supérgena, imerso em plasma caulinitico/fosfático aluminoso supérgeno. Foto MEV. Amostra 53/05.

#### IV.1.2.1.3 - QUARTZO

Em termos de resistência e feições associadas ao intemperismo, os cristais de quartzo também mostram grande semelhança com aqueles de barita, sendo encontrados nos mais variados estágios de alteração, inclusive praticamente são em fácies bastante intemperizadas, e associando-se, durante sua alteração, a plasmás ferruginosos com teores variados de Mn, Ti e Nb, principalmente nas amostras do Furo 53R17, ou por compostos tipo gorceixita, que ocupam parcialmente cavidades por dissolução parcial (imagens 16, 17 e 18). Em apenas uma amostra, observou-se o recobrimento de quartzo por produtos supérgenos ricos em Mn, V e Ba (imagem 19).



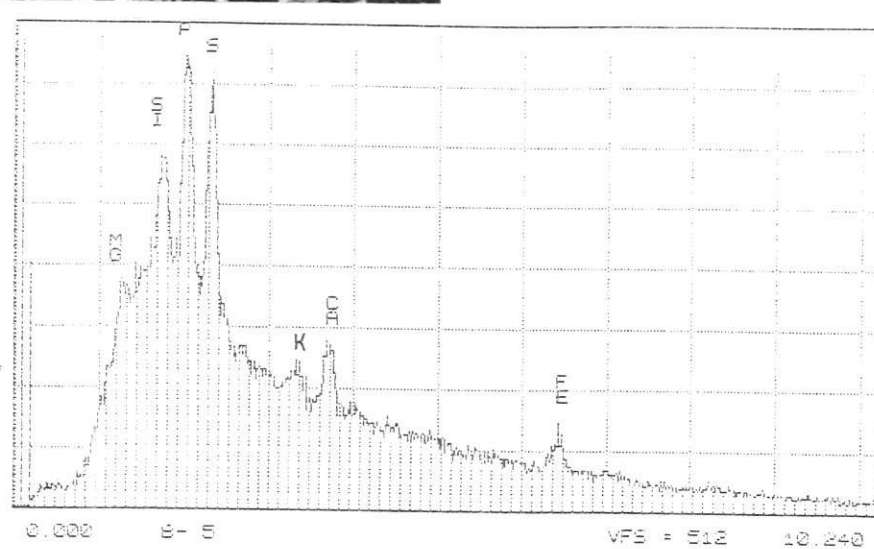
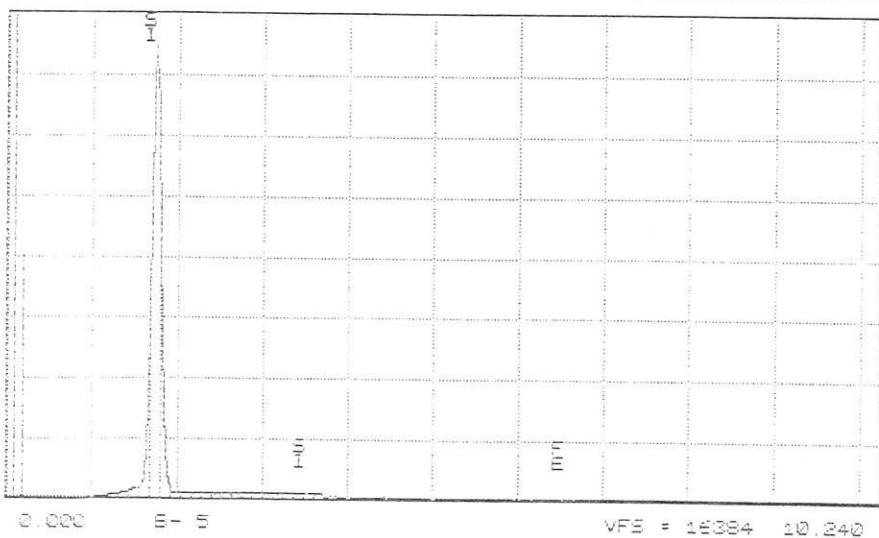
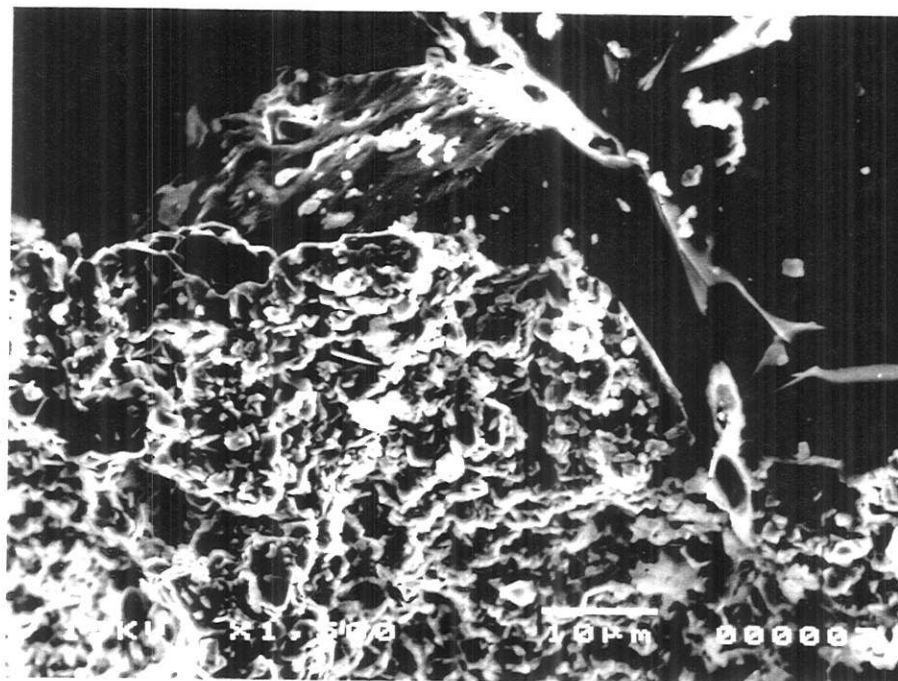


Imagem 16 - Quartzo intemperizado, parcialmente preenchido por compostos supérgenos. Foto MEV e espectros EDS. Amostra C-53.

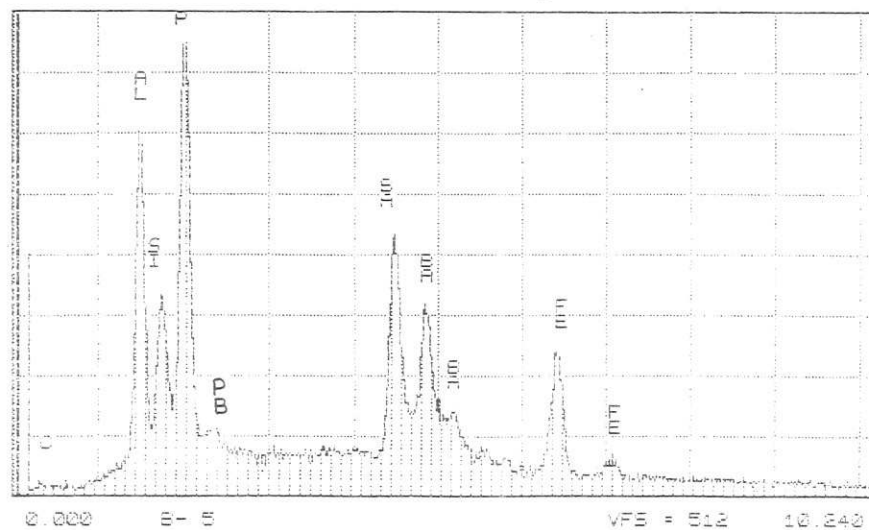
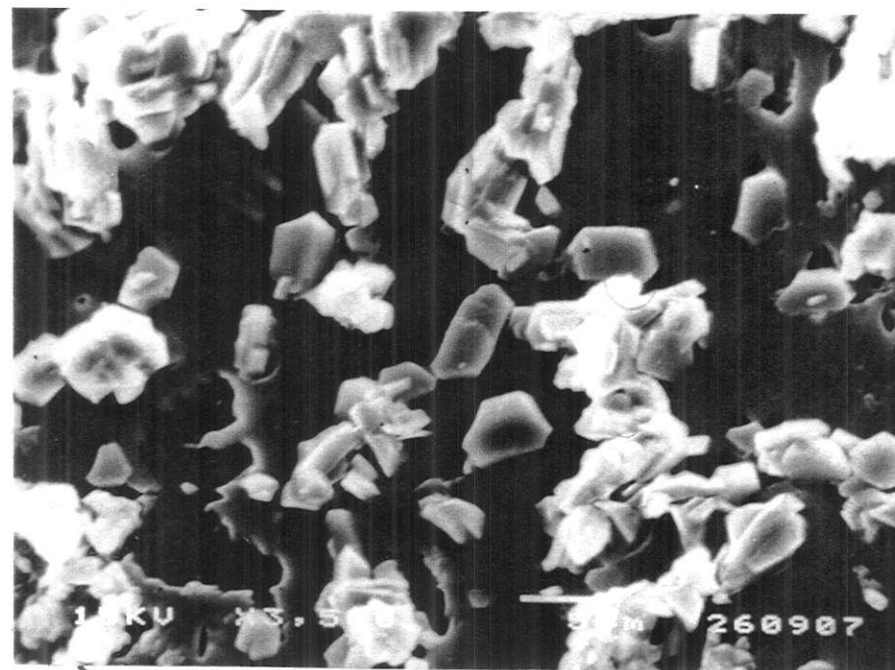
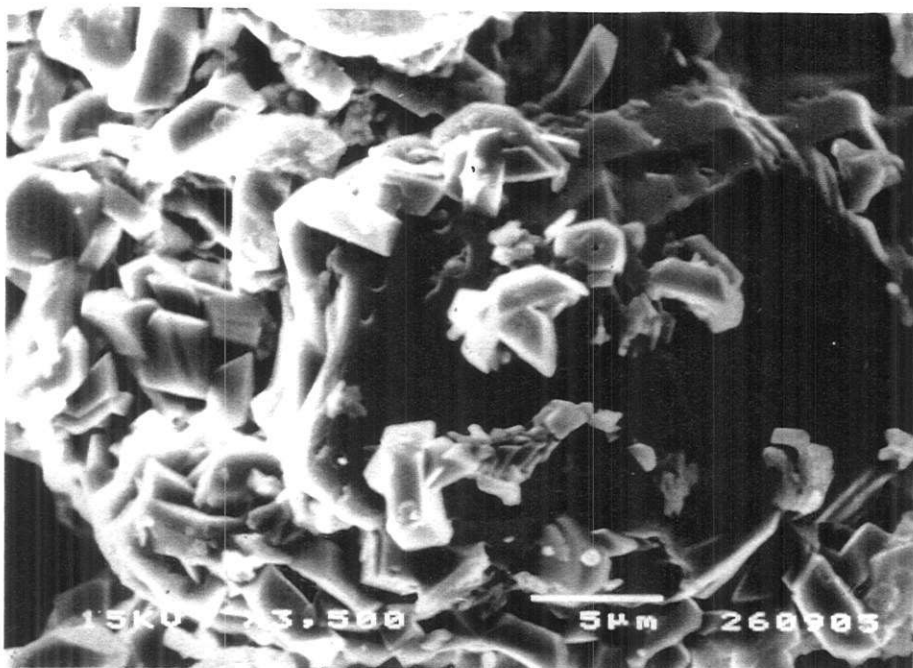


Imagem 17 - Cristal de quartzo intemperizado, com produtos tipo gorceixita. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.

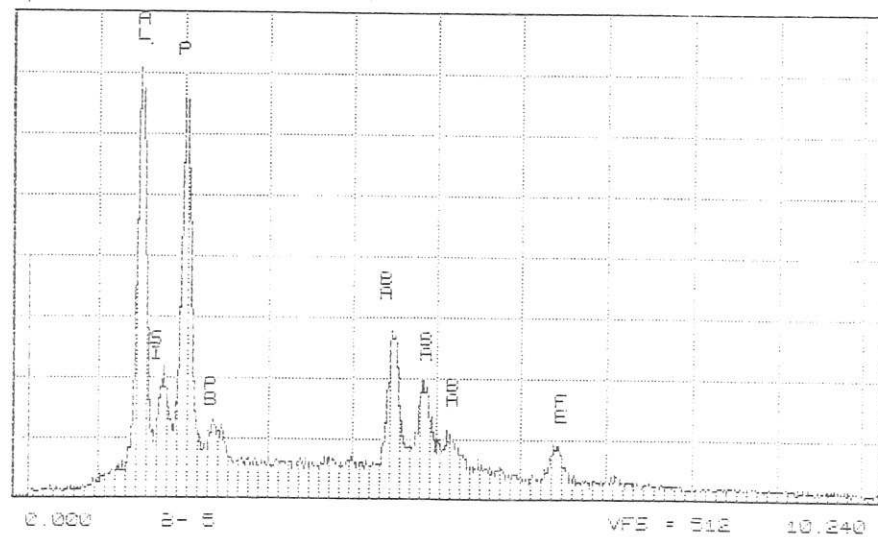
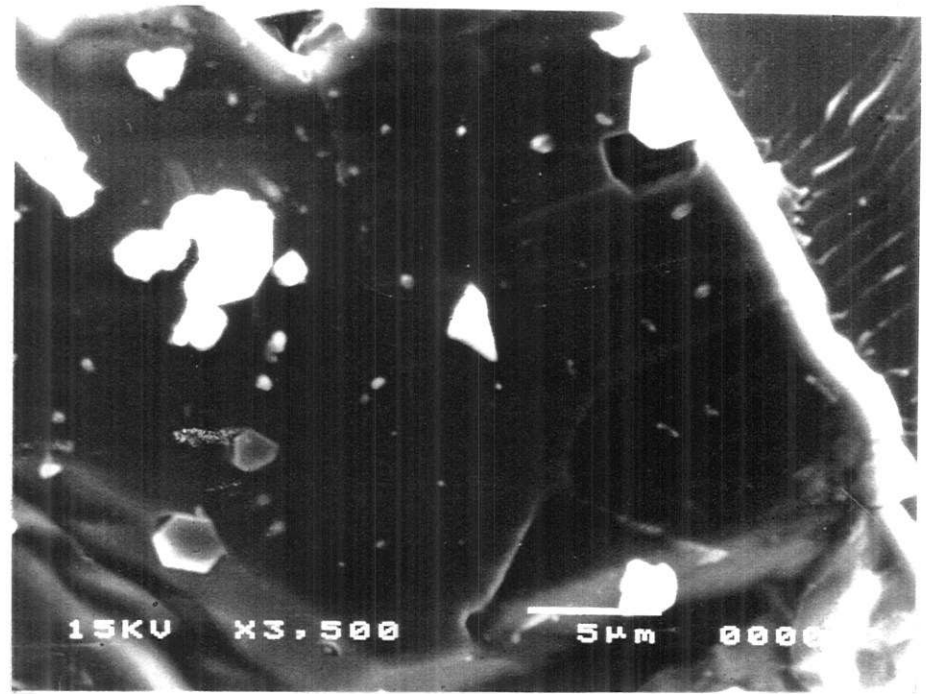
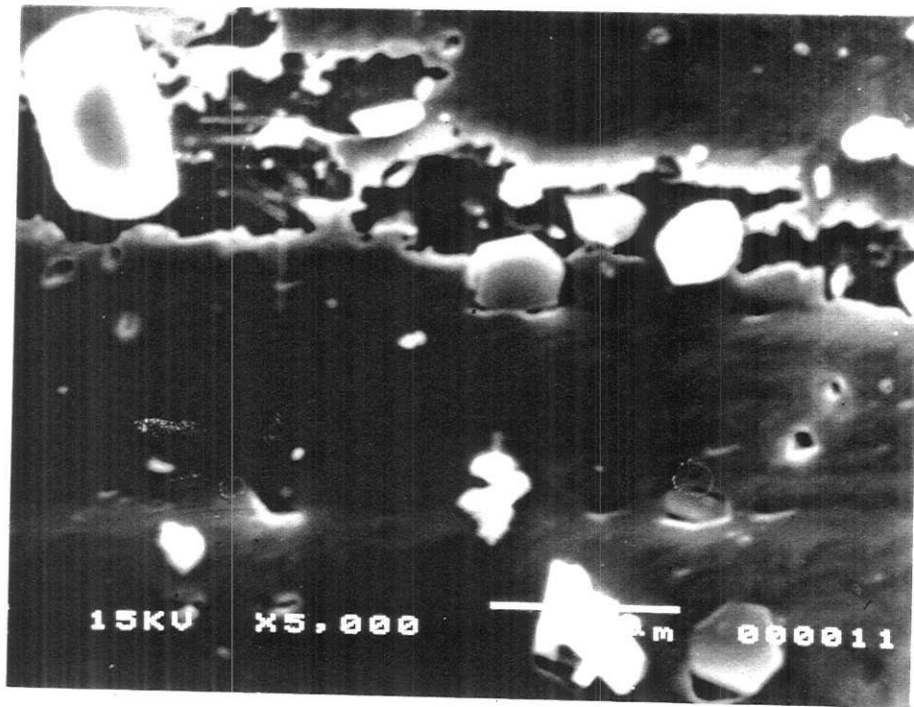


Imagem 18 - Detalhe de superfície de cristal de quartzo em alteração, com formação de gorceixita. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.

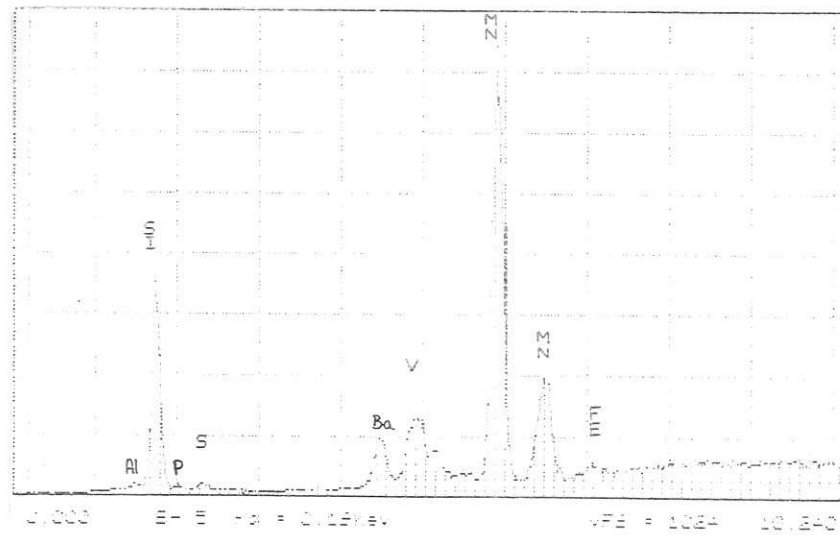
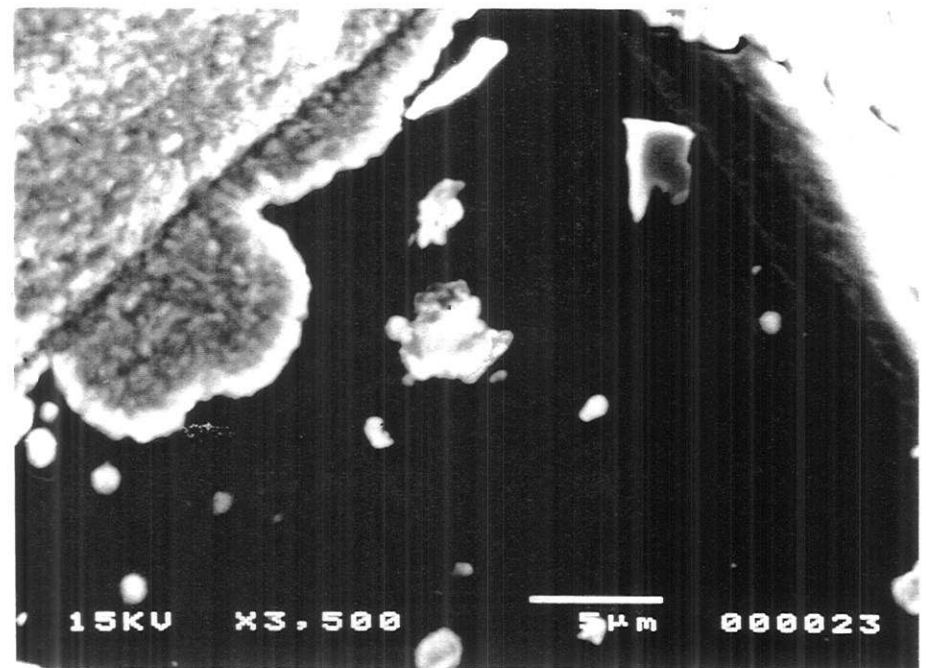
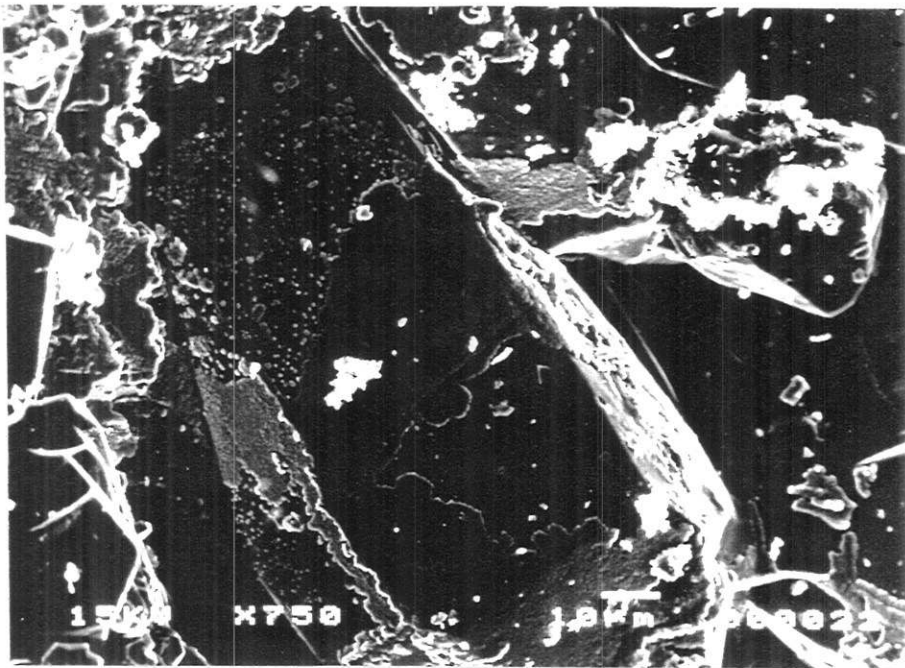


Imagem 19 - Compostos supérgenos com Mn, V e Ba em superfície de quartzo em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra C-53.

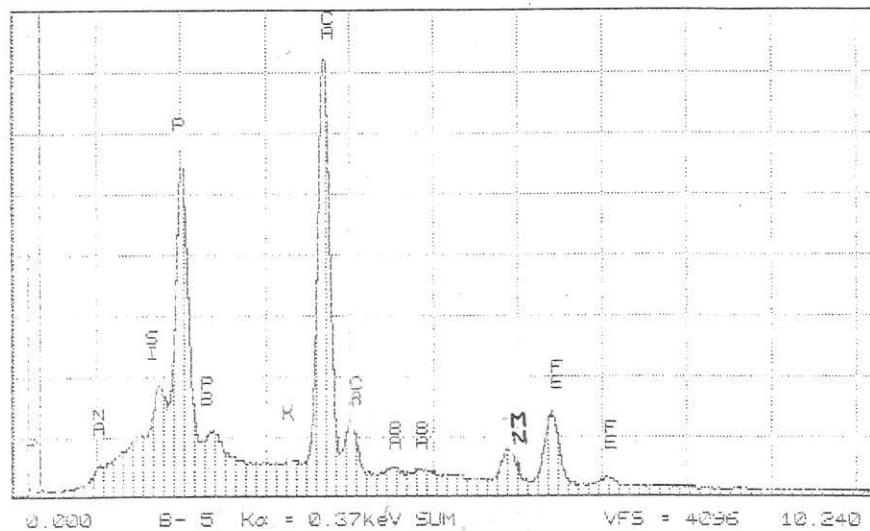
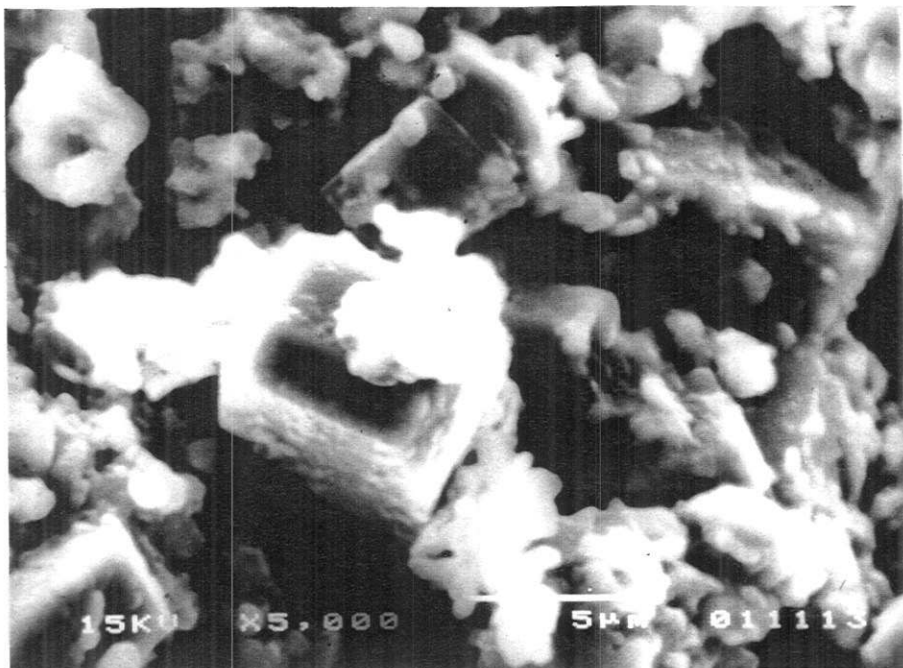
#### IV.1.2.1.4 - APATITA

A composição original das apatitas estudadas foi caracterizada apenas qualitativamente por EDS e mostrou a presença significativa de Sr, Na e F.

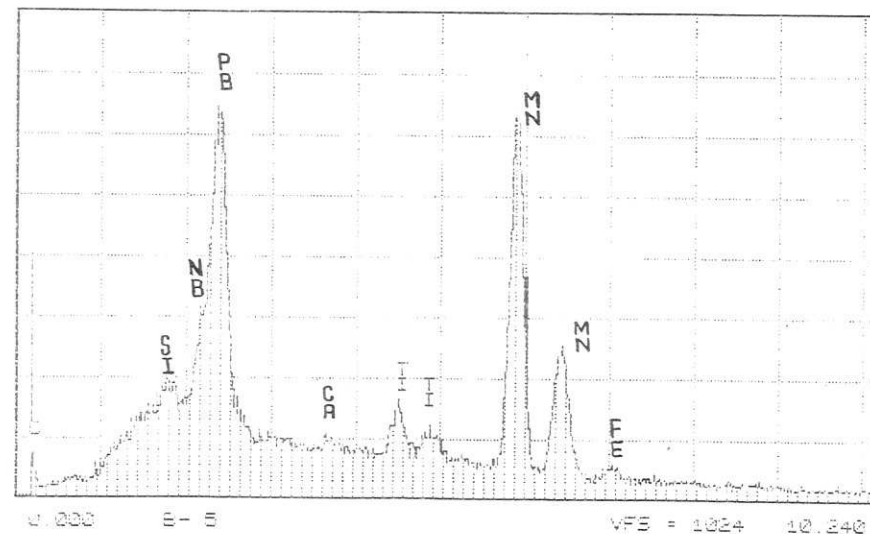
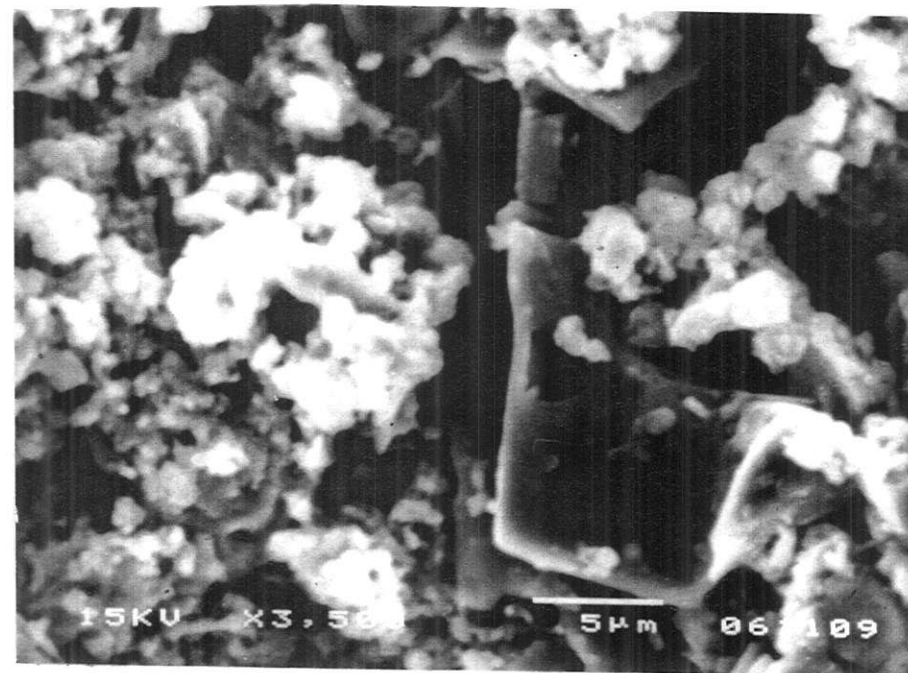
Não sendo abundante, sua alteração foi pouco observada entre as amostras estudadas, não tendo sido caracterizada uma feição típica de alteração. Os plasmagênios associados à sua decomposição, notadamente no furo 53R17, mostram características comuns às já comentadas para a alteração da calcita, barita e quartzo (imagem 20), diferenciando-se, eventualmente, pela presença de Pb, comumente observado junto ao Mn (imagem 21). Também em amostra do furo 53R17 foi observada apatita em alteração, onde suas descontinuidades cristalinas mostram-se parcialmente preenchidas por produtos ferruginosos, aparentemente inclusões endógenas, ricos em Nb, Si e Al, além de, eventualmente, Zn (imagens 22). Uma das amostras estudadas mostrou transformação direta de apatita em mineral tipo gorceixita com altos teores em Ca, Si, Fe e, em menor escala Mn, onde o mineral neoformado bordejia, como um córtex de alteração, a apatita endógena (imagem 23).

Nesta última feição, o mecanismo de transformação é, provavelmente, similar aos anteriormente descritos, com dissolução congruente e retenção predominante de P e, em menor escala, de Ca. Na, Sr e F não foram observados nas fases neoformadas associadas à apatita em decomposição.





**Imagem 20** - Compostos ferruginosos supérgenos associados à apatita em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 53/18.



**Imagem 21** - Compostos chumbo-manganesíferos associados à apatita em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 53/17.

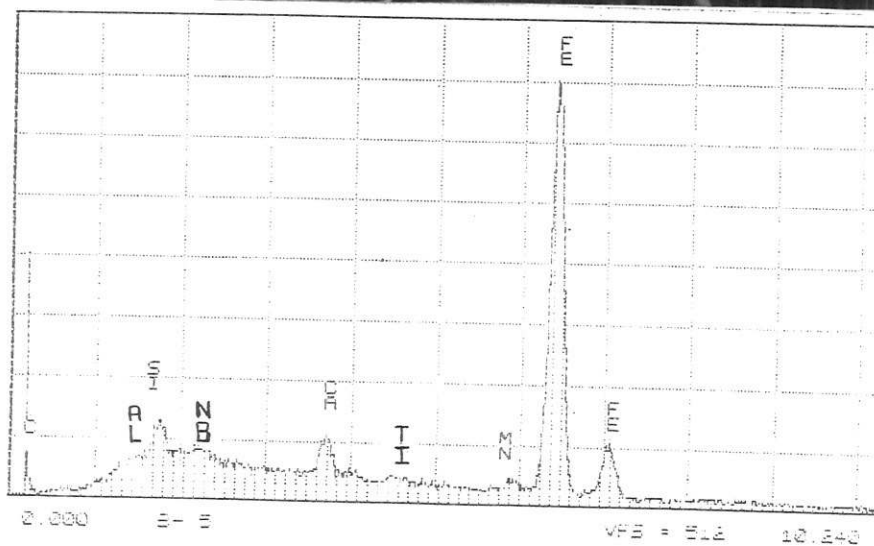
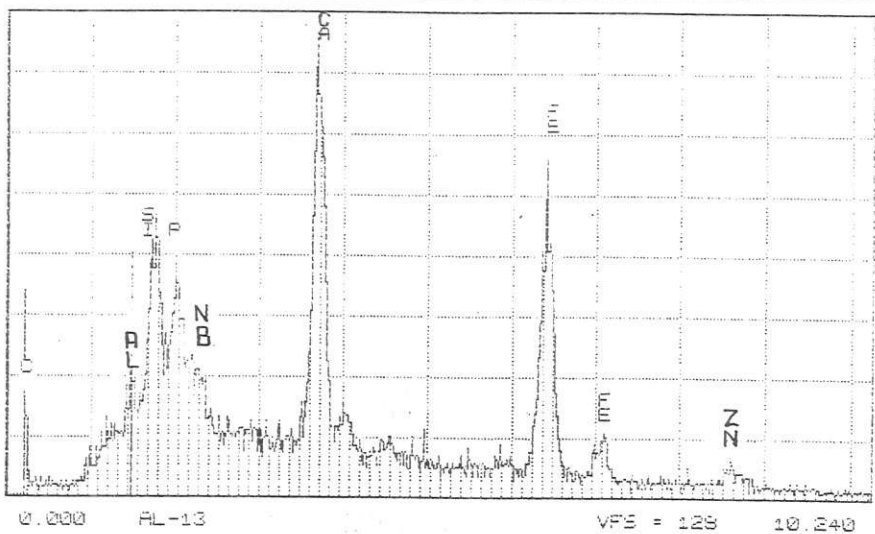
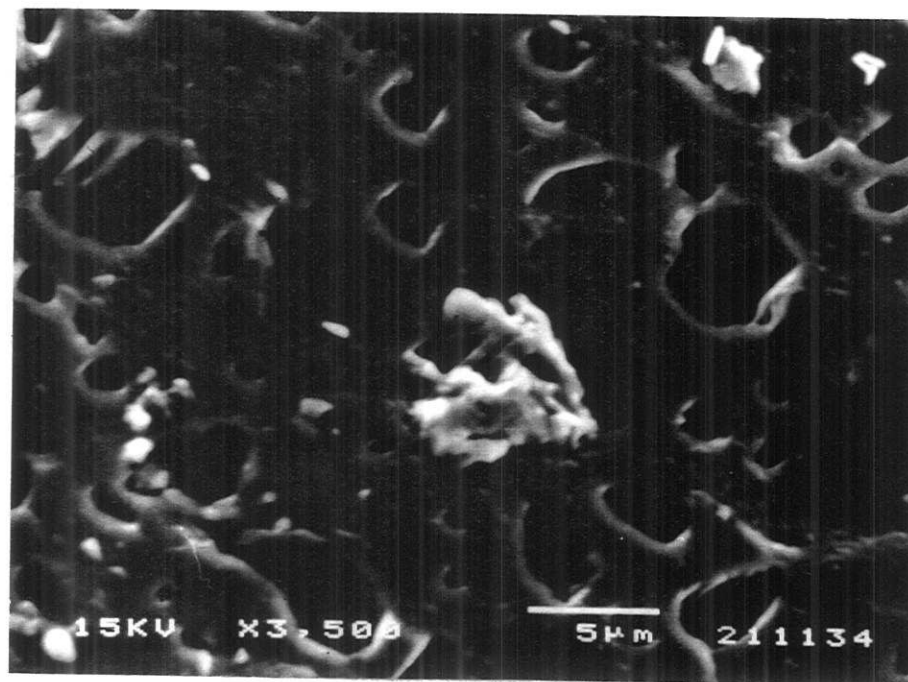
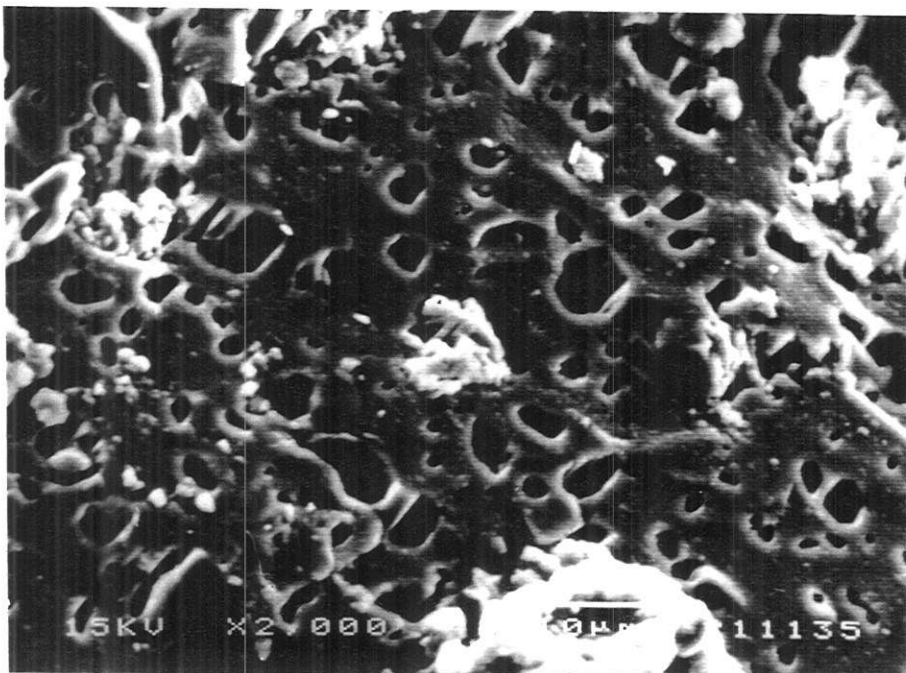


Imagem 22 - Compostos ferruginosos associados à apatita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.

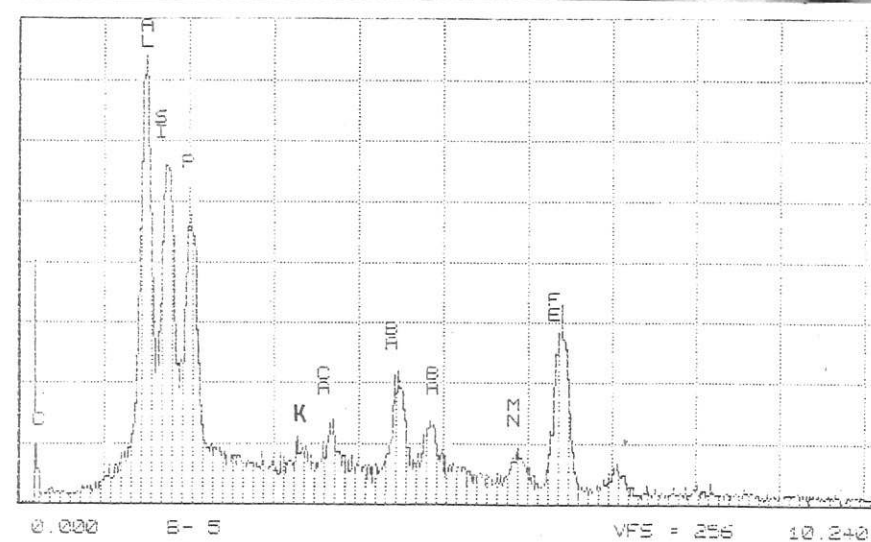
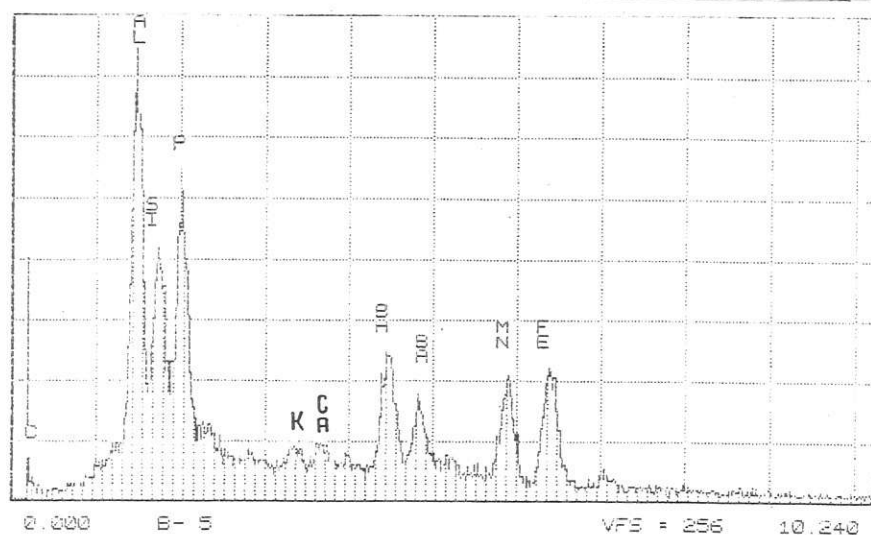
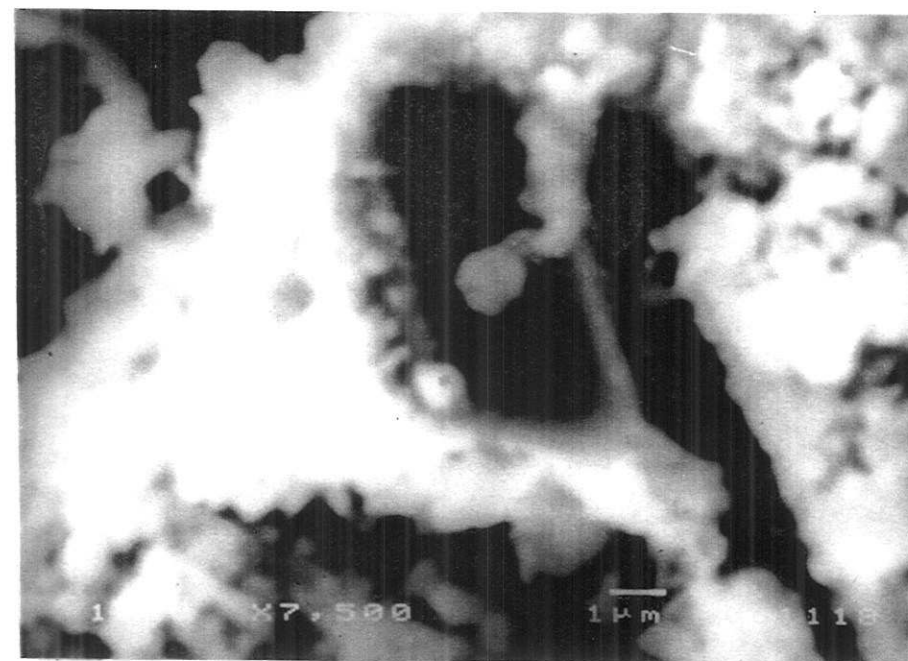
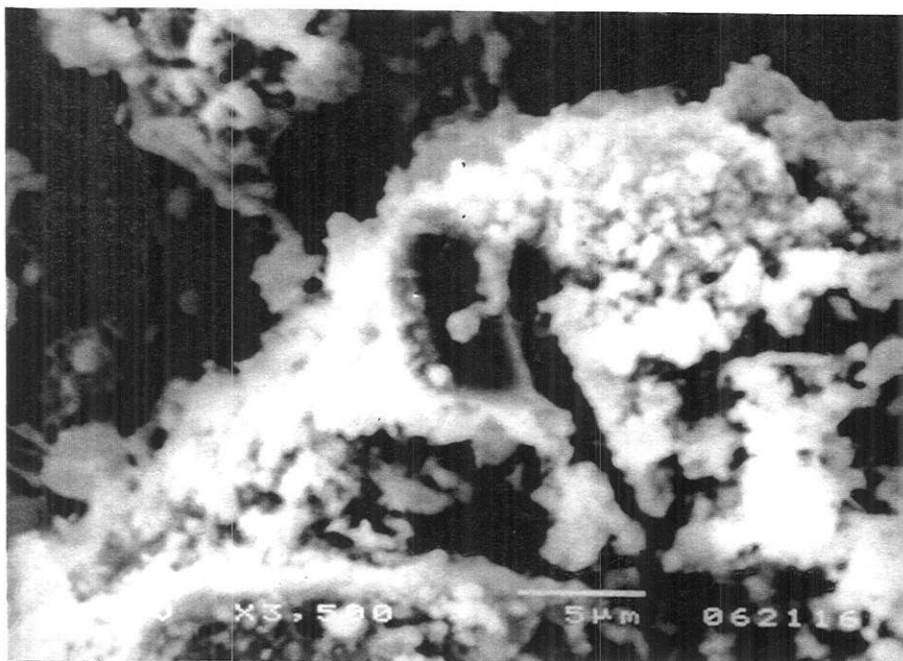


Imagem 23 - Compostos tipo gorceixita associados à apatita em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/18.

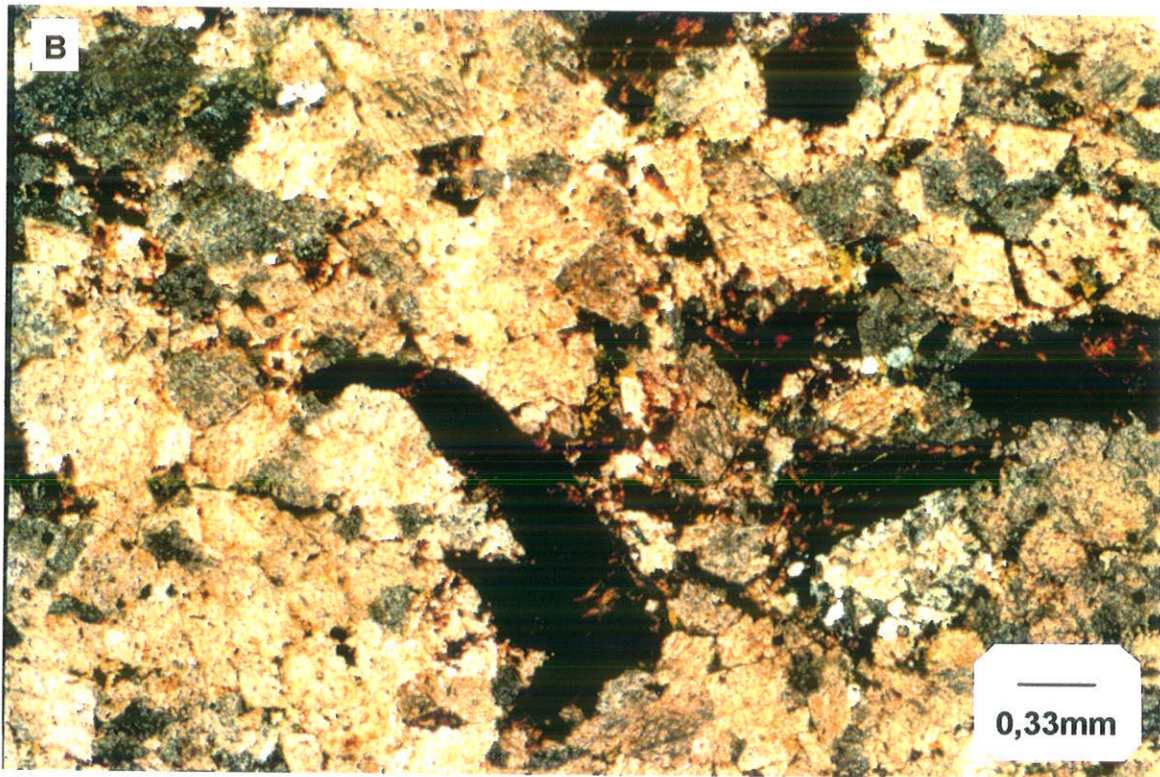
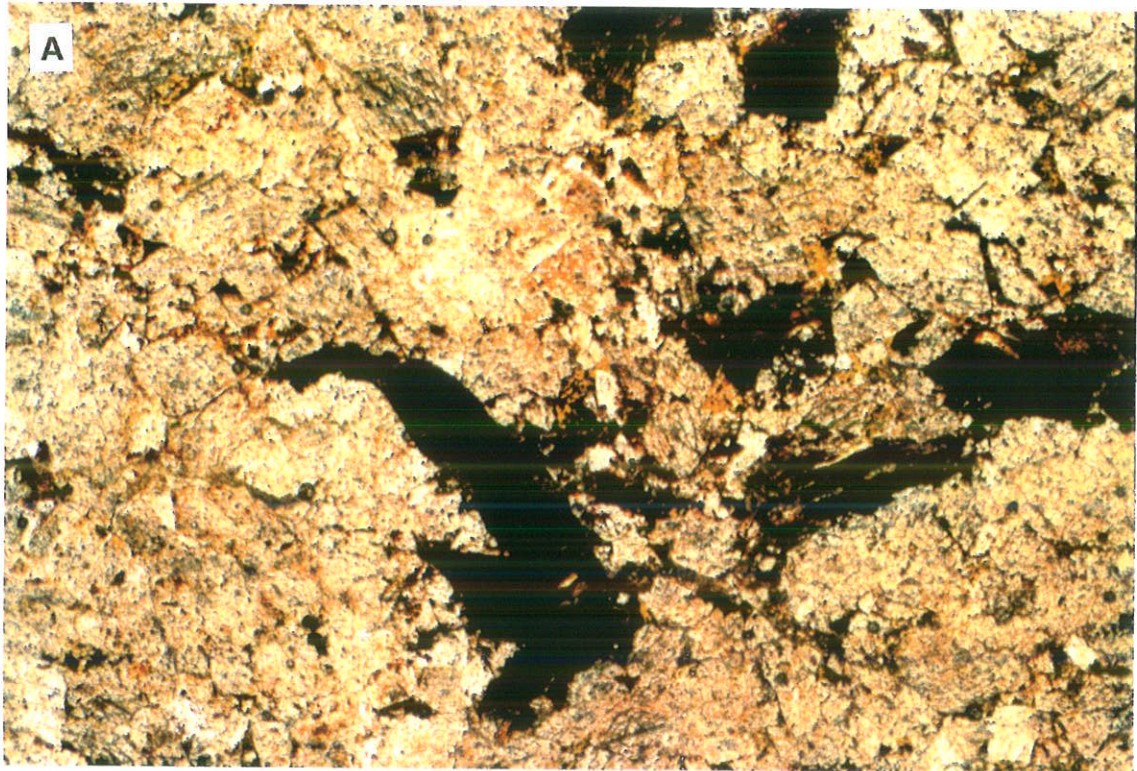


#### IV.1.2.1.5 - MICAS

Os minerais micáceos das rochas carbonatíticas do CCh mostram características ópticas muito semelhantes aos da rocha silicática, com pleocroísmo variando nos tons de verde amarelado a castanho e alta birrefringência. Como já comentado, na maioria das vezes, a fase ferruginosa tardimagmática é observada impregnando total ou parcialmente os minerais micáceos (imagem 24), eventualmente imprimindo uma textura fluidal nesses minerais (imagem 25). Suas composições químicas também se assemelham qualitativamente àquelas das micas da rocha silicática, classificadas como biotitas com alto teor em Fe e algum Ti e Mn.

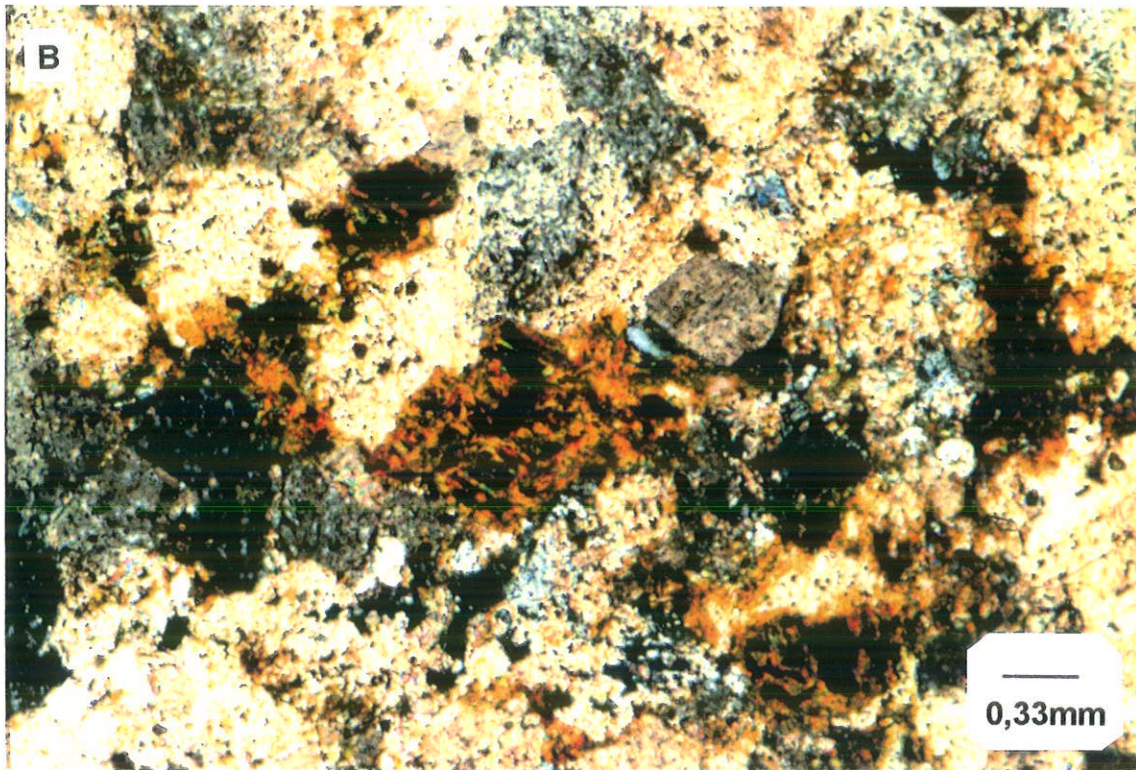
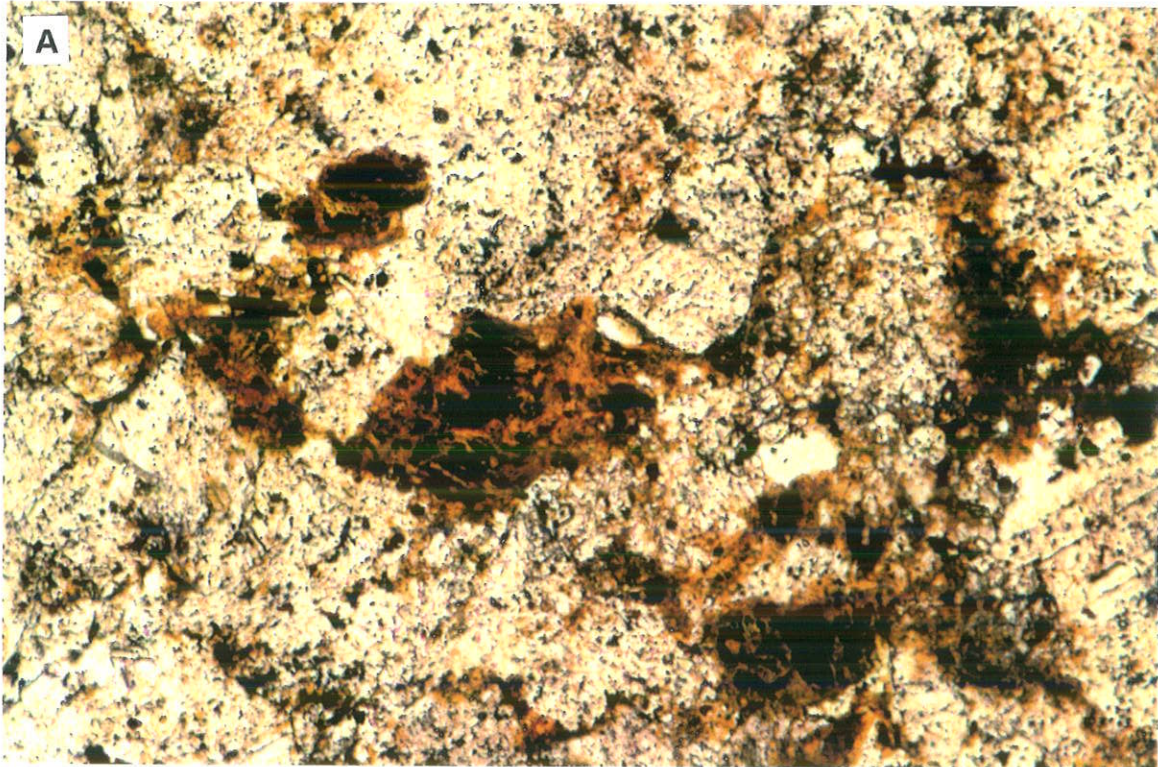
Suas feições de alteração intempérica seguem as características típicas normalmente encontradas, com alargamento dos espaços interlamelares e impregnação por produtos ferruginosos neoformados, neste caso, com participação de elementos como Ti, Mn, Pb, Al, Si e Ba e ainda Nb e ETR, com as maiores concentrações em Ti e Mn nas amostras do furo 53R17. Assim como nas demais fases descritas acima, é comum a presença de compostos tipo gorceixita ricos em Si e Fe com hábitos em aglomerados globulares formados por subdivisões quase hexagonais, associados às micas intemperizadas. Em apenas algumas amostras, foram observados compostos tipo gorceixita com hábitos típicos, em flor, geralmente associados a compostos de composição diferenciada com Fe e Ba e menores teores em Al, Si e P.

Nas rochas intemperizadas do furo CD-514, onde é abundante a quantidade de produtos ferruginosos tardimagmáticos, a transformação da mica (já modificada por processos anteriores ao intemperismo, com invasão por óxidos de Fe Mn, Pb, Ti e, eventualmente V) (imagens 26 e 27), ocorrem com modificações morfológicas (microdivisão das lamelas) e químicas (perda de Mg e K e acumulação de Fe); durante esta alteração, ocorre também remobilização dos produtos ferruginosos tardimagmáticos, com óxidos de Mn e Pb supérgenos posicionando-se em pequenos cristais circundando as divisões das lamelas da mica (imagem 28).



**Imagem 24** - Minerais micáceos impregnados pela fase ferruginosa tardimagmática. MO, A: LN e B: LP. Amostra 14/69.





**Imagem 25** - Mesma feição da imagem anterior. MO, A: LN e B: LP. Amostra 14/68.



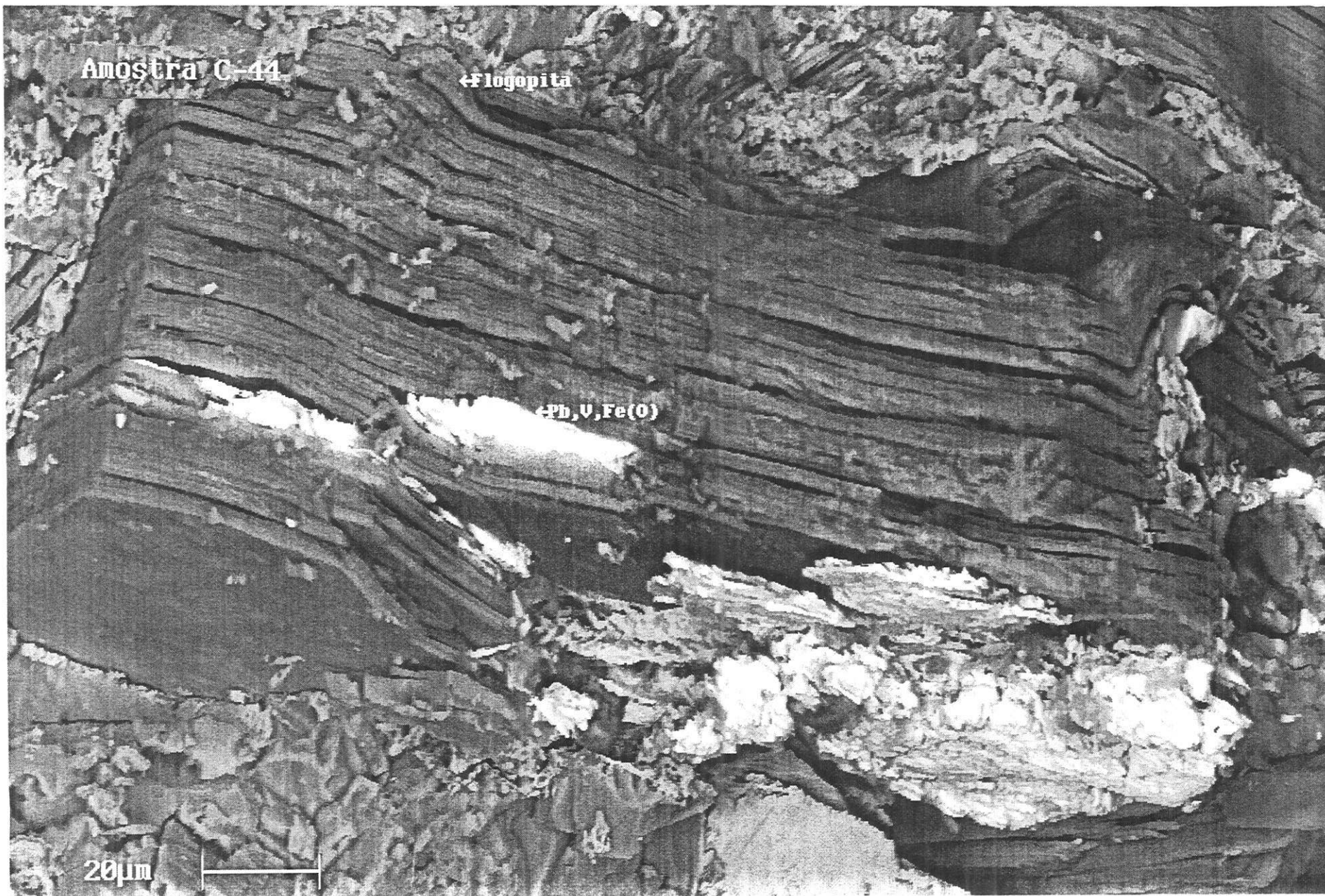


Imagem 26 - Mica parcialmente impregnada por produtos tardimagmáticos ricos em Pb, V e Fe. Fotos MEV. Amostra C-44 (fragmento).

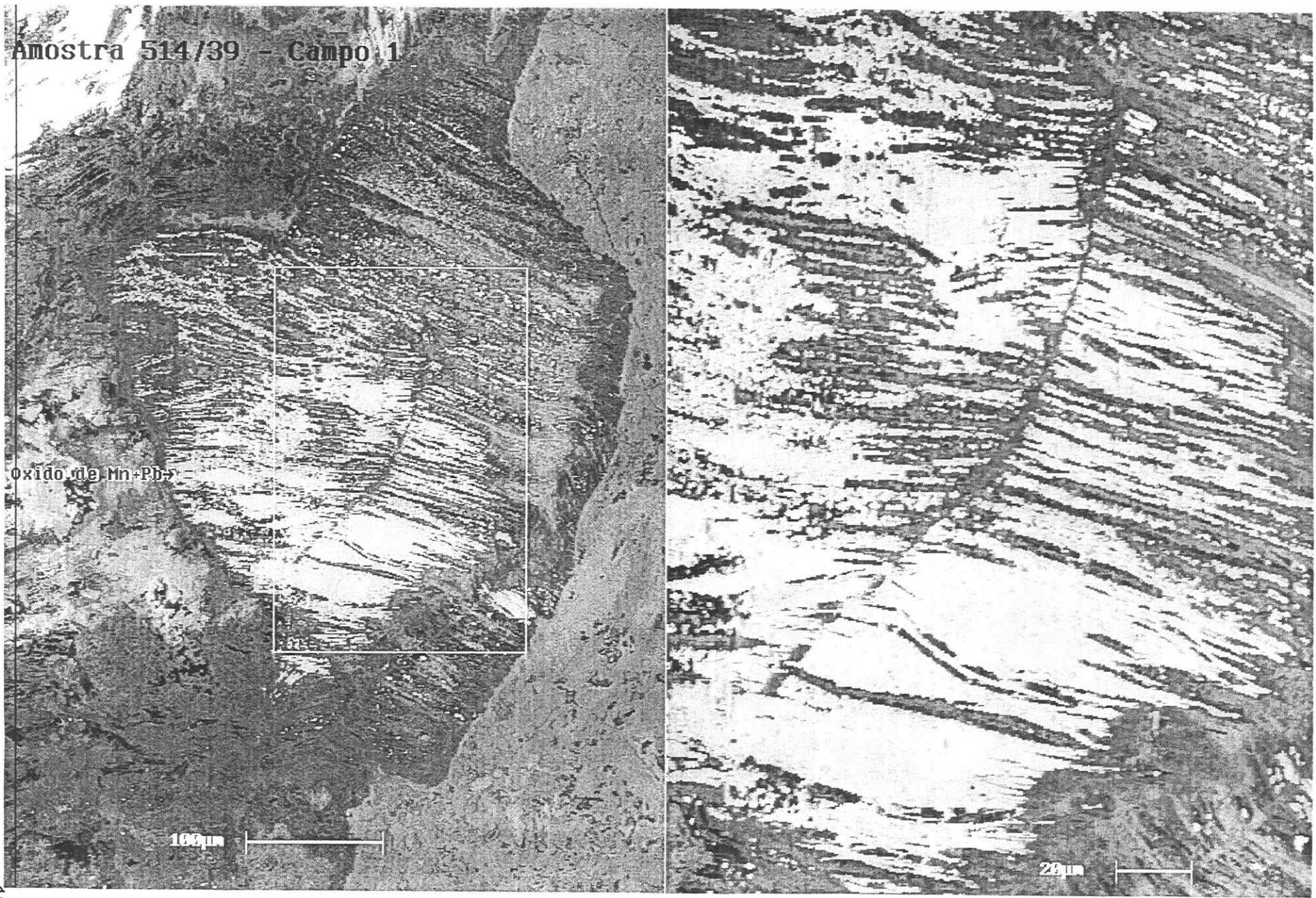


Imagem 27 - Mica parcialmente impregnada por produtos tardimagmáticos ricos em Pb e Fe. Fotos MEV. Amostra 14/39 (secção polida).



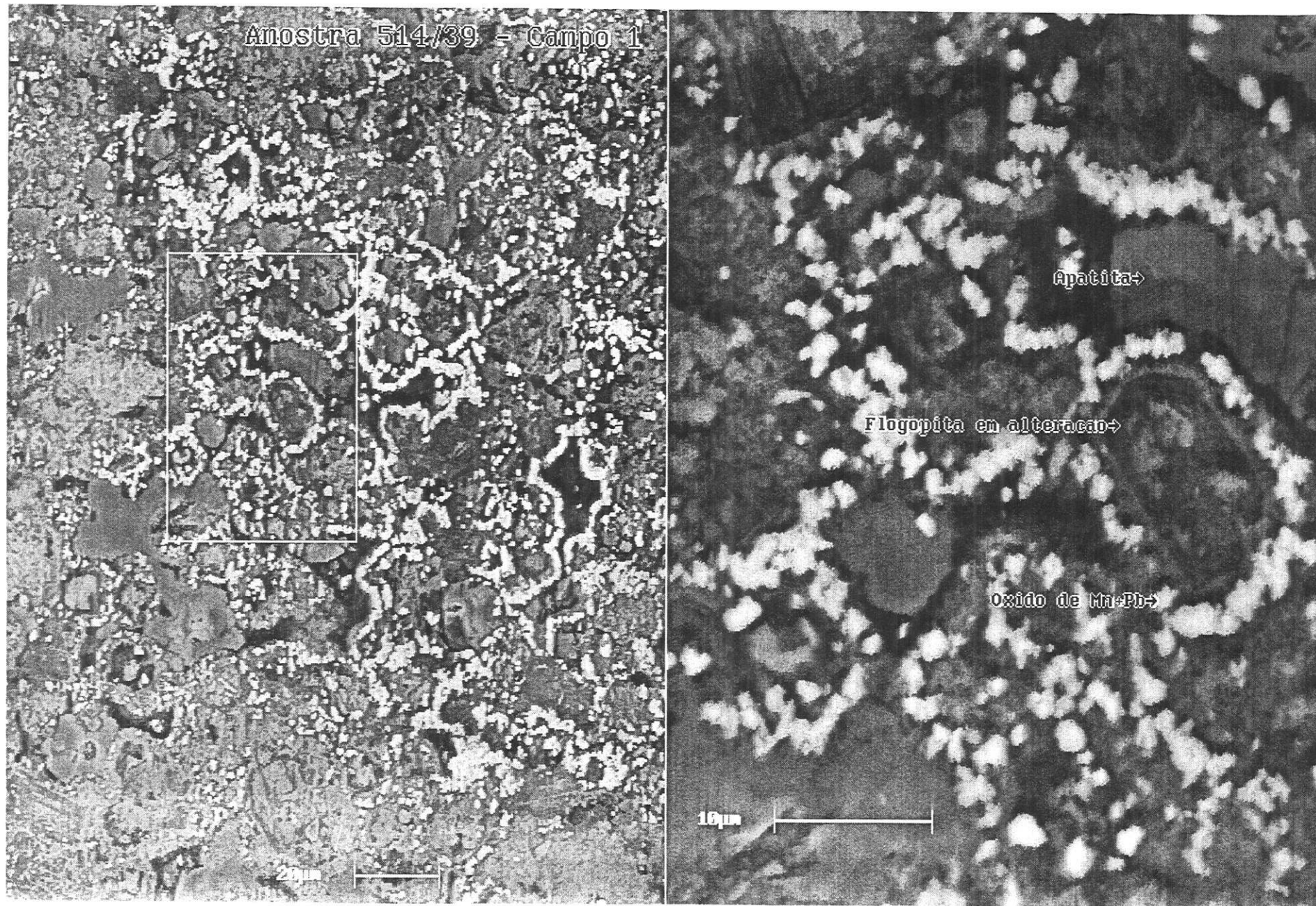


Imagem 28 - Mica parcialmente alterada associada a compostos supérgenos ricos em Mn e Pb. Fotos MEV. Amostra 14/39 (secção polida).

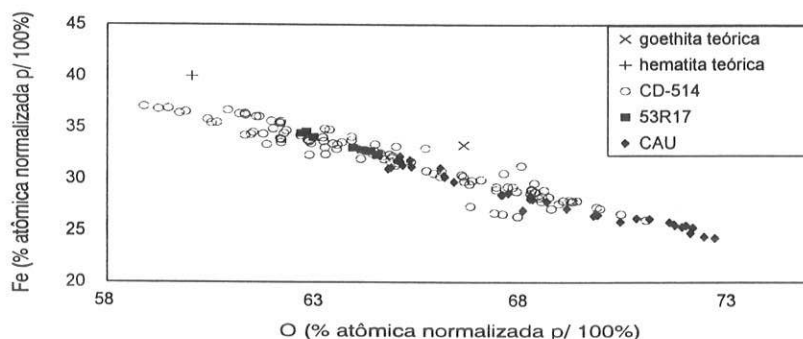
#### IV.1.2.1.6 - FASE FERRUGINOSA TARDIMAGMÁTICA

A fase ferruginosa tardimagmática foi analisada em MEV-EDS (semi-quantitativo) e caracterizou-se por conter até 5% de SiO<sub>2</sub>, e teores consideráveis de Mn, Nb, Pb e V (até ≈2%) e Ti, Mg, Al e Zn (até ≈1%) (tabela 22). Os valores de O detectados por EDS, excedem em 7,5±5% em O (O exc.) aqueles necessários para a transformação estequiométrica em óxidos dos demais elementos constituintes medidos na fase ferruginosa, compatível com os valores de H<sub>2</sub>O da goethita que, teoricamente contém 10,1%. As correlações atômicas entre O e Fe medidos são compatíveis com a da goethita, e em menor grau também com aquela da hematita, teóricas (figura 33).

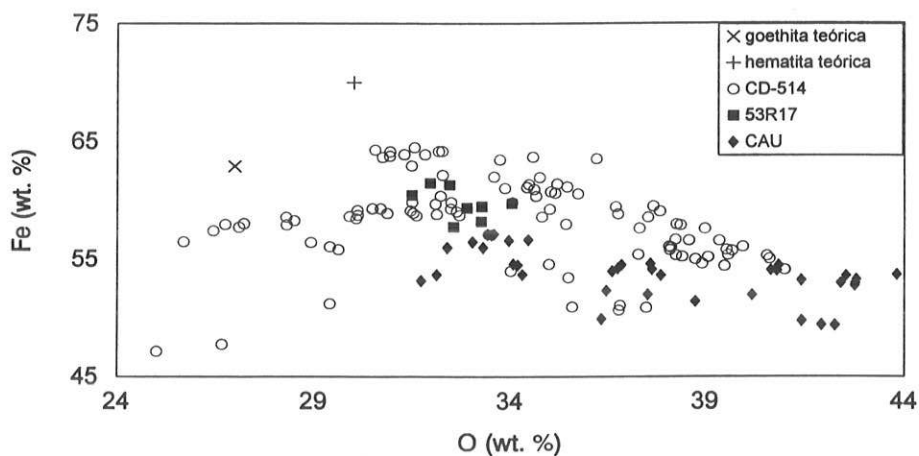
	Concentração (% peso, n = 131)	
	mínima/máxima	média
MgO	0 / 1,18	0,32 ± 0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 / 1,34	0,34 ± 0,30
SiO <sub>2</sub>	1,64 / 5,05	3,17 ± 0,82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 0,18	0,02 ± 0,04
CaO	0,07 / 1,03	0,30 ± 0,22
TiO <sub>2</sub>	0 / 1,35	0,34 ± 0,31
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 2,16	0,64 ± 0,48
MnO	0,11 / 2,07	0,79 ± 0,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,25 / 92,22	82,17 ± 5,34
ZnO	0 / 1,08	0,30 ± 0,25
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 2,62	0,24 ± 0,50
PbO	0 / 1,78	0,39 ± 0,49
Total	74,74 / 97,63	89,03 ± 4,95

**Tabela 22** - Características químicas da fase ferruginosa tardimagmática associada às rochas carbonatíticas do CCh (furos CD-514 e 53R17; análises no anexo II).

A coerência e qualidade das análises pode ser observada nas figuras 33 e 34, onde as porcentagens medidas de Fe e O em % em peso mostram fraca correlação, porém a correlação entre suas porcentagens atômicas (normalizadas para 100%) são bastante consistentes.

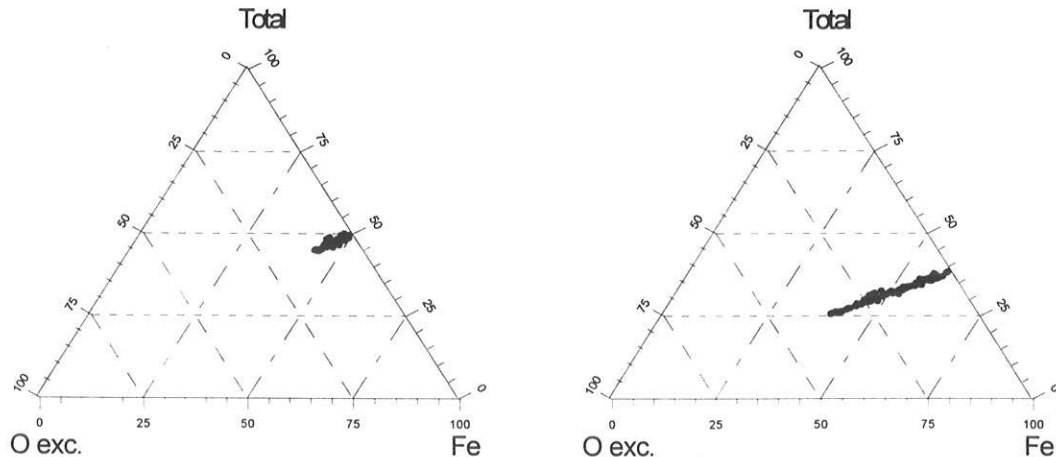


**Figura 33** - Diagrama de correlação entre % atômicas de Fe e O para as fases opacas do CCh e para goethita e hematita teóricas.



**Figura 34** - Diagrama de correlação entre Fe e O (wt. %) nas fases ferruginosas tardimagmática do CCh e para goethita e hematita teóricas.

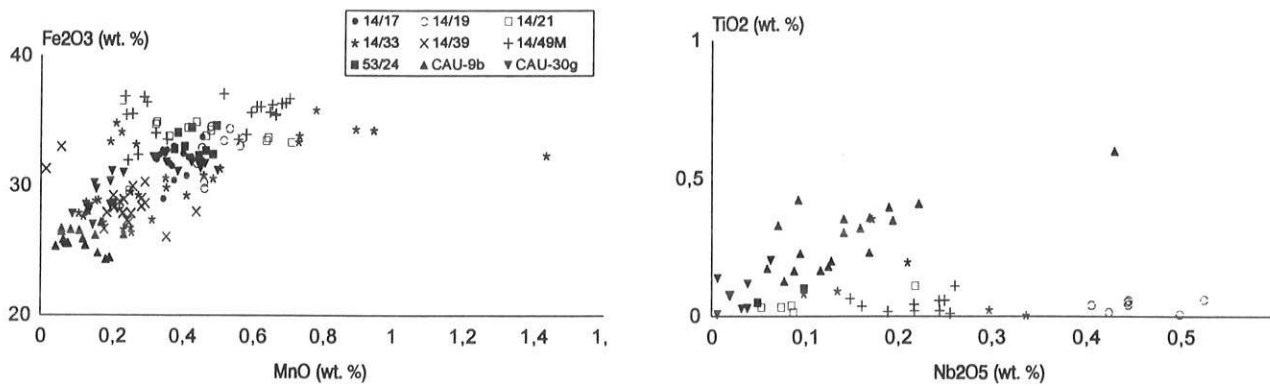
A correlação entre os valores de Fe, O excedente (O exc.) e somatória total dos elementos medidos em EDS semiquantitativo (Total) pode ser observada na figura 35 (a -% em peso, e b - % molar com redução de 90 vezes nos valores de Total para ressaltar o alinhamento entre os pontos analisados). Estes diagramas, principalmente aquele com valores molares, mostram um alinhamento onde os teores em Fe e Total diminuem com o aumento dos teores em O exc., evidenciando os menores fechamentos nas análises químicas nas fases ferruginosas mais hidratadas, possivelmente por perda de água por evaporação frente ao feixe de elétrons utilizado na técnica de EDS.



**Figura 35** - Diagramas triangulares Total/Oexc./ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (% peso) e Total/Oexc./Fe (% atômica) na fase ferruginosa tardimagmática (a -% em peso, e b - % molar com redução de 90 vezes nos valores de Total para ressaltar o alinhamento entre os pontos analisados).

O estudo do comportamento dos elementos constituintes da fase ferruginosa mostra boas correlações positivas entre Mn e Fe nas análises como um todo e entre Ti e Nb para as amostras do furo 53R17 e as de superfície ricas em Nb (figura. 36).





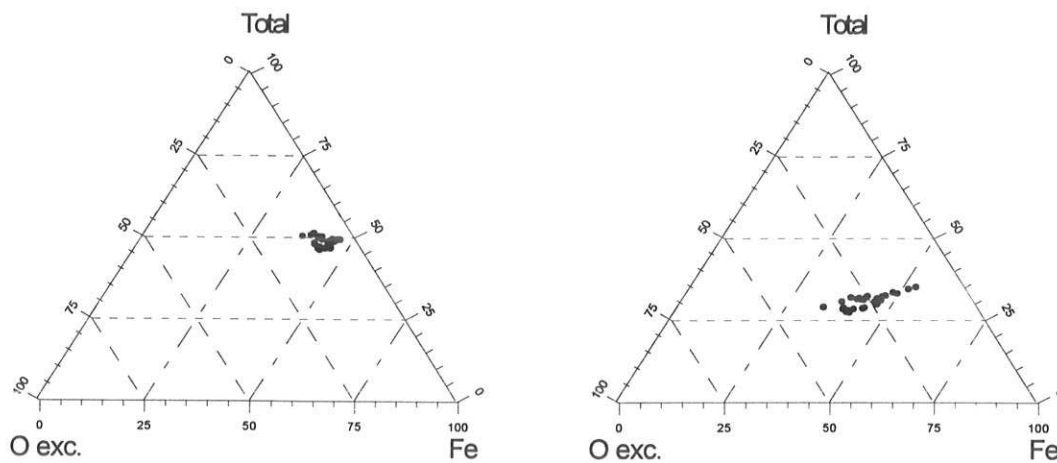
**Figura 36** - Diagramas de correlação entre Fe e Mn e  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  para a fase ferruginosa tardimagmática do CCh.

Sua evolução em condições de intemperismo mostra a formação de fases menos opacas ao MO (plasmas variando nas tonalidades do marrom, parcialmente opaco, ao laranja translúcido, semelhantes à goethita). A investigação em MEV-EDS nos materiais associados à fase ferruginosa intemperizada raramente mostrou composições relativas diferentes daquelas observadas para a fase original e suas análises semiquantitativas foram efetuadas em apenas uma amostra (C-U2/5), com condições de polimento que permitiram contagens passíveis de análise ao EDS. De maneira geral, entre a amostra citada e as concentrações da fase são correspondente (amostra 53/24) (tabela 23), há aumento nos teores médios em Ti, Zn, Nb, Pb, Al, Mg, Si e Ca e diminuição nos teores médios em V, Mn e Fe. Essas modificações nos teores médios (principalmente em Mg, Ca e Pb), no entanto, não parecem fazer muito sentido comparadas com o comportamento típico desses elementos em superfície, e devem ser observadas com atenção juntamente com os demais dados geoquímicos que serão apresentados.

Suas correlações entre os valores de Oexc., Total e Fe (figura 37) diferenciam-se daquelas primárias, notadamente no teor de hidratação, com valores de Oexc. de no mínimo 10%.

	Fase ferruginosa primária (53/24, n = 8)		Fase ferruginosa supérgena (C-U2/5, n = 30)	
	minima / máxima	média	minima / máxima	média
MgO	0.13 / 0.56	0.41 ± 0.14	0 / 1.49	0.80 ± 0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04 / 0.47	0.32 ± 0.16	0.08 / 0.93	0.42 ± 0.25
SiO <sub>2</sub>	3.02 / 3.83	3.26 ± 0.28	2.98 / 5.78	3.93 ± 0.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 0.16	0.07 ± 0.07	0 / 0.23	0.02 ± 0.06
CaO	0.14 / 0.32	0.22 ± 0.06	0.13 / 1.92	0.46 ± 0.44
TiO <sub>2</sub>	0.08 / 0.35	0.25 ± 0.09	0.08 / 7.07	1.23 ± 1.25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14 / 0.45	0.25 ± 0.11	0 / 0.48	0.09 ± 0.15
MnO	0.86 / 1.14	1.00 ± 0.10	0.16 / 2.14	0.85 ± 0.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82.57 / 87.92	85.40 ± 1.91	53.88 / 79.52	69.61 ± 6.67
ZnO	0 / 0	0 ± 0	0.19 / 3.96	1.68 ± 1.21
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 0	0 ± 0	1.11 / 16.11	5.65 ± 3.93
PbO	0 / 0	0 ± 0	0 / 2.6	0.35 ± 0.54
<b>Total</b>	<b>88.34 / 93.56</b>	<b>91.17 ± 1.78</b>	<b>81.16 / 91.21</b>	<b>85.09 ± 2.80</b>

**Tabela 23** - Características químicas (teor mínimo, máximo e médio) das fases ferruginosas tardimagmática e supérgena associada às amostras do furo de sondagem 53R17 do CCh (análises da fase supérgena no anexo III).



**Figura 37** - Diagramas triangulares Total/Oexc./Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% peso) e Total/Oexc./Fe (% atômica) na fase ferruginosa tardimagmática.

De maneira geral, nas investigações em MEV-EDS qualitativo, observou-se a predominância de plasmas ferruginosos supérgenos com concentrações importantes em Al, Si e P, tendo sido registrada, em apenas uma das amostras (53/10), a possível transformação da fase ferruginosa rica em Si com córtex de alteração rico nos elementos citados (imagem 29).

A mobilidade diferenciada do V, comumente encontrados na fase ferruginosa primária, relativamente ao Fe, Nb e Ti, durante o intemperismo, foi evidenciada na amostra 53/05, onde observou-se a transformação da fase endógena em material de grande porosidade, enriquecido em Nb e Ti relativamente ao material original, e neoformação de vanadato de Ce e Ca associado (imagem 30).

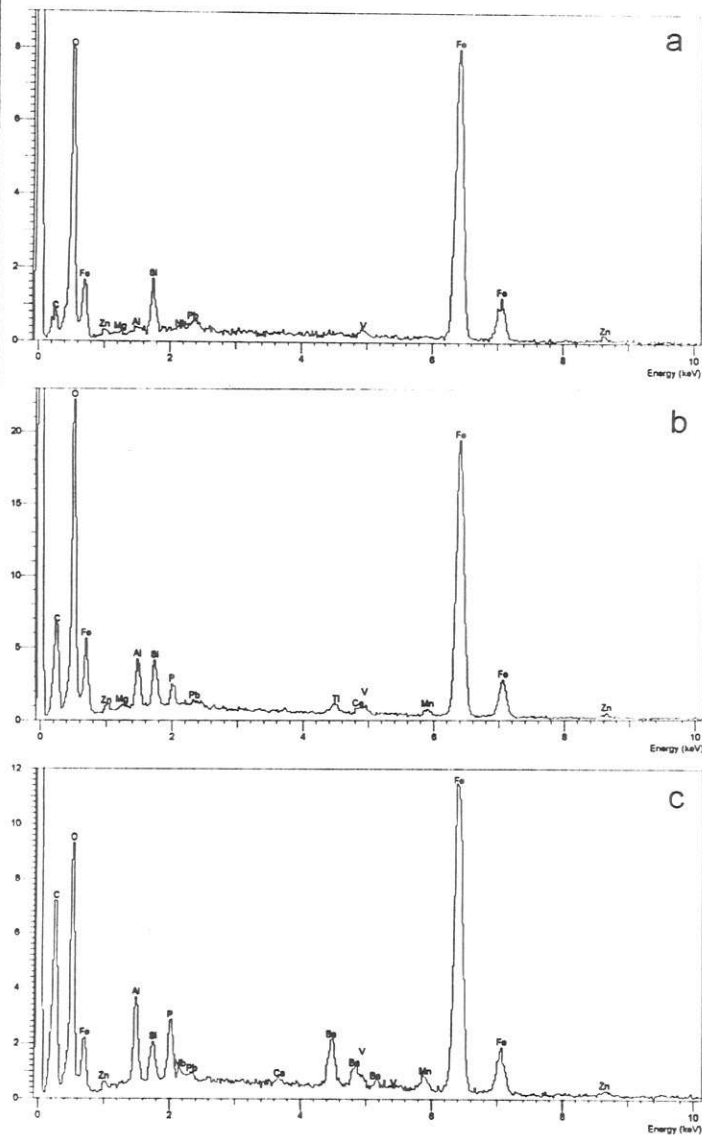
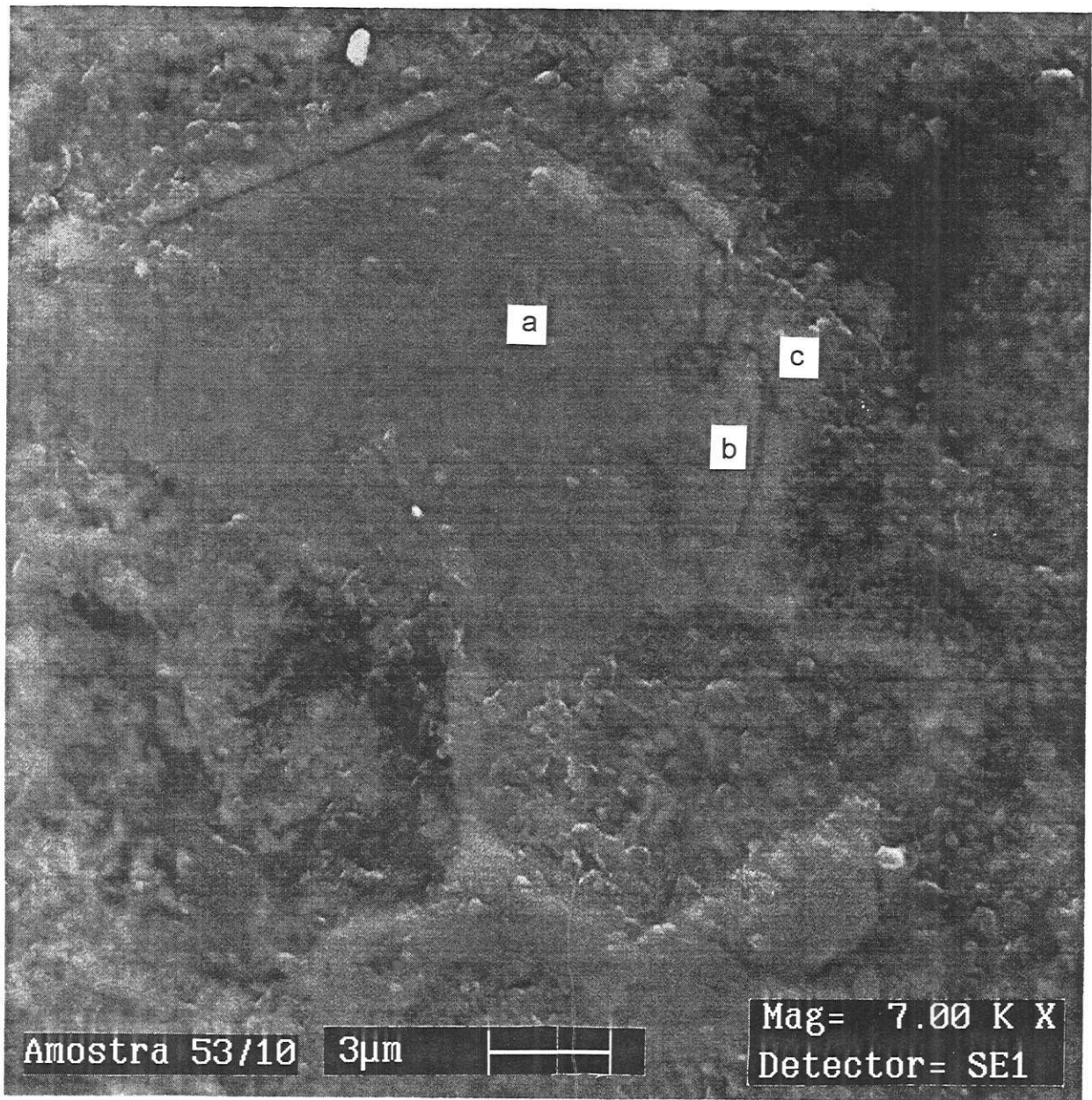


Imagem 29 - Cristal de composição ferruginosa com borda de alteração imerso em plasma tipo gorceixita. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.



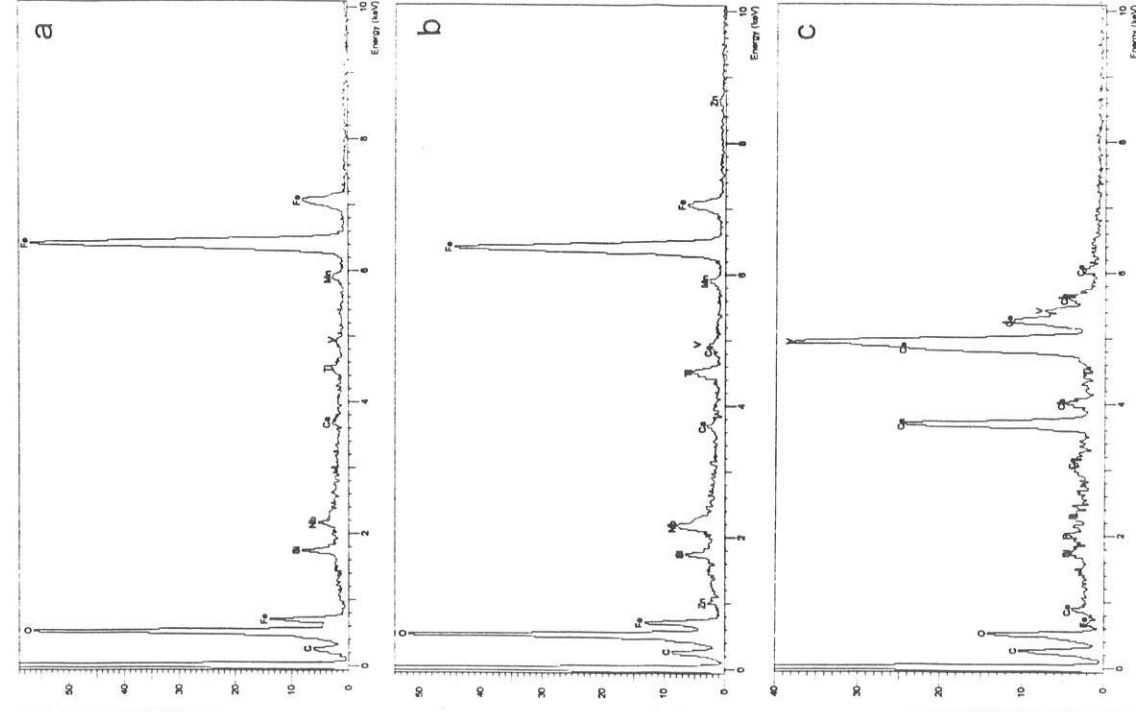
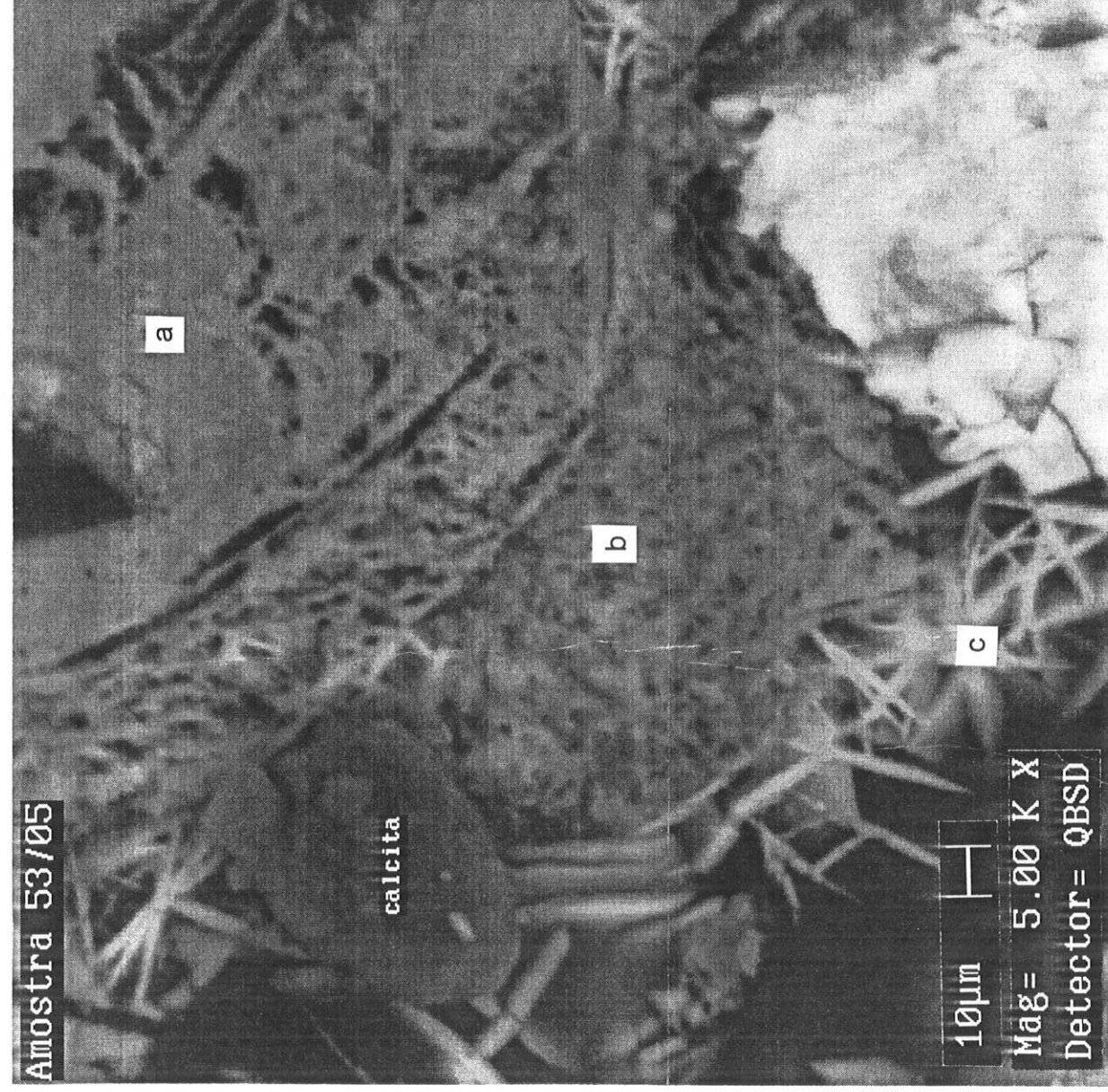
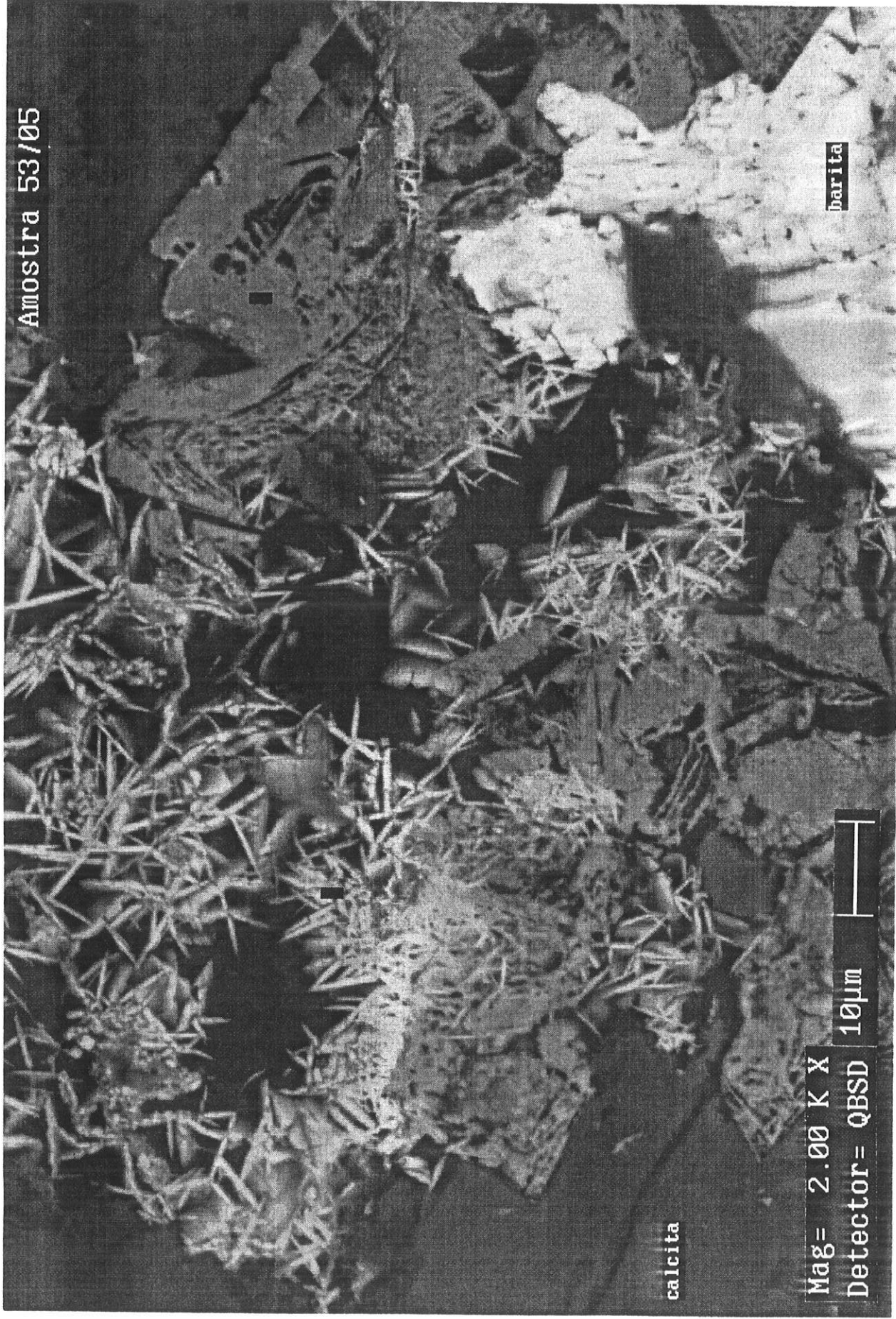


Imagem 30 - Vanadato de Ca e ETR associados à fase ferruginosa em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/05.

#### IV.1.2.1.7 - PIROCLORO

Os pirocloros encontrados na rocha carbonatítica são observados como cristais idiomórficos a hipidiomórficos, predominantemente cúbicos ( $\approx 0,3$  a  $1,2\text{mm}$ ), isolados ou em assembléias, com ou sem intercrescimento, freqüentemente associados a cristais cúbicos ( $\approx 1\text{mm}$ ) de goethita avermelhados e translúcidos ao MO em luz natural, com excelente cristalinidade aos raios X. São observados em três tonalidades de marrom: *muito clara*, *intermediária* (caramelo, a mais comum) e *escura* (Imagem 3). Apresentam-se predominantemente zonados, com feições de alteração metamórfica e eventualmente contêm microinclusões de carbonatos (imagem 31).

Foram caracterizados por microsonda eletrônica (WDS) e mostraram composições diferenciadas em função das colorações observadas em lâmina petrográfica (tipo claro, intermediário e escuro). Segundo a classificação proposta por Hogarth (1977) são: 1) pirocloro rico em Ba (tipo claro) e 2) plumbopirocloro (tipos intermediários e escuro). Os pirocloros de Chiriguelo destacam-se por seus altos valores em PbO (tabela 24), comparáveis somente a algumas análises desses minerais em Mt. Weld, na Austrália (Lottermoser, 1990) e altos teores em  $\text{UO}_2$  relativamente comum na bibliografia (Hogarth, 1989). Uraniopirocloros ricos em estrôncio, como descritos por Premoli & Velazquez (1981) para as rochas carbonatíticas do CCh, não foram detectados. O elemento estrôncio não foi incluído na programação das análises (WDS), pois não foi detectado em testes preliminares de composição desses minerais com EDS. Em WDS, no entanto, foram realizadas apenas duas análises para SrO, referentes a pontos de análise sobre pirocloros do tipo claro, com fechamento mais baixo, e que resultaram em teores da ordem de 4,5% SrO, mas utilizando um programa de análise diferente daquele utilizado para as demais. Para os outros dois tipos, no entanto, estima-se, a partir do fechamento das análises em WDS, que os teores em SrO situem-se na faixa de 1 a 2%. Os diagramas da figura 38 ressaltam as características composicionais dos pirocloros estudados.

	tipo claro			tipo intermediário			tipo escuro		
	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média
SiO <sub>2</sub>	3,13	5,36	4,28 ± 0,12	1,42	3,86	2,81 ± 0,06	1,61	4,06	2,98 ± 0,15
TiO <sub>2</sub>	3,78	5,46	4,66 ± 0,11	3,27	6,14	4,12 ± 0,07	3,55	4,68	4,24 ± 0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	0,41	0,31 ± 0,02	0,00	0,43	0,22 ± 0,01	0,05	0,27	0,18 ± 0,01
BaO	7,23	10,68	9,55 ± 0,19	0,63	4,04	2,23 ± 0,11	1,14	2,92	2,14 ± 0,13
FeO	2,16	3,06	2,62 ± 0,06	1,42	3,69	2,72 ± 0,08	2,17	3,56	2,80 ± 0,12
CaO	3,87	5,10	4,62 ± 0,06	0,98	4,14	2,26 ± 0,11	0,95	2,14	1,73 ± 0,07
PbO	0,00	6,73	3,23 ± 0,44	20,57	42,30	33,12 ± 0,72	19,72	43,91	32,97 ± 1,52
MnO	0,29	0,52	0,42 ± 0,02	0,35	1,26	0,75 ± 0,03	0,41	1,01	0,75 ± 0,04
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25	5,97	5,28 ± 0,10	0,71	3,79	1,55 ± 0,14	1,03	2,40	1,72 ± 0,12
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39,24	46,12	43,50 ± 0,41	30,68	38,51	33,84 ± 0,31	30,88	36,96	33,80 ± 0,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,63	3,00	2,42 ± 0,10	0,61	3,05	1,89 ± 0,10	0,69	2,27	1,43 ± 0,13
UO <sub>2</sub>	6,38	13,74	8,86 ± 0,32	4,21	9,40	6,17 ± 0,20	4,19	9,08	6,48 ± 0,39
Total	82,69	96,50	89,76 ± 0,81	86,02	96,13	91,69 ± 0,44	84,67	95,12	91,24 ± 0,85

**Tabela 24** - Análises químicas pontuais (WDS, valores mínimos, máximos e médias/desvios padrão) para os três tipos de pirocloro do carbonatito do CCh (análises no anexo IV).



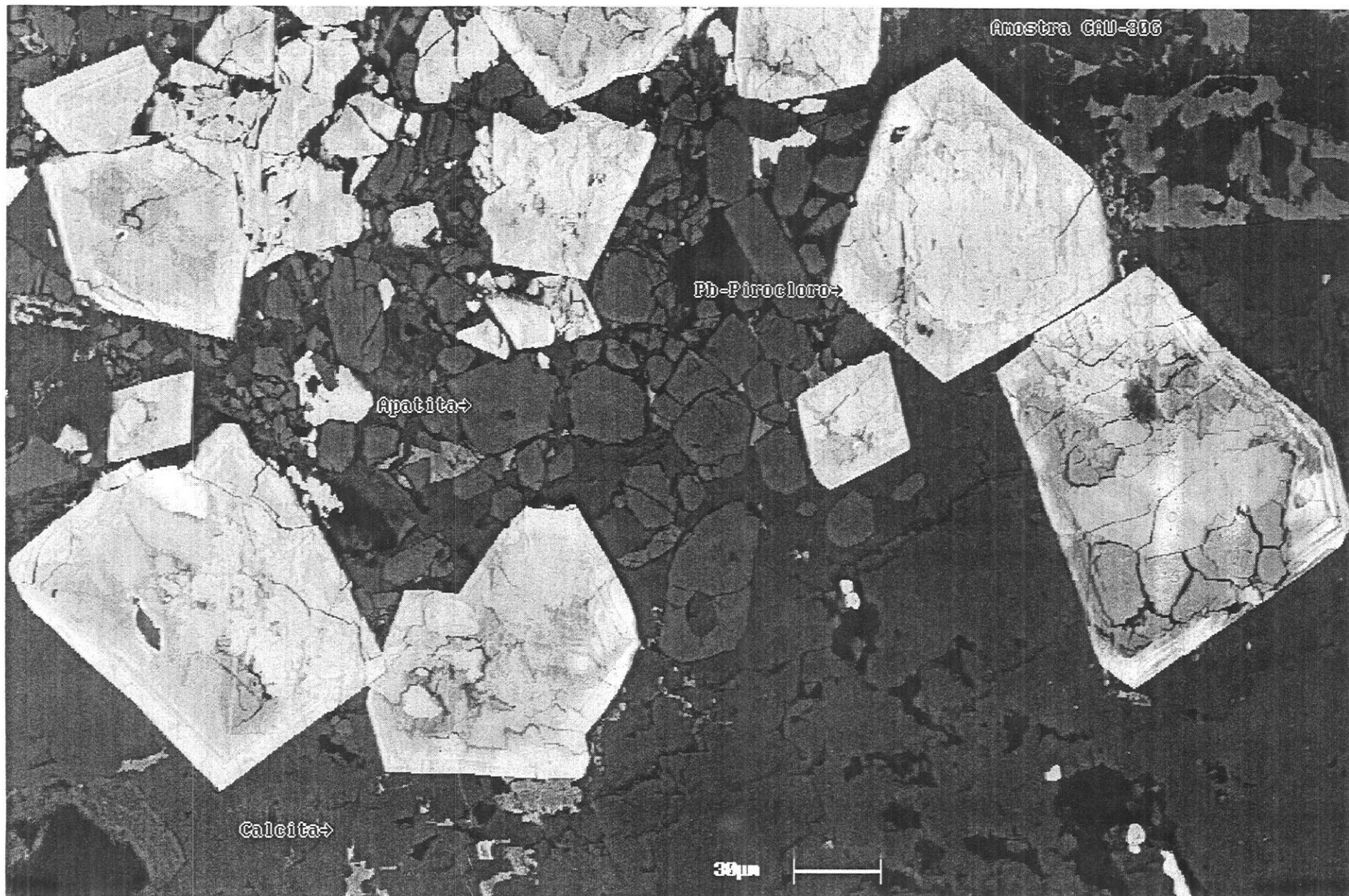
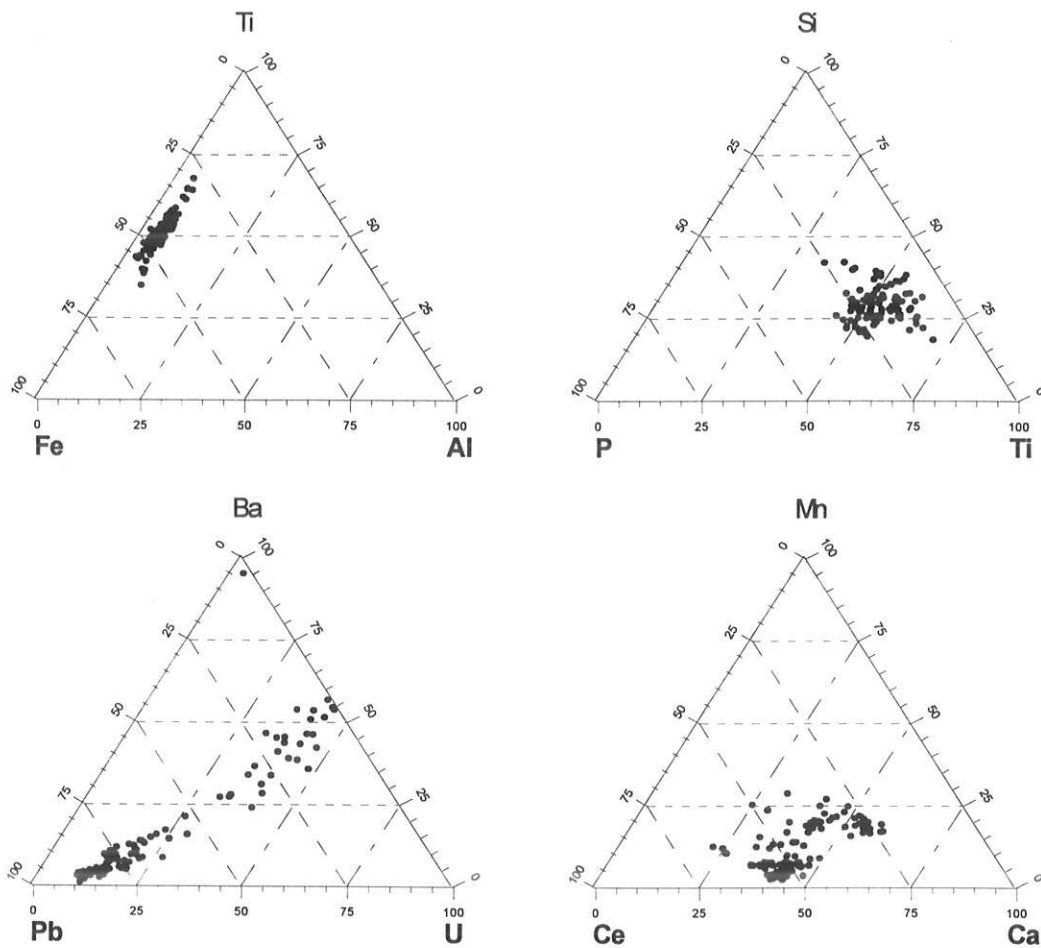


Imagem 31 - Pirocloros da rocha carbonatítica do CCh, com estrutura metamítica e zoneamento dos cristais. Foto MEV. Amostra C-AU30g.





**Figura 38** - Diagramas triangulares relacionando os principais elementos constituintes dos pirocloros do CCh.

As ocupações catiônicas foram calculadas a partir das análises da tabela 25 e mostram grande deficiência no sítio A, com valores variando em torno de 1 a 1,6, com os menores valores correspondendo aos pirocloros ricos em bário. Nestes, a ocupação do sítio B é compatível com os valores teóricos (2), e para os chumbopirocloros (tipos intermediário e escuro) são observadas vacâncias de aproximadamente 5 a 10% neste sítio.

		tipo claro		tipo intermediário		tipo escuro	
		1	2	3	4	5	6
Composição	SiO <sub>2</sub>	4,45	3,87	1,42	2,76	1,61	3,20
	TiO <sub>2</sub>	5,46	4,13	3,97	4,25	3,55	4,68
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,40	0,15	0,26	0,12	0,05
	BaO	7,23	10,68	0,63	4,04	1,14	2,92
	FeO	2,47	2,21	1,95	1,42	2,33	3,56
	CaO	4,26	5,01	0,98	2,02	0,95	1,67
	PbO	6,22	1,37	42,30	27,60	43,91	19,72
	MnO	0,48	0,51	0,99	0,79	0,86	0,55
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25	5,97	1,75	1,71	1,06	2,16
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,42	44,17	33,59	38,51	32,51	36,96
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,35	3,00	0,83	1,49	0,83	0,95
	UO <sub>2</sub>	8,97	8,36	5,61	8,59	6,25	8,96
	<i>Total</i>	86,82	89,68	94,17	93,44	95,13	85,38
Ocupação A	Ba <sup>2+</sup>	0,20	0,28	0,02	0,12	0,04	0,09
	Fe <sup>2+</sup>	0,14	0,12	0,15	0,09	0,18	0,24
	Ca <sup>2+</sup>	0,32	0,36	0,09	0,17	0,09	0,14
	Pb <sup>2+</sup>	0,12	0,02	1,01	0,58	1,06	0,43
	Mn <sup>2+</sup>	0,03	0,03	0,07	0,05	0,07	0,04
	Ce <sup>2+</sup>	0,11	0,15	0,06	0,05	0,03	0,06
	U <sup>4+</sup>	0,14	0,12	0,11	0,15	0,13	0,16
	<i>Total A</i>	1,06	1,08	1,51	1,21	1,60	1,16
Ocupação B	Si <sup>4+</sup>	0,31	0,26	0,13	0,22	0,15	0,26
	Ti <sup>4+</sup>	0,29	0,21	0,27	0,25	0,24	0,28
	Al <sup>3+</sup>	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00
	Nb <sup>5+</sup>	1,27	1,33	1,35	1,36	1,32	1,35
	P <sup>5+</sup>	0,14	0,17	0,06	0,10	0,06	0,07
	<i>Total B</i>	2,03	2,00	1,83	1,95	1,78	1,96

**Tabela 25** - Análises (WDS) e ocupação dos sítios cristalquímicos A e B, em número de átomos na base de 6 oxigênios, para os pirocloros do CCh; cálculos a partir da tabela 24.

Os cristais intemperizados investigados pertencem a amostras do furo de sondagem 53R17 e às amostras C-U2, estas últimas coletadas na frente de lavra com auxílio de cintilômetro de contagem contínua.

Suas feições de intemperismo ao MO mostram perda do caráter vítreo e transparente com transformação em material cinza esverdeado translúcido (imagem 32), o que foi observado como sendo uma característica dos plasmas ricos em oxihidróxidos de Ti e, aparentemente, também dos plasmas niobíferos.

Ainda em MO, foram observados parcialmente preservados junto a plasmas supérgenos bem evoluídos. Estes locais, quando investigados ao MEV-EDS, mostraram composição caulínica e fosfática-aluminosa, enquanto que os pirocloros parcialmente alterados têm composições qualitativamente muito semelhantes àquelas dos cristais inalterados (imagem 33). As relações entre o estado de preservação desses minerais e a fase que o engloba é bastante diversificada, tendo sido observados também, cristais em alto estágio de alteração, praticamente pseudomorfizados por material com de Fe, Ti e Nb, inclusos em calcita em início de alteração (imagem 34), o que pode estar associado à alteração pré meteórica.

Durante o intemperismo há preservação parcial de suas estruturas originais, sendo bastante comum a observação das características metamícticas e da zonalidade ou marcas de crescimento. Nos cristais mais intemperizados, os fraturamentos de origem metamíctica



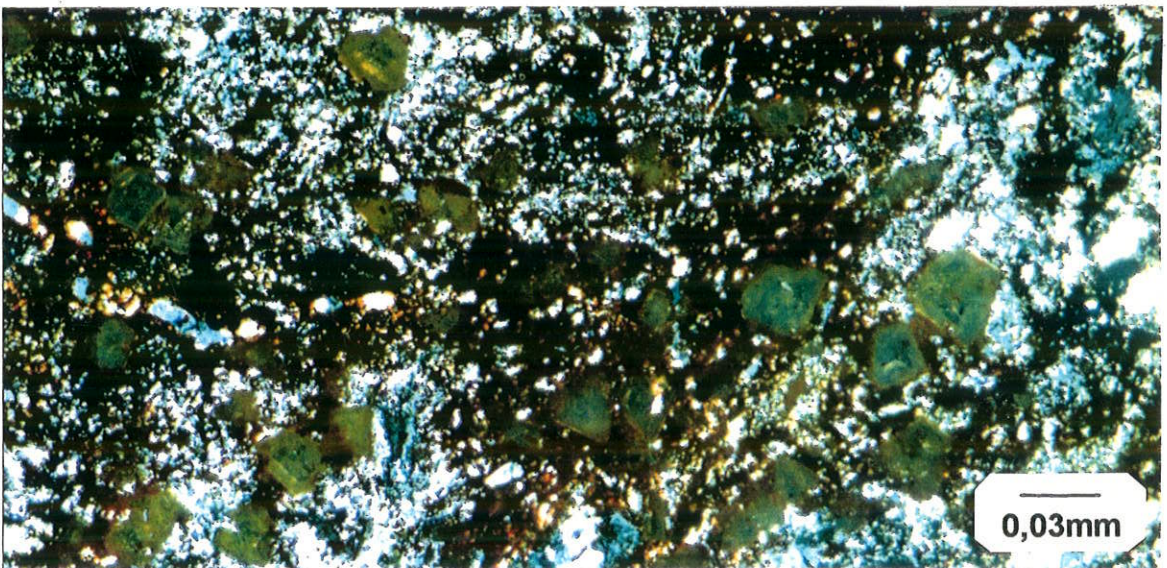
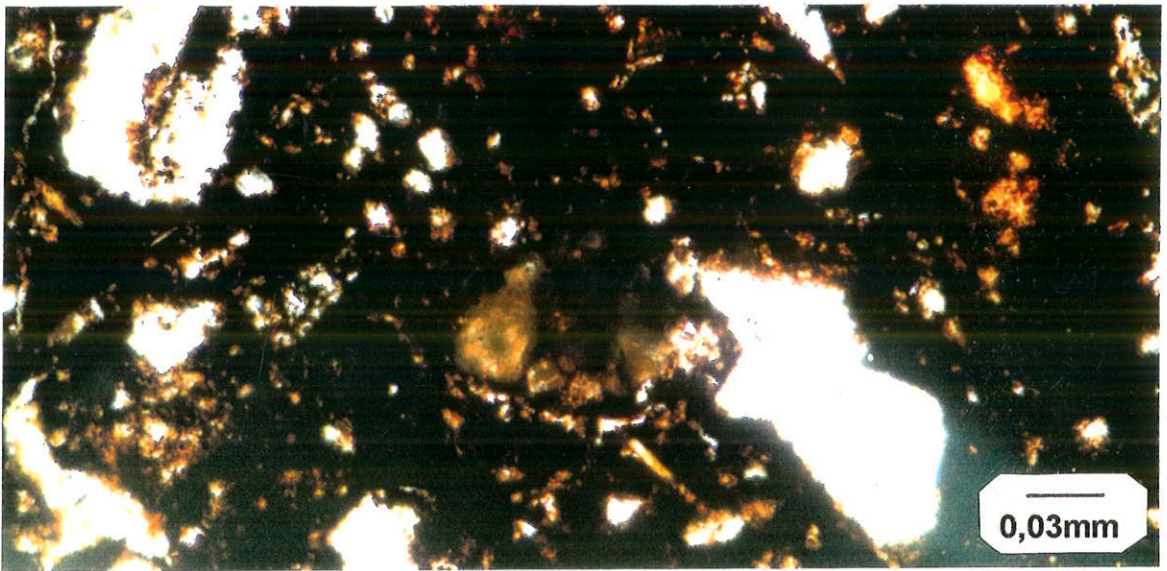
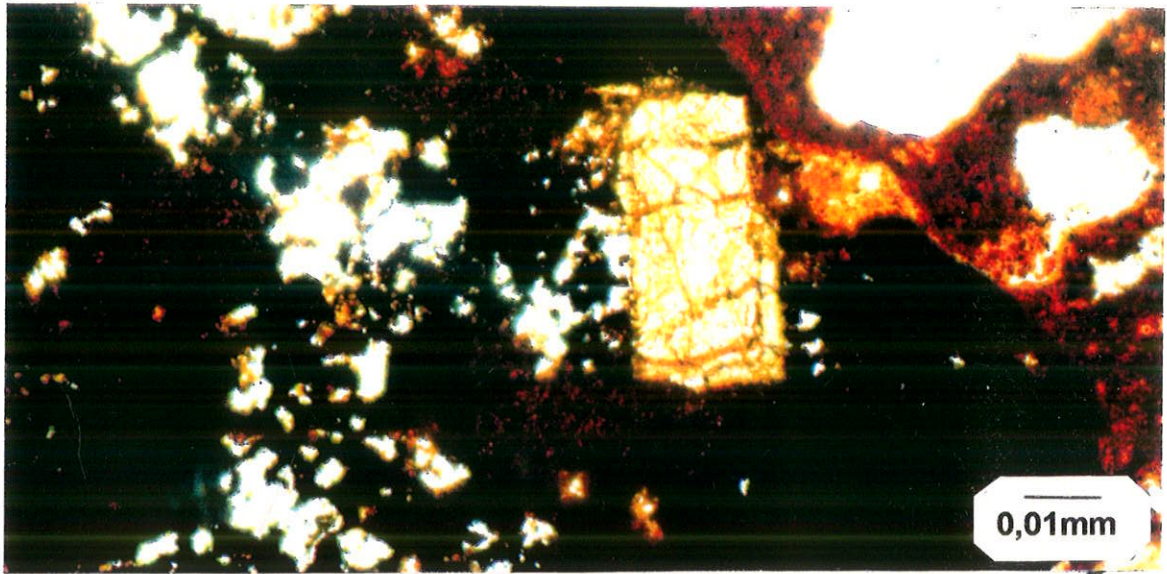
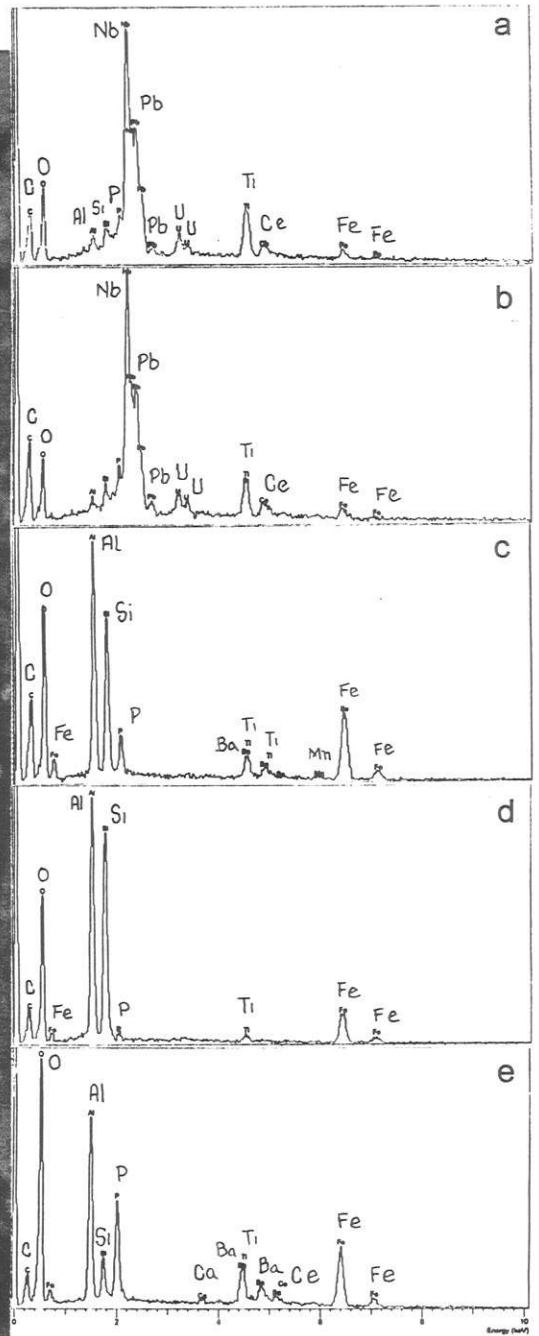
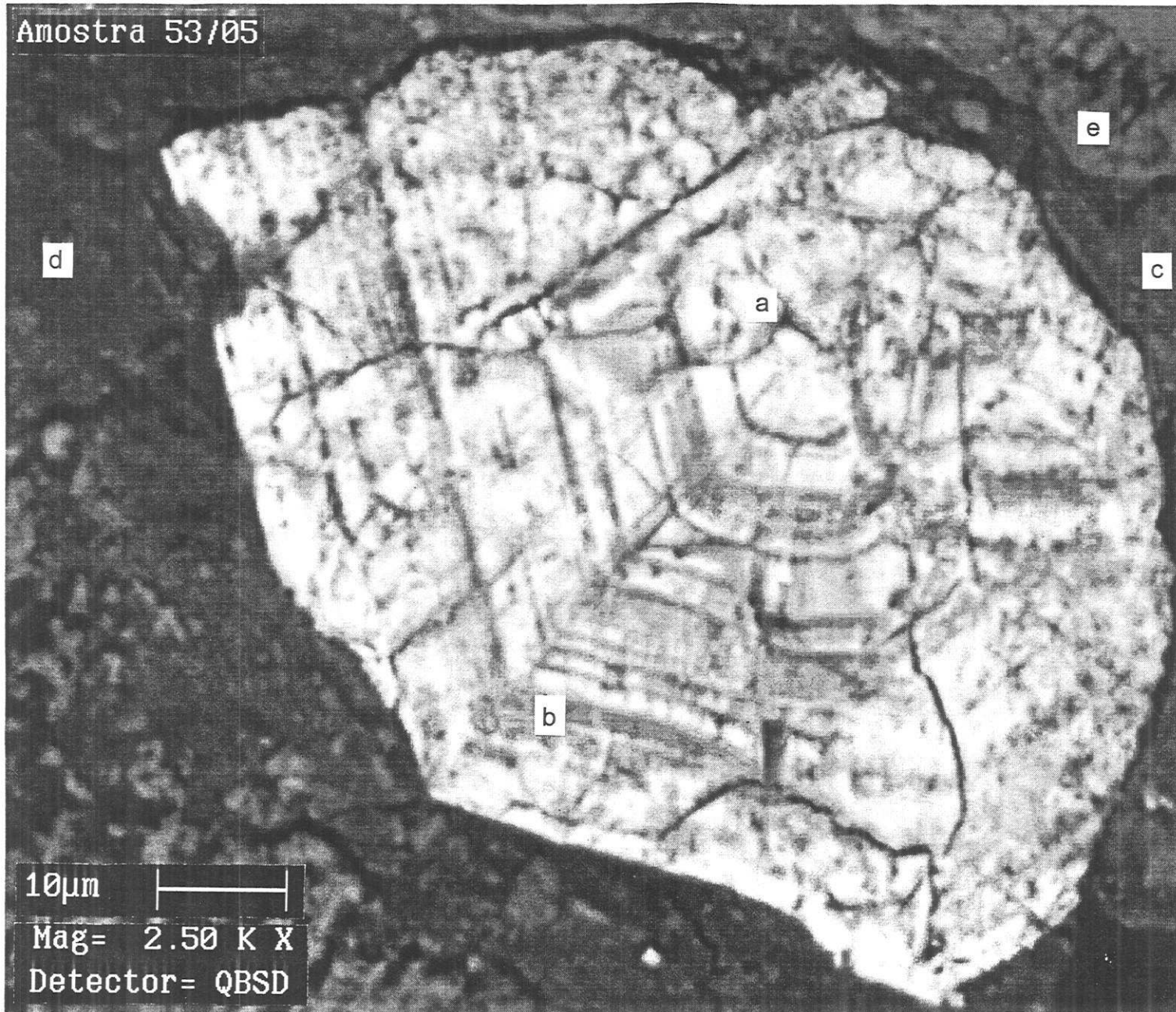


Imagem 32 - Picrocloro em alteração. Fotos MO, LN. Amostra C-U2.



Amostra 53/05



121

Imagem 33 - Pirocloro em alteração associado a plasma supérgeno caulinitico e fosfático-aluminoso. Foto MEV e espectros EDS. Amostras C-U2.

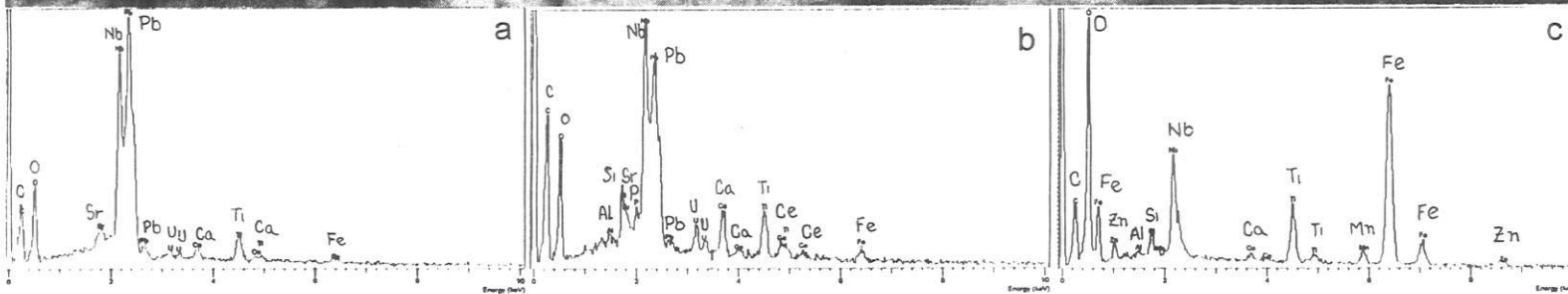


Imagem 34 - Pirocloro alterado e pseudomorfose de pirocloro formada por compostos ferruginosos com Ti e Nb. Foto MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.

evidenciaram zonas de maior percolação de fluidos meteóricos, distribuídas aleatoriamente no cristal, com freqüentes deposições de produtos secundários com enriquecimento em Pb, elemento com grande mobilidade relativa dentre os formadores do pirocloro. Nestes cristais, as marcas de crescimento, originalmente de composições diferenciadas, mantêm esta característica porém formam zonas de porosidade e composições bastante distintas.

Ao MEV-EDS, as feições mais características dos pirocloros intemperizados mostram a ocupação parcial dos seus espaços dissolvidos por produtos silicosos e/ou sílico-aluminosos, de composição semelhante à dos plasmas que normalmente os envolvem (imagem 35). Os estágios mais avançados da decomposição desses minerais mostram, associados ou não aos produtos silicosos e sílico-aluminosos, a acumulação de produtos residuais do pirocloro, formados basicamente por Ti e Nb (imagens 36), ou mais ferruginosos, predominantemente formados por Fe, Nb, Si, Ti, e Mn (imagem 37 e 38). A comparação qualitativa dos espectros de EDS desses materiais evidencia duas composições diferenciadas, onde a presença de Fe geralmente está associada a baixos teores em Ti e presença de Si e Mn; a ocorrência do Nb nesses produtos ferruginosos é variável, porém sempre presente naqueles titaníferos com pouco ou sem Fe. A presença de ferro, no entanto, nos produtos de alteração desses pirocloros, deve ser avaliada com ressalvas, tendo em vista a grande quantidade de produtos ferruginosos endógenos associados a estes minerais, inclusive goethitas com hábito cúbico anteriormente descritas (imagem 3), pseudomórficas do pirocloro, que podem gerar pseudomorfoses supérgenas idênticas às destes minerais.

Em termos de mobilidades geoquímicas, foi bem caracterizada a alta dinâmica do Pb em superfície, onde é comumente observado como produto neoformado (transitório) nos pirocloros estudados; de maneira geral os pirocloros analisados continham altos teores em Pb, tendo sido este elemento detectado com menor freqüência nas partes intemperizadas, mais concentradas em Nb, Fe, Ti e com menores concentrações em Ca, U, Ba, Si e ETR (Ce e La), além de, eventualmente, P, Al e K. As imagens 35 e 39 mostram exemplo onde texturas de fluxo supérgenas, ricas em chumbo, são bem evidenciadas em análises por elétrons retro-espalhados.

A mobilidade do Ti, do Fe e do Nb é baixa no micromeio de alteração dos pirocloros estudados, sendo os principais componentes das fases neoformadas associadas à dissolução desses minerais.

O comportamento do U durante o intemperismo caracterizou-se como de mobilidade inferior à do Pb, sendo mantido até estágios avançados de alteração. Assim, como já ressaltado por Lumpkin & Ewing (1992) e Hogarth (1989), o U torna-se móvel nas fases mais evoluídas do intemperismo dos pirocloros. A imagem 40 evidencia a lixiviação preferencial do Pb relativamente ao U.

O comportamento do Ba foi pouco caracterizado nos estudos desses pirocloros, porém, a baixa freqüência com que foi detectado nas análises ao MEV-EDS durante esta pesquisa, credita alta mobilidade a este elemento, uma vez que seu teor médio nos pirocloros são varia de,



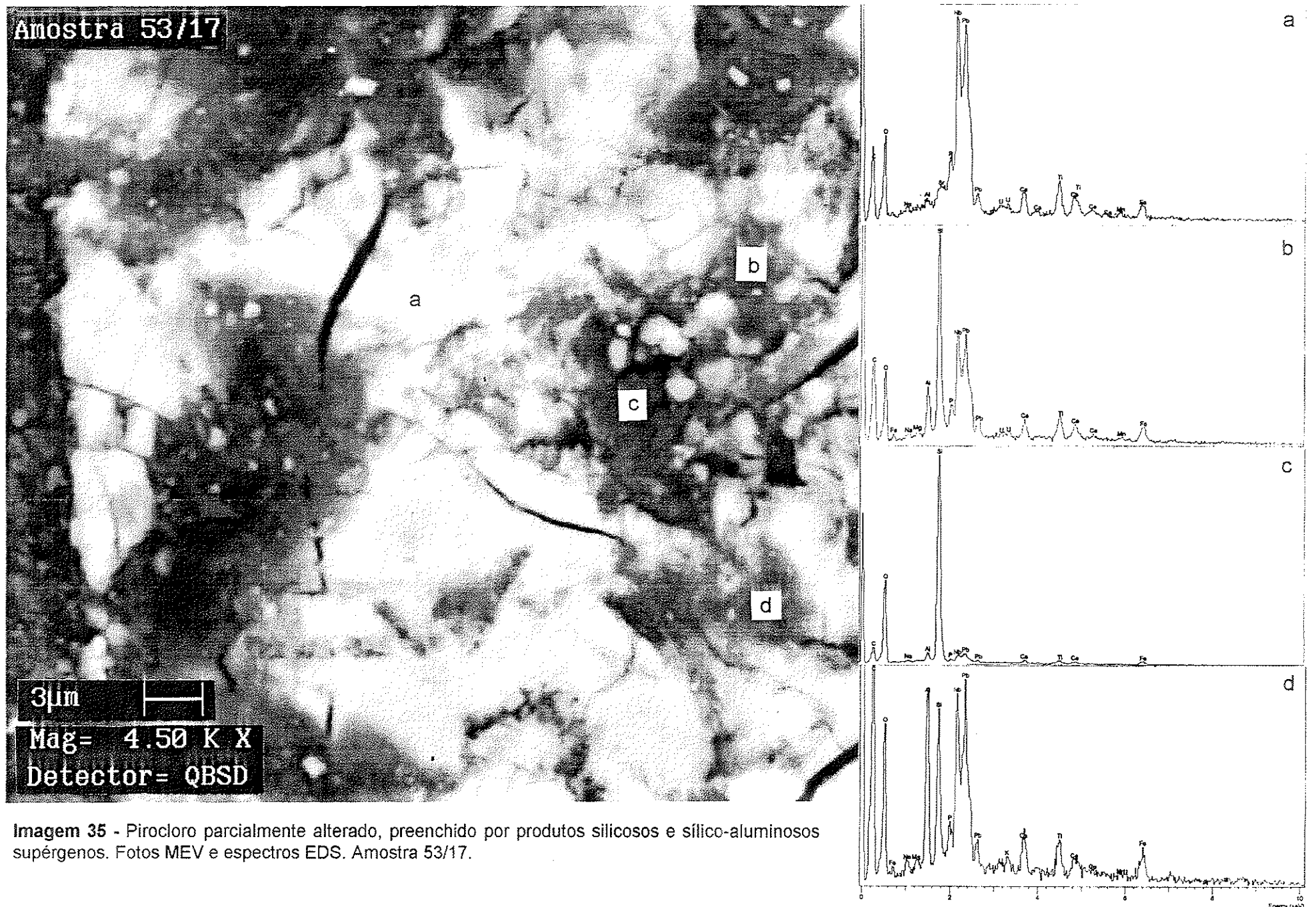
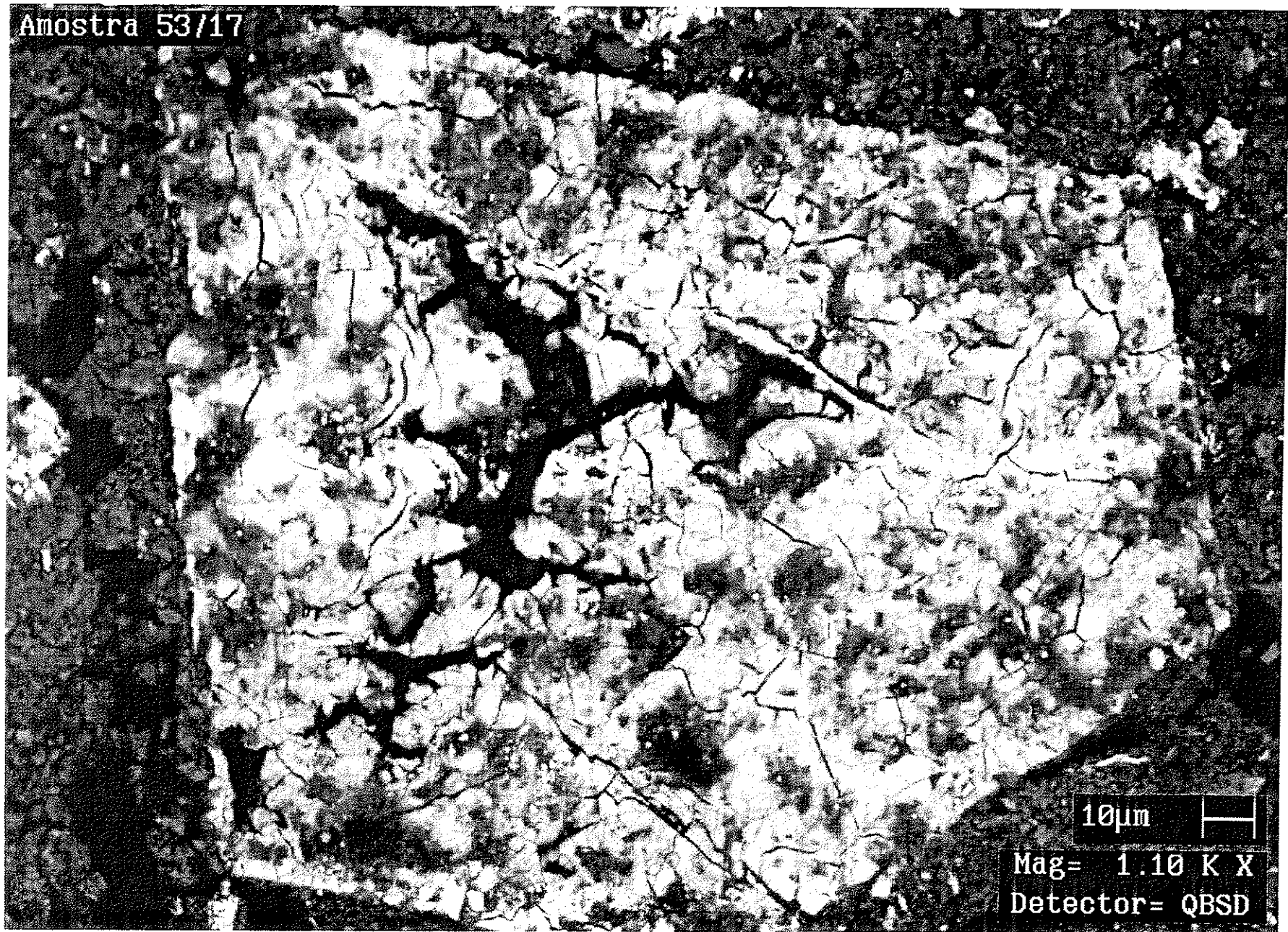


Imagem 35 - Pirocloro parcialmente alterado, preenchido por produtos silicosos e sílico-aluminosos supérgenos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/17.

Amostra 53/10 (4)

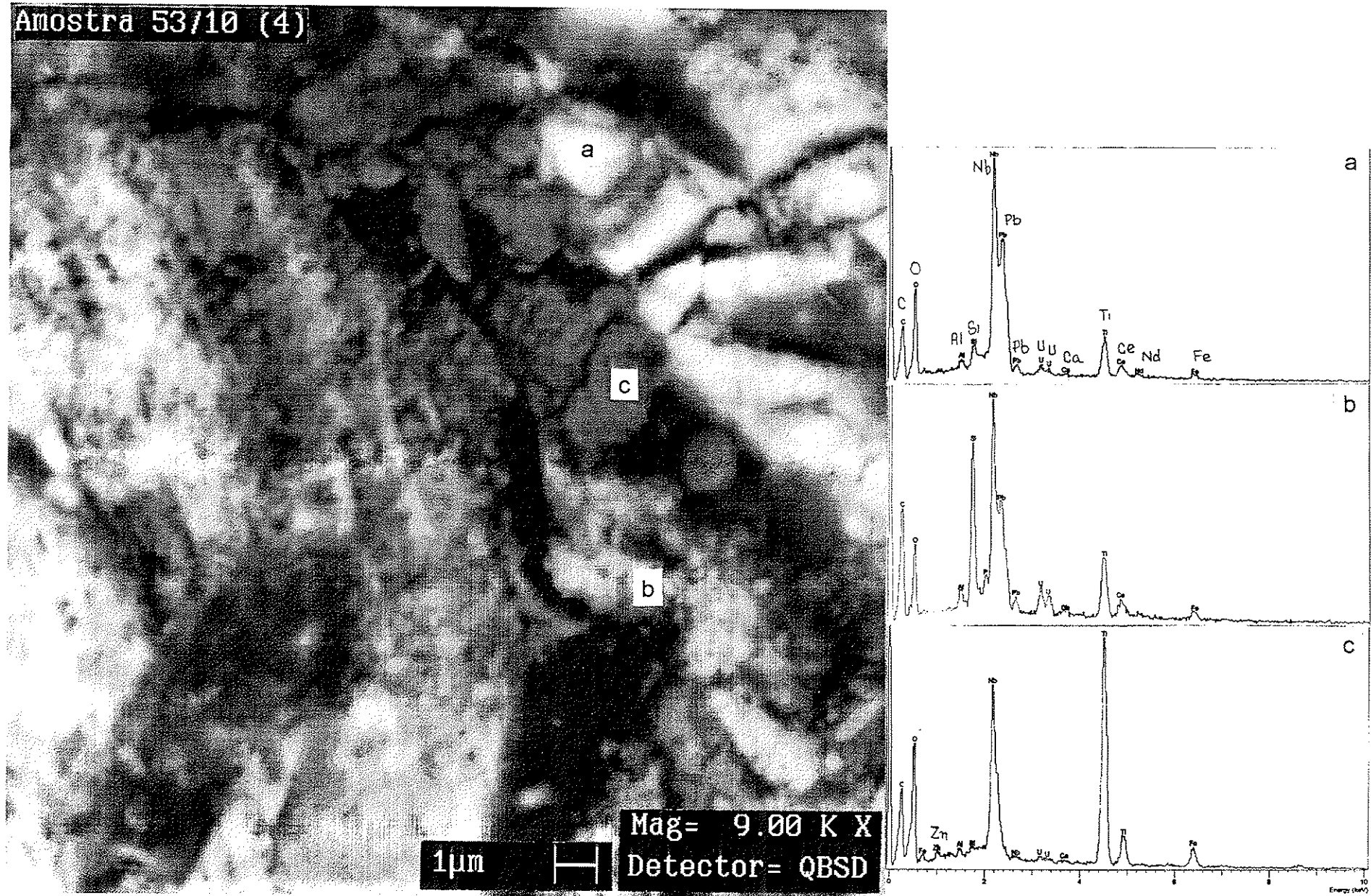
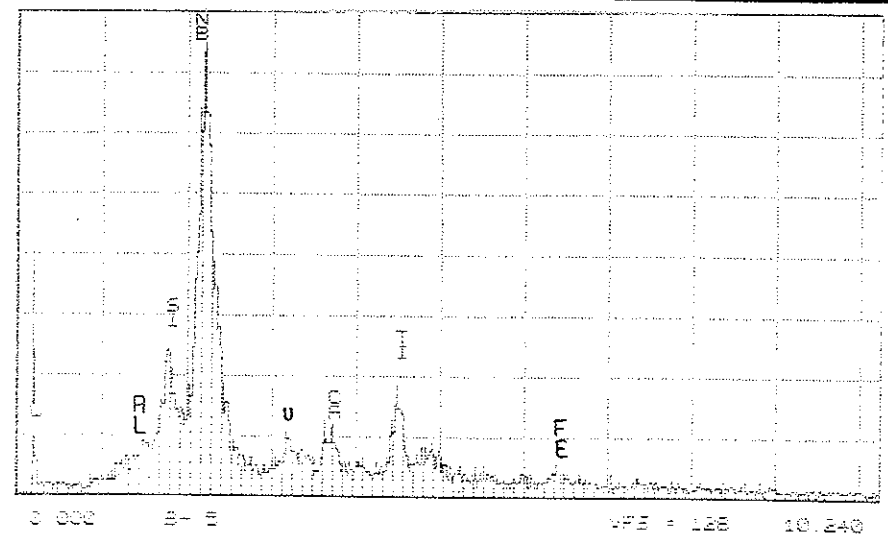
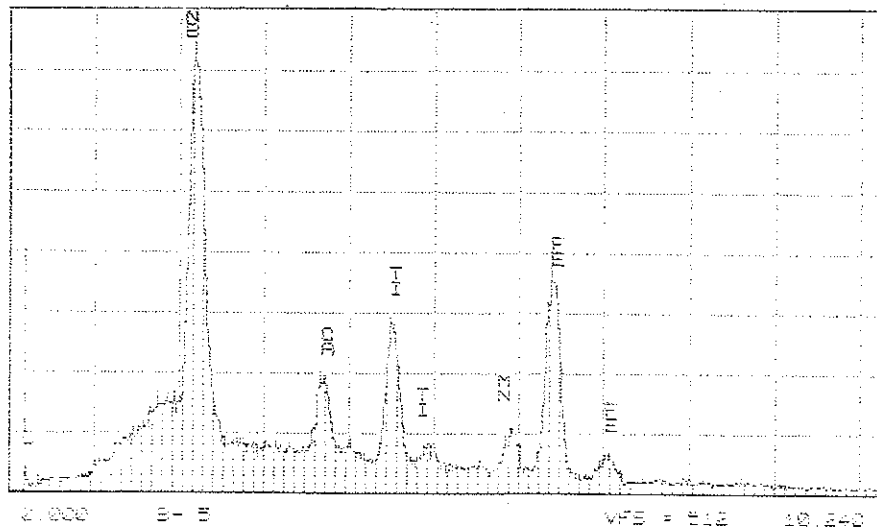
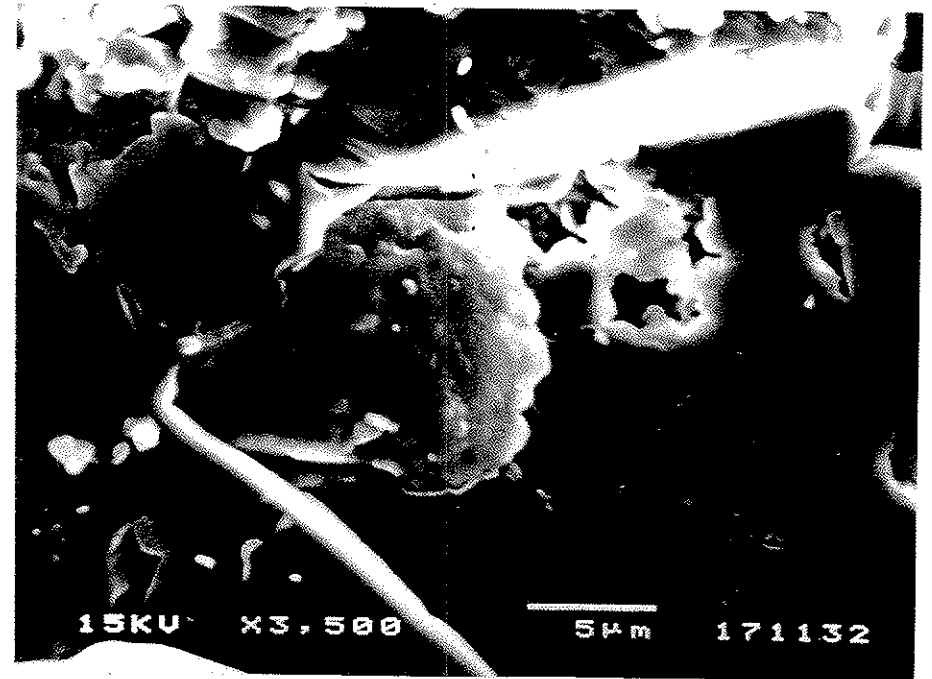
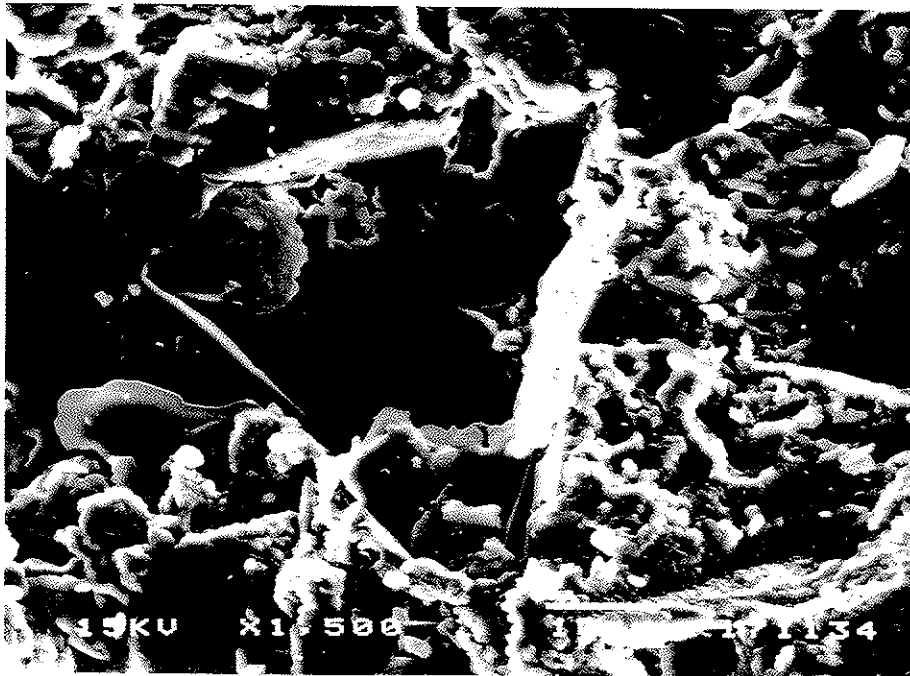


Imagem 36 - Pirocloro parcialmente alterado, com preenchimento por produtos supérgenos com Ti, Nb e Fe. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.



**Imagem 37** - Cavidade pseudomórfica de pirocloro em quartzo, parcialmente ocupada por compostos ferruginosos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.



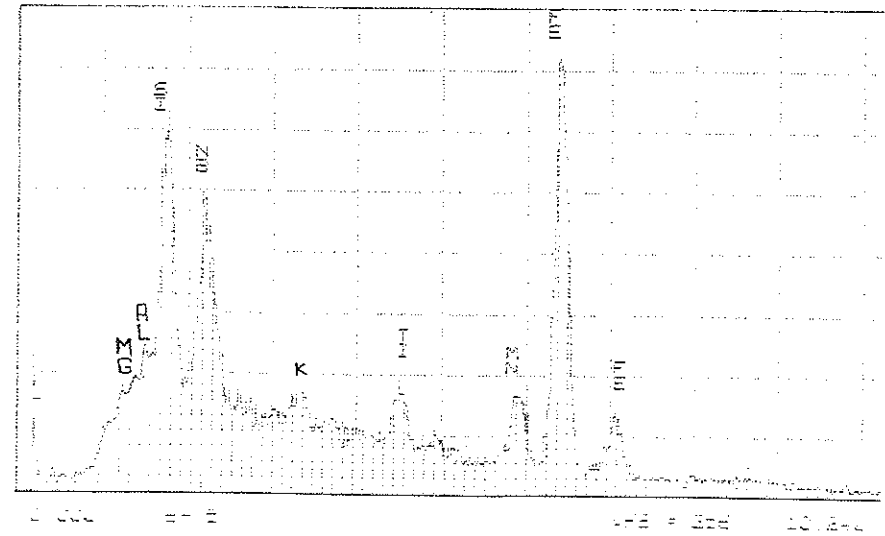
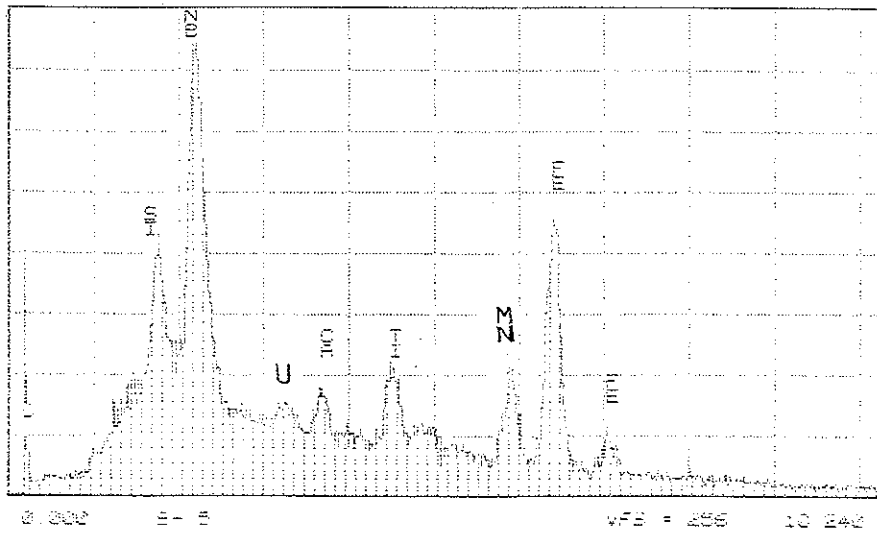
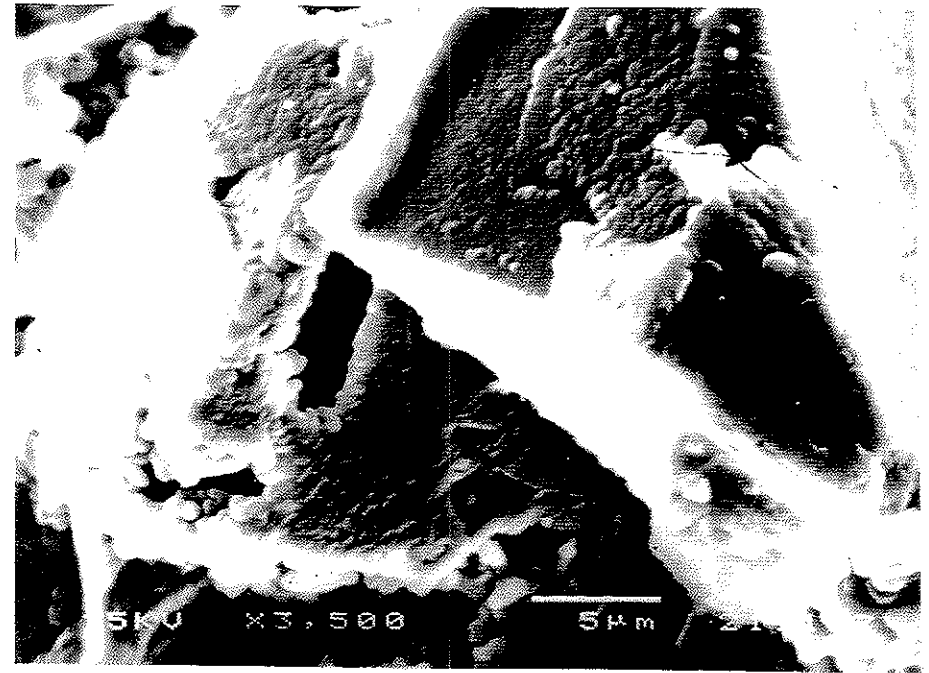
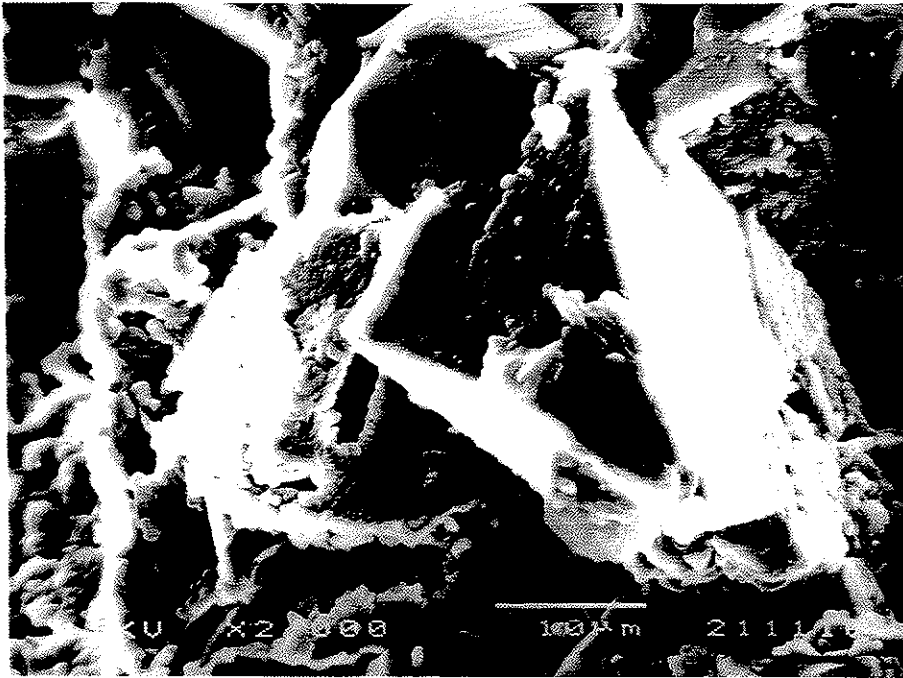


Imagem 38 - Pseudomorfose ferruginosa com Nb e Si, associadas a pirocloros em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-U2.

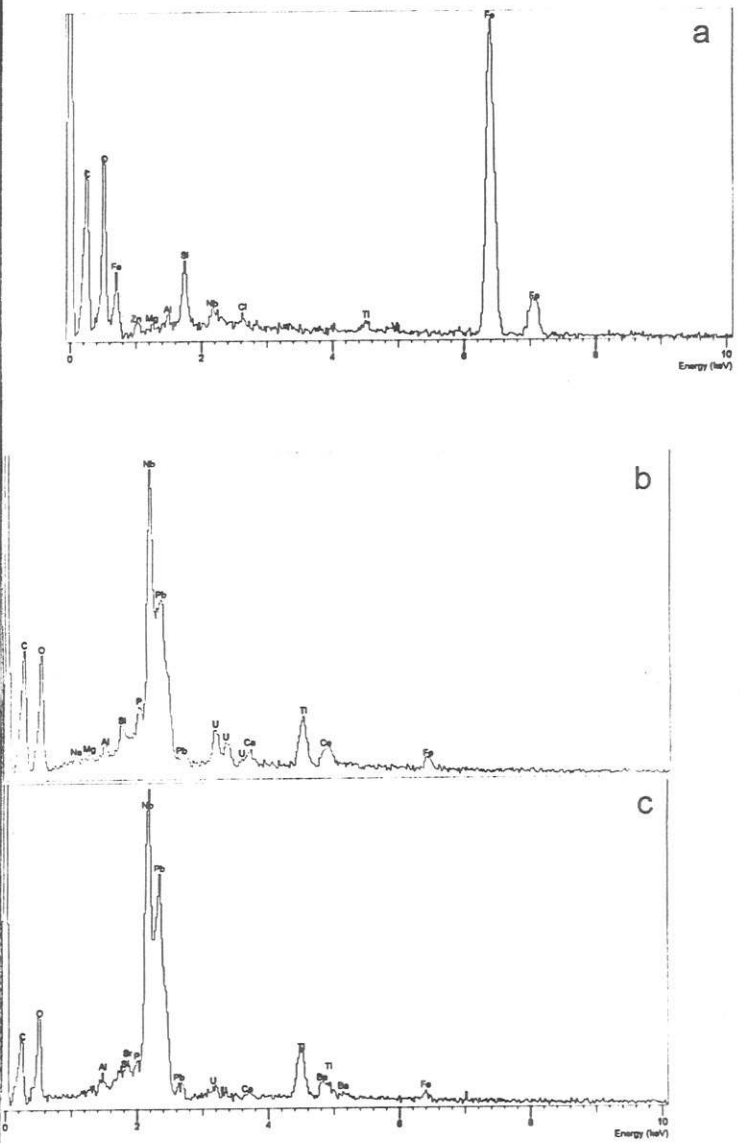
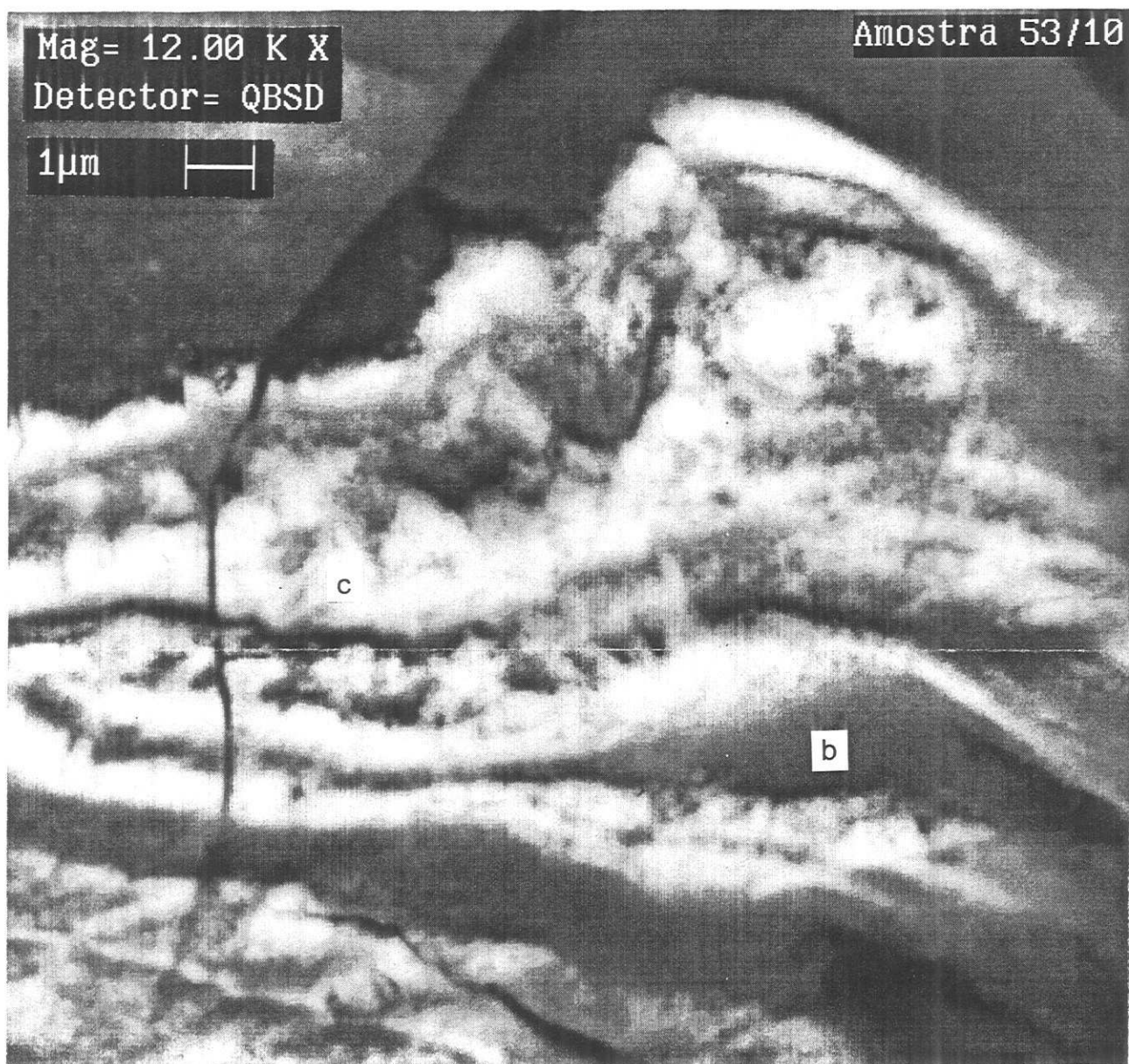
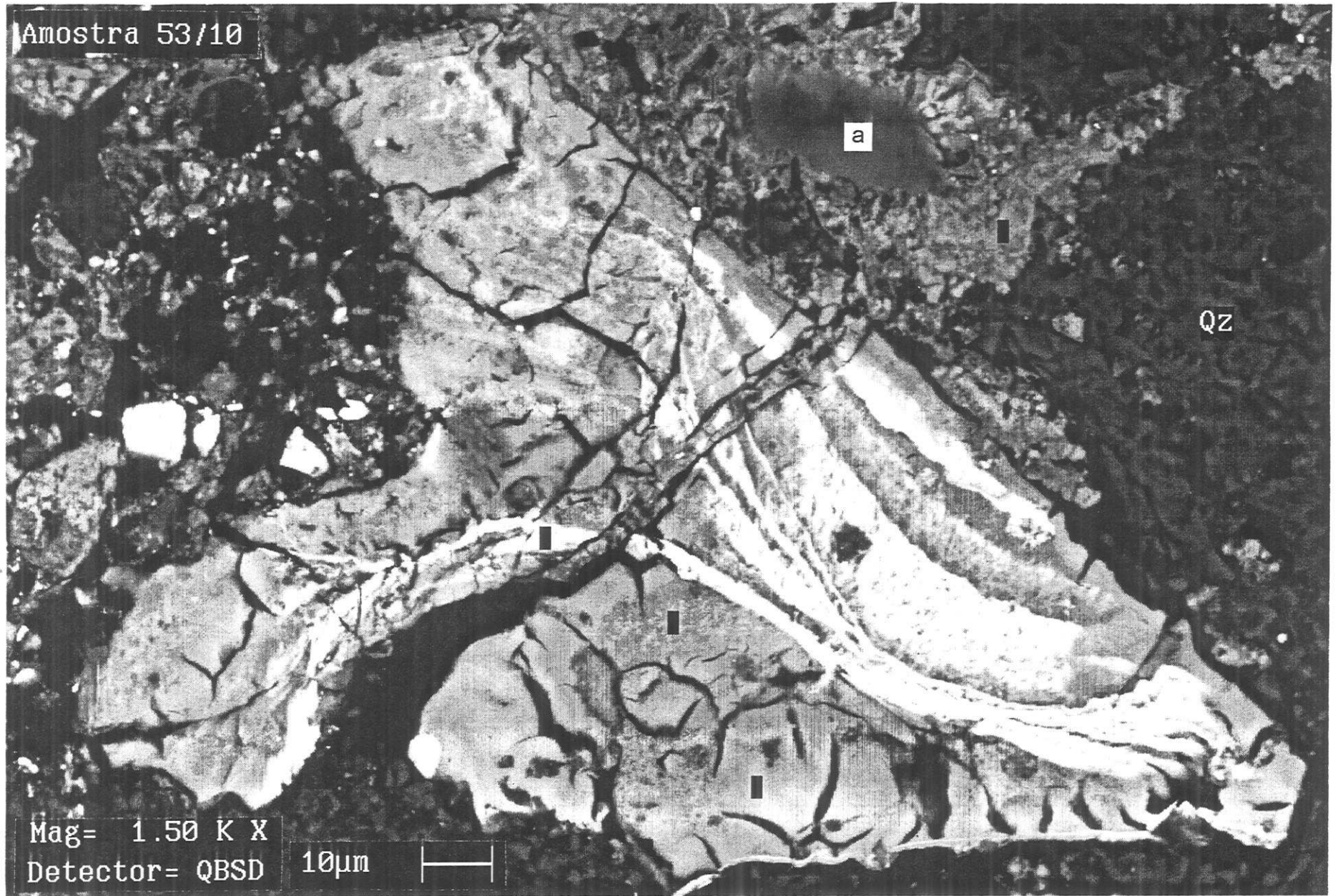


Imagem 39 - Pirocloro parcialmente alterado, com feições fluidais de impregnação por remobilização de Pb. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.

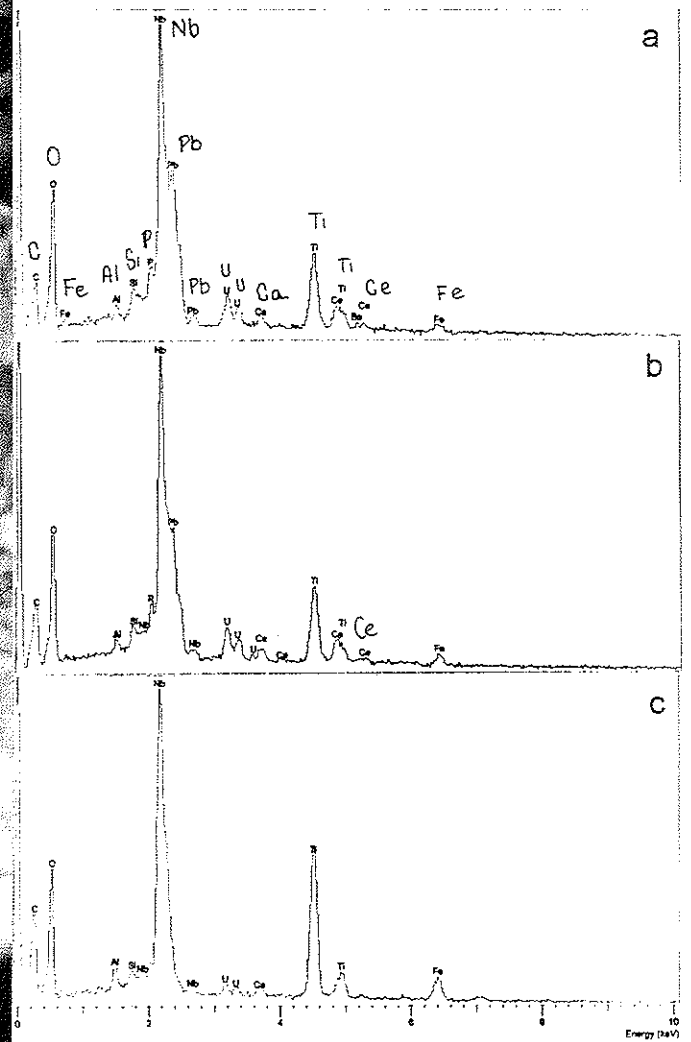
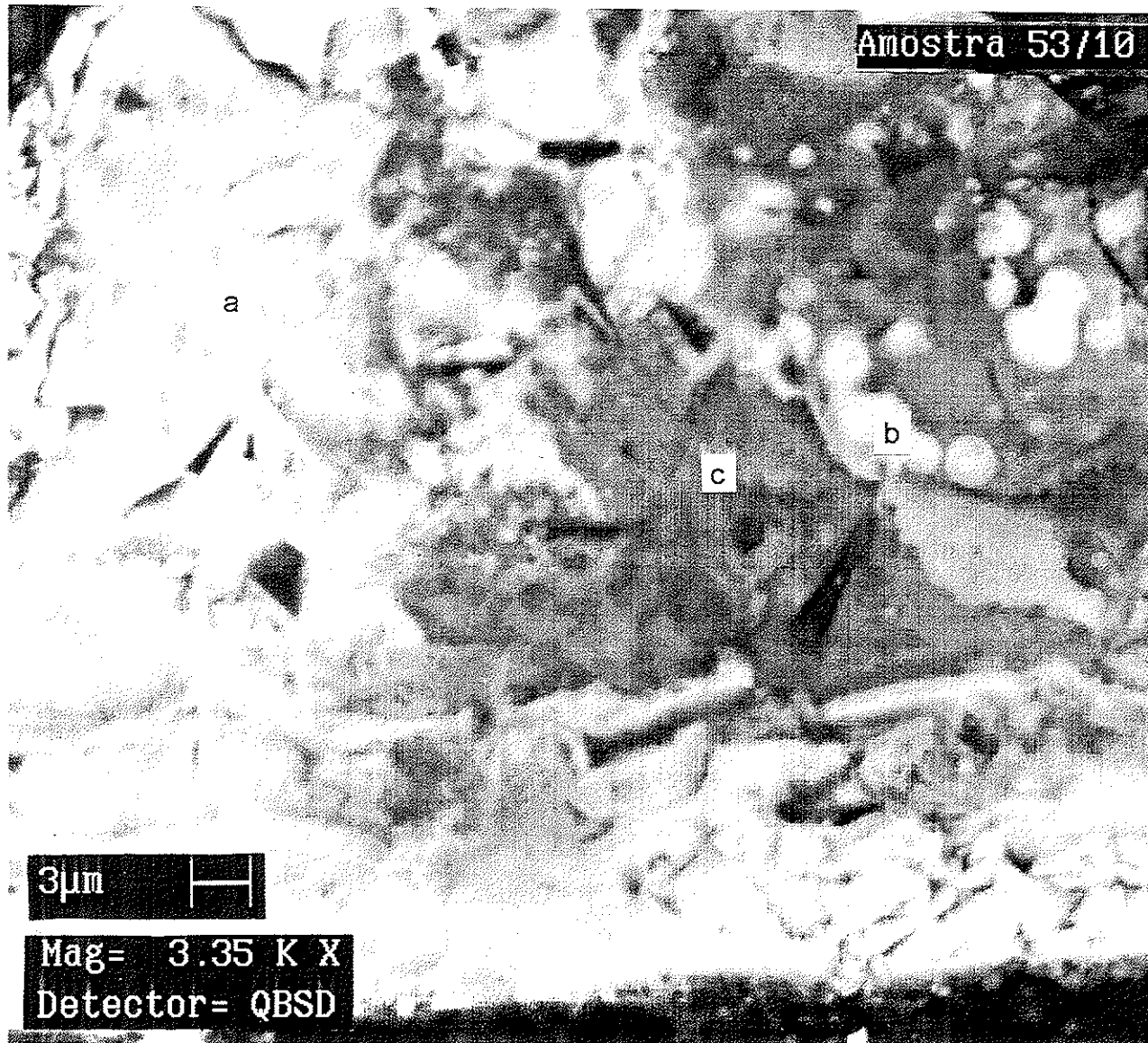


Imagem 40 - Pirocloro em alteração, com produtos titaníferos associados. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 53/10.

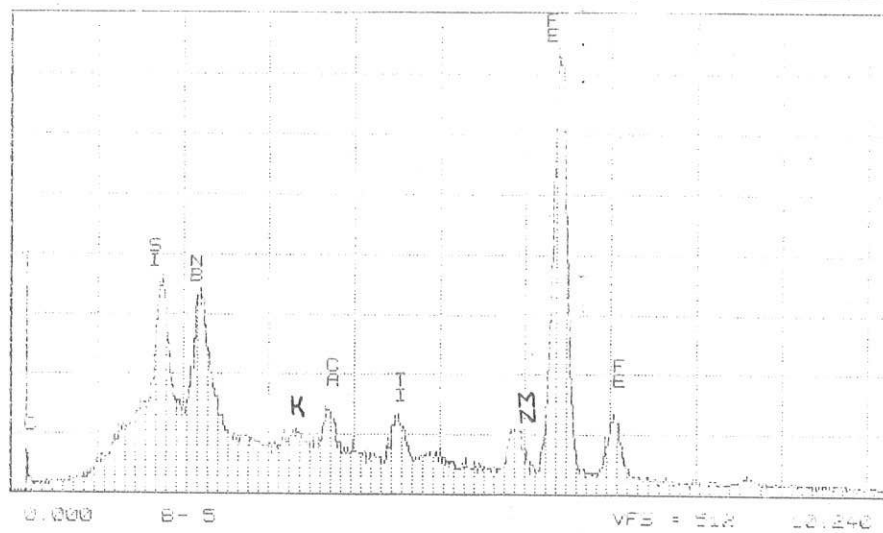
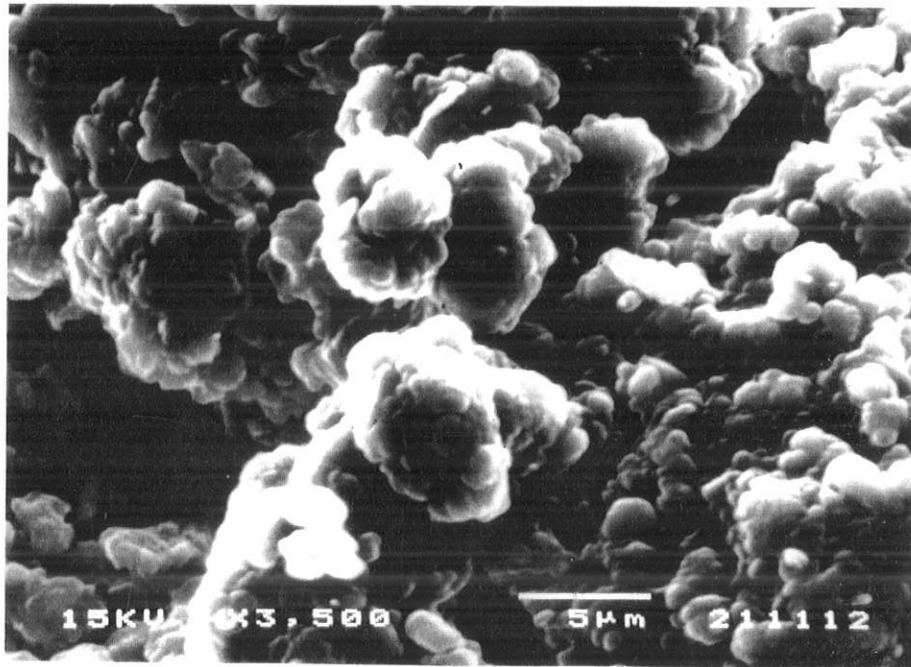


aproximadamente 9% em BaO nos pirocloros claros, a aproximadamente 2% nos pirocloros intermediários e escuros, teores estes que teriam sido facilmente detectáveis pela técnica e equipamento utilizado. Isto contraria estudos anteriores (Valarelli, 1971, Hogarth, 1989) que mostram bário pirocloro como resultado da alteração de pirocloros, a partir da lixiviação do Ca, com enriquecimento relativo em Ba.

O Ca, com teores médios de 1,7% em CaO nos plumbopirocloros, mostra, dentro dos limites da técnica utilizada, comportamento semelhante ao do Ba, não tendo sido encontrado nos produtos mais evoluídos da alteração destes minerais.

O P pode ser encontrado em teores de 1,5 a 2% em  $P_2O_5$  em média e, de maneira geral, concentra-se durante o intemperismo como produtos neoformados tipo gorceixita. A presença, porém, de plamas de composição também gorceixítica, e eventualmente de apatita, associados aos pirocloros em alteração, torna difícil avaliar a mobilidade desse elemento no micromeio do pirocloro, sendo elemento comum ao meio de alteração estudado.

Existem produtos friáveis amarelos associados a estas amostras que, ao MEV-EDS, mostraram hábito irregular, predominantemente como aglomerados botrioidais a quase hexagonais geminados (imagem 41) com composição básica formada por Si, Nb e Fe, com algum Ca, Ti e Mn e, eventualmente K.



**Imagem 41** - Produtos supérgenos ferruginosos com Nb e Si, associados a pirocloro em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra C-U2.

#### IV.1.2.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS GLOBAIS DOS MATERIAIS INTEMPERIZADOS

As principais fácies de alteração encontradas nos furos CD-514 e 53R17 foram caracterizadas quimicamente (tabelas 26 e 27), num total respectivamente de 12 e 22 análises de rocha total.

	14/17	14/17A	14/21	14/30	14/39	14/42	14/43	14/46	14/48	14/49	14/57	14/64
SiO <sub>2</sub>	19,1	19,6	14,4	18,9	17,4	33,9	21,0	28,1	54,2	6,5	1,4	1,7
TiO <sub>2</sub>	1,2	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,8	0,2	0,1	0,0	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	2,1	1,7	1,9	1,2	1,4	1,4	5,3	0,8	0,4	0,1	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,8	19,6	11,0	19,9	20,0	23,0	19,4	19,9	9,4	3,6	1,2	25,6
MnO	2,3	0,0	0,8	1,4	1,1	2,3	2,4	1,2	1,0	0,6	0,2	0,4
MgO	2,2	2,3	1,2	3,1	2,0	1,1	1,4	3,0	0,5	0,4	0,2	0,4
CaO	14,8	14,9	34,3	13,0	21,0	1,1	11,2	10,6	13,7	46,3	51,6	38,1
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
K <sub>2</sub> O	2,1	2,1	1,1	2,9	2,3	1,1	1,4	4,0	0,4	0,2	0,2	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,0	8,2	4,8	7,8	12,3	1,2	7,8	6,6	3,2	1,5	0,4	0,6
PF	10,3	10,3	13,5	4,1	6,1	3,8	3,8	4,5	8,5	35,1	40,0	29,3
BaO	8,9	8,4	10,1	16,0	8,1	18,0	17,2	8,9	4,2	2,8	2,7	1,5
SO <sub>3</sub>	6,2	6,1	5,1	8,3	5,2	10,8	9,5	4,9	3,0	1,5	1,3	0,9
<b>Total</b>	<b>97,4</b>	<b>93,7</b>	<b>98,3</b>	<b>97,6</b>	<b>97,0</b>	<b>97,9</b>	<b>96,9</b>	<b>98,1</b>	<b>99,1</b>	<b>98,9</b>	<b>99,3</b>	<b>98,9</b>
F	5700	7000	4000	5000	7800	0	3700	3500	2600	3700	2200	0
V	297	6664	2240	3920	3864	4704	5376	3136	1288	504	482	1512
Cr	75	3488	82	239	75	171	219	89	75	27	0	0
Co	154	147	73	132	132	117	117	132	59	0	0	191
Cu	376	360	136	272	200	399	423	376	128	55	0	527
Zn	2409	2329	1124	2409	3051	2329	3132	2088	691	225	52	185
Rb	119	119	89	238	228	81	96	165	26	16	0	0
Sr	2115	2115	3976	2623	1108	956	2030	2200	2200	3976	3638	1354
Y	55	55	47	94	63	79	79	79	24	15	0	0
Zr	281	259	0	0	22	52	59	200	0	0	0	0
Nb	356	343	175	370	979	1398	1678	447	71	21	0	0
Rh	140	0	0	170	130	210	190	130	0	0	0	0
Pd	2520	2086	2433	3476	2346	3476	3476	2259	1043	687	808	391
Ag	391	223	233	438	335	484	466	391	121	93	74	0
Cd	245	0	0	166	227	245	236	166	0	0	0	0
In	380	265	273	438	372	488	480	356	124	116	116	0
Pb	7213	7126	2781	3737	4519	7300	6605	2433	669	313	417	3824
La	1535	1621	1706	2815	1621	3753	3839	1877	853	606	486	469
Ce	2930	3093	3500	5617	3093	7814	7896	3500	1791	961	936	838
Pr	0	265	240	199	232	389	273	0	124	0	0	0
Nd	771	874	788	1457	814	2228	2142	951	454	257	231	309
ETR	5237	5853	6235	10087	5760	14185	14150	6328	3222	1823	1654	1616

Tabela 26 - Análises químicas globais para elementos maiores (%peso), menores e traços (ppm) em rochas intemperizadas do furo de sondagem CD - 514. Técnica: FRX semiquantitativa, normalizada a 100% - LCT/POLI/USP. Amostras 14/49, 14/57 e 14/64 correspondem a carbonatitos são.

	53/02	53/04a	53/06	53/06a	53/07a	53/08	53/10a	53/11	53/11a	53/13	53/14a
prof. (m)	1,6	9	10,5	10,5	12	13	15	18,5	18,5	22	24
SiO <sub>2</sub>	42,13	18,68	14,92	15,80	16,62	15,54	28,78	23,19	25,48	27,94	14,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,09	4,91	2,35	3,61	5,28	5,41	11,51	12,66	12,75	12,92	18,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,58	18,14	23,58	20,00	22,64	29,76	21,09	21,86	21,38	20,56	22,82
CaO	0,22	0,09	0,14	0,10	0,08	0,15	0,25	0,46	0,33	0,48	0,77
LOI	9,52	9,02	10,71	7,60	9,08	12,13	12,52	13,57	12,32	12,19	11,50
BaO	2,41	27,74	24,36	28,03	25,48	20,36	11,58	14,34	12,00	12,05	10,55
SO <sub>3</sub>	0,42	16,90	24,14	17,02	16,27	30,89	6,22	5,71	5,35	2,93	0,19
MnO	1,00	1,18	2,55	1,60	2,30	2,23	1,96	1,63	1,69	1,82	2,20
MgO	0,20	0,04	0,03	0,04	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,12
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
TiO <sub>2</sub>	4,06	0,38	0,45	0,42	0,39	0,41	1,26	1,28	1,41	1,69	2,30
K <sub>2</sub> O	0,47	0,04	0,03	0,04	0,06	0,07	0,21	0,21	0,22	0,18	0,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66	0,77	1,22	0,88	0,65	0,82	3,63	7,12	5,15	6,51	9,99
Total	93,37	95,48	100,20	92,16	95,45	114,24	91,95	91,79	89,61	89,07	78,85
Sr	322	1181	1381	1515	1128	974	2413	3152	2988	3148	5533
V	1022	-	1145	-	-	1480	-	1181	-	1299	-
Pb	1384	-	3835	-	-	2645	-	1680	-	2024	-
Nb	695	1384	1251	574	797	1101	897	1161	918	1184	663
Zr	553	117	164	128	160	144	384	602	608	563	817
Zn	571	-	4070	-	-	1804	-	1721	-	1703	-
La	1950	-	5970	-	-	2230	-	4210	-	3880	-
Ce	3100	-	5220	-	-	5900	-	4600	-	4100	-
ETRs	5565	-	12298	-	-	8539	-	9813	-	8892	-
Y	53	39	49	33	32	24	66	65	63	67	85
Ag	3,8	-	10,3	-	-	13,7	-	7	-	8,7	-
Ni	22	-	8	-	-	14	-	11	-	12	-
Cd	0	-	2	-	-	2,4	-	3,1	-	2,7	-
Bi	14	-	22	-	-	31	-	18	-	24	-
Be	9	-	23	-	-	17	-	29	-	25	-
As	29	-	54	-	-	51	-	59	-	62	-
Co	45	-	42	-	-	95	-	54	-	53	-
Cr	34	-	60	-	-	0	-	67	-	77	-
Hf	16	-	0	-	-	38	-	31	-	21	-
Sc	23	9	4,9	9	12	11	17	13	18	15	27
Th	25	-	0	-	-	13	-	32	-	31	-
Ga	23	17	13	12	12	0	40	16	34	25	42
Nd	470	-	1040	-	-	380	-	940	-	853	-
Sm	36	-	51	-	-	21	-	48	-	46	-
Eu	9	-	17	-	-	8	-	15	-	13	-
U	35	-	107	-	-	94	-	90	-	70	-
Rb	20	0	0	0	0	0	0	0	0	9	14
Cu	188	-	198	-	-	277	-	271	-	253	-

**Tabela 27** - Análises químicas por FRX e ICP (Activation Laboratories) para elementos maiores (%peso), menores e traços (ppm) de rochas intemperizadas do furo de sondagem 53R17,(continua na tabela 27b)

	53/16	53/16a	53/17	53/17a	53/18	53/18a	53/20	53/21a	53/24	53/25a	53/27a
prof, (m)	34,5	34,5	39	38,5	45,5	47,5	60	65	84	90	100
SiO <sub>2</sub>	15,41	15,39	14,93	19,27	12,12	17,00	2,17	43,17	41,34	11,36	5,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,04	1,84	3,29	7,93	1,01	2,24	0,31	10,25	11,28	2,32	1,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,01	22,49	22,42	20,83	21,51	19,37	1,49	5,76	8,65	16,2	4,35
CaO	0,47	0,35	1,92	1,02	13,46	18,05	53,47	12,93	14,08	33,69	46,66
LOI	9,84	7,24	10,87	13,55	8,92	9,39	38,32	8,99	11,25	27,38	35,81
BaO	25,25	26,33	22,27	17,39	16,80	9,75	1,05	3,53	0,97	0,48	0,99
SO <sub>3</sub>	29,46	16,40	21,84	10,20	14,26	7,27	3,05	2,30	0,79	0,28	1,22
MnO	2,91	3,34	2,71	2,11	1,36	1,64	0,17	0,64	0,22	0,47	0,29
MgO	0,55	0,80	0,65	0,38	1,16	2,51	0,58	0,89	0,62	1,7	1,27
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,04	0,02	0,18	0,22	0,06	0,09	0,05	0,05	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,61	0,38	0,62	1,51	0,35	0,44	0,03	0,85	1,74	2,82	0,33
K <sub>2</sub> O	0,48	0,55	0,72	0,67	0,78	1,53	0,33	8,22	9,42	1,87	0,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,32	1,20	3,36	4,40	9,68	6,85	1,47	1,97	0,16	0,56	1,18
Total	101,48	90,04	97,55	90,19	88,08	83,07	99,86	86,93	88,37	91,71	95,70
Sr	2670	2419	3122	3487	4653	6741	4953	3882	1344	3507	5784
V	1201	-	1493	-	659	-	100	-	408	-	-
Pb	4369	-	4450	-	3094	-	15	-	21	-	-
Nb	8691	1069	2484	1622	1499	1215	23	253	298	262	103
Zr	443	1795	812	718	133	223	8	200	476	565	41
Zn	4000	-	4966	-	5181	-	86	-	65	-	-
La	7400	-	-	-	-	-	334	-	130	-	-
Ce	7300	-	6490	-	4580	-	489	-	226	-	-
ETRs	15988	-	12580	-	9304	-	957	-	485	-	-
Y	36	64	40	50	24	35	10	49	29	33	5
Ag	5,3	-	19,7	-	7,2	-	0	-	0,6	-	-
Ni	18	-	5	-	2	-	2	-	7	-	-
Cd	7,1	-	9,7	-	6,8	-	0,5	-	0	-	-
Bi	32	-	32	-	20	-	0	-	0	-	-
Be	77	-	55	-	22	-	2	-	6	-	-
As	56	-	100	-	60	-	11	-	22	-	-
Co	37	-	38	-	32	-	9	-	8	-	-
Cr	0	-	0	-	42	-	0	-	8	-	-
Hf	0	-	57	-	0	-	0	-	14	-	-
Sc	8,1	11	4,8	13	2,9	6	0,7	7	5,6	10	2
Th	25	-	26	-	0	-	2,5	-	3,8	-	-
Ga	17	7	29	43	37	24	0	8	7	10	2
Nd	1200	-	5120	-	3930	-	125	-	110	-	-
Sm	66	-	928	-	762	-	8	-	15	-	-
Eu	22	-	42	-	32	-	2	-	4	-	-
U	790	-	172	-	100	-	3,4	-	13,9	-	-
Rb	32	0	35	24	36	65	39	147	213	115	83
Cu	73	-	204	-	254	-	40	-	66	-	-

**Tabela 27(cont.)** - Análises químicas por FRX e ICP (Activation Laboratories) para elementos maiores (%peso), menores e traços (ppm) de rochas intemperizadas do furo de sondagem 53R17.

O grau de evolução intempérica desses materiais pode ser classificado como intermediário, ou no campo da caulinizacão em diagrama SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, segundo proposto por Schellmann (1981), com maiores teores em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos materiais do furo 53R17 (figura 39).



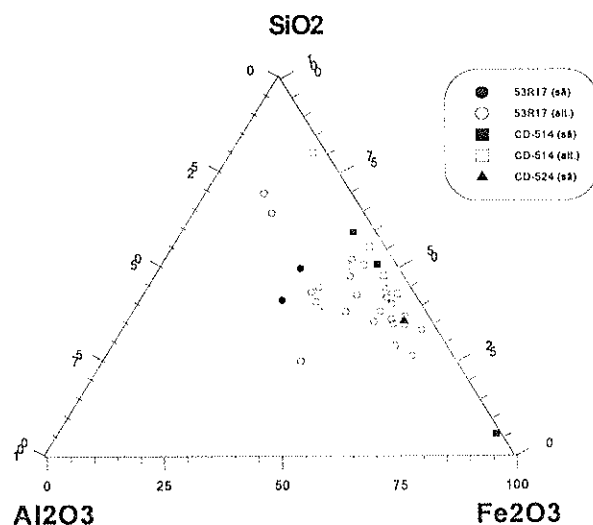
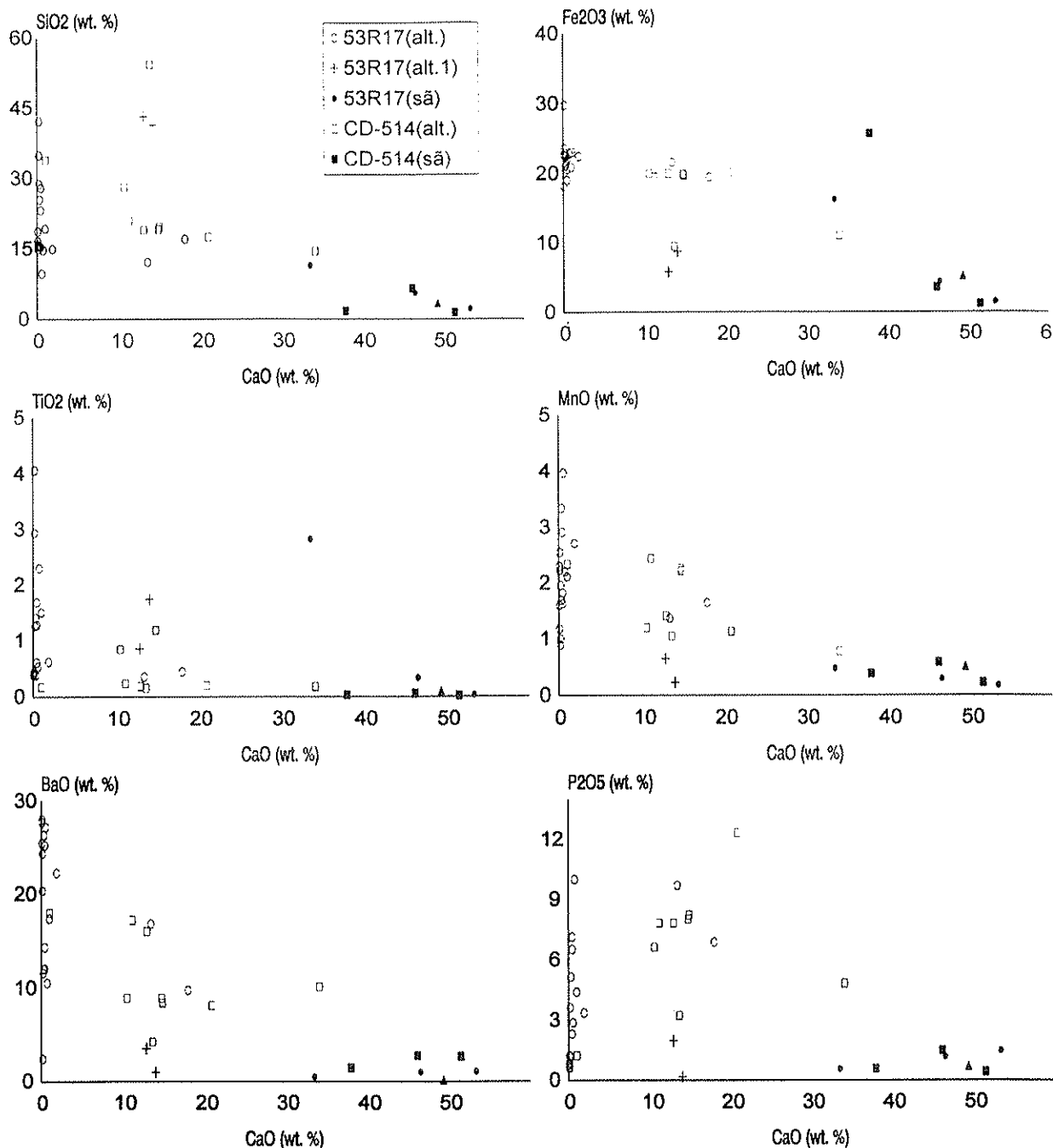


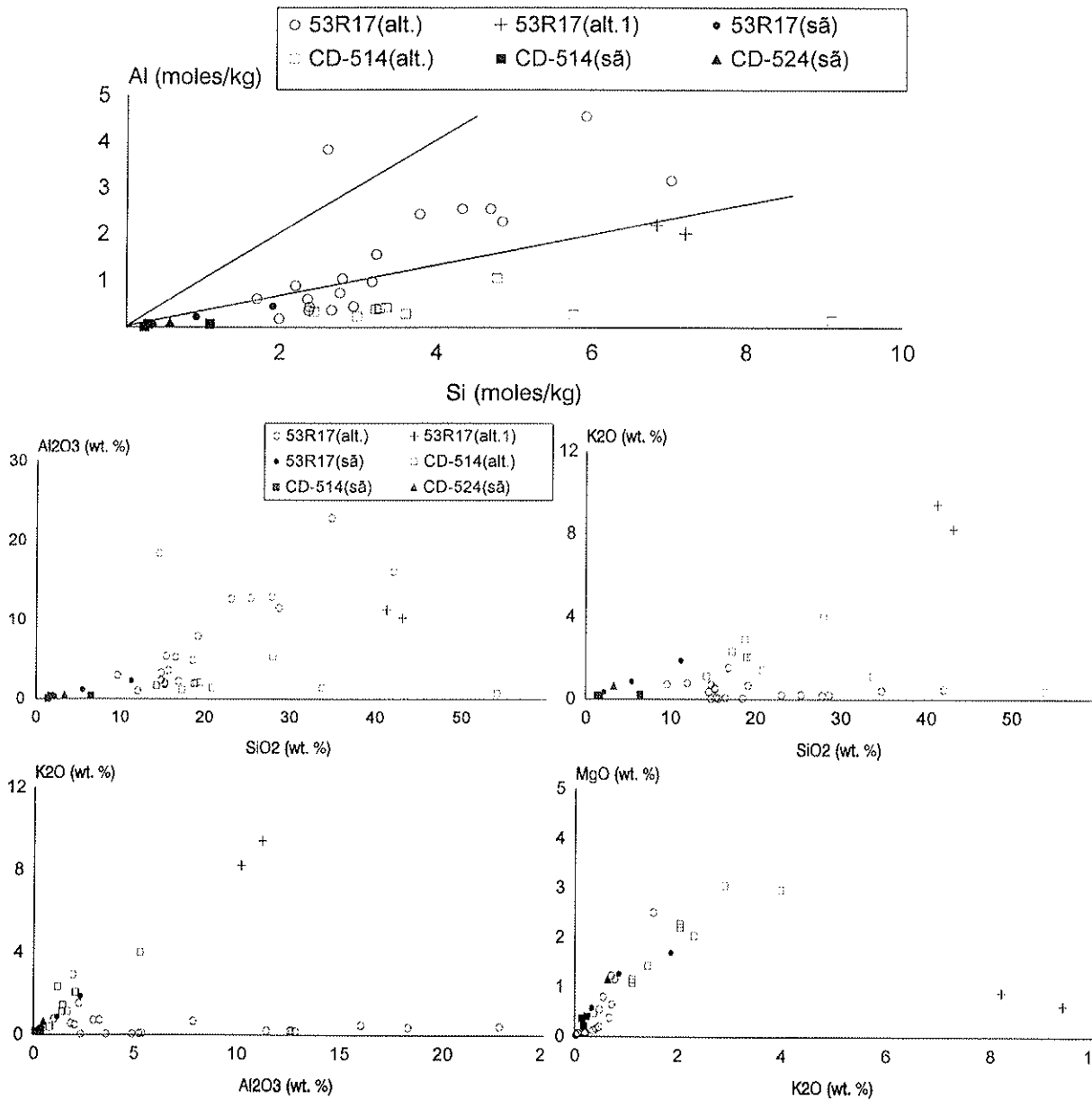
Figura 39 - Diagrama triangular SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para classificação de lateritas (Schellmann, 1981).

De maneira geral há uma diminuição nos teores de Ca com a alteração, bem mais acentuadamente nos materiais do furo 53R17, com aumento, por concentração relativa, de todos os outros elementos constituintes. As correlações entre CaO, SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caracterizam bem essa tendência e, as correlações negativas do CaO com TiO<sub>2</sub>, BaO e MnO evidenciam, também, uma maior concentração desses elementos nas amostras do furo 53R17 e, no caso do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, uma maior concentração nas amostras do furo CD-514 (figura 40).



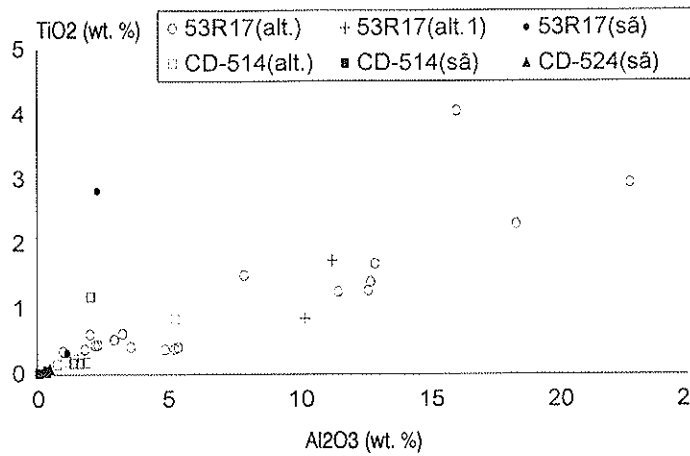
**Figura 40** - Diagramas de correlação entre CaO e SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, BaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas rochas intemperizadas dos Furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíficas sãs do CCh. (Amostra 53R17 alt. 1 apresenta alto teor em K-feldspato).

As correlações entre os teores em SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO mostram uma tendência à desestabilização dos feldspatos, evoluindo para proporções molares mais compatíveis com caulinitas nas amostras do furo 53R17, com exceção daquelas denominadas 53R17(alt.1), aparentemente ricas em feldspato potássico, e uma acumulação de quartzo naquelas do furo CD-514, onde os teores detectados de K<sub>2</sub>O parecem estar ligados a compostos com Mg, comprovando a resistência relativa das micas à alteração (figura 41).



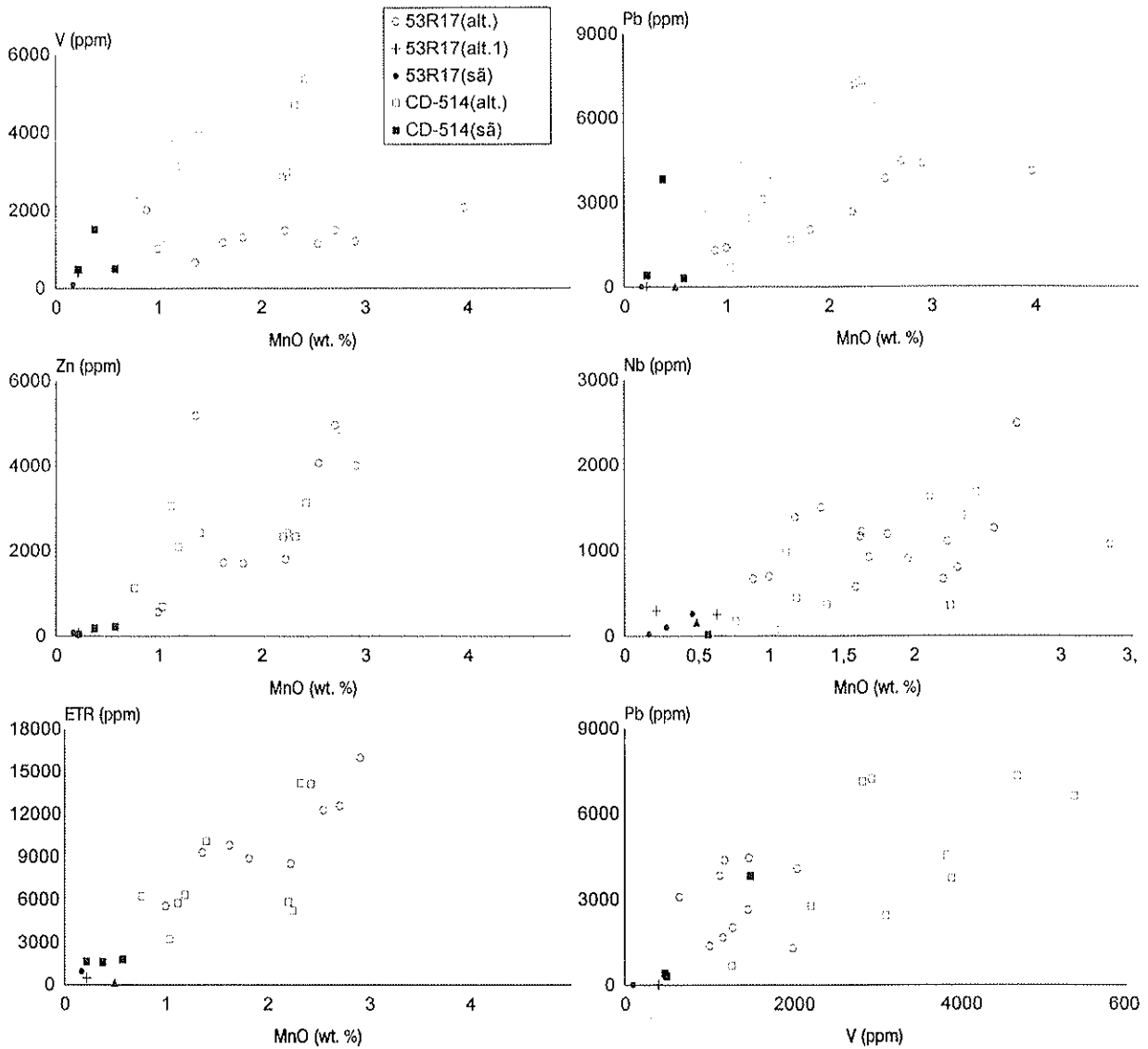
**Figura 41** - Diagramas de correlação entre SiO<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e entre K<sub>2</sub>O e MgO nas rochas intemperizadas dos Furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíficas sãs do CCh.

A boa correlação positiva entre os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (figura 42) observada nas amostras intemperizadas do furo 53R17 ressalta a acumulação de titânio paralelamente à formação de fases com composições caulíníticas e, em menor escala, a presença eventual de resíduos de minerais tipo andradita comumente associados à fase ferruginosa tardimagmática rica em Nb.



**Figura 42** - Diagrama de correlação entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> nas rochas intemperizadas dos Furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíticas sãs do CCh.

Entre os elementos principais, o Mn é o que apresenta melhor correlação com os elementos menores, principalmente V, Pb, Ba, Nb, Zn e ETR (figura 43). Entre estes elementos menores, a boa correlação entre V e Pb corrobora as investigações ao MEV-EDS onde vanadatos de chumbo e ferro são observados como constituintes da fase tardimagmática e também em produtos neoformados como óxidos de Pb e Mn e vanadatos de Ce e La. Ressalte-se no entanto, as grandes distorções observadas nos valores de V, Zn e Ce, entre os elementos citados, nos dados obtidos por FRX semiquantitativo.



**Figura. 43** - Diagramas de correlação entre MnO e V, Pb, Zn, Nb e ETR e V e Pb nas rochas intemperizadas dos furos CD-514 e 53R17 e rochas carbonatíficas sãs do CCh.

## IV.2 - ROCHAS ALCALINAS SILICÁTICAS

As amostras de rochas alcalinas silicáticas sãs e intemperizadas estudadas foram coletadas nos furos de sondagens CD-515, CD-524 (tabela 28) e em superfície (de 15/01, mais superficial, a 15/13, mais profunda, de 24/10, mais superficial a 24/71, mais profunda e amostras C-). De maneira geral, não houve preocupação com a gênese das rochas alcalinas silicáticas e serão aqui genericamente designadas como rochas silicáticas do CCh.

prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)
51,5	15/01	Kf, Bi, G	10
52,6	15/02	Kf, Bi, H, G,	<5
54,0	15/03	Kf, Bi, H, G	0
54,5	15/04	Kf, Bi, G, Q	10
55,0	15/05	Kf, Bi, G, Q	15
56,5	15/06	Kf, Bi, G	30
63,0	15/07	Kf, Bi, G, B	15
65,5	15/08	Kf, Bi, G, Q	10
70,0	15/09	Kf, Bi, G, Q	10
75,0	15/10	Kf, G	15
75,5	15/11	Kf, Bi, G, Q	15
76,2	15/12	Kf, Bi, G, Q	15
77,0	15/13	Kf, Bi, G, H, Q	35

prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)
21,5	24/01	Kf, Bi, G	10
22,1	24/02	Kf, Bi, Q, H, G	15
22,5	24/03	Kf, Bi, Q, H, G	20
23,5	24/04	Kf, Bi, Q, H, G	10
24,5	24/05	Kf, Bi, Q, H, G	5 - 10
24,9	24/06	Kf, Bi, Q, G	30
25,5	24/07		
26,0	24/08	Kf, Bi, Q, G	40
26,5	24/09	Kf, Bi, Q, H, G	10
27,0	24/10	Kf, Bi	30
27,4	24/11	Kf, Bi	20
28,0	24/12	K, Bi	30
29,0	24/13	Kf, Bi	5
37,5	24/14	Kf, Bi	10
38,3	24/15	Kf, Bi	20 / <5
39,2	24/16	Kf, Bi	10
40,0	24/17	Kf, Bi	15
40,4	24/18	Kf, Bi	10
40,5	24/19	Kf, Bi	50
41,0	24/20	Kf, Bi	5 - 10
42,0	24/21	Kf, Bi	5
42,5	24/22	Kf, Bi	5
46,5	24/23	Kf, Bi	< 5
47,5	24/24	Kf, Bi, G	
48,5	24/25	Kf, Bi, G	30
57,0	24/26	Kf, Bi, G	20
58,5	24/27	Kf, Bi, G	20
59,5	24/28	Kf, Bi, G	40

prof.(m)	amostra	DRX	vaz. (%≅)
59,7	24/29	Kf, Bi	< 5
60,0	24/30	Kf, Bi	30 / < 5
61,7	24/31	Kf, Bi	5 - 10
66,0	24/32	Kf, Bi	5
66,5	24/33	Kf, Bi	10
67,0	24/34	Kf, Bi, C	5
67,7	24/35	Kf, Bi, Q	10
68,5	24/36	Kf, Bi, G	50
70,0	24/37	Kf	30
72,0	24/38	Kf	40
79,5	24/39	Kf, Bi	< 10
80,0	24/40	Kf, Bi	5
85,8	24/43	Kf, Bi, G	5
80,0	24/41	Kf, Bi, G	
81,0	24/42	Kf, Bi, G	40
86,5	24/44	Kf, Bi, G	0
87,5	24/45	Kf, Bi, G	< 5
88,5	24/46	Kf, Bi, G	< 5
89,5	24/47	Kf, Bi,	0
92,7	24/48	Kf, Bi, C, G	0
93,5	24/49	Kf, Bi, C, Ea, H	0
97,5	24/50	Kf, Bi, C, Ea, H	0
101,2	24/51	Kf, Bi, Ea, C	0
108,0	24/52	Kf, Bi, C, Ea	0
121,7	24/53	Kf, C	0
136,8	24/54	Kf, Bi, Ea, C	0
142,0	24/55	Kf, Bi, C, Ea	0
155,0	24/56	Kf, Bi, C, Ea	0
175,0	24/57	Kf, C, Ea	0
176,3	24/58	Kf, Bi, C, Ea	0
183,6	24/59	Kf, Bi, C, Ea, H	0
187,0	24/60	Kf, Bi, C, Ea	0
197,0	24/61	Kf, Bi, C, Q	0
200,0	24/62		0
203,5	24/63	Kf, Bi, C, Ea	0
233,0	24/64	C, Bi	0
235,0	24/65	Kf, Bi, C	0
245,0	24/66		0
278,5	24/67		0
294,0	24/68	Kf, Bi, C	0
333,0	24/69	Kf, Bi, C, Ea	0
361,0	24/70	Kf, Bi, C, Ea	0
387,0	24/71	Kf, Bi, C	0

**Tabela 28** - Profundidade, designação, composição mineralógica predominante (DRX) e porcentagem estimada de vazios das amostras dos furos de sondagens CD-515 e CD-524 do CCh (Kf = feldspato potássico; C = calcita; Bi = biotita; H = hematita; G = goethita Ea = egrina augita)

Estas rochas silicáticas mostram grande homogeneidade composicional observada ao MO e MEV-EDS, o que possibilitou a escolha das amostras dos furo CD-524 como representativas para estudo com maior detalhe nesse grupo. Suas amostras sãs, localizadas entre as profundidades de aproximadamente 90 e 390m, tiveram suas frações carbonáticas estudadas geoquimicamente, com análise de alguns elementos menores e ETR, além de isótopos estáveis



do C e O e radiogênicos de Sm e Nd. O estudo isotópico dos diferentes carbonatos encontrados no CCh, será, no entanto, comentado em capítulo específico. As fácies alteradas apresentam estruturação de antigas zonas brechadas onde a matriz é formada por produtos ferruginosos tardimagmáticos e os fragmentos, geralmente angulosos, são quase exclusivamente de feldspatos, com alguma mica parcial ou totalmente ferruginizada; a presença dos outros minerais formadores da rocha silicática, como piroxênio, granada e titanita, é raramente observada.

As amostras do furo CD-515 representam intervalo de profundidade entre 51 e 77m, sendo que as amostras mais superficiais, representadas por rochas carbonatíticas, segundo sua localização em mapa geológico, não estavam disponíveis. As amostras deste furo mostraram características muito semelhantes àquelas da sondagem CD-524, diferenciando-se apenas pela maior participação da fase ferruginosa tardimagmática que sofreu alguma investigação geoquímica por MEV-EDS.

#### IV.2.1 - PARTE SÃ

As rochas silicáticas sãs do furo CD-524 são basicamente formadas por fenito, segundo Druecker (1978), rico em feldspato potássico e clinopiroxênio, com menores e variados teores em mica, granada, titanita, opacos e carbonatos. Análise petrográfica destas amostras mostram porcentagens modais importantes em: 1) carbonatos, variando entre 2 e 22% (a amostra 24/56 - tabela 29 - estimada em 53% de carbonatos em volume/análise modal, mostra um valor total máximo de 40% em peso de  $\text{CaCO}_3$  por análise química calculado a partir do valor de PF, sendo classificada como um silicocarbonatito em diagrama  $\text{CO}_2/\text{S/A}$ ); 2) micas, geralmente impregnadas por produtos opacos, ocupando de 1 a 5% da maioria das amostras (a lâmina da amostra 24/61 atingiu 29%), e 3) granadas, que podem representar mais de 10% em volume em algumas amostras. Anfibólio (arfvedsonita) foi encontrado em apenas uma das amostras estudadas (24/60) e a amostra 24/64 representa venulação carbonatítica, já comentada (tabela 29).

Assim como nas rochas carbonatíticas, a fase ferruginosa tardimagmática está intimamente associada às rochas silicáticas, podendo substituir minerais preexistentes, principalmente micas e piroxênios e, eventualmente, constituir a matriz em fácies brechadas com fragmentos de rocha silicática, com ou sem fragmentos de carbonatito. A análise modal das rochas sãs do furo CD-524 pode ser observada na tabela 29.

	K-fei	Cpx	Cc-1	Cc-2	Cc-3	flog	gran	titan	qz	opac	hidr	anf	outr	total
24/49	67	24	2	2	0	1	0	0	0	2	1	0	0	100
24/50	55	18	0	4	13	0	3	0	0	2	3	0	2	100
24/51	61	23	1	1	0	0	12	0	0	0	0	0	1	100
24/52	34	59	0	3	0	1	0	0	0	1	0	0	0	100
24/53	65	22	4	3	0	5	0	0	0	2	0	0	1	100
24/54	42	24	8	3	1	1	5	0	0	0	1	0	1	100
24/55	52	15	10	4	1	7	7	0	0	0	4	0	1	100
24/56	12	31	0	0	53	0	0	0	0	0	2	0	2	100
24/57	27	16	0	18	0	5	12	8	1	0	0	0	0	100
24/58	52	32	1	1	8	0	2	0	0	0	4	0	1	100
24/59	52	32	1	1	0	0	5	1	5	1	1	0	0	100
24/60	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95	0	100
24/61	24	29	0	3	0	29	0	0	0	1	0	0	1	100
24/63	67	3	0	3	0	6	7	0	0	0	0	0	13	100
24/65	67	0	1	6	15	2	1	0	0	1	5	0	2	100
24/68	93	2	1	2	0	1	4	0	0	0	2	0	1	100
24/69	51	24	5	4	0	7	9	0	0	0	0	0	1	100
24/70	51	19	0	4	1	6	11	0	1	0	0	0	5	100
24/71	67	0	0	0	0	1	18	0	0	0	0	0	14	100

**Tabela 29** - Composição modal das amostras de rocha silicática sãs do furo CD - 524 (Cc-1, Cc-2 e Cc-3 representam as variedades de calcitas comentadas a seguir)

Estas rochas mostram grandes cristais de feldspato potássico, geralmente englobando máficos ou outros minerais, como, mais raramente, óxidos de Ce e La, indicando uma fase de cristalização tardia no processo de fenitização. São geralmente cristais hipidiomórficos, às vezes idiomórficos ou alotriomórficos. Os contatos são predominantemente retilíneos. Ocorre sericitização que pode ser intensa nas fraturas, ocupando até aproximadamente 20-30% do volume dos feldspatos e ainda preenchimento de fraturas por carbonatos. Os feldspatos em geral não apresentam geminação; quando apresentam, é do tipo Carlsbad. Observou-se exsoluções em duas lâminas, com características mesopertíticas. Apesar de biaxial negativo, estes feldspatos apresentam uma peculiaridade: ângulo 2V muito baixo, às vezes apresentando características de mineral uniaxial. A birrefringência é muito baixa. Inicialmente, pensou-se que havia uma associação nefelina-ortoclásio; no entanto, não tendo sido a nefelina encontrada nem por DRX nem em testes de coloração com azul de metileno, concluiu-se que os feldspatos aqui encontrados constituem uma associação de sanidina e ortoclásio, sendo observada eventualmente a sua exsolução, com predomínio de sanidina que, ao se desestabilizar, promoveria, pelo menos teoricamente, a exsolução de ortoclásio.

Clinopiroxênio ocorre nas lâminas em porcentagens variadas, de 20 a 30% em média, em duas formas (cristais granulares e bem formados, idiomórficos a hipidiomórficos e como cristais prismáticos, às vezes aciculares, em associações fibrorradiadas). Possuem um pleocroísmo característico, variando em tons de verde e alaranjado. Cristais geminados são menos comuns e possuem freqüentemente fraturas com carbonatos e flogopitas. É comum a presença de feições de transformação dos clinopiroxênios em andradita e flogopita, geralmente ao longo das suas bordas e fraturas, com eventual formação de opacos. Um aspecto peculiar apresentado por algumas amostras é a transformação total de cristais de clinopiroxênio em andradita, eventualmente com zoneamento concêntrico, onde o núcleo mostra cor marrom escura e a borda é amarelo palha em observação ao MO em luz natural.

A ocorrência de micas está restrita a algumas amostras, onde são observadas como cristais isolados bem formados ou associados à transformação do clinopiroxênio, em suas bordas e fraturas. Têm forte pleocroísmo inverso, em tons castanho-avermelhados e verde claro.

A andradita ocorre como cristais idiomórficos, isotrópos, geralmente muito fraturados e com cor marrom. Alguns cristais possuem forte zoneamento, variando nos tons de marrom a quase amarelo palha. Suas fraturas são geralmente preenchidas por argilominerais. Apresenta feições que permitem associar sua origem à transformação dos clinopiroxênios, inclusive com a presença de inclusões de opacos.

Carbonatos ocorrem sob três formas: como pequenos veios transminerais (Cc-1), como minerais de alteração em fraturas de outros minerais (feldspato, clinopiroxênio e andradita)(Cc-2) ou como cristais bem formados, com bordas retas (Cc-3). Geralmente ocorrem como mineral intersticial, podendo ser produto de processos hidrotermais.

Como minerais acessórios foram encontrados: 1) opacos, que ocorrem ou como produto da transformação do clinopiroxênio ou como mineral original, neste último caso detectados ao MEV-EDS como oxihidróxidos de ferro e, menos frequentemente como pirita e ilmenita; 2) titanita, como produto da transformação dos clinopiroxênios, em apenas poucas amostras; 3) apatita em pequenos cristais idiomórficos, também em poucas amostras e 4) quartzo, em veio, com importância mais restrita.

Como já comentado, em várias amostras de rocha silicática do CCh, a fase ferruginosa tardimagmática torna-se mais importante, descaracterizando as feições metassomáticas descritas para as amostras do furo CD-524, com formação de fácies brechadas.

Foi investigado o quimismo de dezenove amostras representando a rocha silicática sã, no intervalo de profundidade entre 93 e 387m (tabela 30).

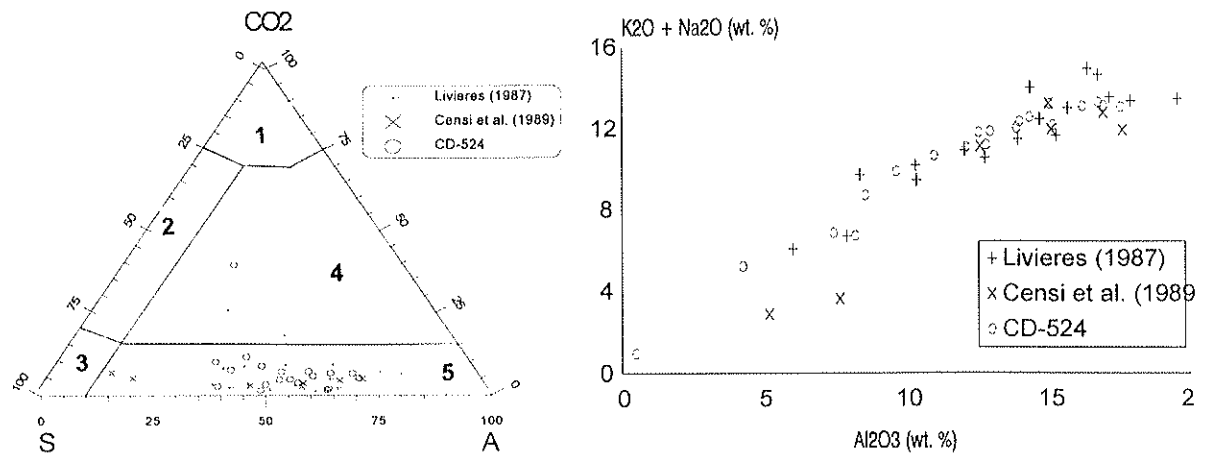
	24/49	24/50	24/51	24/52	24/53	24/54	24/55	24/56	24/57
SiO <sub>2</sub>	55,94	50,18	55,89	54,86	56,06	54,42	52,00	26,08	41,60
TiO <sub>2</sub>	0,90	1,50	0,89	0,73	0,70	0,66	0,80	0,55	3,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,40	11,05	12,62	9,71	14,05	13,02	13,95	4,27	8,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,25	10,98	9,25	12,81	6,59	8,92	7,53	12,58	14,13
MnO	0,12	0,21	0,18	0,26	0,12	0,15	0,13	0,30	0,26
MgO	1,40	1,43	0,76	2,09	1,10	0,75	1,92	1,06	1,65
CaO	6,29	8,61	6,28	7,59	5,49	6,98	7,45	27,64	19,23
Na <sub>2</sub> O	0,78	1,03	1,40	1,77	0,74	0,98	0,47	2,12	0,71
K <sub>2</sub> O	11,75	9,60	10,37	8,09	11,56	10,84	11,52	3,08	5,99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	0,18	0,02	0,07	0,45	0,13	0,03	0,41	0,65
PF	2,00	4,60	1,80	1,50	2,60	2,50	3,60	17,80	3,20
<b>Total</b>	<b>100,08</b>	<b>99,37</b>	<b>99,46</b>	<b>99,48</b>	<b>99,46</b>	<b>99,35</b>	<b>99,40</b>	<b>95,89</b>	<b>99,57</b>
Rb	84,65	119,42	65,45	67,07	59,38	204,23	106,74	341,51	464,69
Ba	4881,40	5451,90	1957,9	3162,20	5545,00	3747,00	3020,70	5910,80	6661,2
Sr	1540,70	1802,70	1684,5	3039,80	1790,40	1570,40	742,80	2272,80	1002,5
Pb	5,24	10,59	1,94	4,15	2,52	9,78	11,29	96,89	11,53
Th	3,32	10,29	2,66	4,21	9,20	6,01	7,37	78,22	17,73
U	1,25	4,21	1,32	2,79	2,95	8,57	7,29	15,20	3,27
Nb	159,90	179,10	132,20	169,70	115,90	285,70	188,00	215,70	485,80
Ta	7,30	11,17	12,95	10,63	7,07	20,10	10,13	14,76	23,68
Zr	228,80	281,30	302,60	542,00	223,70	1792,80	299,80	382,50	1273,3
Hf	4,98	6,79	8,97	10,63	3,07	10,95	5,20	5,34	10,82
Y	7,90	17,70	6,80	3,90	4,20	11,60	14,50	18,80	528,80
La	45,24	88,90	43,10	65,40	88,60	76,20	25,90	1650,80	255,00
Ce	103,10	197,50	103,50	116,50	155,40	129,10	71,60	2144,90	488,90
Nd	57,91	98,10	71,10	66,50	59,50	86,80	47,40	1202,90	208,50
Sm	20,06	24,40	12,37	20,79	18,59	19,43	14,49	62,59	51,93
Eu	4,69	6,50	2,42	5,15	5,26	4,60	3,98	17,40	14,05
Gd	10,59	14,29	4,02	6,69	6,67	7,89	4,89	31,98	44,23
Tb	0,76	2,09	0,52	0,47	0,26	0,83	0,44	3,76	7,00
Dy	2,32	5,79	1,51	0,83	1,33	2,00	2,55	7,46	36,77
Ho	0,20	0,64	0,25	0,18	0,10	0,58	0,45	0,74	5,28
Er	6,70	1,58	2,12	1,05	0,68	0,71	1,22	1,27	15,80
Tm	0,38	0,19	0,18	0,12	0,15	0,33	0,27	1,44	2,30
Tb	1,58	1,75	1,27	1,15	1,00	2,15	2,10	6,87	15,12
Lu	0,28	0,28	0,33	0,32	0,33	0,30	0,39	1,27	2,52

**Tabela 30** - Teores em elementos maiores (%peso), menores e traços (ppm) de amostras de rochas silicáticas do Furo de sondagem CD - 524. Técnicas analíticas: elementos maiores: FRX, menores e traços: ICP, (Laboratório da Universidade de Trieste, Itália), (continua).

	24/58	24/59	24/60	24/61	24/63	24/65	24/68	24/69	24/70	24/71
SiO <sub>2</sub>	52,84	54,69	42,48	42,59	55,87	55,71	59,00	54,91	52,48	56,93
TiO <sub>2</sub>	1,22	1,63	2,58	1,60	0,29	0,59	1,24	0,26	0,31	0,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,89	12,17	7,48	8,62	17,57	15,09	16,80	16,97	15,22	16,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,78	10,22	12,79	15,16	4,30	6,91	3,50	4,12	5,98	5,25
MnO	0,16	0,20	0,33	0,28	0,10	0,10	0,05	0,10	0,15	0,06
MgO	0,84	0,74	2,77	7,66	0,60	0,47	0,62	0,54	1,65	0,35
CaO	7,82	7,46	18,41	8,94	5,02	4,64	4,17	5,86	7,93	6,03
Na <sub>2</sub> O	0,96	1,40	1,39	0,73	1,31	0,50	0,74	2,50	1,72	0,21
K <sub>2</sub> O	10,20	9,65	5,44	7,96	11,71	12,68	12,50	10,57	10,42	12,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,67	1,20	0,40	0,36	0,04	0,24	0,66	0,63	0,04
PF	3,70	0,80	4,60	5,40	2,50	3,10	0,90	3,20	3,20	1,00
Total	99,46	99,63	99,47	99,34	99,63	99,83	99,76	99,69	99,69	99,88
Rb	110,72	44,70	96,84	151,62	193,95	164,50	83,50	224,10	264,50	877,90
Ba	6254,1	1819,2	1181,5	1686,0	2828,4	3333,3	2560,7	5374,6	1718,2	29905,8
Sr	1864,9	1819,0	1318,7	1731,1	2820,5	520,40	1654,5	1522,3	1884,4	397,50
Pb	4,86	9,20	5,20	3,71	3,26	7,32	3,66	28,66	13,80	5,56
Th	2,61	15,27	20,44	11,13	12,31	0,95	2,81	23,40	11,60	1,53
U	0,75	3,19	8,09	5,97	2,28	3,82	0,99	7,67	3,36	0,75
Nb	231,10	457,50	262,80	191,90	145,50	156,80	563,10	536,90	62,20	298,50
Ta	13,56	28,24	26,13	6,37	5,60	8,66	12,75	5,29	4,14	10,62
Zr	306,80	1362,2	708,60	194,50	219,60	771,80	111,10	129,50	128,70	223,97
Hf	6,24	13,36	13,13	4,72	3,57	4,90	3,64	1,47	3,48	6,00
Y	11,00	9,60	32,60	19,10	5,90	7,21	5,60	9,30	7,22	15,30
La	42,31	219,20	280,00	112,80	96,20	29,91	38,70	168,50	211,00	23,00
Ce	110,90	512,00	515,80	228,00	190,20	59,10	96,60	319,00	363,70	60,00
Nd	51,90	201,50	258,20	118,20	74,80	39,40	62,90	140,90	148,20	45,80
Sm	14,91	54,00	33,30	26,61	10,87	11,13	16,44	24,13	17,51	16,61
Eu	3,81	7,22	5,07	4,38	3,93	6,28	4,64	3,26	2,34	5,07
Gd	12,62	9,99	23,88	15,74	11,42	9,64	10,82	15,25	12,47	11,59
Tb	1,32	1,23	2,70	0,93	1,72	1,26	0,47	1,21	1,26	0,94
Dy	6,85	3,76	9,50	6,39	9,96	5,25	2,16	5,36	5,31	3,72
Ho	0,70	0,37	1,91	0,48	0,31	0,41	0,14	0,56	0,45	0,64
Er	1,51	2,60	5,07	2,12	1,56	1,20	0,78	2,58	1,88	1,94
Tm	0,29	0,43	0,47	0,48	0,23	0,32	0,10	0,41	0,20	0,29
Tb	2,06	2,66	3,52	2,64	1,26	3,29	0,79	2,76	1,71	2,02
Lu	0,35	0,46	0,50	0,57	0,22	0,49	0,13	0,42	0,34	0,37

**Tabela 30** - Continuação da tabela 30.

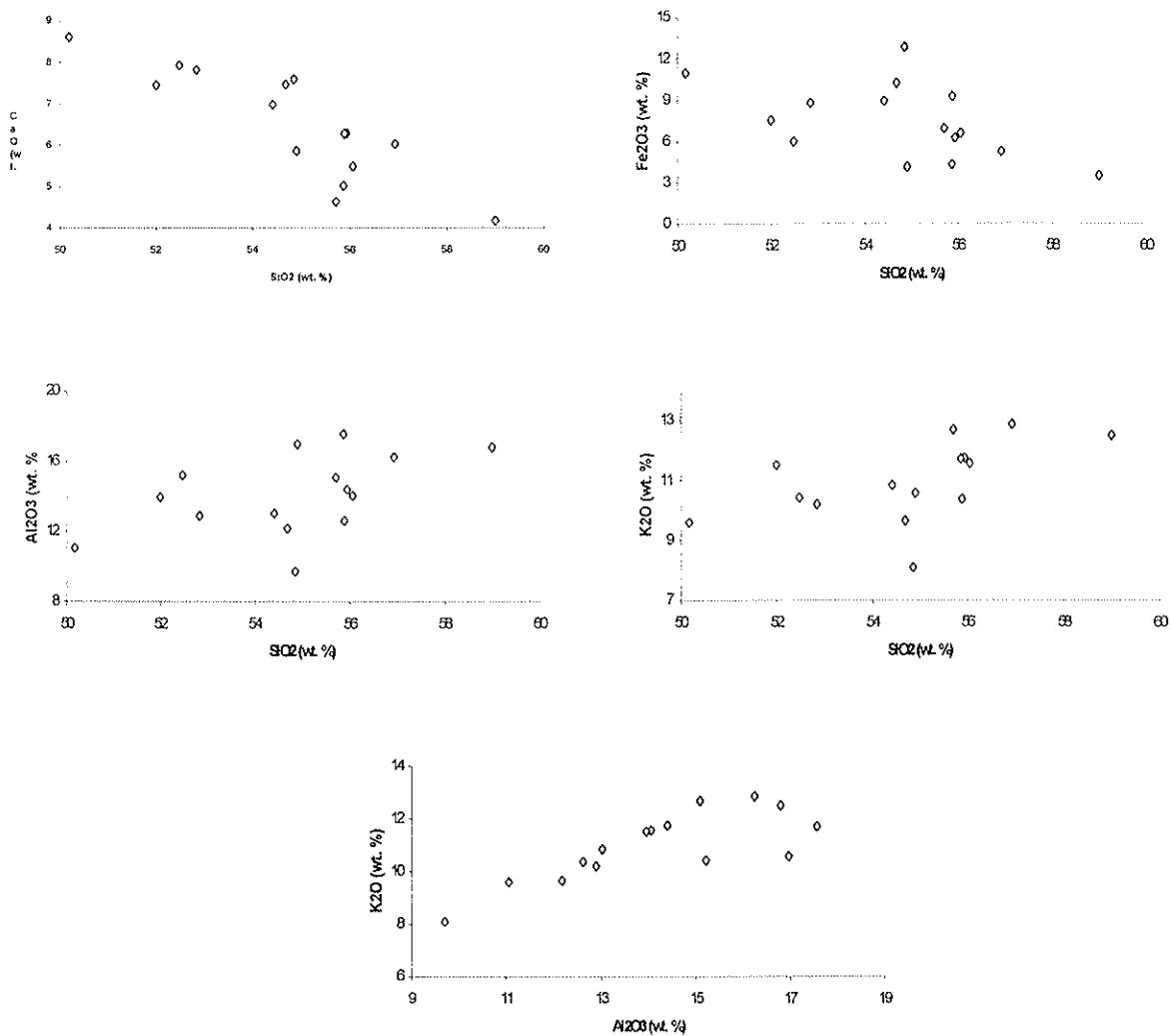
Estes dados mostram as mesmas correlações geoquímicas gerais já apontadas para os dados de Livieres (1987) e Censi et al. (1989), evidenciando que as rochas silicáticas do CCh são razoavelmente homogêneas em termos geoquímicos. Os campos de ocorrência dessas rochas nos diagramas CO<sub>2</sub>/S/A de Lapido-Loureiro (1991) ressaltam esta tendência, e a correlação entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) evidencia sua característica de alto Al (figura 44).



**Figura 44** - Diagrama triangular  $\text{CO}_2$  (PF)/S/A, (Lapido-Loureiro, 1991) e correlação  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nas rochas silicáticas do CCh (No diagrama  $\text{CO}_2$ /S/A: 1=carbonatito ss, 2=carbonatito silicificado, 3=silicito, 4=silicocarbonatito e 5=fenito ou rocha alcalina silicática)

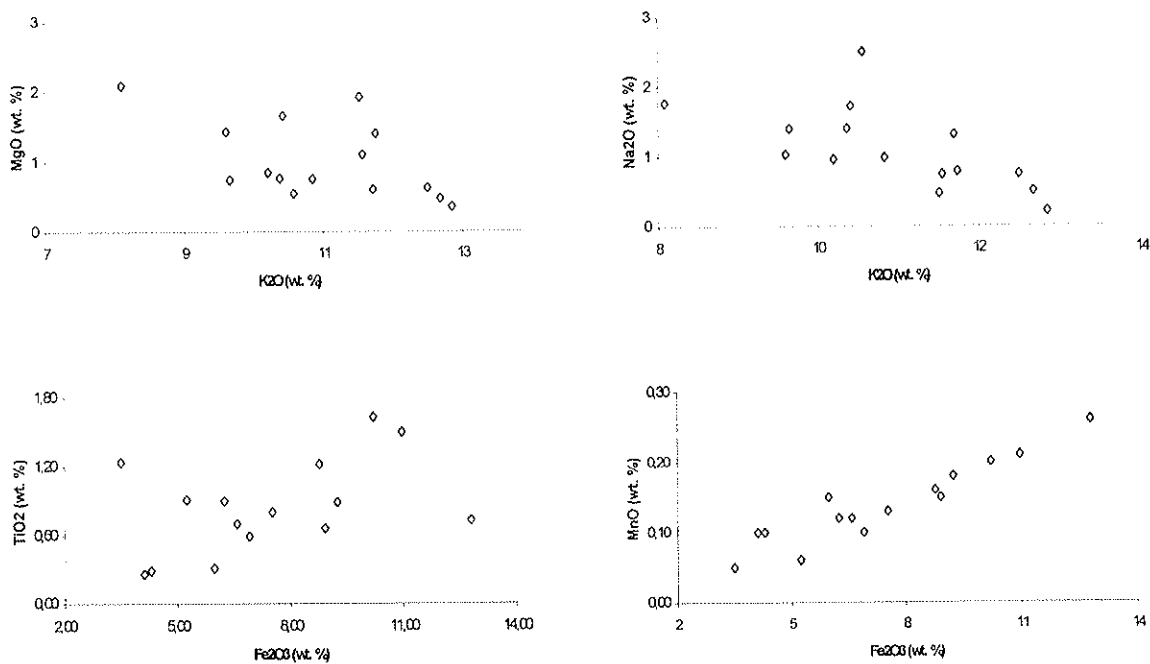
As relativamente boas correlações entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  evidenciam a predominância de feldspato potássico entre os silicatos das rochas silicáticas feníticas do CCh, que, por sua vez, podem estar mais ou menos enriquecidas em carbonatos e na fase ferruginosa tardimagmática como mostram os diagramas de correlação entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figura 45).





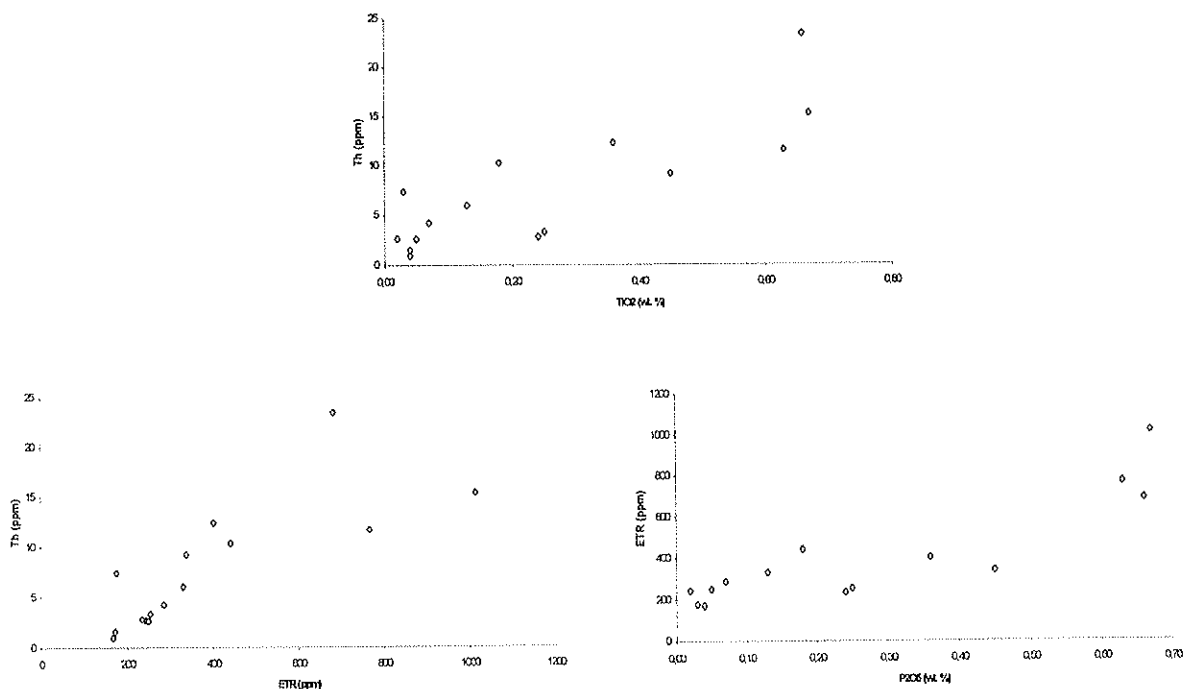
**Figura 45** - Diagramas de correlações geoquímicas entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  nas rochas silicáticas do CCh.

As correlações negativas entre  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  caracterizam as concentrações inversamente proporcionais entre feldspato potássico e piroxênios, principais minerais constituintes das rochas estudadas, e as correlações positivas entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$  mostram a importância desses dois últimos elementos, principalmente o Mn, (em óxidos) na fase ferruginosa tardimagmática (figura 46).



**Figura 46** - Diagramas de correlação entre K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO nas rochas silicáticas do CCh.

Entre os elementos menores, só são observadas boas correlações entre Th e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Th e ΣETR e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ΣETR (figura 47), sugerindo a presença de fosfatos de ETR e, em menor escala de Th, nos fenitos estudados, embora estes últimos não tenham sido caracterizados mineralógica ou geoquimicamente.



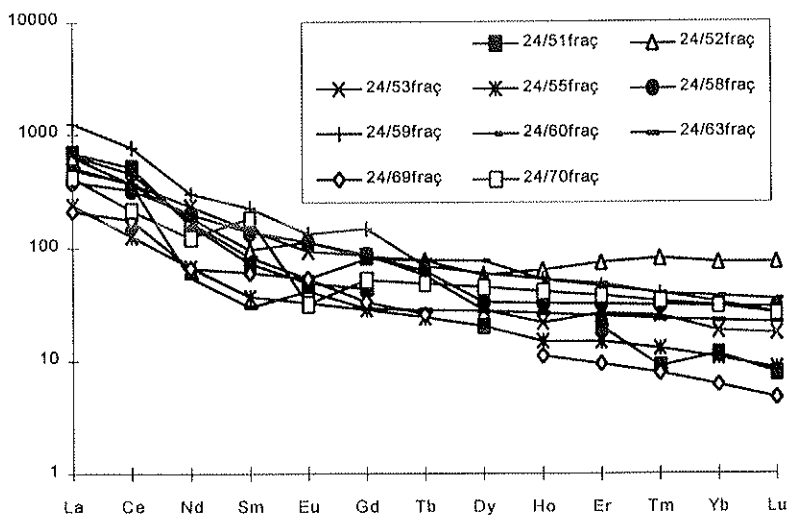
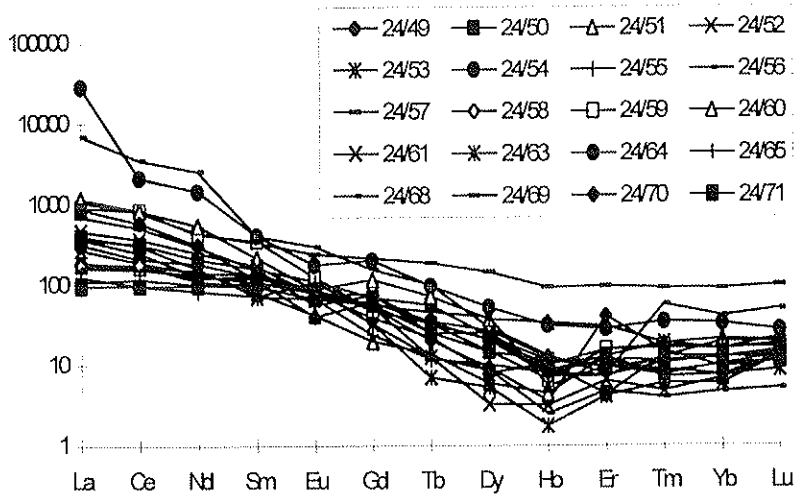
**Figura 47** - Diagramas de correlação entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Th e ΣETR nas rochas feníticas do CCh.

A distribuição dos ETR nas rochas silicáticas sãs do furo CD-524 foi avaliada em 19 amostras totais e em frações carbonáticas (tabela 31). Estas frações foram extraídas com HCl diluído em quantidade estequiométrica suficiente para atacar quantidade de carbonato existente na amostra, previamente avaliada em lâmina petrográfica. A solução filtrada foi utilizada para as análises. Todo o procedimento foi efetuado nos laboratórios associados à Universidade de Trieste.

	24/51	24/52	24/53	24/55	24/58	24/59	24/60	24/63	24/69	24/70
<b>Rb</b>	33,4	35,55	25,64	24,98	4,75	25,76	18,95	24,9	32,35	42,5
<b>Ba</b>	1910,9	1507,4	1097,3	524	888	3893,5	553,5	665,7	461,4	505,8
<b>Th</b>	0,35	4,08	1,56	2,66	8,06	0,8	10,2	0,47	0,74	0,16
<b>U</b>	0,39	16,42	6,18	0,92	4,5	2,5	2,74	3,5	4,98	1,25
<b>Nb</b>	17,2	152,6	19,24	9,51	17,26	13,45	46,92	88,24	103,97	18,72
<b>Ta</b>	1,64	9,15	2,05	0,65	1,18	3,39	3,93	3,08	3,54	3
<b>Pb</b>	0,3	0,71	4,45	5,12		12,39			4,82	
<b>Sr</b>	9362,2	2023	3188,1	242	5031,2	8806,3	5945,2	3600,3	4055,9	4612,7
<b>Zr</b>	1,96	15,22	19,92	15,66	1,65	8,62	6,46	15,79	11,22	2,68
<b>Hf</b>	0,76	1,61	0,63	0,84	0,45	1,42	0,12	2,57	1,06	0,71
<b>Y</b>	0,91	20	0,71	15,6	14,8	3,59	17,68	6,19	1,67	3,05
<b>La</b>	164,50	152,90	115,50	56,30	91,90	295,33	156,10	123,11	50,10	99,10
<b>Ce</b>	315,90	227,30	227,80	77,90	199,40	471,91	280,60	223,96	109,20	132,10
<b>Nd</b>	74,89	87,70	109,50	31,71	94,10	140,90	78,90	25,73	31,32	58,40
<b>Sm</b>	11,17	14,76	22,31	5,70	21,33	34,37	12,80	4,62	9,26	27,92
<b>Eu</b>	2,85	6,55	5,45	1,91	6,58	7,78	3,12	2,44	3,12	1,86
<b>Gd</b>	9,05	17,31	17,89	5,94	17,98	30,28	16,54	6,03	6,88	10,79
<b>Tb</b>		2,91	2,15	0,92	2,37	2,59	2,94	1,06	0,97	1,82
<b>Dy</b>	5,20	14,55	7,22	5,21	8,49	15,24	19,67	7,04		11,50
<b>Ho</b>		3,66	1,25	0,85	1,85	3,01	3,00	1,52	0,63	2,34
<b>Er</b>	3,33	12,35	4,39	2,47	5,32	7,72	8,06	4,18	1,57	6,28
<b>Tm</b>	0,23	2,08	0,65	0,33	0,80	1,02	1,01	0,60	0,20	0,87
<b>Yb</b>	1,97	12,72	3,15	1,82	5,24	5,66	6,39	3,87	1,05	5,21
<b>Lu</b>	0,20	1,92	0,45	0,22	0,77	0,68	0,90	0,56	0,12	0,67
<b>ETR</b>	589,29	556,71	517,71	191,28	456,13	1016,49	590,03	404,72	214,42	358,86

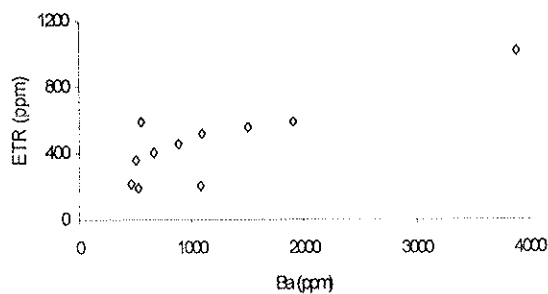
**Tabela 31** - Análises químicas para elementos menores traços em fração carbonática em algumas amostras sãs do furo CD - 524 (ICP).

Os teores em ETR encontrados mostram concentrações e distribuição muito semelhantes para as amostras totais e para as frações carbonáticas, sendo que o maior teor está presente na amostra 24/56 (rocha total), semelhante àquele encontrado na amostra de veio carbonatítico deste furo (24/64) (figura 48). Em termos de distribuição, a relação Ce/Lu mostra um enriquecimento em ETR pesados nas amostras da fração carbonática (Ce/Lu = 442,3 na rocha total contra 256,5 na fração carbonática) compatível com a maior afinidade destes elementos com íons carbonáticos (Vlasov, 1966).



**Figura 48** - Diagrama de distribuição dos ETR/condrito na amostras de rocha sã do furo CD-524 e frações carbonáticas.

Entre os demais elementos menores constituintes da fase carbonática foi observada alguma correlação geoquímica apenas entre ETR e Ba comum em rochas carbonatíticas (figura 49).



**Figura 49** - Diagrama de correlação entre Ba e  $\Sigma$ ETR na fração carbonática das rochas silicáticas do CCh.

## **IV.2.2 - PARTES INTEMPERIZADAS**

As amostras de rocha silicática intemperizada do furo CD-524 representam, de maneira geral, antigas zonas brechadas pela fase tardimagmática ferruginosa, que engloba predominantemente fragmentos de feldspato. Mica é observada eventualmente nestes materiais, bem como piroxênio, granada e titanita, é rara a de carbonato.

Em observações ao MO, a calcita desaparece sem ter sido possível seguir seus estágios de alteração. Egirina-augita e andradita seguem os padrões normais de alteração, isto é, formam emparedamento ferruginoso segundo suas descontinuidades iniciais; a andradita sofre alteração mais lenta que a egirina-augita. Titanita parece ser o mais resistente ao intemperismo desses quatro minerais já comentados e, durante sua decomposição, vai perdendo as características ópticas com formação de plasmas parcialmente opacos, de coloração cinza esverdeada em luz normal, podendo, eventualmente, formar também pseudomorfozes por emparedamento, provavelmente ferruginoso e/ou titanífero. A alteração do ortoclásio e da mica inicia-se quando os outros minerais já estão em estágio mais avançado de alteração. De maneira geral, seguem os padrões micromorfológicos normais para sua intemperização, isto é, dissolução congruente do feldspato, normalmente em padrão linear cruzado (Stoops et al., 1979) tendo sido observadas raramente fases supérgenas com Si e Al, tipo caulinita, ao MEV-EDS, e abertura dos espaços interlamelares das micas em dissolução incongruente com lixiviação preferencial de K e Mg e retenção de Al, Si, Fe e Ti, principalmente desses dois últimos.

### **IV.2.2.1 - EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E FORMAÇÃO DOS MINERAIS SUPÉRGENOS**

Assim como na descrição das fácies intemperizadas das rochas carbonatíticas, passaremos a comentar a evolução intempérica dos principais minerais formadores da rocha silicática, precedido das características composicionais básicas do mineral primário.

As feições de intemperismo das titanitas da rocha silicática não foram encontradas ao MEV. Suas composições são muito próximas daquelas da sua fórmula básica, com até 0,5% peso em média de Na<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aproximadamente 1% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e até 5000ppm de V.

#### **IV.2.2.1.1 - FELDSPATO**

A composição química do feldspato (tabela 32) foi avaliada quantitativamente por microsonda eletrônica (WDS) e por sistema de dispersão de energia (EDS) acoplado a microscópio eletrônico de varredura e mostrou altos teores médios em Ba e Fe (≈ 1% em peso de BaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), relação K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ≅ 30 e correlação levemente positiva de Ba com K e Fe, e negativa com Si.

	WDS (n = 19)			EDS (quantitativo)					
	mínimo	máximo	média	24/52a	24/52b	24/52c	24/52d	24/52e	média
SiO <sub>2</sub>	56.11	64.69	60.87 ± 2.35	54.26	54.86	55.14	54.45	56.4	55.02 ± 0.84
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.07	0.005 ± 0.02	0.25	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.60	17.76	17.19 ± 0.31	21.73	22.37	21.39	21.84	22.82	22.03 ± 0.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.31	1.40	1.04 ± 0.37	0.79	0.34	0.60	0.72	-	0.61 ± 0.20
BaO	0.00	2.45	1.44 ± 0.74	1.13	1.41	0.53	1.00	0.75	0.96 ± 0.34
MgO	0.00	0.08	0.03 ± 0.03	0.27	0.12	0.14	0.16	0.24	0.19 ± 0.07
CaO	0.00	0.00	0.00 ± 0.00	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.71	0.42 ± 0.17	0.64	1.15	0.40	0.45	0.63	0.65 ± 0.30
K <sub>2</sub> O	12.93	16.19	14.55 ± 0.83	20.79	18.83	21.39	20.42	18.53	19.92 ± 1.25
MnO	0.00	0.07	0.01 ± 0.02	-	-	0.18	-	-	-
Total	91.49	97.81	95.55 ± 1.76	99.86	99.38	99.78	99.07	99.33	99.48 ± 0.33
F	0.00	1.21	0.06 ± 0.09	nd	nd	nd	nd	nd	nd

**Tabela 32** - Análises químicas em WDS e EDS para feldspatos encontrados na rocha silicática de CCh. n = número de pontos analisados; ( \* ) ferro total medido como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ( - ) não detectado; nd = não determinado (análises WDS no anexo V).

As zonas sericitizadas dos feldspatos foram investigadas ao MEV-EDS (imagem 42), e mostraram composições (tabela 33) muito próximas das teóricas, considerado quimicamente como análogo da muscovita [KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>] com 9,13% de K<sub>2</sub>O, 38,4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45,26% de SiO<sub>2</sub> e 7,21% peso de H<sub>2</sub>O. A presença de Na<sub>2</sub>O (média de 0,23%), TiO<sub>2</sub> (média de 1,5%) e BaO (média de 0,15%) são compatíveis com o quimismo do ambiente estudado, e também comuns nesses minerais segundo Dana (1974).

	EDS semiquantitativo (n=10)	
	mínimo / máximo	média
Na <sub>2</sub> O	0.01 / 0.32	0.23 ± 0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.54 / 38.49	37.69 ± 0.67
SiO <sub>2</sub>	43.40 / 45.4	44.30 ± 0.61
K <sub>2</sub> O	10.94 / 11.62	11.24 ± 0.19
TiO <sub>2</sub>	0.69 / 1.96	1.50 ± 0.42
BaO	0.00 / 0.35	0.15 ± 0.12
Total	94.92 / 96.81	95.91 ± 0.72
O exc.*	3.78 / 4.90	4.54 ± 0.31

**Tabela 33** - Análises químicas em EDS semiquantitativo para sericitas encontrados nos feldspatos da rocha silicática de CCh. n = número de pontos analisados (análises no anexo VI).

As feições de intemperismo do K-feldspato mostraram freqüentemente o padrão linear cruzado de Stoops et al. (1979); a análise química por EDS dos restos mostra que a dissolução do ortoclásio é congruente (imagem 43). Contudo, mesmo nas amostras mais superficiais o ortoclásio ainda pode ser encontrado pouco alterado. Em geral, não há produtos secundários diretamente associados a esta alteração, mas as superfícies e porosidades dos ortoclásios semi-alterados podem abrigar produtos secundários de várias composições (ferruginosos, manganésíferos e fosfáticos), provenientes de transferências intercristalinas. Menos freqüentemente, foram observadas pseudomorfoses ferruginosas que evidenciam os planos de clivagem desse mineral.



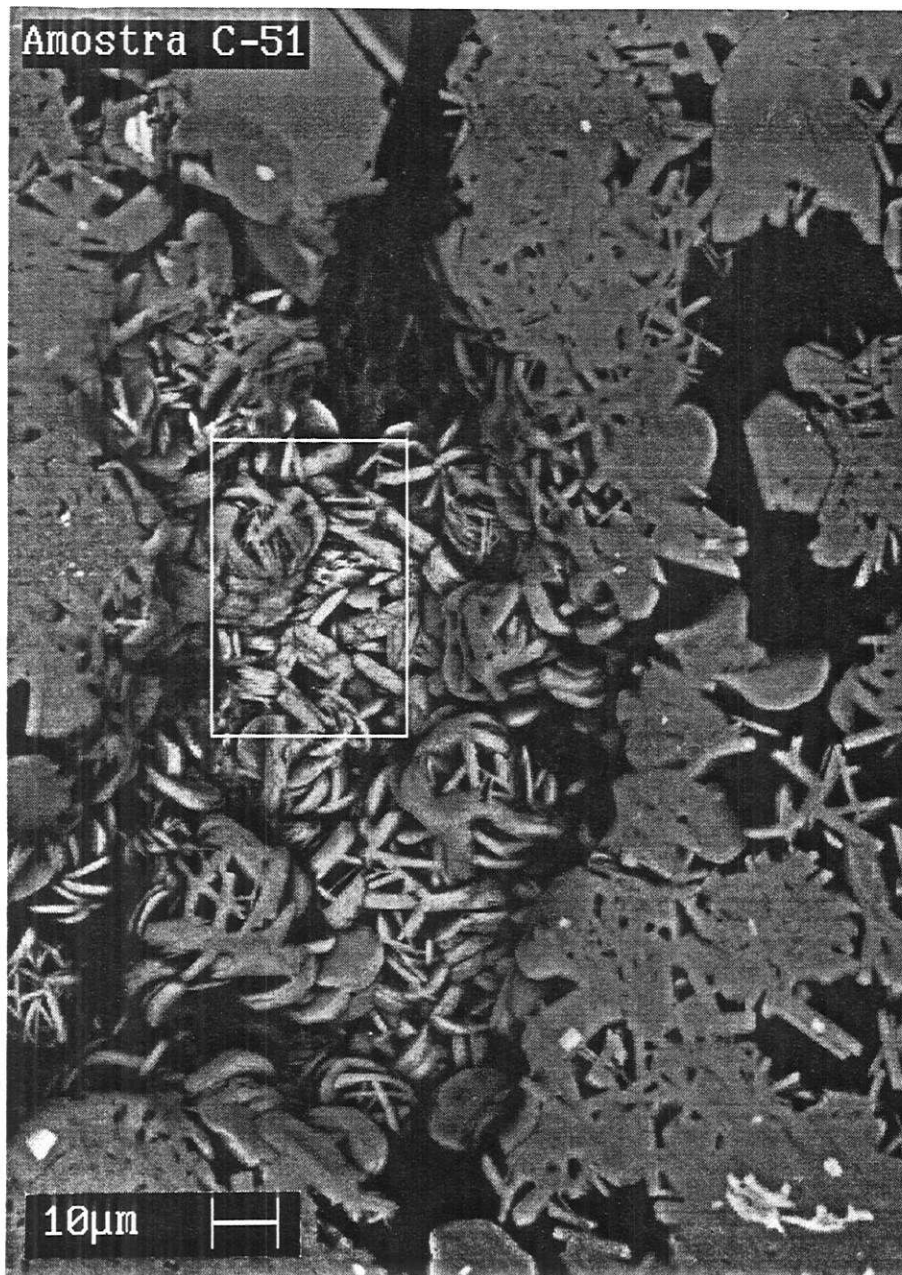
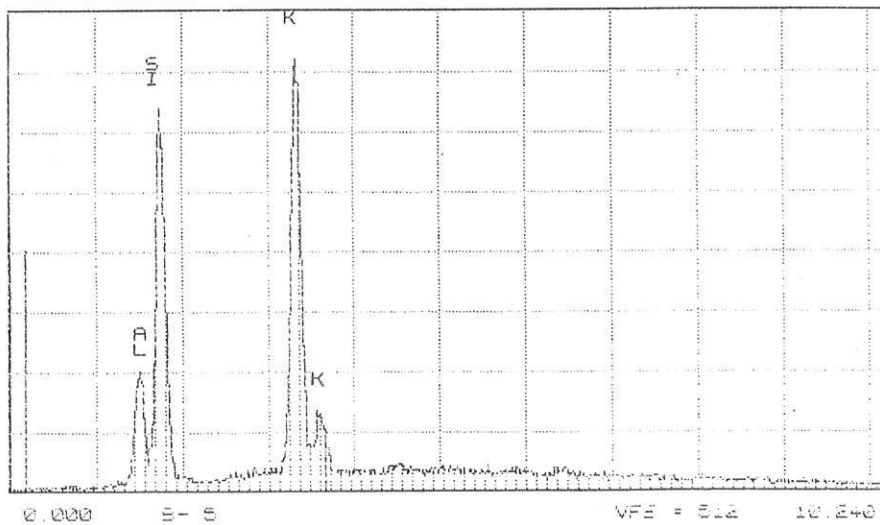
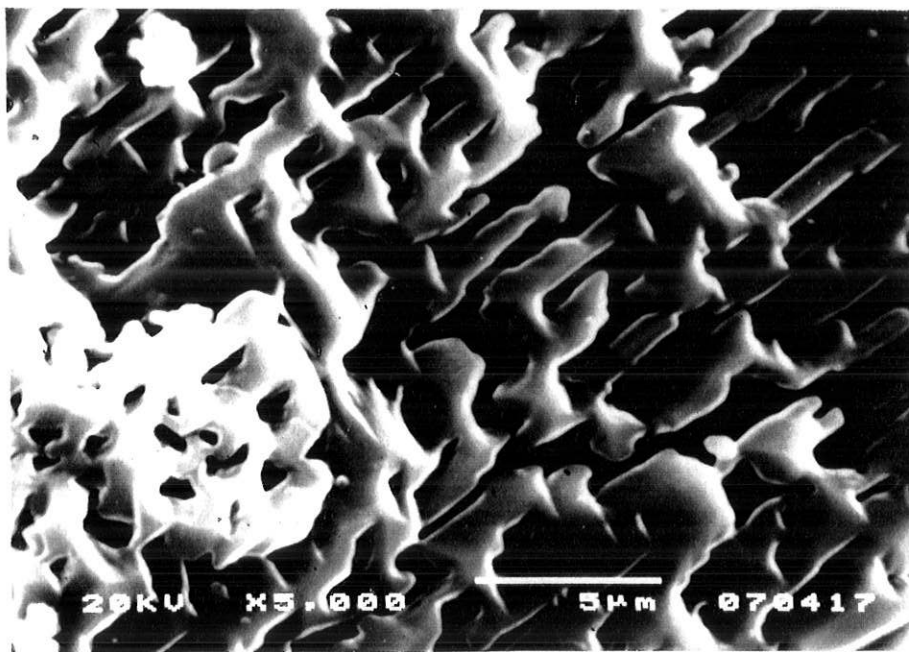
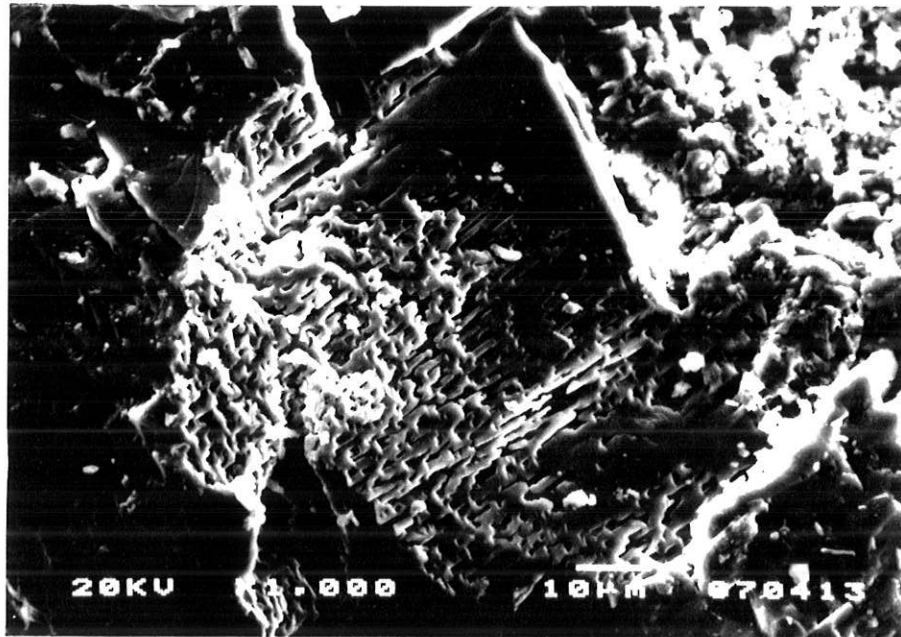


Imagem 42 - Sericita, produto de alteração endógena do feldspato do CCh. Fotos MEV. Amostra C-51.



**Imagem 43** - Feldspato intemperizado com padrão linear cruzado de alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.

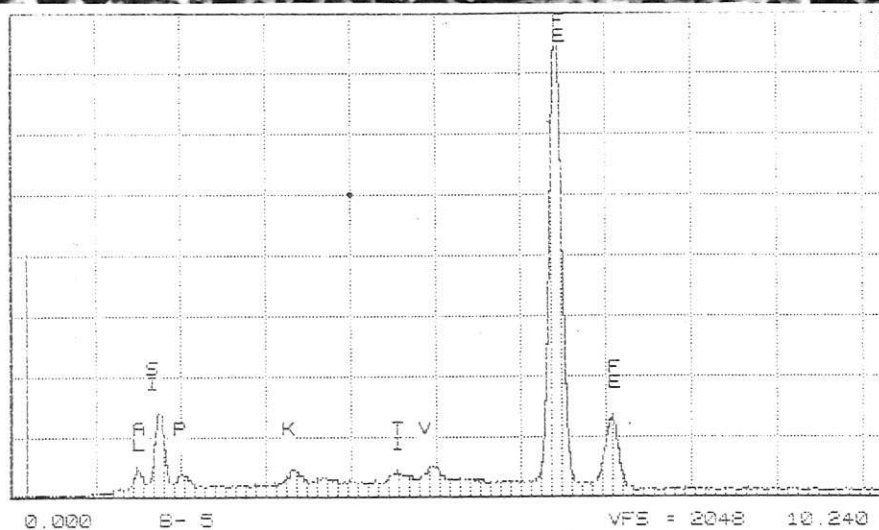
Quando essencialmente ferruginosos, os produtos acima citados têm a forma de “ouriços” (20-50 $\mu$ m) com acículas de 2 a 4 $\mu$ m (imagem 44), associados ou não a produtos titaníferos (imagem 45). Os produtos ricos em Mn também apresentam alto teor em Ba e mostram morfologia tipo “alfaces” (5-10 $\mu$ m), podendo recobrir superfícies de até 100 $\mu$ m (imagem 46), ou em glóbulos porosos (até 50 $\mu$ m) (imagem 47). Em alguns cristais em estágios evoluídos de alteração, mostraram-se parcialmente pseudomorfizados por produtos ferromanganesíferos, com algum Al, Si e P (eventualmente S, K, Ca e Ba) (imagens 48), onde é freqüente a presença de fosfatos de ETR, notadamente La, Ce e Nd. Estes produtos ferruginosos e manganésíferos ocorrem na porosidade dos feldspatos em avançado estágio de dissolução.

Uma das feições mais curiosas observadas associadas à decomposição dos feldspatos do CCh mostra a presença de óxidos e fosfatos de ETR, predominantemente Ce e La, associadas a pseudomorfoses ferruginosa ou sílico-ferruginosa, com algum Ti, desses minerais (imagem 49). Esses compostos supérgenos de ETR mostram morfologia semelhante a acículas intercrescidas semelhantes à “lã de vidro”, sendo comum a presença de compostos de composição ferruginosa com hábitos em “calota” (imagem 49). Este hábito tipo lã de vidro não foi observado nas rochas primárias do CCh, silicáticas ou carbonatíticas e sua origem deve ser melhor estudada.

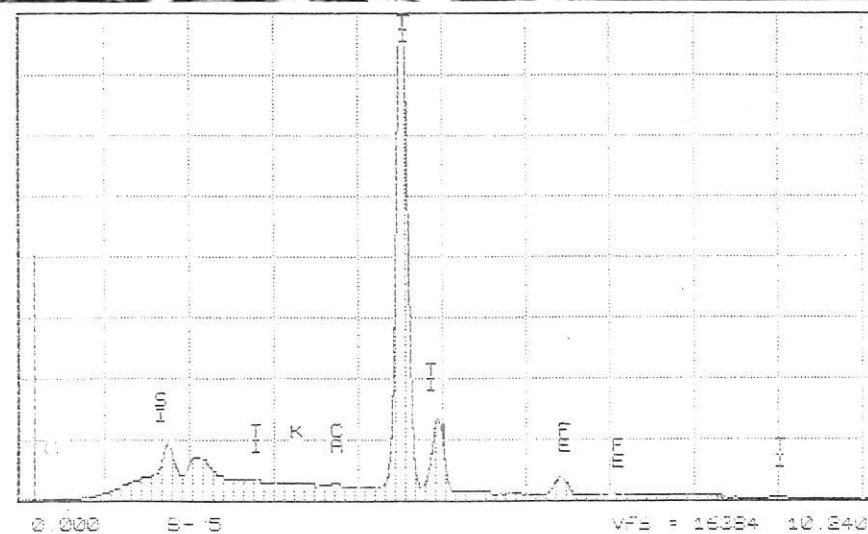
Os fosfatos secundários podem ocorrer como: 1) pirâmides, eventualmente biterminadas, de base triangular, com truncamentos e dimensões da ordem de 3 a 6 $\mu$ m; ocorrem sobre a superfície de ortoclásio aparentemente são (imagens 50), e mostram composição química ao EDS compatível com a gorceixita (P, Al e Ba, com Fe e pouco Si). Grande parte destes cristais apresentam feições particulares: a parte central apresenta-se deprimida, podendo significar dissolução posterior ou anomalia na formação; nestes casos, ocorre uma diferenciação de composição química entre as bordas (presença de P, Al, Ba e Fe, com algum K, Ca, Pb e Mn) e o centro (P, Ba e Fe com algum S e Al). Esta associação é espacialmente muito curiosa, pois mostra cristais de gorceixita aparentemente saindo de dentro de cavidades na superfície do ortoclásio. Tendo em vista que, neste conjunto de amostras, foi encontrada barita como inclusões nos ortoclásios, admite-se a possibilidade de que estas gorceixitas tenham sido formadas após a alteração das inclusões de barita, aproveitando parte de seus elementos químicos, na mesma localização; 2) prismas hexagonais achatados e, menos freqüentemente, romboédricos, com dimensões aproximadas de 1 a 2 $\mu$ m substituindo parcial e diretamente as cavidades deixadas pela dissolução dos feldspatos (imagem 51). Assim como os fosfatos anteriormente descritos, estes últimos têm composição química (MEV-EDS) tipo gorceixita com Al, P e Ba, e teores menores e variados de Si, Fe e, eventualmente, K.

Em apenas uma amostra, foi observado a presença de fases de composição sílico-aluminosa (cauliníticas), associadas a produtos ferruginosos e manganésíferos (imagem 52), impregnando parcialmente relíquia de feldspato.

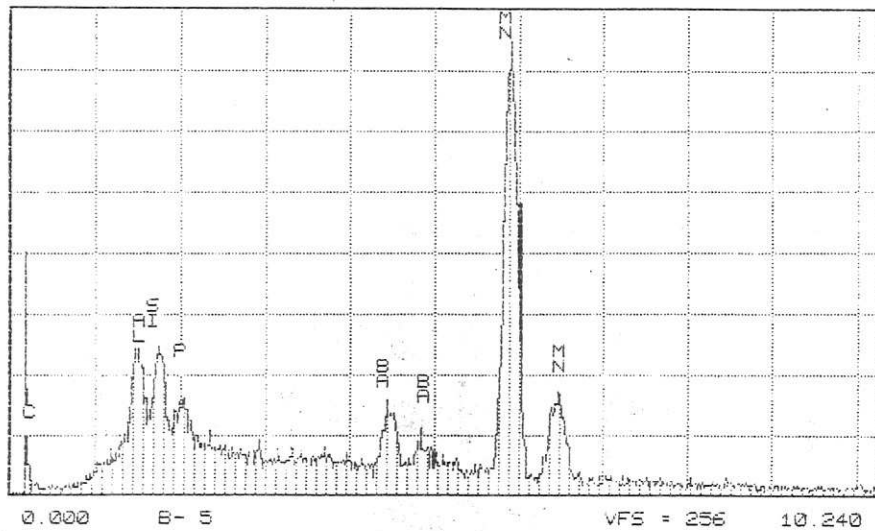
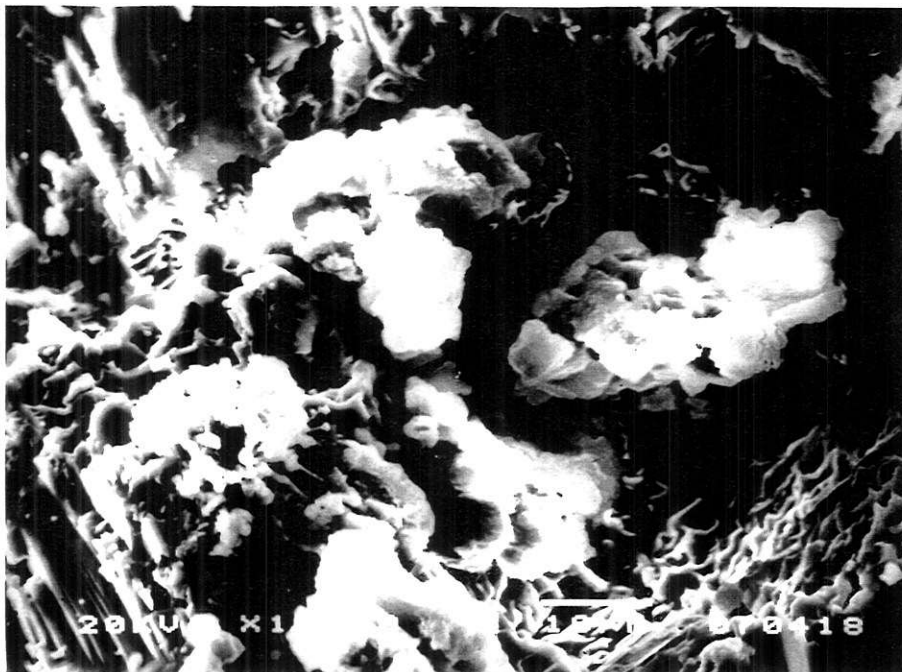




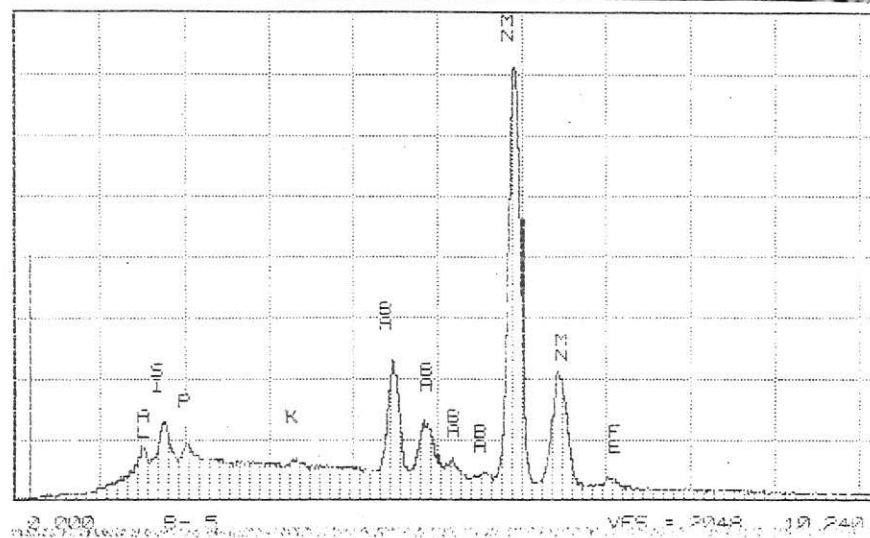
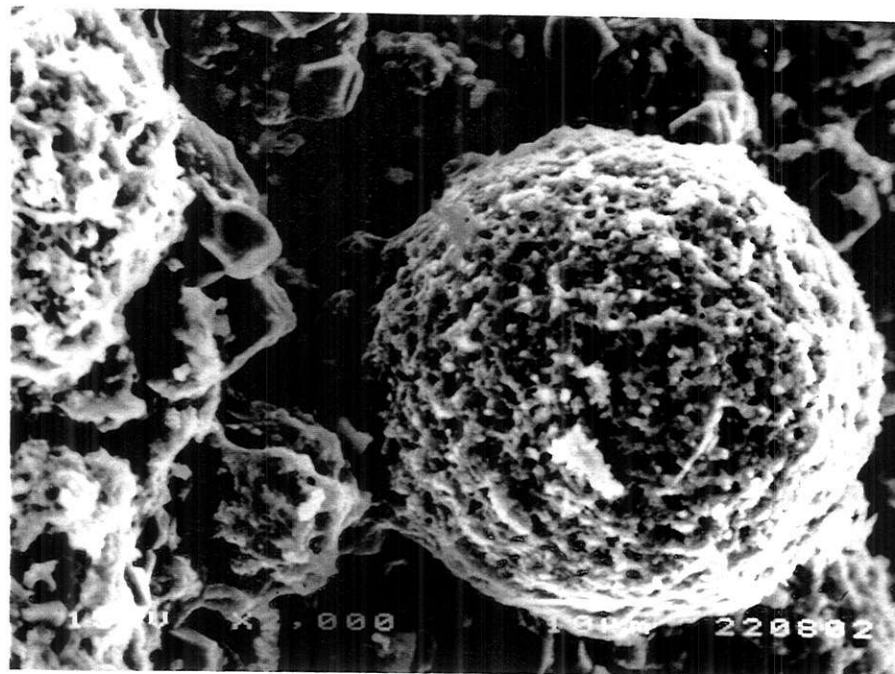
**Imagem 44** - Compostos supérgenos ferruginosos aciculares (tipo ouriço) associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.



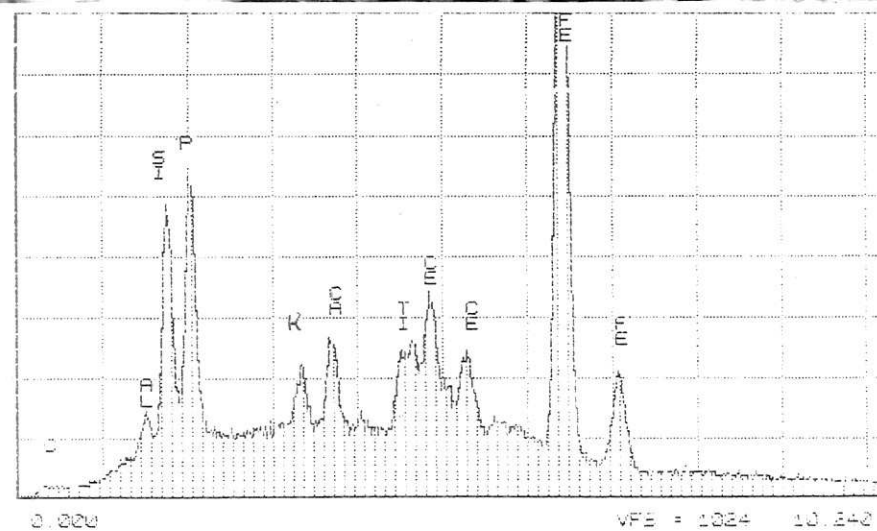
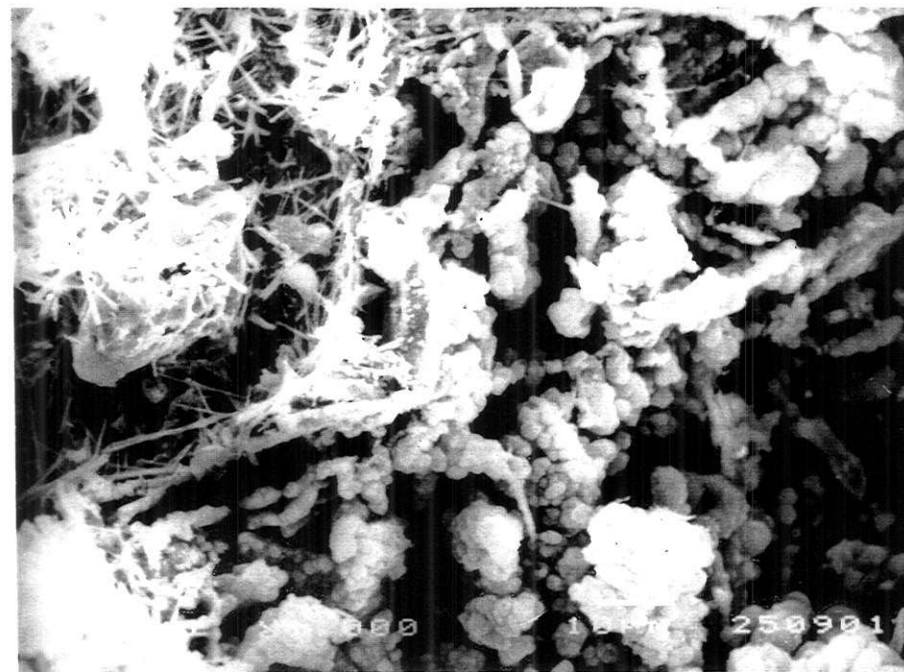
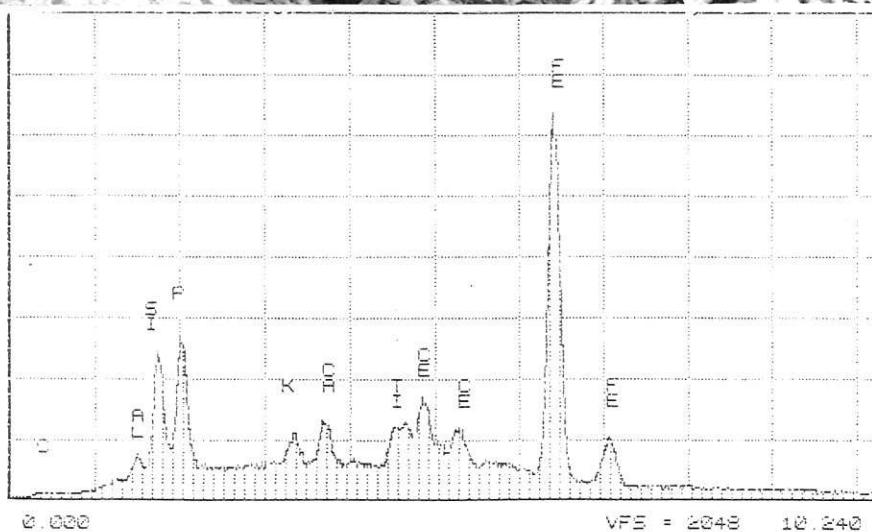
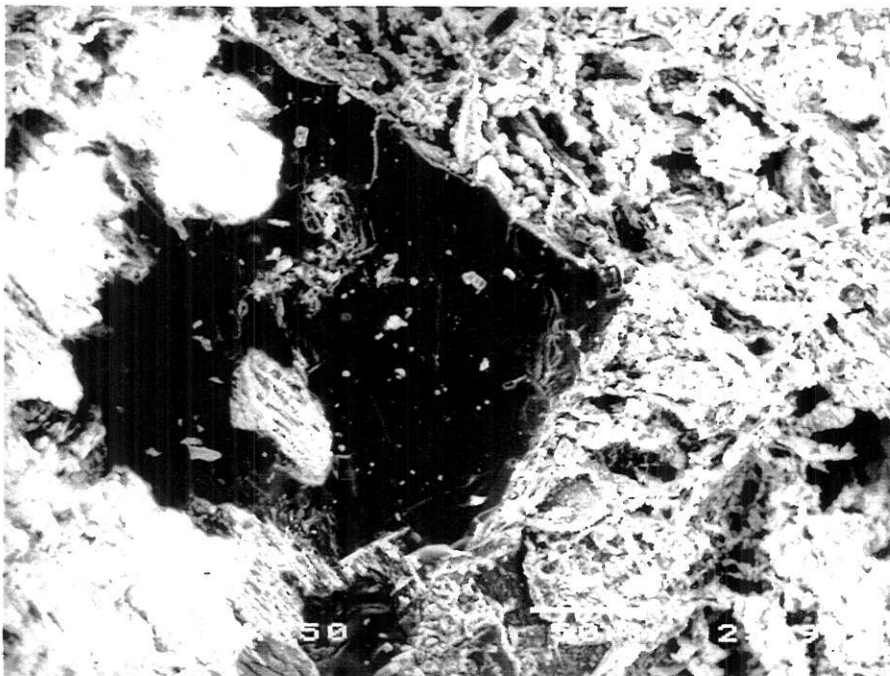
**Imagem 45** - Compostos supérgenos titaníferos associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.



**Imagem 46** - Compostos supérgenos manganésíferos (tipo alface) associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.

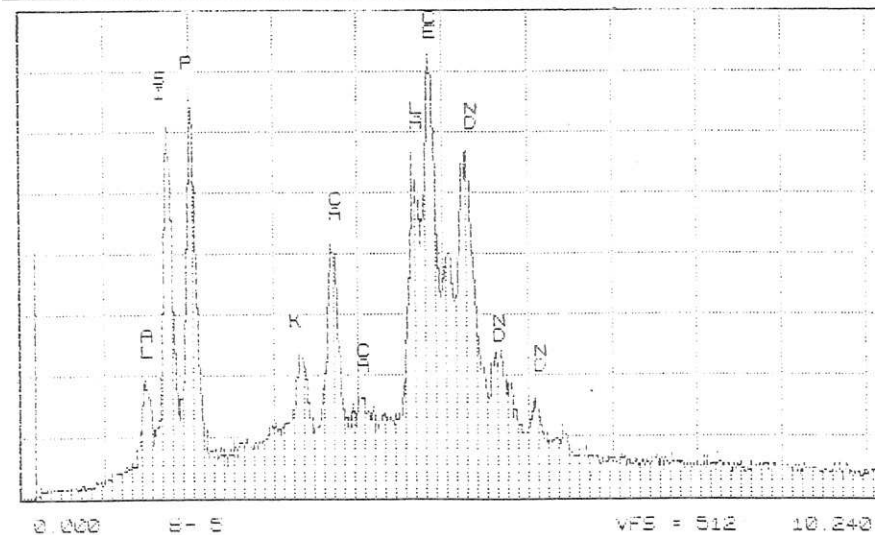
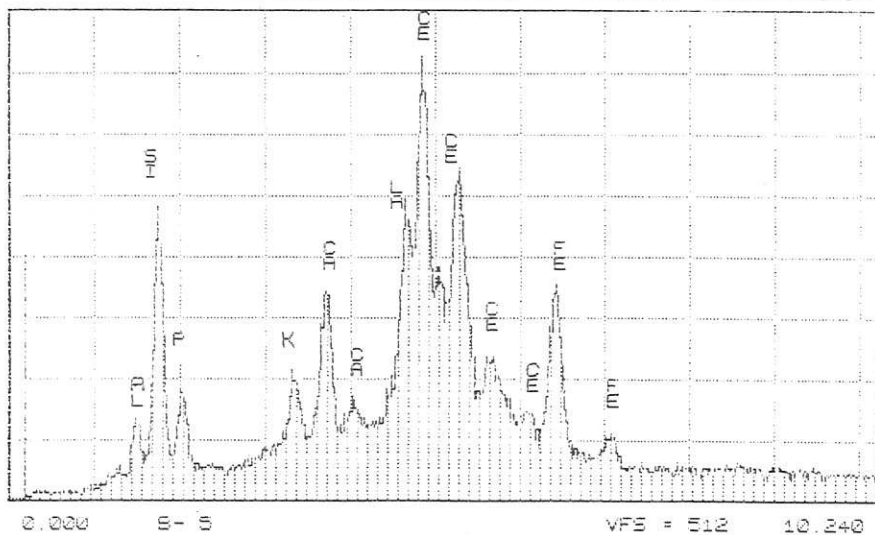
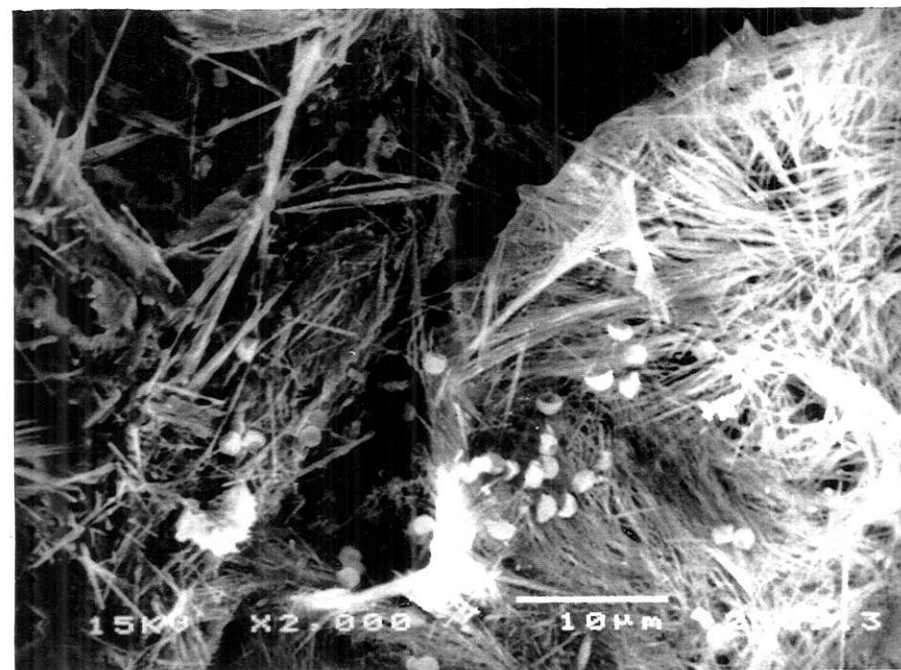
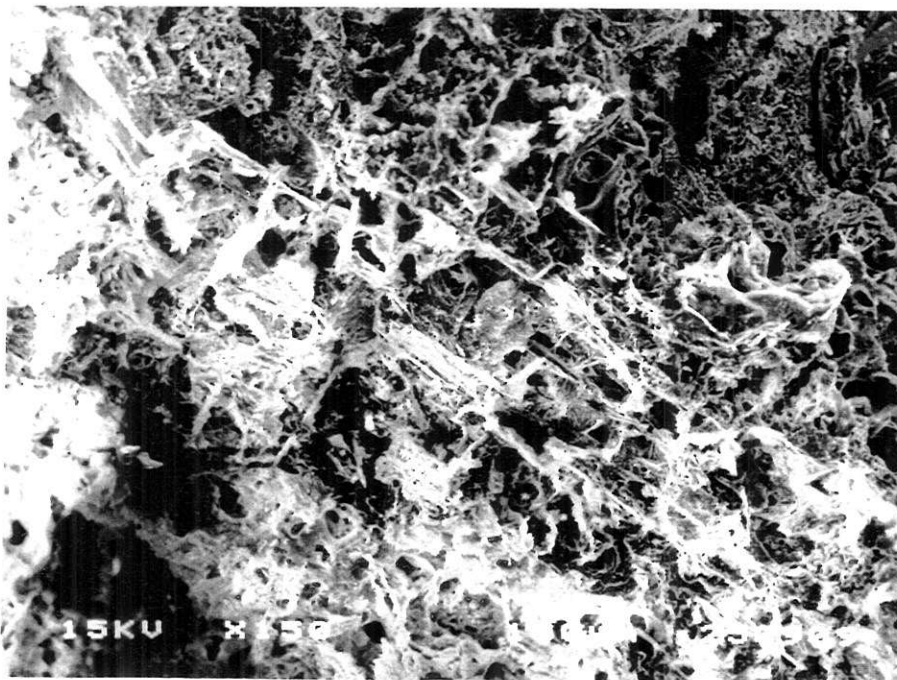


**Imagem 47** - Compostos supérgenos manganésíferos com Ba associados a feldspato em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/46.



**Imagem 48** - Feldspato alterado em produtos ferruginosos e fosfáticos, com ETR, formando pseudomorfoses. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/46.





**Imagem 49** - Pseudomorfose ferruginosa e fosfática de feldspato, mostrando o aspecto de "lã de vidro" dos produtos fosfáticos com ETR. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.

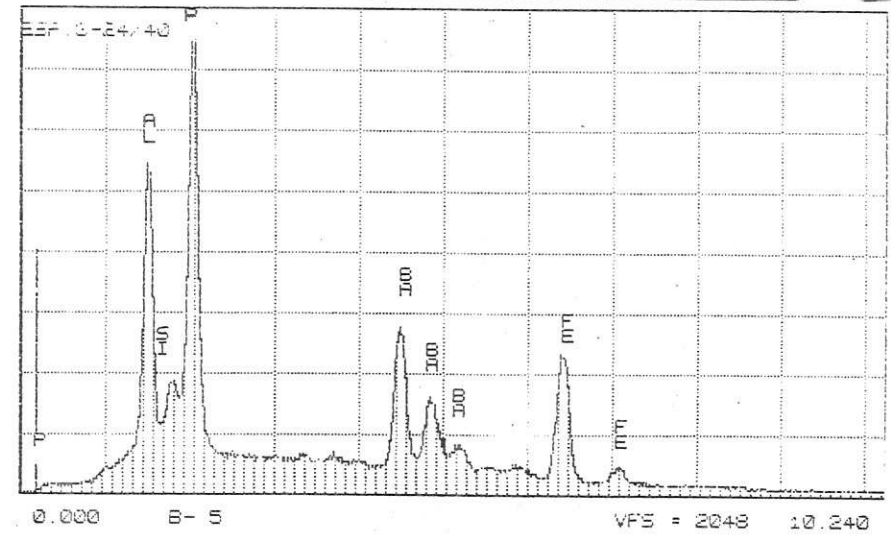
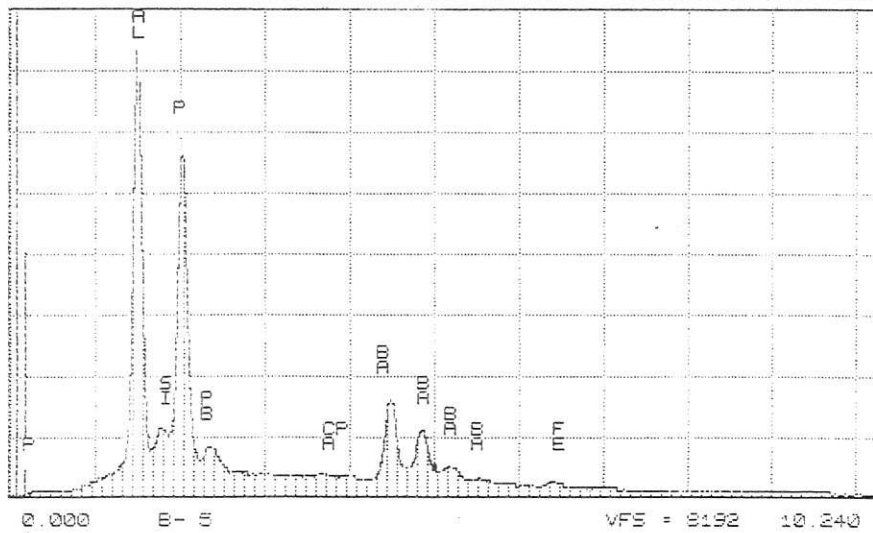
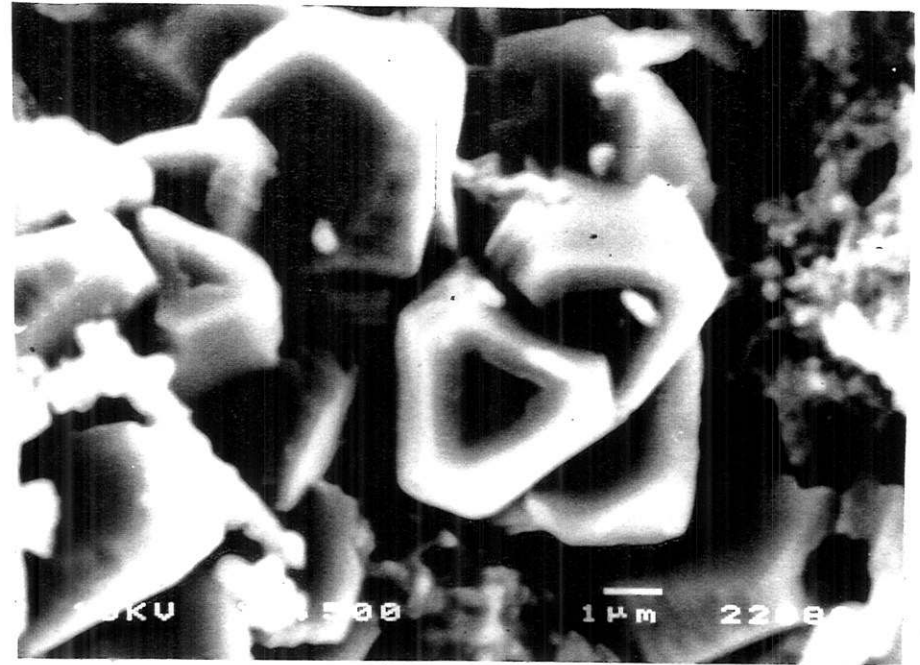
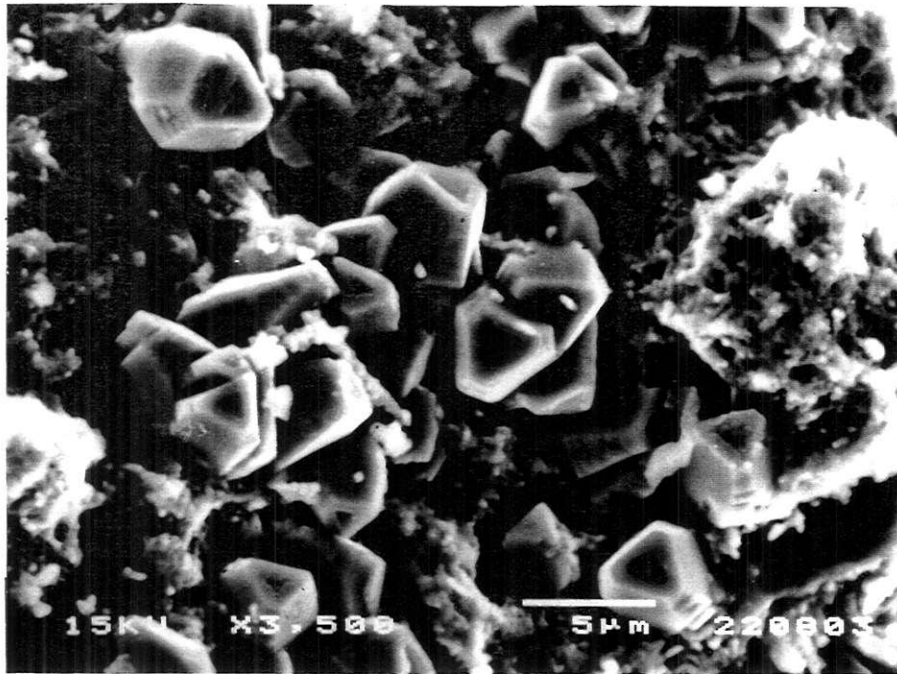


Imagem 50 - Gorceixita supérgena associada a feldspato em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.

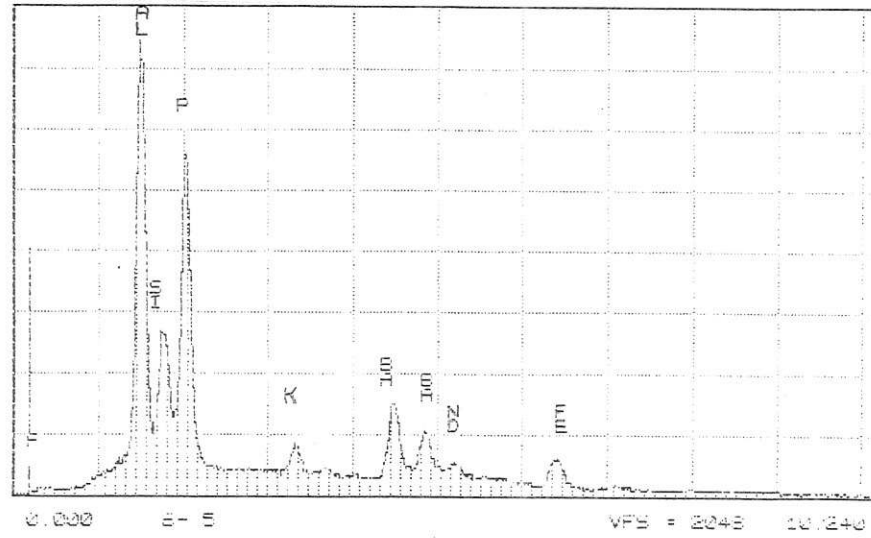
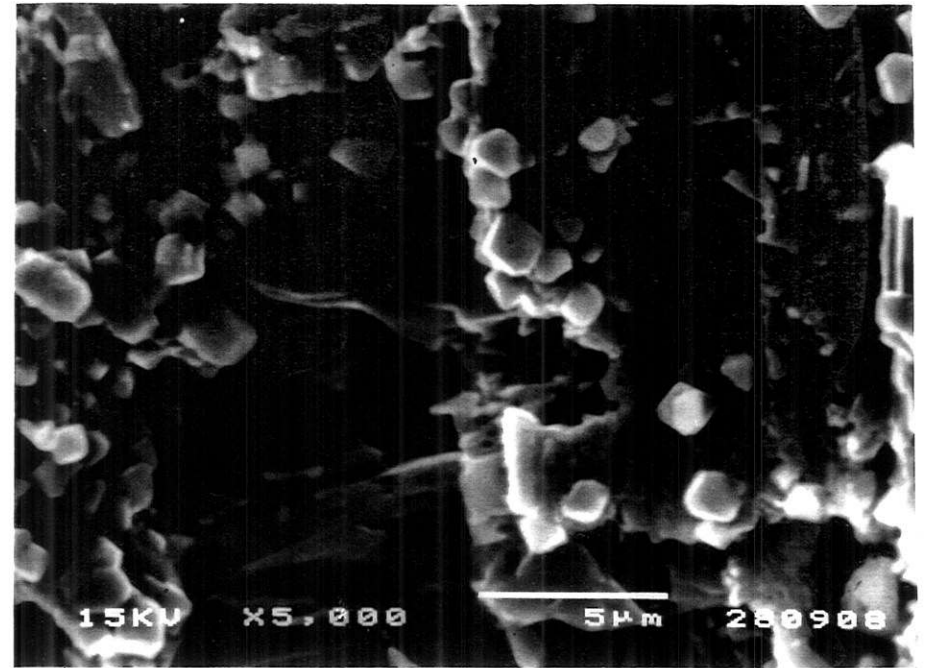
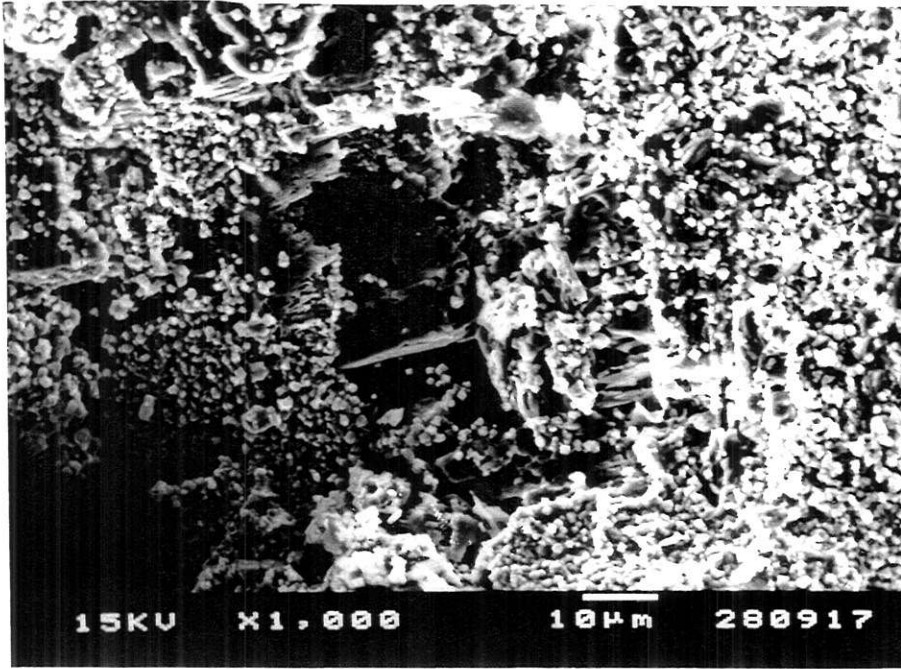
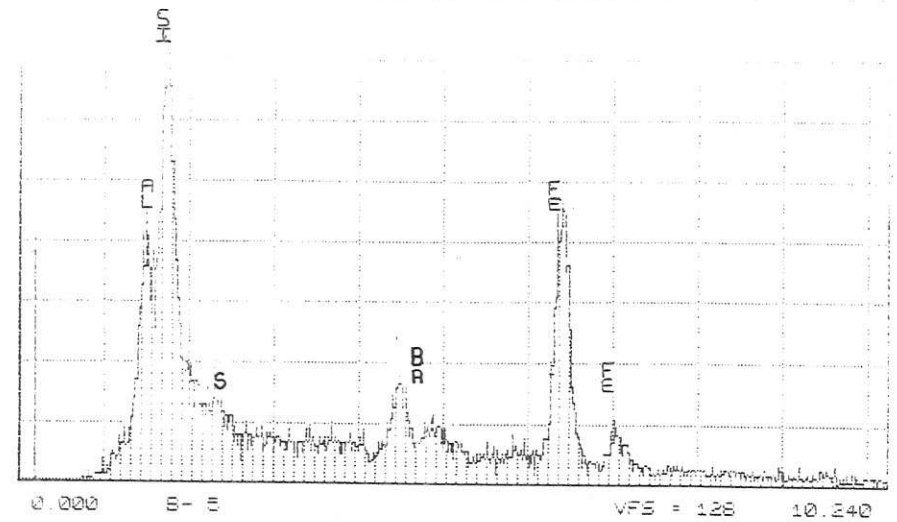
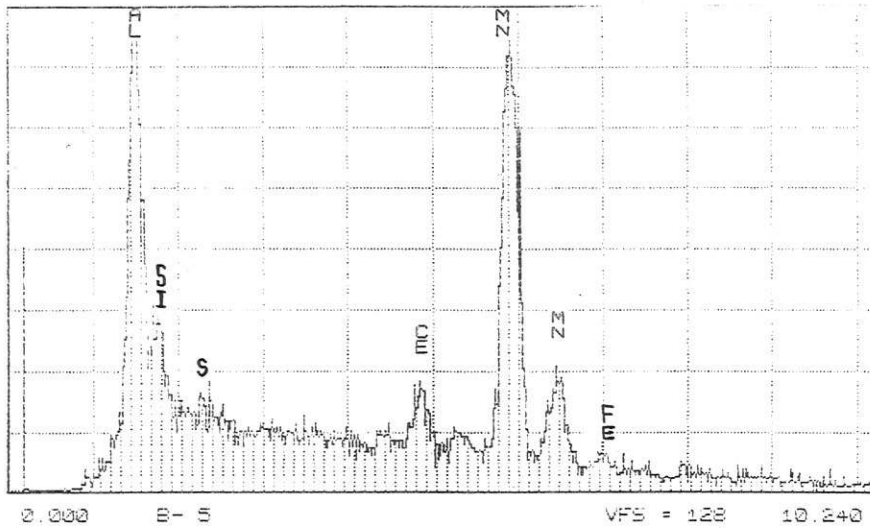
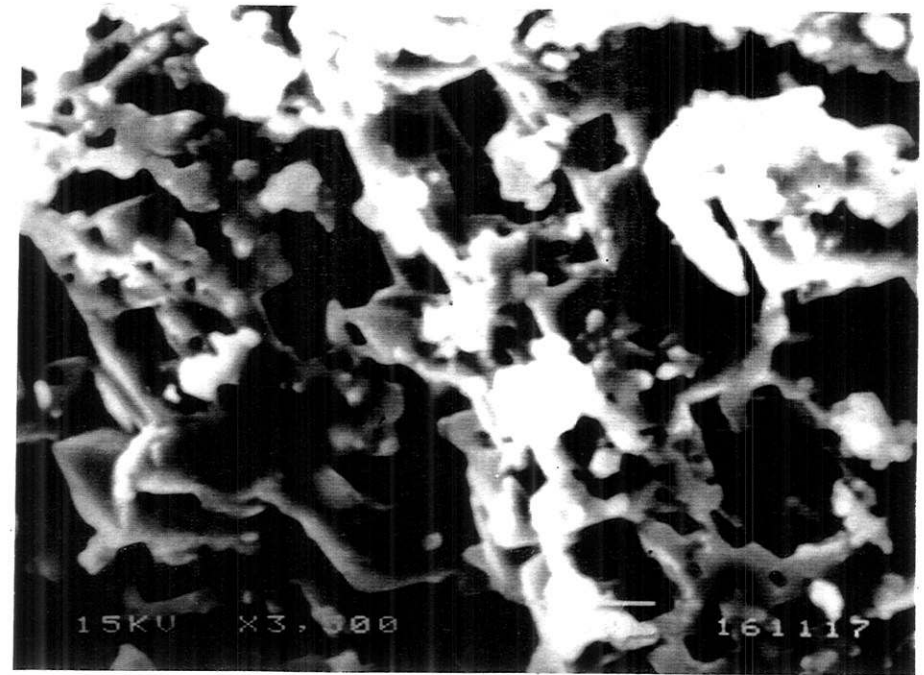
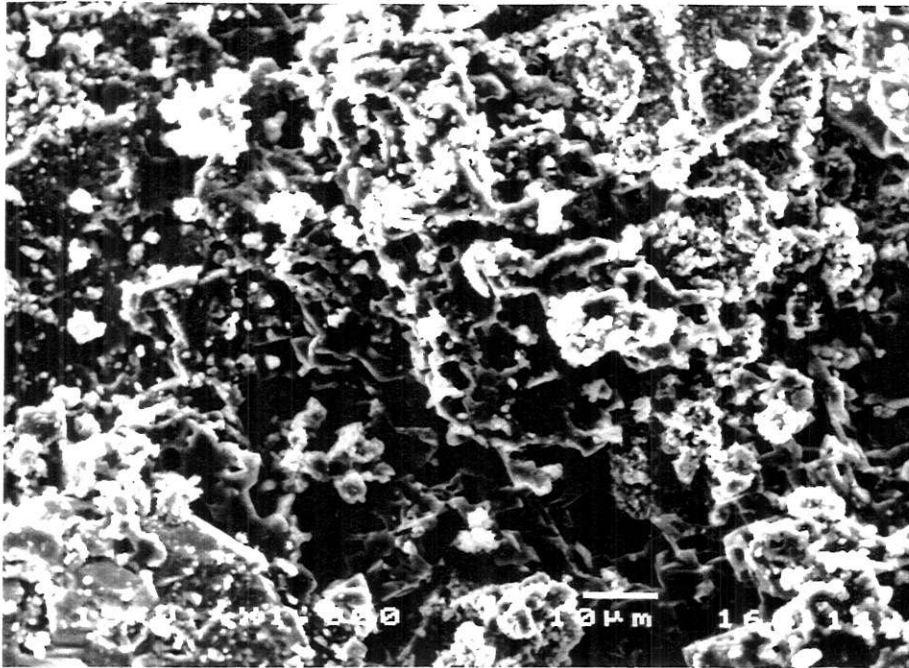


Imagem 51 - Gorceixita supérgena associada a feldspato em alteração. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.



**Imagem 52** - Relíquia de feldspato, com produtos supérgenos de composição caulínítica, com Fe e Mn. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 53/08.



#### IV.2.2.1.2 - PIROXÊNIO (EGIRINA AUGITA)

A composição dos piroxênios na rocha silicática do CCh foi avaliada por WDS (tabela 34) e mostra, além da predominância em SiO<sub>2</sub> (média de 48,65% em peso) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (média de 22,58% em peso como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), altos teores em CaO, Na<sub>2</sub>O e MgO e, com médias respectivamente de 14,28, 6,41 e 5,0% em peso. Estes altos valores em Na<sub>2</sub>O, associado as suas características ópticas típicas de egrina-augita, foram os critérios utilizados para a classificação deste piroxênio.

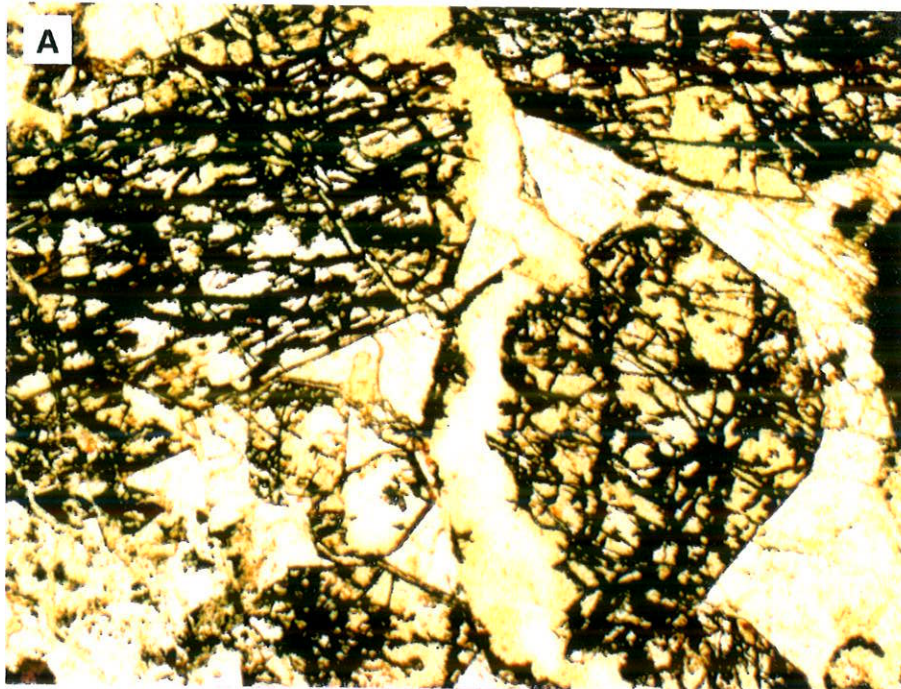
	WDS ( n = 33 )		
	mínimo	máximo	média
SiO <sub>2</sub>	46.15	50.36	48.65 ± 1.24
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.56	0.11 ± 0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.40	0.29 ± 0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	16.73	26.17	22.58 ± 1.48
BaO	0.00	0.21	0.05 ± 0.07
MgO	3.39	8.32	5.00 ± 0.75
CaO	9.58	17.83	14.28 ± 2.40
Na <sub>2</sub> O	4.07	9.79	6.41 ± 1.62
K <sub>2</sub> O	0.00	0.07	0.03 ± 0.02
MnO	0.38	0.85	0.67 ± 0.12
F	0.00	0.31	0.06 ± 0.07
Total	93.39	98.38	95.92 ± 1.37

**Tabela 34-** Análises químicas em WDS para aegerina-augitas das rochas-silicática de CCh n = número de pontos analisados; \* = ferro total medido como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (análises no anexo VII).

As feições de intemperismo da egrina-augita são observadas em MO como pseudomorfoses ferruginosas bem características, geralmente inclusas em feldspato potássico, onde a forma externa e planos de clivagem de seus cristais são bem evidentes (imagem 53).

Em MEV-EDS sobre fragmentos de amostras, estas feições de alteração foram encontradas com pouca frequência, porém são bastante características. Foram observadas como pseudomorfoses ferruginosas com Al, Si, P e Mn, e menores e variados teores em K, Ca, Ti e Ba; fosfatos e óxidos de ETR são associações comuns, e plasmas predominantemente manganíferos são pouco freqüentes (imagem 54). Nas partes internas de muitas destas pseudomorfoses foi observada a presença de produtos ferruginosos de composição semelhante à das partes internas, porém, eventualmente com S e intimamente associados a fosfatos e, menos freqüentemente, óxidos de ETR (imagem 55).

Foram observadas também suas cavidades pseudofórficas em feldspato, parcialmente preenchidas por óxidos e fosfatos de ETR, eventualmente com compostos ferruginosos de composição variadas, com Mn, Al, Si, S, Ca e Ti (imagens 56 e 57). Esses produtos com ETR mostram, muitas vezes, cristais com hábitos prismáticos a aciculares distribuídos desorganizadamente ou, eventualmente em tramas que lembram "fibra de vidro" comentadas para produtos semelhantes observados junto à alteração dos feldspatos (imagem 56).



**Imagem 53** - Pseudomorfoses ferruginosas de *egerina augita* em feldspato. MO, A: LN e B: LP. Amostra 24/08.



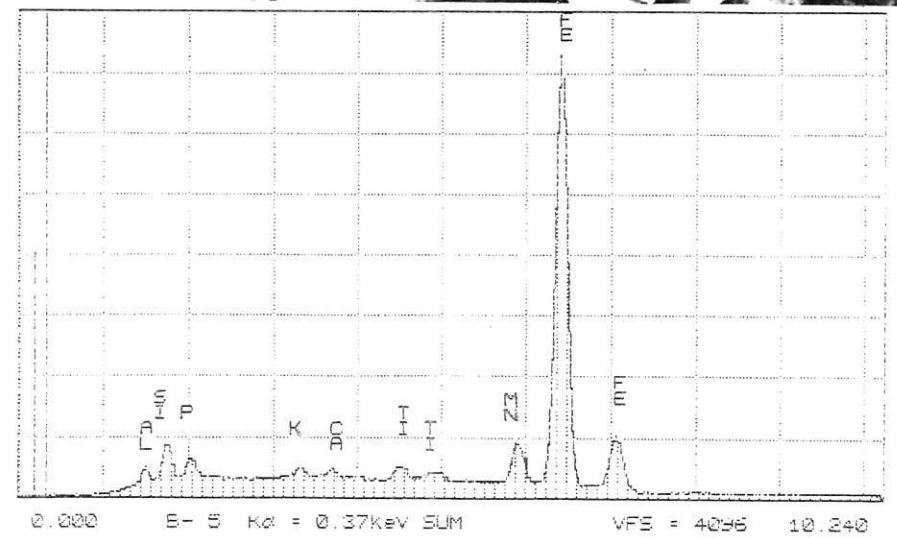
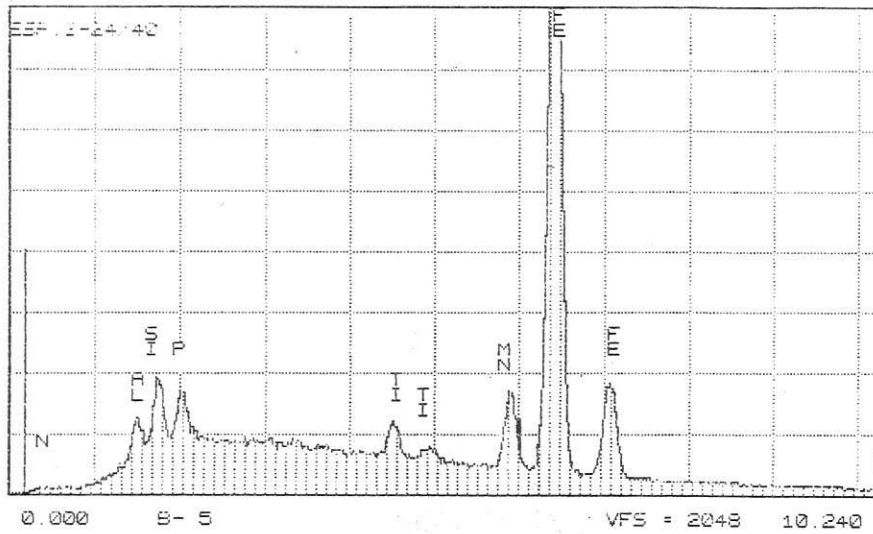
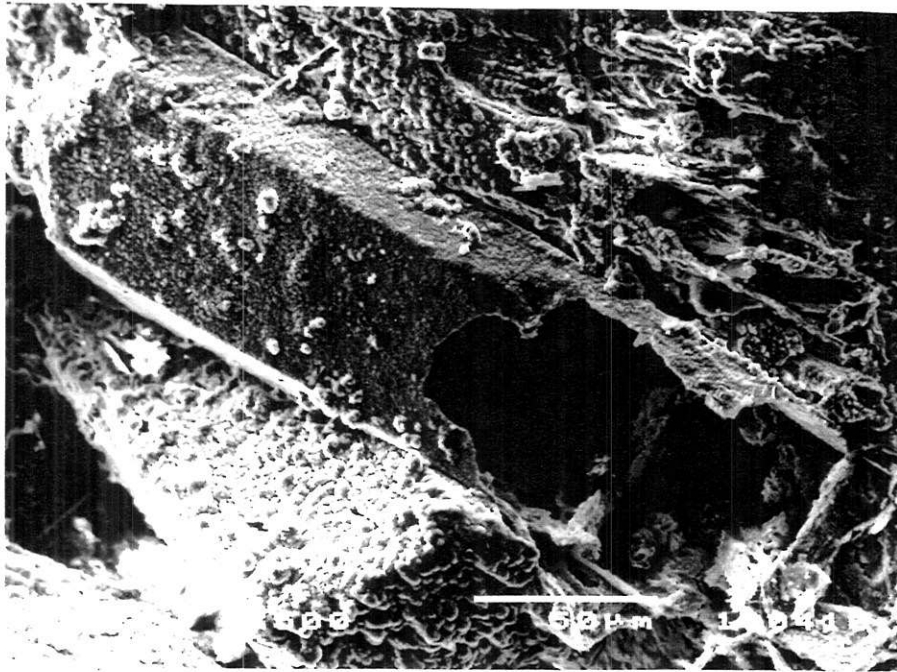


Imagem 54 - Pseudomorfose ferruginosa de egeria augita. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.

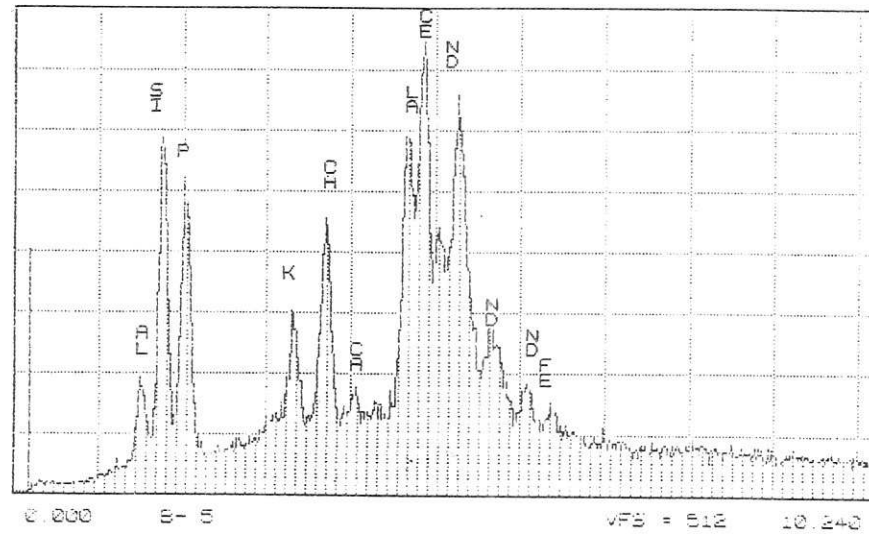
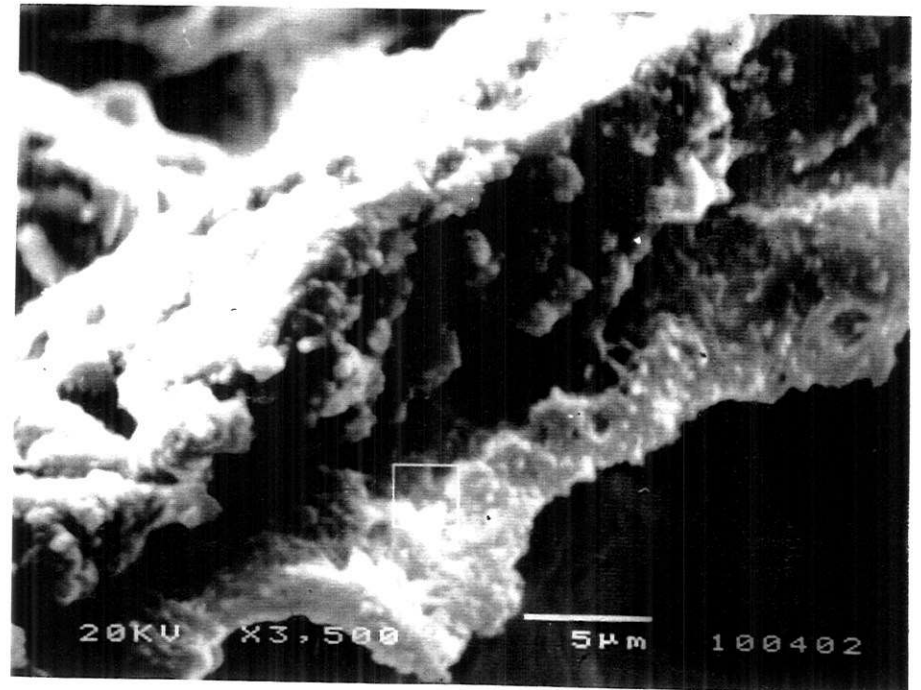
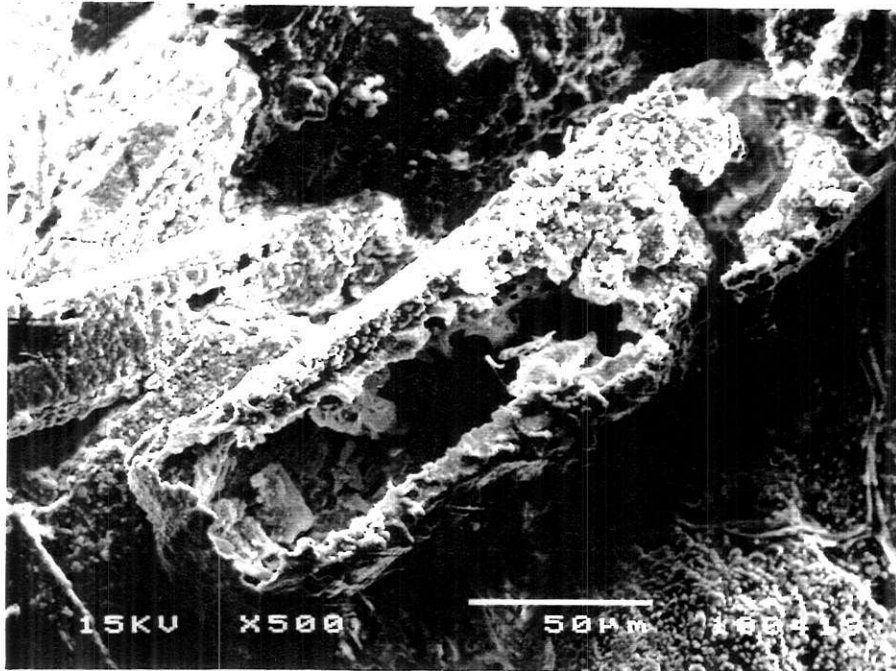
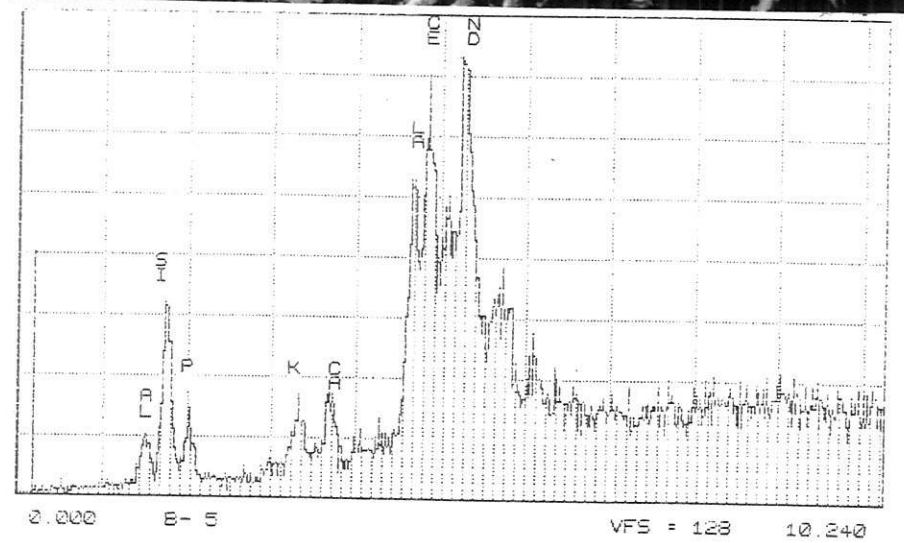
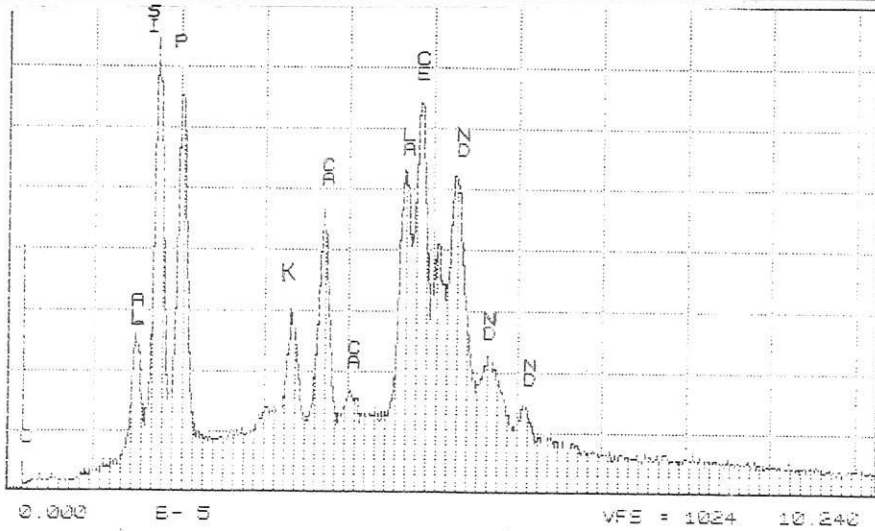
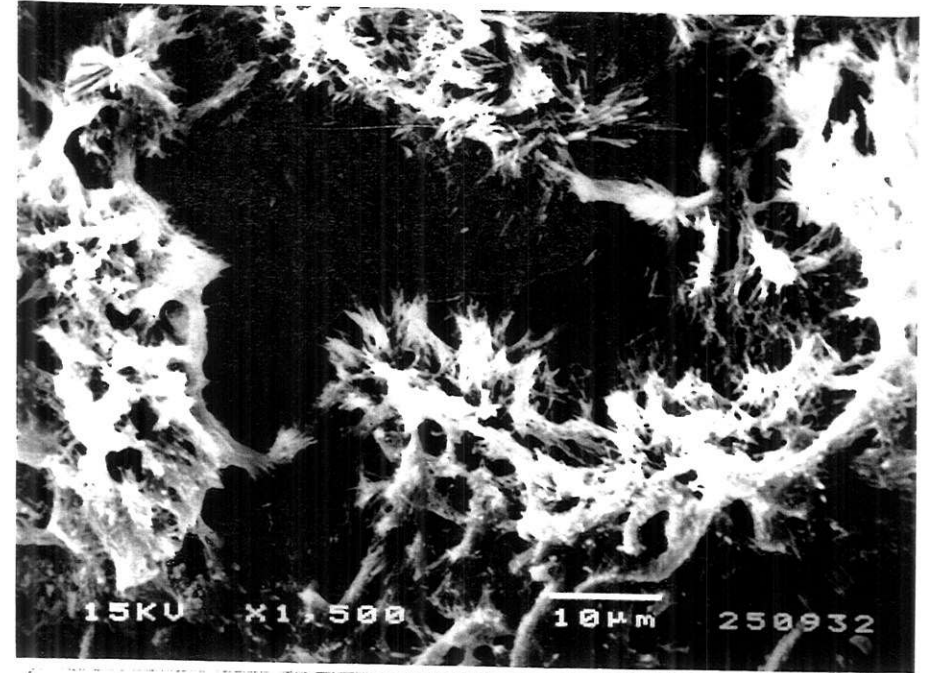
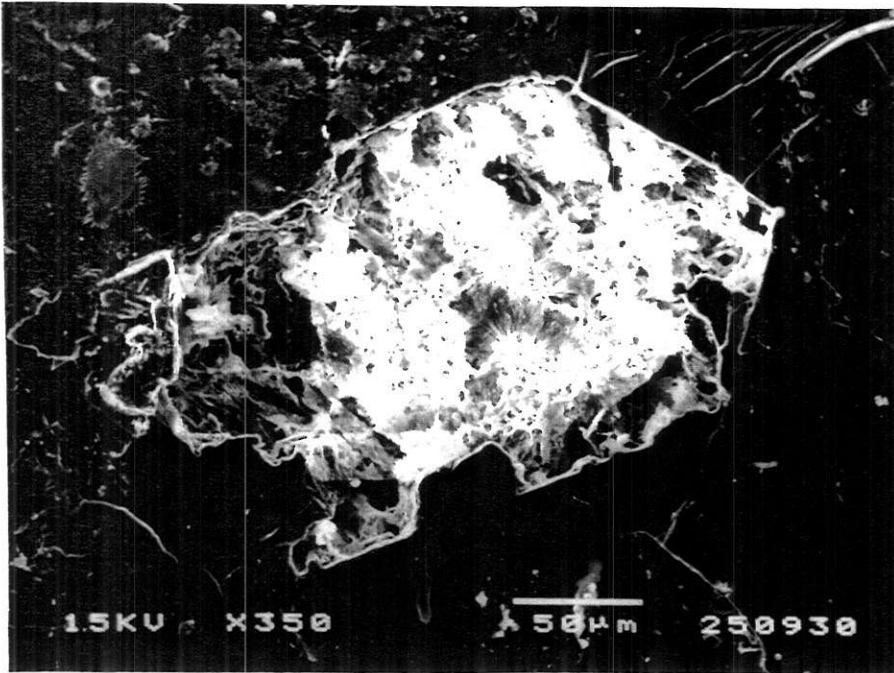
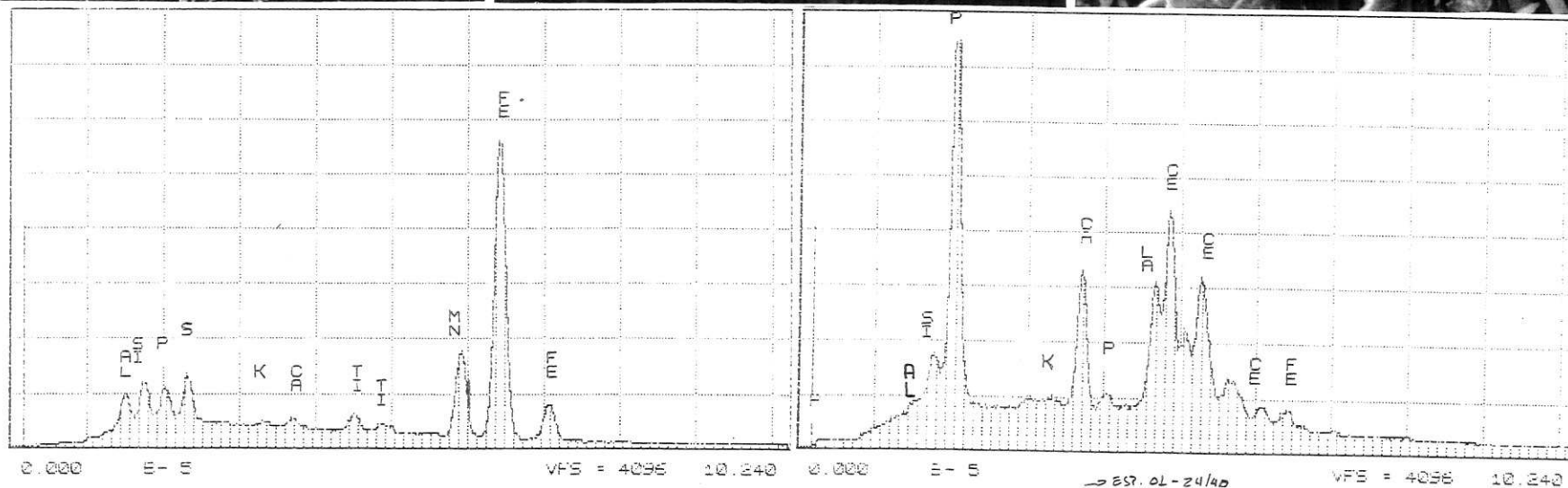
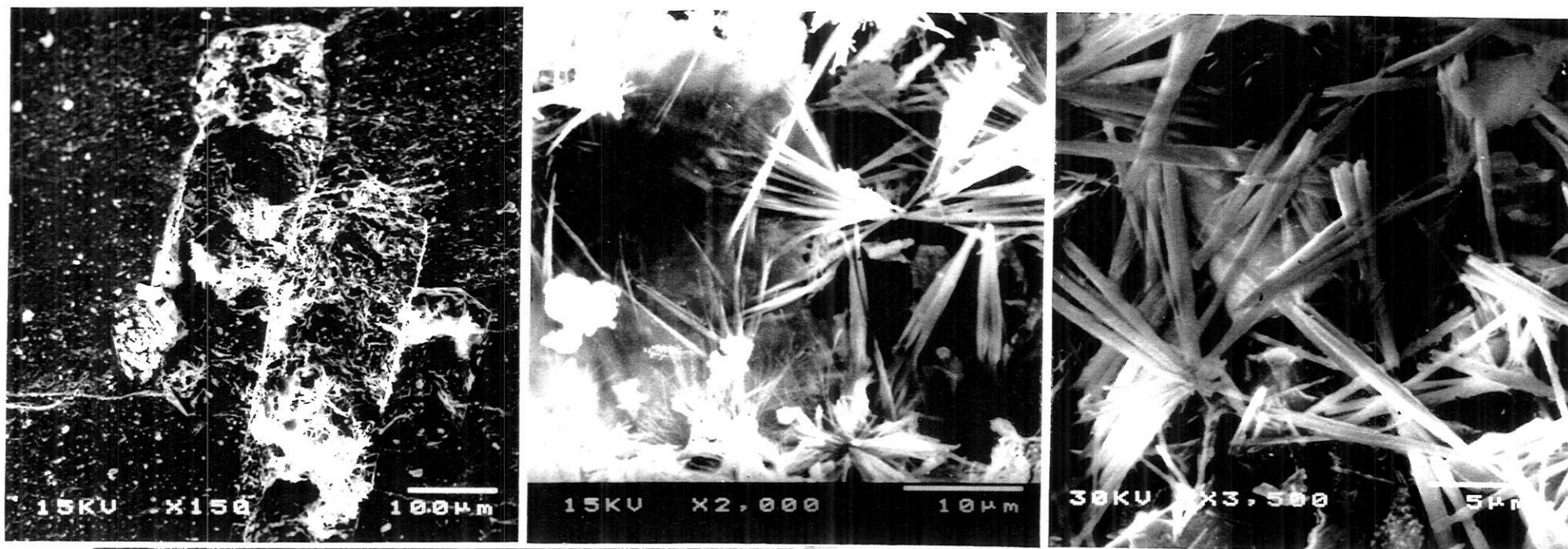


Imagem 55 - Produtos com ETR associados a pseudomorfose ferruginosa de *egirina augita*. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.



**Imagem 56** - Cavidade pseudomórfica de egerina augita em feldspato, parcialmente preenchida por fosfatos e óxidos de ETR. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.



**Imagem 57** - Cavidade pseudomórfica de eugena augita em feldspato, parcialmente preenchida por produtos ferruginosos (EDS 104) e fosfatos de ETR. Amostra 24/40.



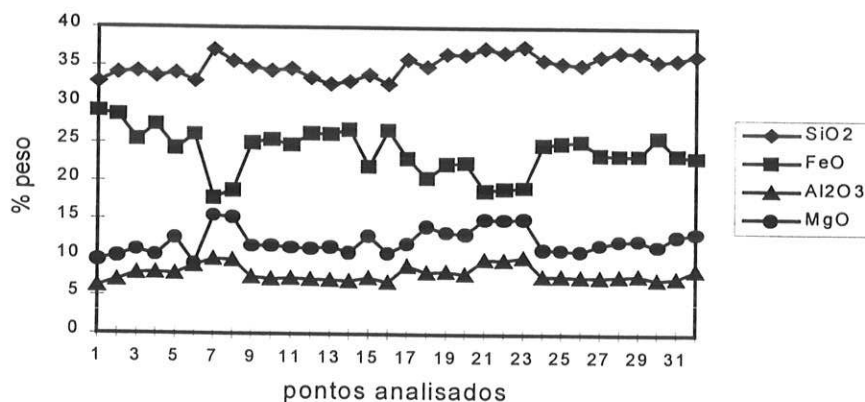
#### IV.2.2.1.3 - MICA (BIOTITA)

A composição química das micas foi caracterizada por WDS e EDS e mostrou altos teores em Fe (ressalte-se que estas micas estão afetadas pelos eventos ferruginosos tardimagmáticos, tendo-se tomado o cuidado de selecionar pontos opticamente puros, em WDS, para as análises) com até  $\approx 32\%$  em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e algum  $\text{MnO}$  e  $\text{TiO}_2$  (ambos com até  $\approx 1,9\%$  em peso). Estes altos valores em ferro, juntamente com teores da ordem de 10% em  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  e 35% em  $\text{SiO}_2$ , são compatíveis com as composições químicas de biotitas (Deer et al., 1967).

O gráfico da figura 50 mostra uma relação direta bem evidente entre os teores pontuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A relação inversa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  e entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicaria sua substituição nos sítios octaédricos; a relação inversa entre Fe e Si poderia estar relacionada à possível contaminação de pontos de análise pelos produtos ferruginosos, que não contêm os outros elementos citados.

	WDS ( n = 32 )			EDS (quantitativo)			
	mínimo	máximo	média	24/70a	24/70b	24/70c	média
$\text{SiO}_2$	32.64	37.59	$35.14 \pm 1.48$	33.19	33.91	34.14	$33.75 \pm 0.50$
$\text{TiO}_2$	0.00	1.91	$0.37 \pm 0.55$	0.15	0.21	0.20	$0.19 \pm 0.03$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6.20	10.01	$7.89 \pm 0.99$	10.44	10.45	10.65	$10.51 \pm 0.19$
$\text{Fe}_2\text{O}_3^*$	19.76	32.27	$26.44 \pm 3.23$	19.13	18.60	16.50	$18.08 \pm 1.39$
$\text{BaO}$	0.00	0.22	$0.06 \pm 0.08$	-	-	-	-
$\text{MgO}$	9.20	15.41	$12.12 \pm 1.70$	20.31	20.74	22.58	$21.21 \pm 1.21$
$\text{CaO}$	0.00	0.00	$0.00 \pm 0.00$	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{O}$	0.00	0.30	$0.08 \pm 0.08$	0.61	0.40	0.58	$0.53 \pm 0.11$
$\text{K}_2\text{O}$	8.44	10.62	$10.08 \pm 0.52$	13.93	13.95	13.70	$13.86 \pm 0.13$
$\text{MnO}$	0.92	1.93	$1.39 \pm 0.32$	1.35	1.54	1.28	$1.39 \pm 0.13$
F	0.04	0.73	$0.43 \pm 0.19$	nd	nd	nd	nd
<b>Total</b>	<b>89.03</b>	<b>93.17</b>	<b><math>91.38 \pm 1.19</math></b>	<b>99.21</b>	<b>99.81</b>	<b>99.62</b>	<b><math>99.55 \pm 0.31</math></b>

**Tabela 35** - Análises químicas em WDS e EDS para micas encontradas na rocha silicática de CCh. n = número de pontos analisados; \* = ferro total medido como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; - = não detectado; nd = não determinado (análises WDS no anexo VIII).



**Figura 50** - Variação dos teores em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{FeO}$  nas análises pontuais (WDS) de micas das rochas silicáticas do CCh.

O início da alteração dos cristais de biotita, com dimensões de aproximadamente 50 X 250µm, é caracterizado pela separação parcial de suas lamelas e instalação de produtos supérgenos nas suas superfícies externas e espaços interlamelares. Quimicamente, no início, a biotita ainda guarda sua composição básica original, com predominância de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observações ao MEV-EDS mostraram micas pouco alteradas envoltas em fosfatos de alumínio, tipo gorceixita, supérgenos, em amostras localizadas nas partes superiores do perfil de alteração (imagem 58), evidenciando a relativamente grande resistência desses minerais ao intemperismo. Em estágios mais avançados, a estrutura micácea sofre certa desorganização e as análises ao EDS mostram modificações químicas, com perda de Mg e de K. Os produtos supérgenos formados em sua superfície representam duas fases distintas; primeiramente, ocorrem produtos com composição química complexa (Fe, Si, Al, K, Mn e P, com algum S, Ba e Mg eventual), sem hábito definido, formando agregados globulares (tipo "couve-flor") (imagem 59), ou mais ferruginosos, eventualmente com Ti, com hábito em estrelas (imagem 60); estes produtos, quando associados a estágios mais avançados, apresentam maior riqueza em P e melhoram sua cristalinidade, chegando a desenvolver cristais bem formados de gorceixita, hexagonais tabulares, com composição química típica, mas com Fe e pouco Si, não apresentando mais K, Mn, S e Mg.

Menos freqüentemente, foram observadas duas outras feições associadas à alteração das micas das rochas silicáticas do CCh: 1) fosfatos tipo gorceixita com hábito em prisma hexagonais achatados intercrescidos, semelhantes a flores (imagem 61), associados a micas em alteração (previamente invadidas por quartzo tardimagmático-hidrotermal) e, 2) compostos com Si, Ca e Fe quase octaédricos intimamente associados à decomposição das biotitas, por sua vez, associadas à andradita cujo estudo consta do item a seguir.



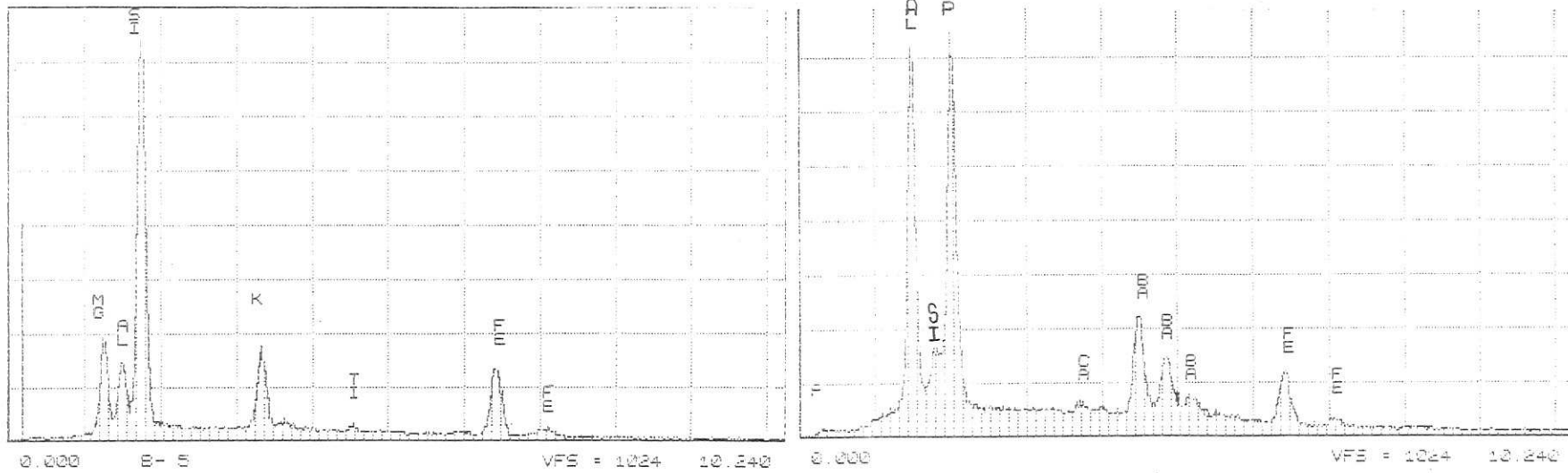
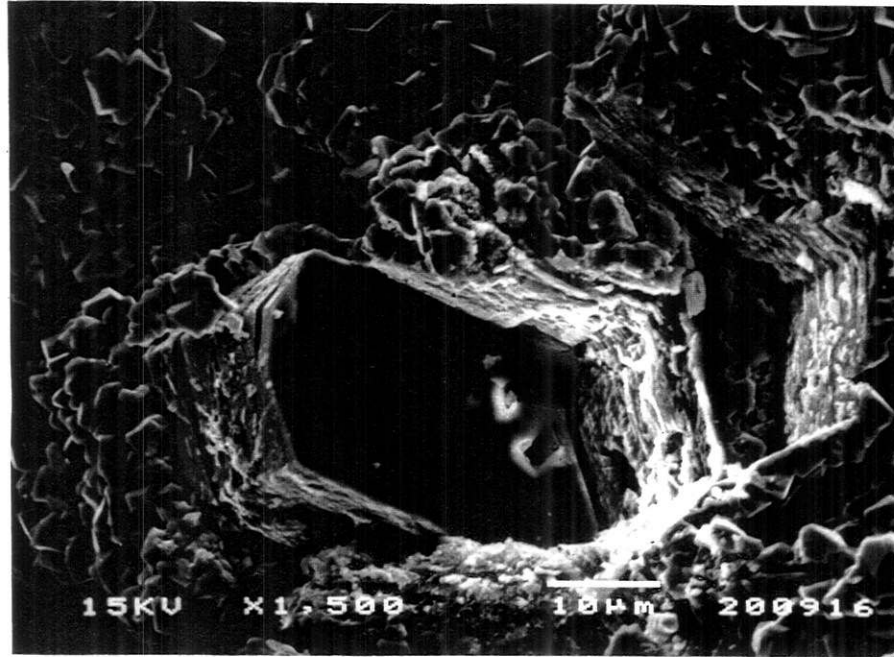
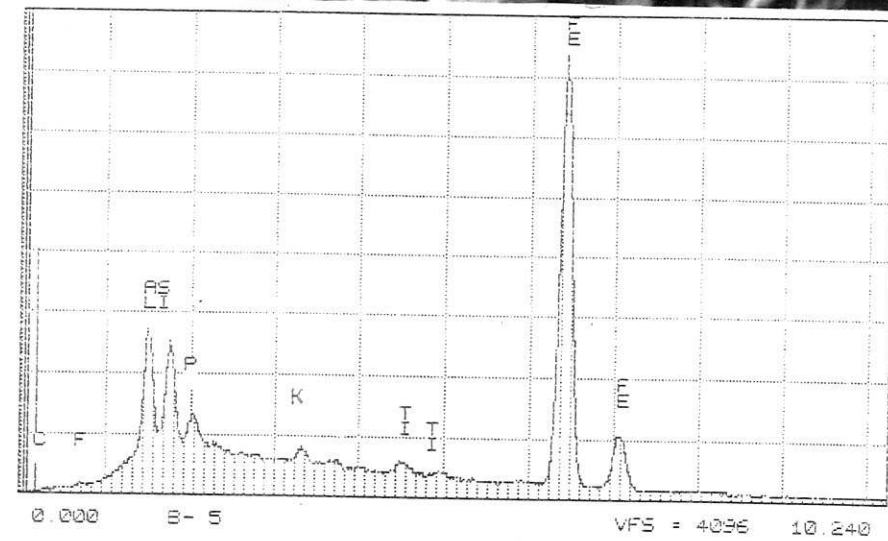
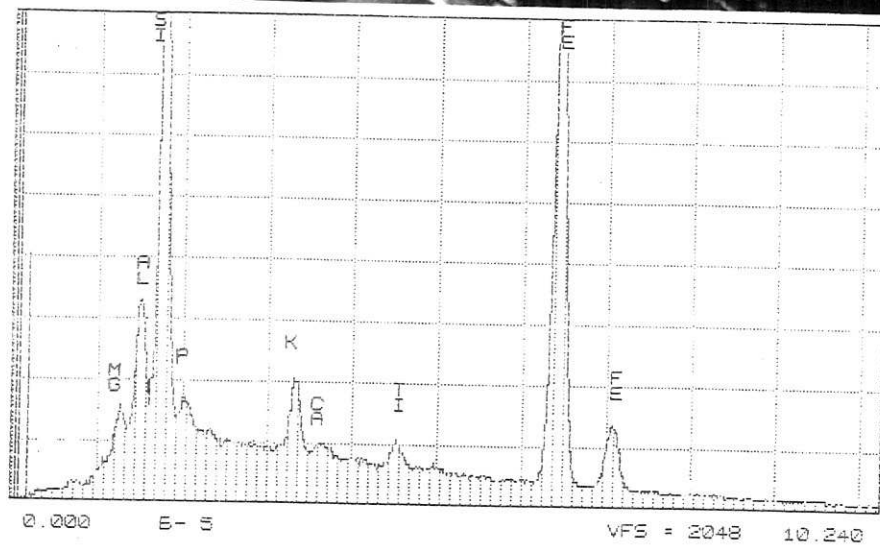
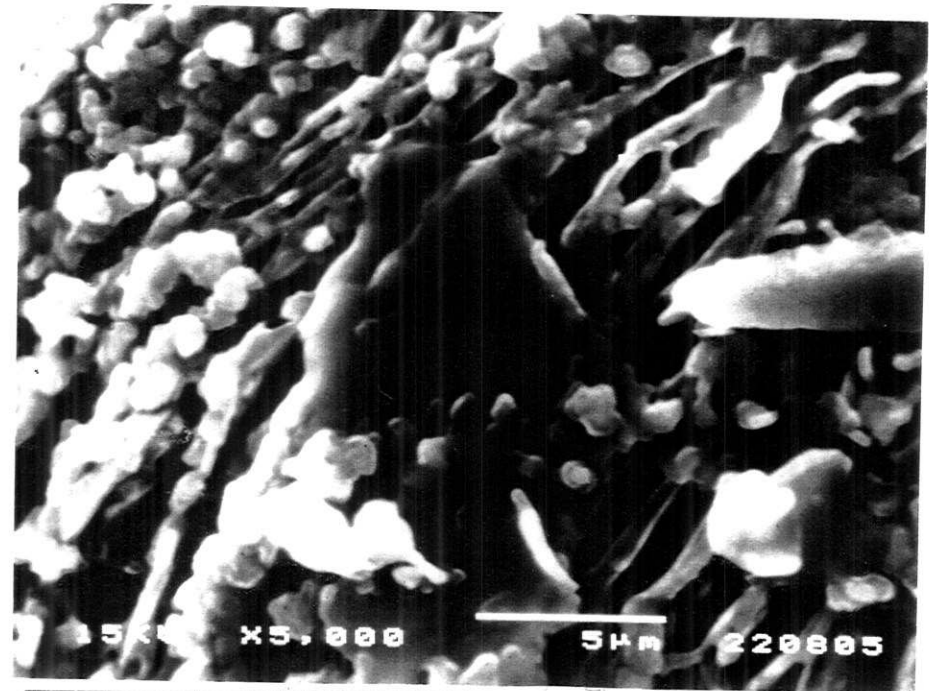
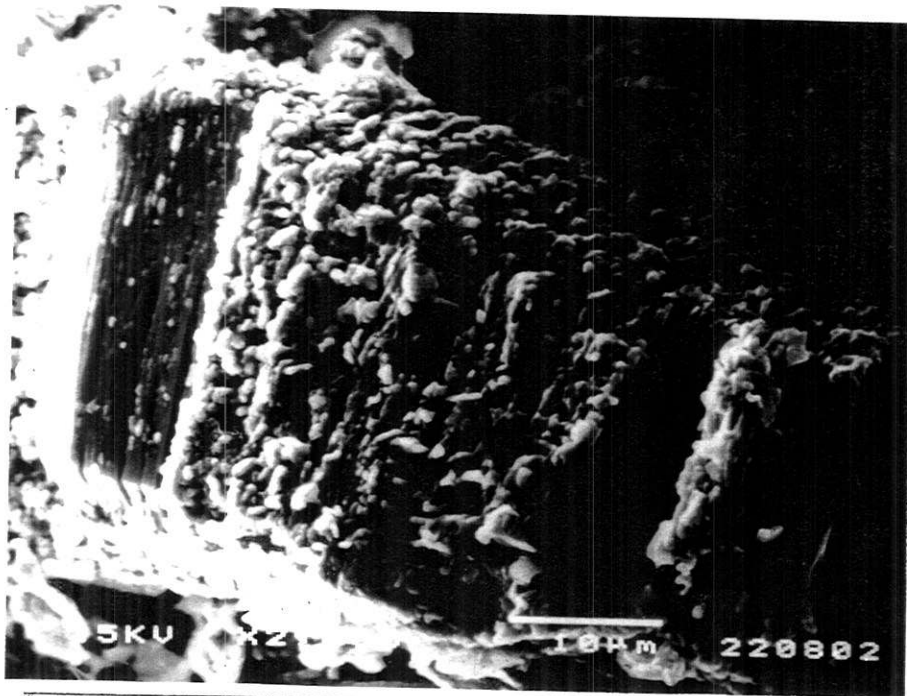
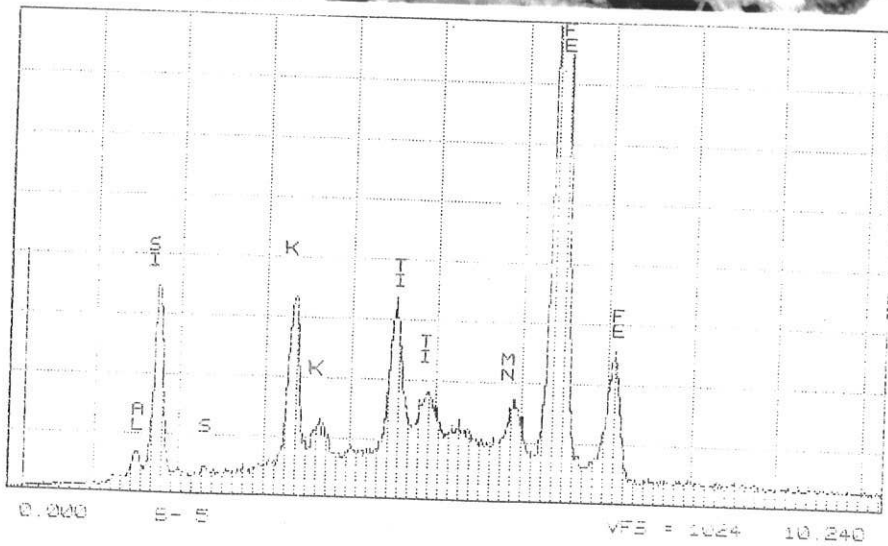


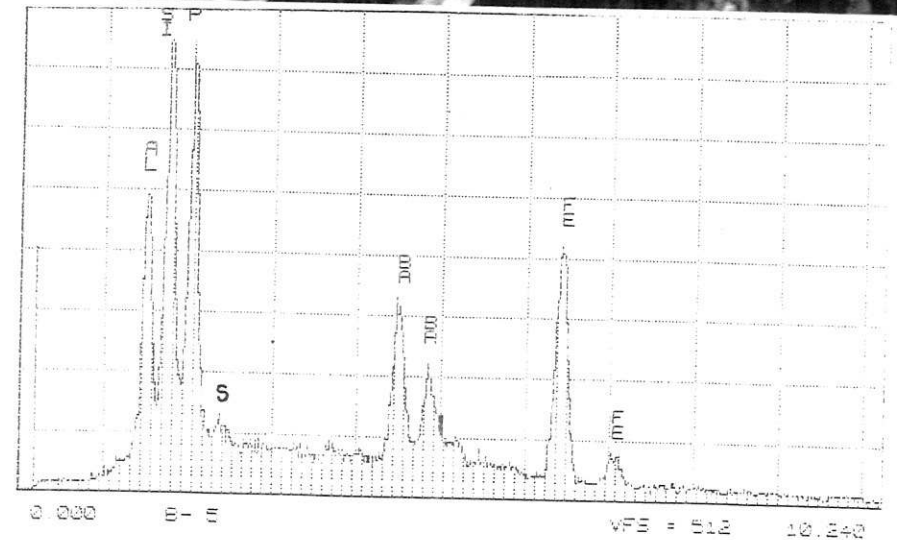
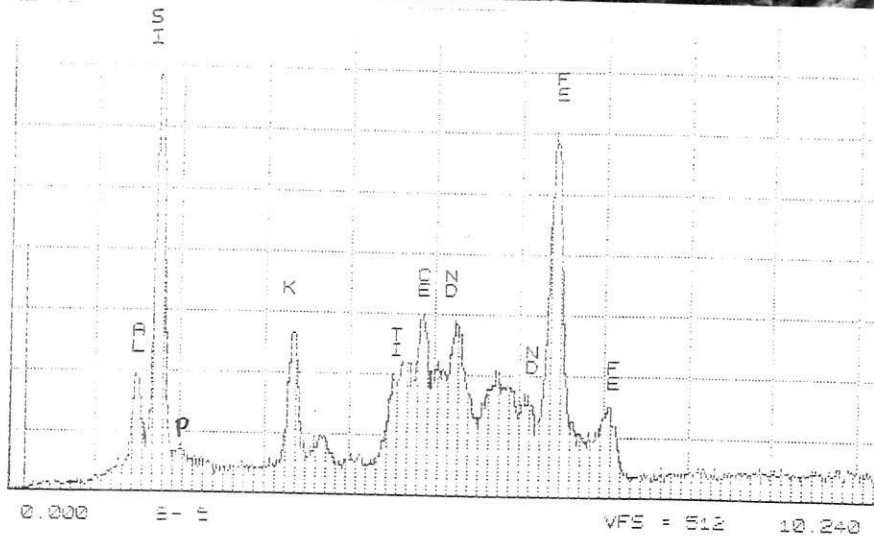
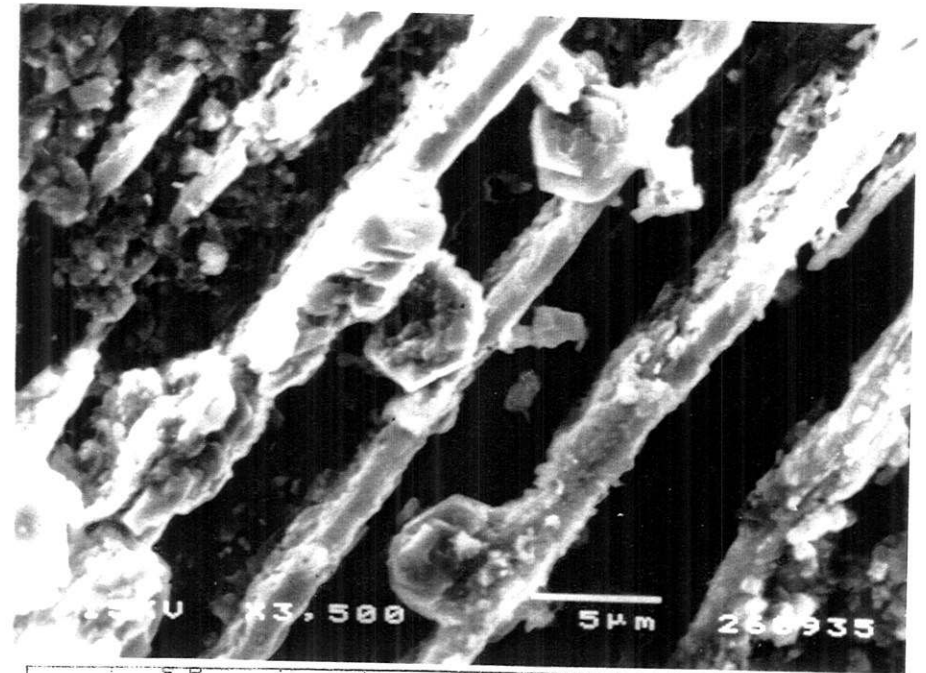
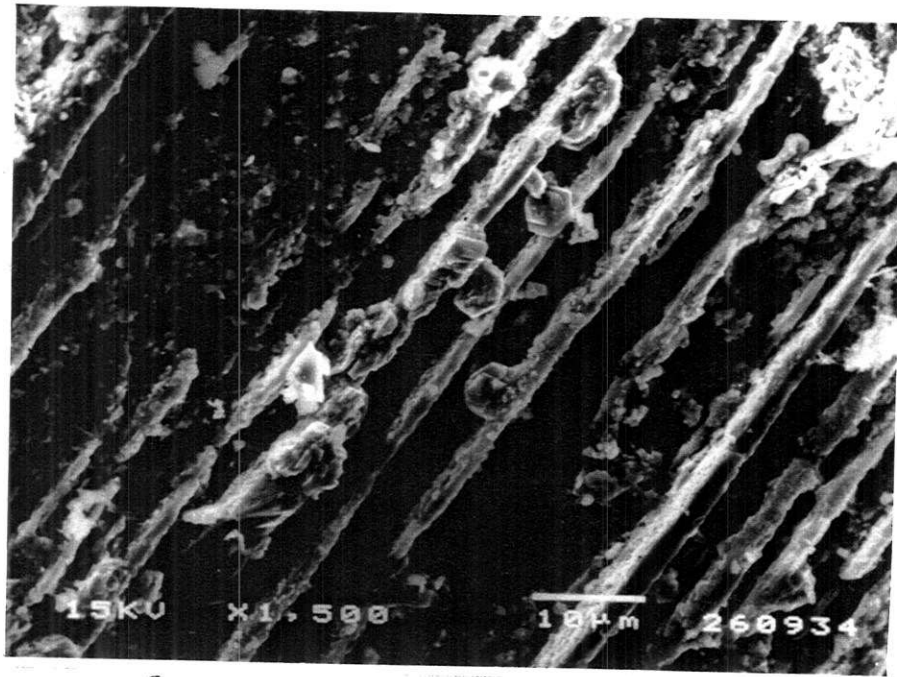
Imagem 58 - Cristal de mica em início de alteração associado a cristais de goeixa supérgena. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 24/07.



**Imagem 59** - Cristal de mica em alteração, parcialmente impregnado por produtos ferruginosos supérgenos. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/29.



**Imagem 60** - Compostos ferruginosos com Ti e Mn (com hábito em estrela), associados à mica em alteração. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.



**Imagem 61** - Compostos tipo gorceixita associados à mica intemperizada, sublinhada, neste caso, pelo quartzo de localização interlamelar, pré-metóico. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.

#### IV.2.2.1.4 - GRANADA (ANDRADITA)

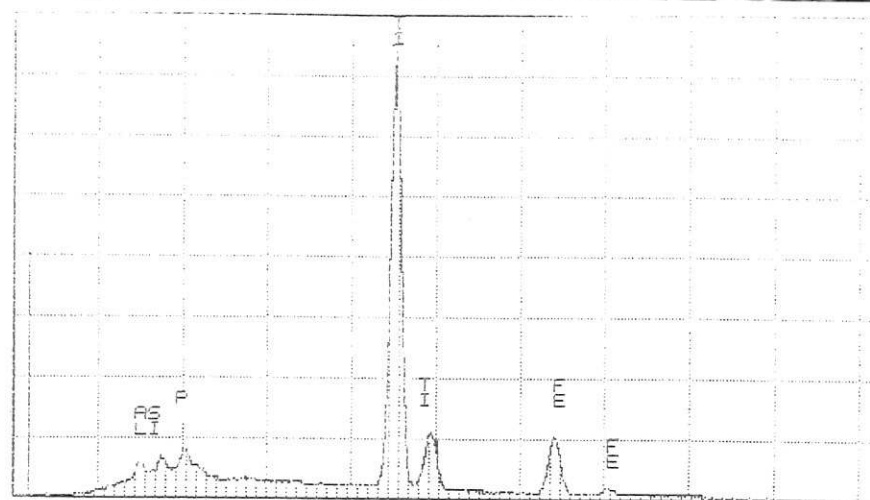
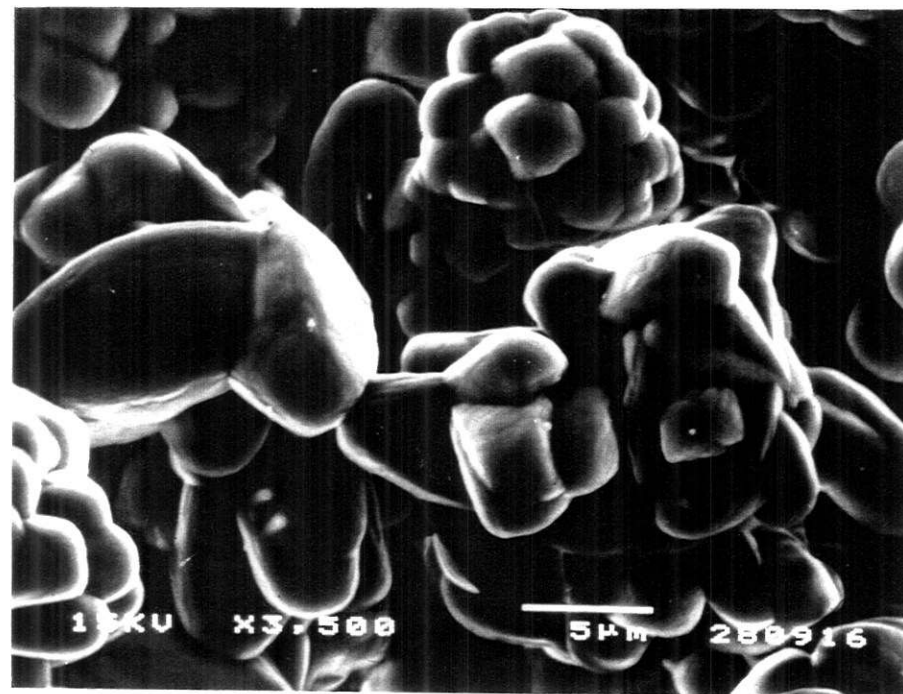
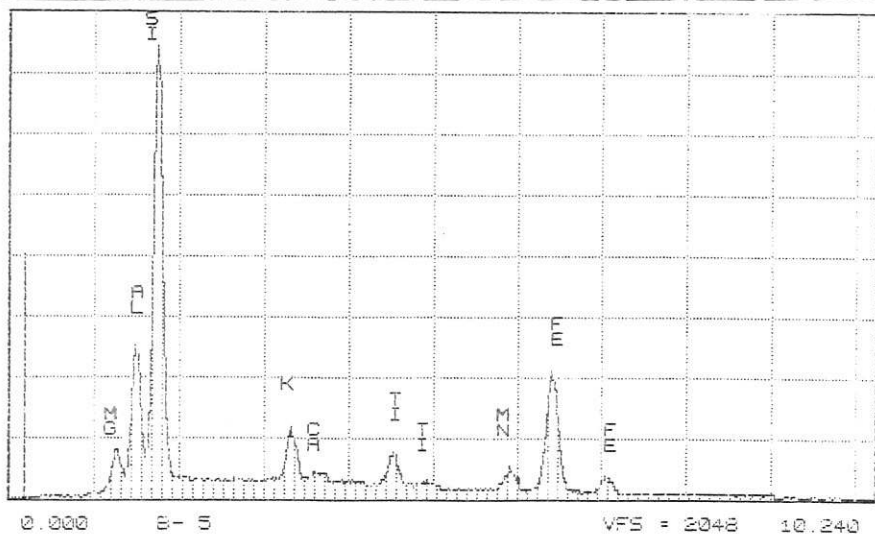
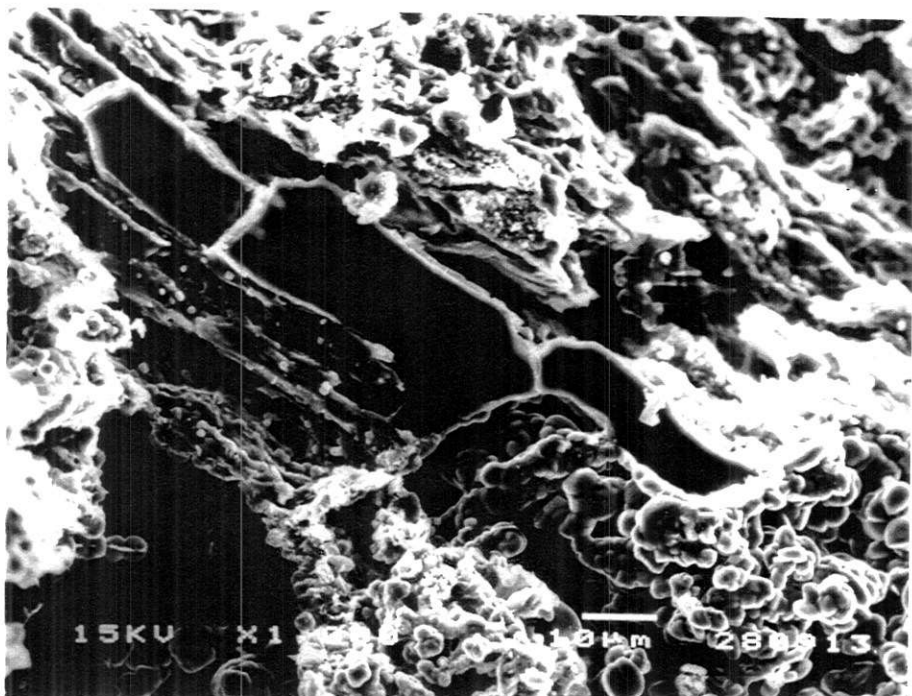
A composição química básica da granada da rocha silicática do furo CD-524 do CCh foi avaliada por EDS-MEV quantitativo (tabela 36) que mostrou tratar-se de andradita, com até 41% em peso de CaO, diferentemente da identificação óptica de almandina de Livieres (1987). Suas partes claras observadas ao MO em luz natural (amarelo palha) são enriquecidas em Ti em relação ao centro do cristal (marrom escuro), respectivamente com até 8,5% contra 0,8% em média de TiO<sub>2</sub> em peso.

	Parte escura			Parte clara						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O (%)			-	0,52	0,46	0,69	0,67	0,42	0,68	0,88
MgO	0,14	0,17	0,18	0,22	0,28	0,26	0,23	0,23	0,23	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	0,88	0,79	0,51	0,58	0,46	0,48	0,40	0,57	0,50
SiO <sub>2</sub>	26,81	27,05	26,91	24,37	24,70	24,17	24,19	24,78	24,65	24,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	-	-	0,25	0,23	0,31	0,25	0,17	-	0,29
K <sub>2</sub> O	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	40,93	41,01	40,77	39,19	38,82	38,28	39,15	39,72	38,81	38,81
TiO <sub>2</sub>	0,81	0,90	0,78	7,79	8,02	8,48	8,48	6,13	7,55	7,52
MnO	0,26		-	0,24	0,25	0,33	0,21	0,30	0,44	0,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	27,97	29,13	29,68	26,00	25,81	25,22	25,41	26,50	26,08	25,88
Total	99,13	99,22	99,10	99,08	99,14	98,22	99,07	98,65	99,01	98,87
V (ppm)	-	1042	-	-	1870	1361	2318	2447	1473	3606
Nb	-	-	-	-	-	-	-	4572	-	-
Ba	-	-	-	-	2679	5958	-	-	-	-
Cr	910	896	-	2202	1341	1135	-	910	-	-

**Tabela 36** - Análises químicas pontuais (EDS quantitativo) para granadas encontrados na rocha alcalina-silicática do CCh, apresentando bordas mais claras. ( \* ) ferro total medido como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ( - ) não detectado.

Suas feições de intemperismo foram observadas raramente em MEV-EDS, inferidas pela presença de compostos titaníferos associados às micas parcialmente intemperizadas (imagem 62), uma vez que a andradita foi freqüentemente observada em associação com micas alteradas em episódios endógenos, provavelmente durante a fenitização das rochas encaixantes do complexo. Esses produtos titaníferos são compostos basicamente por Ti, porém com algum Fe e menores quantidades de Al, Si e P. Mostram sempre hábito ovóides ou tipo "grão de arroz" (imagem 63). Numa das amostras observadas, a mica associada a estes produtos titaníferos creditados à alteração da andradita, mostrou-se fortemente impregnada por cristais octaédricos neoformados supérgenos compostos essencialmente por Si, Ca e Fe, podendo representar a fixação, pelo menos do Ca, liberado da dissolução incongruente das granadas (imagem 64).

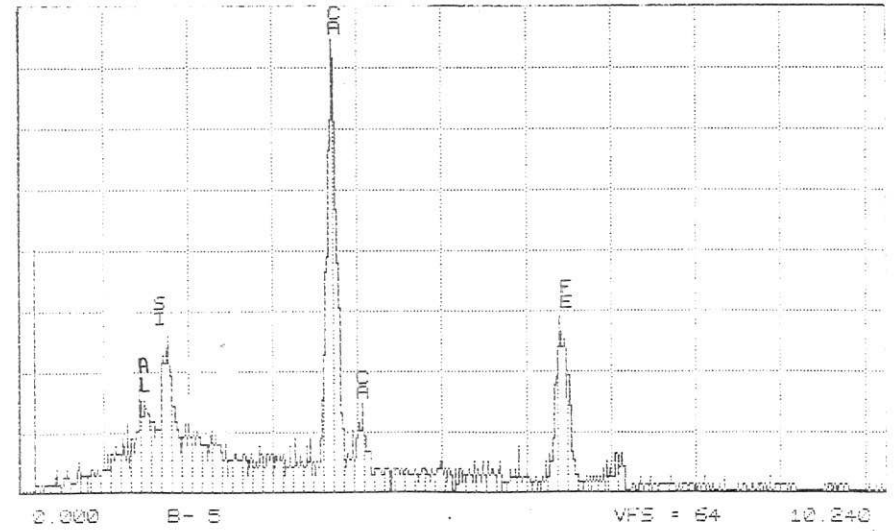
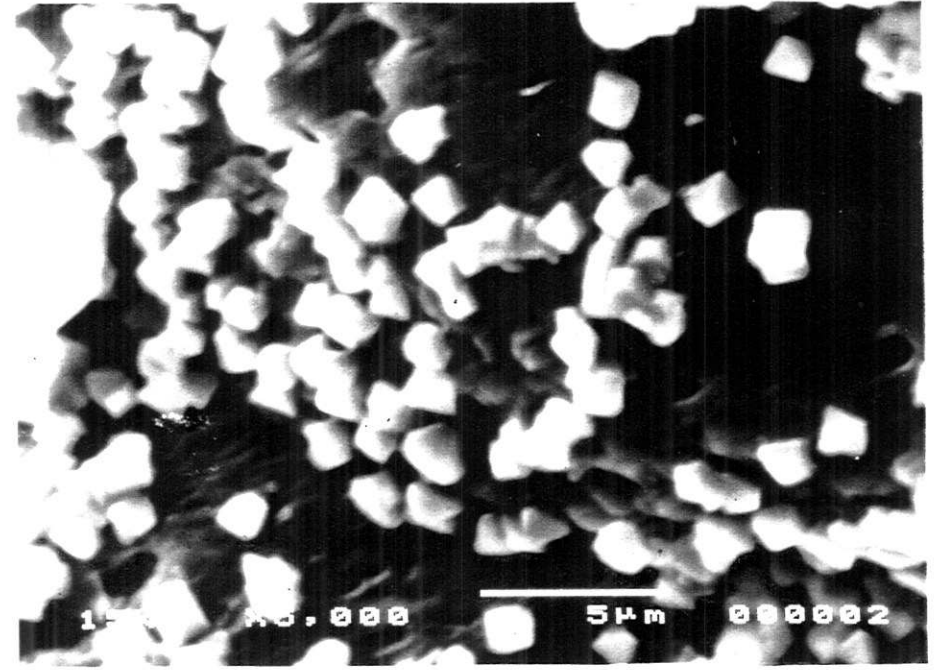
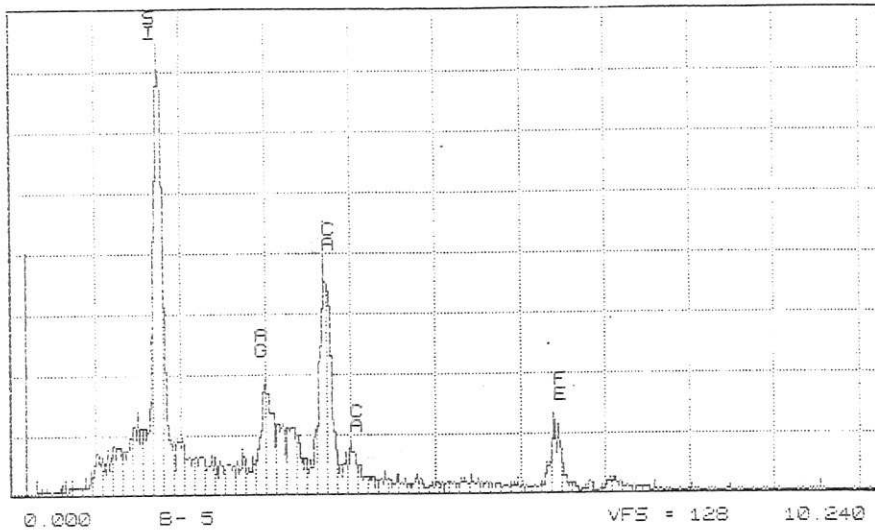
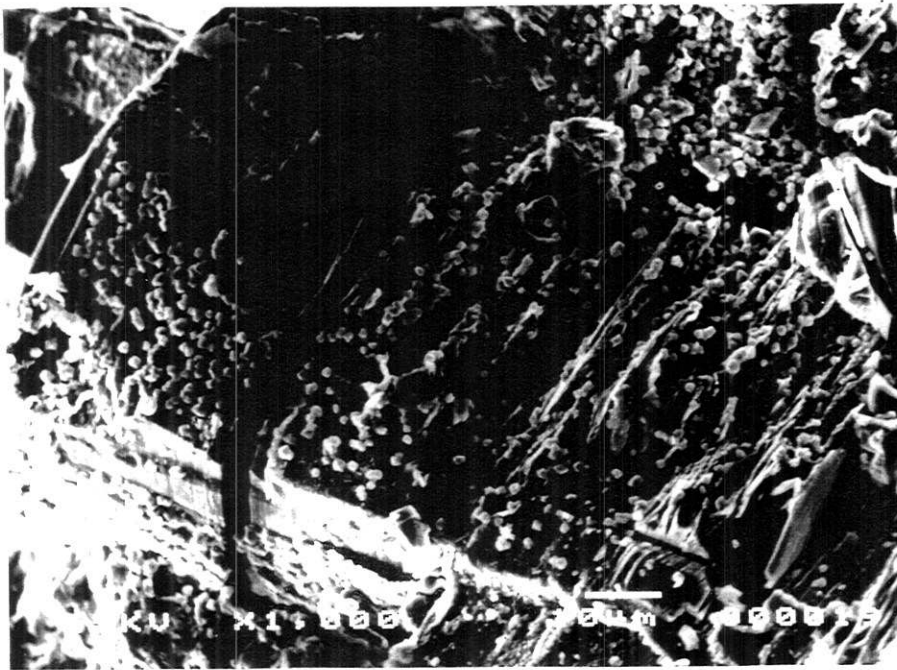




**Imagem 63** - Compostos titaníferos resultantes da alteração de andraditas. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.

**Imagem 62** - Mica em alteração, associada a produtos titaníferos resultantes da alteração de andradita. Foto MEV e espectro EDS. Amostra 24/40.





**Imagem 64** - Compostos supérgenos ricos em Ca, Si e Fe associados à superfície de mica em alteração. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 24/40.

#### IV.2.2.1.5 - FASE FERRUGINOSA TARDIMAGMÁTICA

As fases opacas, tardimagmáticas, foram investigadas semi-quantitativamente em MEV-EDS e caracterizam-se como predominantemente ferruginosa e, menos freqüentemente, ferro-titaníferas. As ferruginosas contêm altos teores em SiO<sub>2</sub> (até ≈ 4% em peso) além de teores consideráveis em V, Mn, eventualmente S (até ≈ 1% em peso de SO<sub>3</sub>), e TiO<sub>2</sub> (até ≈ 0,5% em peso) (tabela 37). As ferro-titaníferas mostram relação atômica Ti/Fe ≈ 1,5, superiores ao valor unitário, que seria, esperado teoricamente para a ilmenita, além de alto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (média ≈ 1,5% em peso) e algum SiO<sub>2</sub> (até ≈ 1,3% em peso) (tabela 38).

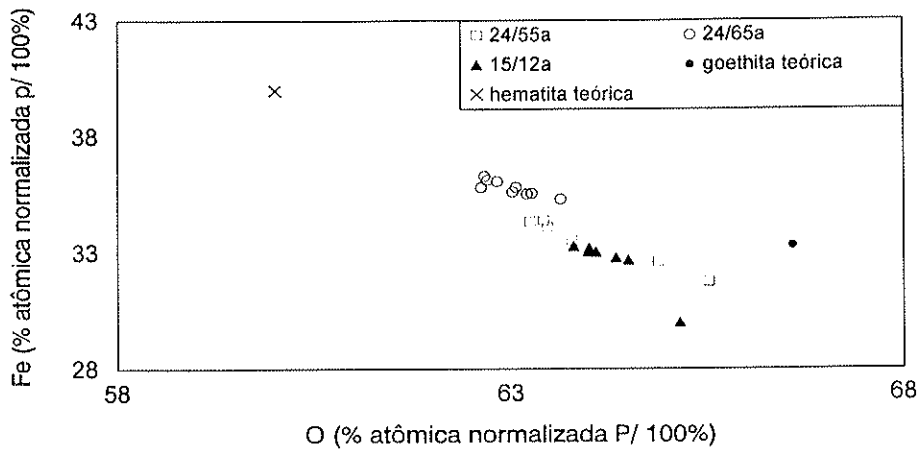
	Fase ferruginosa endógena (n=21)		Fase ferruginosa supérgena (n=7)	
	mínimo/máximo	média	mínimo/máximo	média
Na <sub>2</sub> O	0 / 0,30	0,12 ± 0,09		
MgO	0 / 0,20	0,05 ± 0,07	0,00 / 0,13	0,08 ± 0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 / 0,45	0,16 ± 0,09	1,93 / 2,50	2,22 ± 0,22
SiO <sub>2</sub>	1,01 / 4,15	2,55 ± 1,17	4,43 / 5,14	4,75 ± 0,29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1,83 / 2,11	1,97 ± 0,09
SO <sub>3</sub>	0,08 / 0,85	0,19 ± 0,22		
K <sub>2</sub> O	0 / 0,24	0,08 ± 0,06	0,27 / 0,41	0,34 ± 0,06
CaO	0,08 / 0,36	0,19 ± 0,09	0,07 / 0,20	0,12 ± 0,05
TiO <sub>2</sub>	0 / 0,56	0,24 ± 0,18	1,07 / 1,58	1,28 ± 0,20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 0,98	0,26 ± 0,30	0,39 / 0,46	0,43 ± 0,03
MnO	0,08 / 0,88	0,39 ± 0,24	0,08 / 2,13	0,94 ± 0,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,58 / 97,16	92,58 ± 3,23	64,46 / 71,71	68,63 ± 2,28
ZnO			0,26 / 0,41	0,34 ± 0,05
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 / 0,27	0,01 ± 0,06		
PbO	0 / 0,17	0,02 ± 0,05		
Total	94,58 / 99,52	96,83 ± 1,72	78,27 / 83,68	81,10 ± 2,01

**Tabela 37** - Características químicas (EDS) das fases ferruginosas tardimagmática e supérgena associada às rochas silicáticas do CCh (análises nos anexos IX e X).

	Concentração (% em peso, n=16)	
	mínimo / máximo	média
SiO <sub>2</sub>	0,19 / 1,35	0,50 ± 0,31
K <sub>2</sub> O	0,00 / 0,23	0,08 ± 0,07
CaO	0,00 / 0,21	0,09 ± 0,07
TiO <sub>2</sub>	51,27 / 62,10	57,48 ± 2,98
MnO	0,34 / 2,84	1,39 ± 0,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,11 / 43,77	37,48 ± 2,99
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66 / 2,92	1,55 ± 0,87
Total	97,18 / 100,27	98,56 ± 0,88

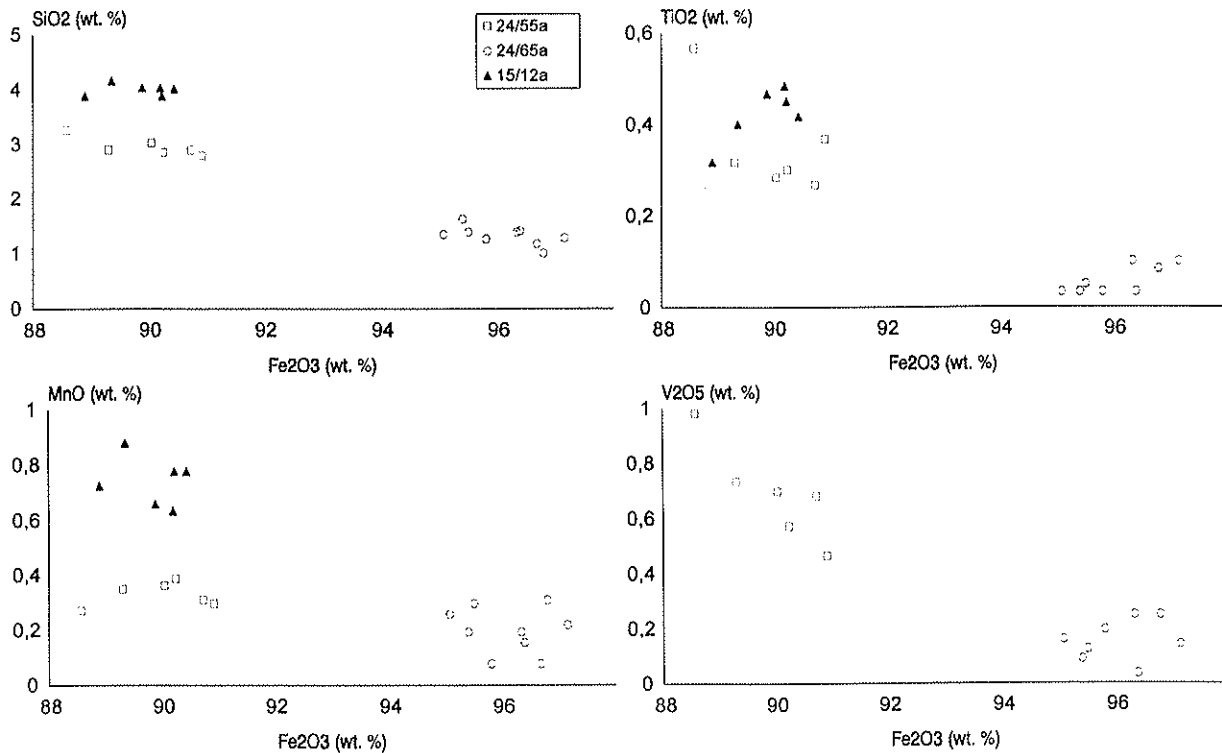
**Tabela 38** - Características químicas (EDS) da fase ferro-titanífera tardimagmática associada às rochas silicáticas do CCh (análises no anexo XI).

As correlações entre as porcentagens atômicas normalizadas para 100% de O e Fe nos materiais ferruginosos mostram valores intermediários entre os da goethita e da hematita teóricas, sugerindo a possibilidade da ocorrência destes minerais entre os opacos estudados (figura 51).



**Figura 51** - Diagrama de correlação entre % atômica em O e Fe nas fases ferruginosas opacas ao MO das rochas silicáticas do CCh.

As correlações entre os principais elementos constituintes desta fase ferruginosa (Fe, Si, Ti, Mn e V) (figura 52), juntamente com a porcentagem atômica de Fe e O da figura anterior, evidencia dois tipos de composições para esses materiais: aqueles com relações Fe/O mais próximas da goethita (amostras 24/55a e 15/12a), que são mais concentrados em Si, Ti e V, e outro com relações Fe/O relativamente mais próximas da hematita (amostra 24/65a), com baixos teores nos elementos citados. O Mn mostra alguma correlação com o Fe, sendo que suas maiores concentrações são encontradas na amostra representativa da fase ferruginosa tardimagmática do furo CD-515.



**Figura 52** - Diagramas de correlação entre  $Fe_2O_3$  e  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$  e  $V_2O_5$  na fase ferruginosa tardimagmática associada às rochas silicáticas do CCh.

As feições de intemperismo da fase ferruginosa tardimagmática associadas às rochas silicáticas foram avaliadas por MEV-EDS em amostras do furo CD-515, ricas neste material. Seus produtos intemperizados são observados como pseudomorfoses externas de antigos cristais, comuns à fase tardimagmática (apatita ou barita, por exemplo) em cavidades de feldspato potássico praticamente são. Seus cristais originais, freqüentemente observados como acículas dentro de feldspato potássico, podem ser observados parcialmente dissolvidos (imagens 65 e 66), onde, em análises ao EDS-MEV (tabela 37) destaca-se a presença de Al e P, incomum na sua composição original, além de aumento nos teores em Si, K, Ti, V e Mn, e diminuição nos teores em Fe. Os baixos fechamentos são esperados para fases ferruginosas supérgenas, os teores em V são mais constantes que os da fase ferruginosa tardimagmática e o aumento simultâneo de Al, K e Si pode, em parte, sinalizar a contaminação das análises pelo feldspato encaixante. Aquelas fases opacas titaníferas e, mais raramente, manganesíferas tardimagmáticas, quando intemperizadas, também mostram a incorporação predominante de Al e P nos materiais residuais.

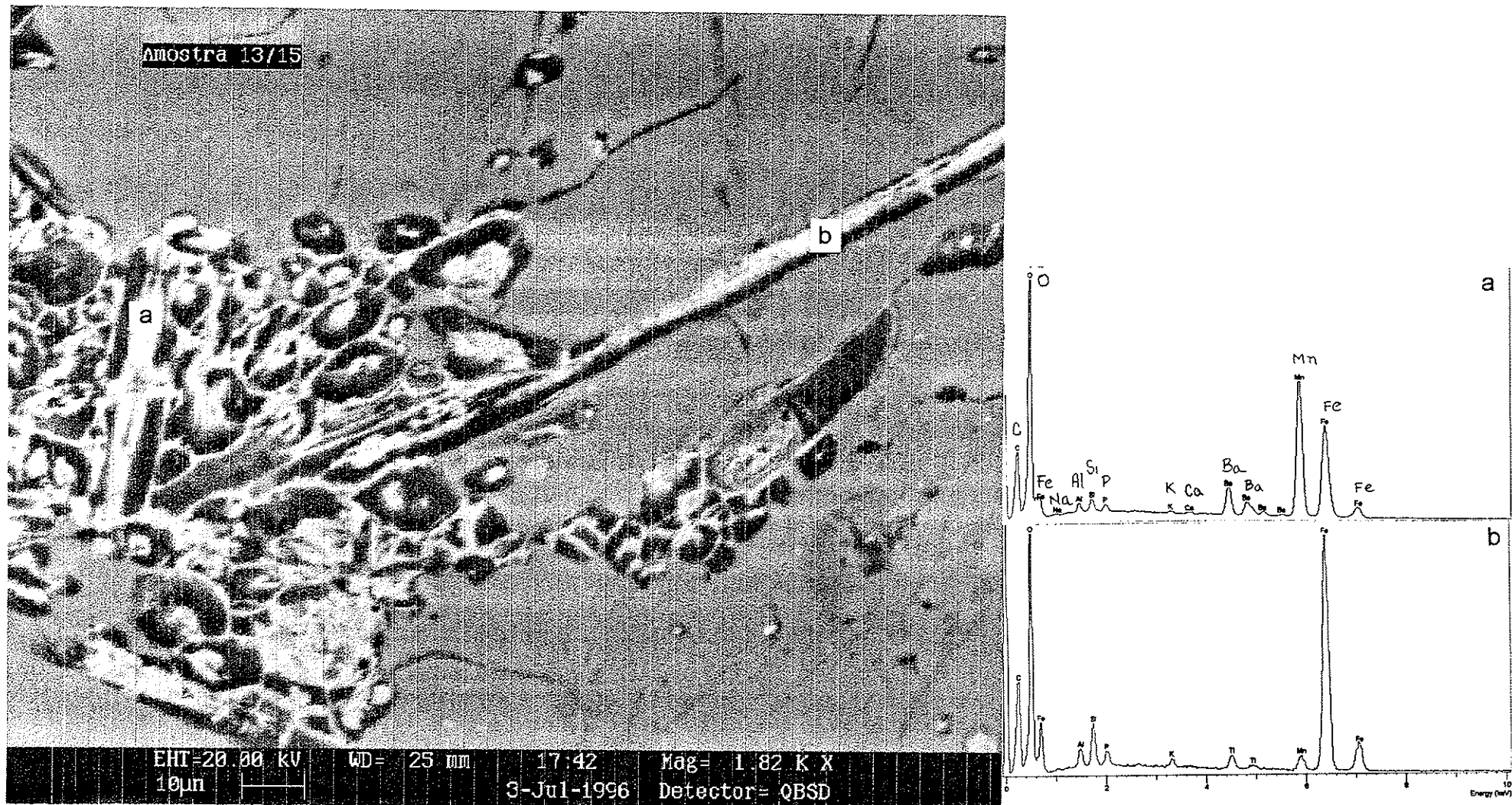


Imagem 65 - Fase ferruginosa tardimagmática em alteração, com presença eventual de Ba e Mn, inclusas em feldspato. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 15/13.

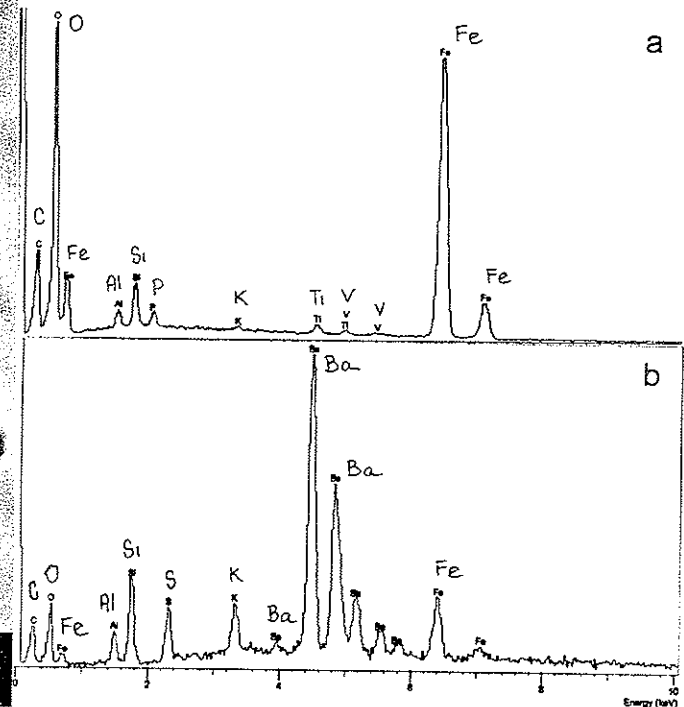


Imagem 66 - Fase ferruginosa tardimagmática em alteração, com Al, Si e P e barita parcialmente dissolvida, incluídas em feldspato. Foto MEV e espectros EDS. Amostra 15/13.



#### IV.2.2.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS GLOBAIS DOS MATERIAIS INTEMPERIZADOS DAS ROCHAS SILICÁTICAS

Amostras representativas da evolução intempérica das rochas silicáticas foram selecionadas para análise química por critérios morfológicos, petrográficos e mineralógicos, e caracterizam os diferentes estágios de alteração observados (tabela 39).

Sondagem CD - 524										
	24/05	24/06	24/08	24/09	24/14	24/15	24/17	24/28	24/42	24/48
SiO <sub>2</sub>	49,70	52,80	45,80	51,70	48,00	55,10	55,85	49,00	47,30	54,70
TiO <sub>2</sub>	3,92	1,22	0,55	2,06	2,55	2,87	0,22	0,97	5,30	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,80	14,50	16,00	17,60	14,80	13,80	19,80	13,30	11,70	13,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,00	14,60	19,10	11,60	16,50	12,60	7,55	19,60	18,30	5,10
MnO	0,44	0,39	0,54	0,33	0,36	0,27	0,16	0,33	0,46	0,13
MgO	0,74	0,91	1,14	0,68	0,75	0,19	0,52	1,77	1,66	0,64
CaO	0,10	0,06	0,09	0,08	0,11	0,05	0,06	0,20	0,27	6,90
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,09	0,11	0,10	0,05	0,11	0,11	0,07	0,04	0,61
K <sub>2</sub> O	10,00	11,10	9,60	10,70	11,00	11,60	12,80	10,30	10,70	12,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,84	0,25	1,14	1,09	1,11	0,18	0,19	0,34	0,21	0,15
BaO	1,02	0,02	0,85	0,75	1,05	1,36	0,22	0,34	0,41	1,14
H <sub>2</sub> O+	0,39	0,37	0,19	0,03	0,16	0,06	0,18	0,26	0,52	0,02
PF	3,80	2,40	4,10	2,70	2,90	1,20	2,00	3,00	2,10	3,60
<b>Total</b>	<b>98,84</b>	<b>98,70</b>	<b>99,20</b>	<b>99,42</b>	<b>99,34</b>	<b>99,40</b>	<b>99,66</b>	<b>99,48</b>	<b>98,97</b>	<b>99,45</b>
S	186	206	248	200	292	138	264	192	290	814
V	784	644	627	538	1064	784	249	784	2352	398
Co	125	132	198	95	110	81	70	139	132	37
Cu	208	232	735	368	120	88	160	368	280	41
Zn	137	104	137	112	128	59	80	265	209	31
Ga	37	30	37	22	30	30	31	30	37	21
Rb	219	302	292	292	338	146	343	329	393	119
Sr	406	228	846	854	1100	330	364	203	195	1438
Y	31	31	47	47	39	42	28	31	94	0
Zr	459	1554	266	281	688	1184	104	333	1110	133
Nb	266	196	48	182	112	231	21	112	245	91
La	256	196	358	435	111	102	196	358	171	94
Ce	667	391	716	830	98	0	317	570	456	90
Nd	231	180	334	317	94	0	47	249	283	0
ETR	1420	963	1457	1764	415	333	582	1288	1154	274

**Tabela 39** - Análises químicas por FRX semiquantitativa (LCT/POLI/USP), normalizadas para 100%, para elementos maiores (%), menores e traços (ppm) de rochas intemperizadas do furo de sondagem CD - 524.

As correlações geoquímicas entre os elementos maiores para estas amostras são praticamente as mesmas encontradas para as amostras de rocha sã devido ao baixo grau de alteração dos feldspatos potássicos que predominam na constituição original da rocha. Este baixo grau de alteração, juntamente com o fato das análises serem semiquantitativas normalizadas a 100%, deixa o estudo de correlação geoquímica desses materiais pouco precisos, devendo ser avaliado com cuidado.

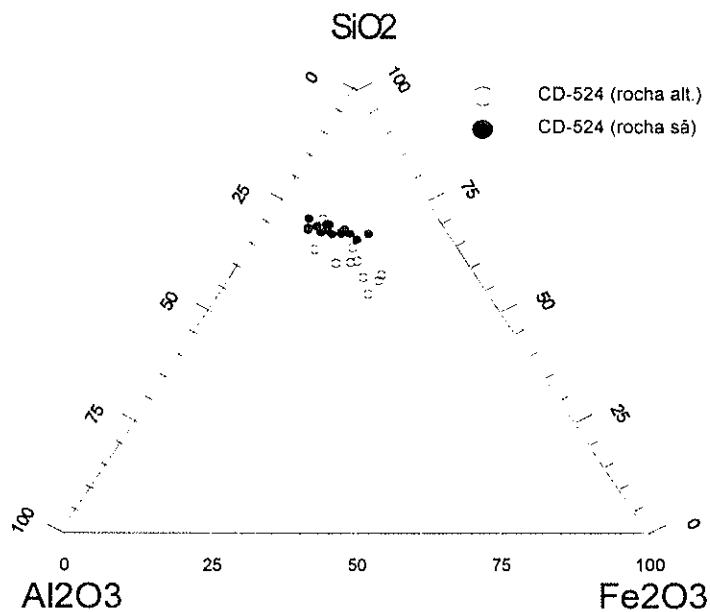
A comparação de seus valores absolutos (tabela 40) (valores mínimos, máximos e médios) com aqueles das rochas silicáticas sãs ressalta a desestabilização de carbonatos, piroxênios, titanitas e granadas relativamente aos feldspatos e micas, com abaixamento dos teores médios em PF, Ca, Na e, em menor grau, Mg, e aumento nos teores em Ti, Fe, Al, Mn, K,

P e provavelmente Si, entre os elementos maiores. Entre os elementos menores, há concentração relativa em Rb, Ba e Zr; os dois primeiros devido à manutenção do feldspato potássico e da barita e o último devido aos zircões observados eventualmente e somente em MEV-EDS; há também diminuição nos teores em Sr, justificada pela dissolução da estroncionita, e manutenção nos valores em Y e ETR (La, Ce e Nd). O abaixamento nos teores de Nb é incompatível com a baixa mobilidade desse elemento em superfície e deve ser observado com ressalvas e admitindo a heterogeneidade na distribuição desse elemento na rocha silicática.

	Rocha sã (n = 19)		Rocha intemperizada (n = 10)	
	min./max.	média	min./max.	média
SiO <sub>2</sub> (% peso)	26.08 / 59	51.29 7.93	45.8 / 55.85	50.99 3.55
TiO <sub>2</sub>	0.26 / 3.89	1.12 0.88	0.22 / 5.3	2.03 1.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.27 / 17.57	12.65 3.62	11.7 / 19.8	15.01 2.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5 / 15.16	8.74 3.57	5.1 / 19.6	13.79 4.85
MnO	0.05 / 0.33	0.17 0.08	0.13 / 0.54	0.34 0.13
MgO	0.35 / 7.66	1.49 1.62	0.19 / 1.77	0.9 0.49
CaO	4.17 / 27.64	9.04 6.05	0.05 / 6.9	0.79 2.15
Na <sub>2</sub> O	0.21 / 2.5	1.13 0.59	0.04 / 0.61	0.14 0.17
K <sub>2</sub> O	3.08 / 12.85	9.83 2.64	9.6 / 12.8	10.98 0.96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02 / 1.2	0.34 0.31	0.15 / 1.14	0.55 0.44
PF	0.8 / 17.8	3.57 3.67	1.2 / 4.1	2.78 0.90
Rb (ppm)	45 / 878	196 197	119 / 393	277 89
Ba	1181 / 29905	5105 6254	143 / 12185	6412 3994
Sr	397 / 3040	1631 671	195 / 1438	596 435
Zr	111 / 1793	499 479	104 / 1554	611 / 504
Nb	62 / 563	255 149	21 / 266	150 85
Y	3.9 / 529	39 119	0 / 94	39 24
La	23 / 1651	187 364	94 / 435	228 120
Ce	59 / 2144	314 469	0 / 830	413 287
Nd	39.4 / 1203	160 260	0 / 334	174 129

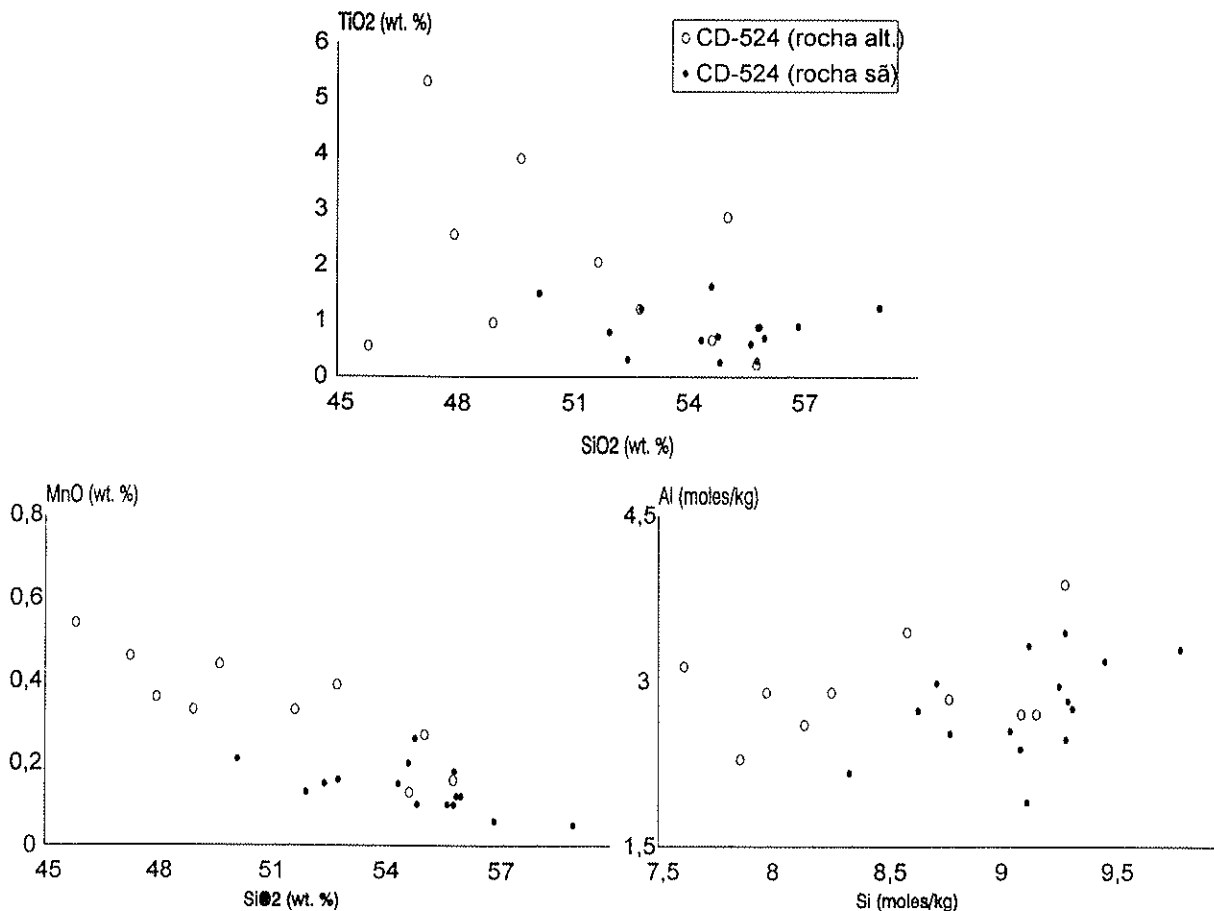
**Tabela 40** - Teores mínimos, máximos e médios para elementos maiores e alguns menores nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh. Técnicas analíticas: elementos maiores: FRX, menores e traços: ICP, (Laboratório da Universidade de Trieste, Itália).

Em diagrama SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 53), os valores obtidos para as rochas silicáticas intemperizadas mostram uma leve tendência à concentração relativa em Fe e Al, principalmente do primeiro, com diminuição nos teores em Si, e que deve ser considerado com cautela, pois as análises semiquantitativas, aparentemente, subestimam-no.

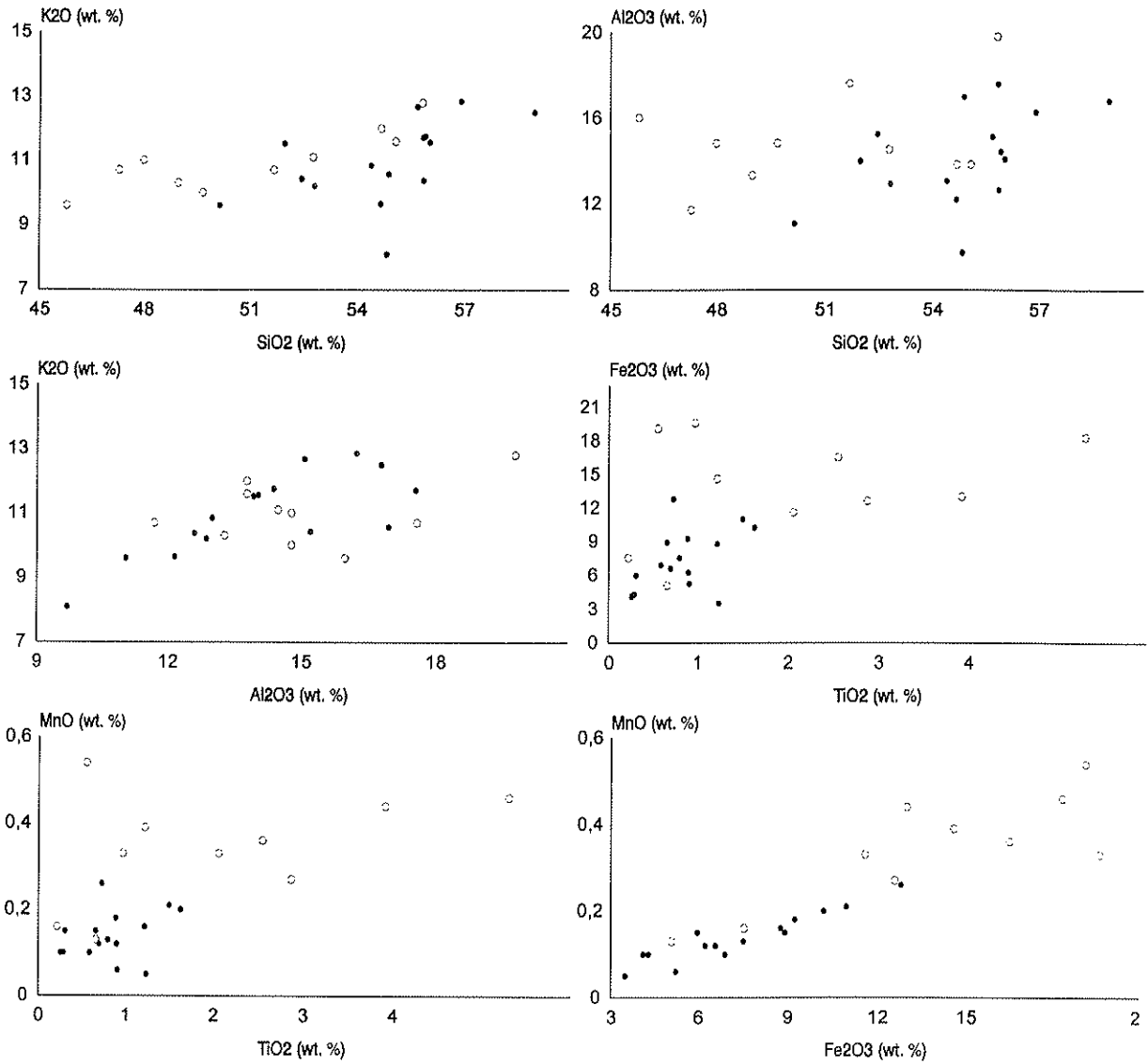


**Figura 53** - Diagrama triangular entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  para as rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh.

De maneira geral, entre os dados obtidos, Si correlaciona-se com K e Al evidenciando, em parte, o feldspato potássico ainda presente, enquanto que Fe (das fases magmáticas tardias) correlaciona-se com Mn e Ti; estes elementos, da fase ferruginosa, portanto, mostram correlação negativa com Si (figura 54).

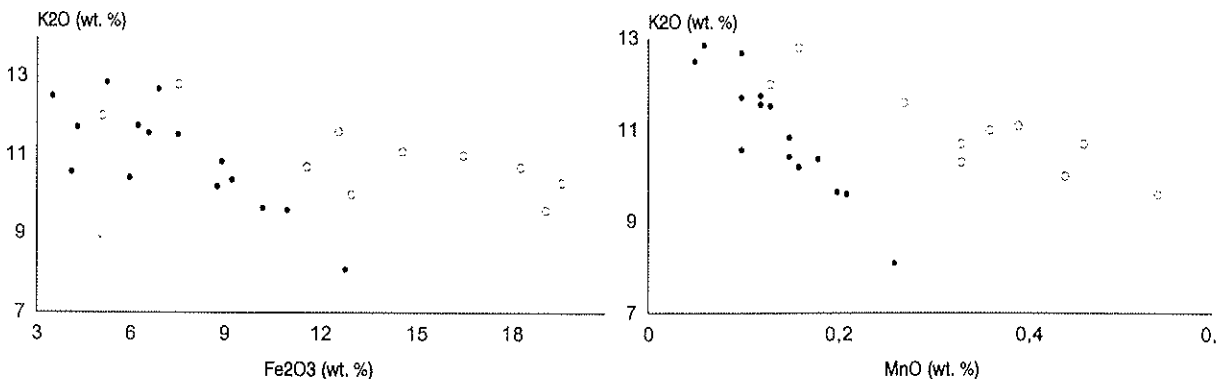


**Figura 54** - Diagramas de correlações entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , MnO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e MnO nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh (continua).



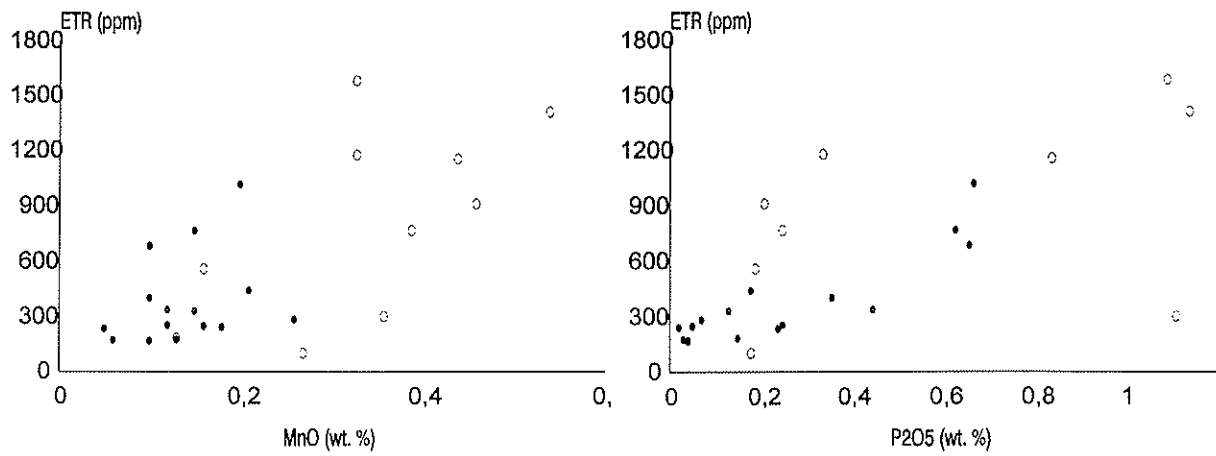
**Figura 54 (cont.)** - Diagramas de correlações entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do CCh.

As correlações observadas entre  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  (figura 55) são as esperadas em termos de transformação supérgena, onde a mudança de inclinação das retas de correlação para os valores das amostras sãs e intemperizadas indica uma maior fixação de Fe e Mn relativamente ao K em condições de intemperismo.



**Figura 55** - Diagrama de correlações entre  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do Cch; simbologia da figura 54.

Entre os elementos menores, as correlações entre ETR e Mn e P (figura 56) foram as únicas observadas e são compatíveis com as observações em MEV-EDS, onde fosfatos de Ce, La e Nd são freqüentemente encontrados associados a produtos manganésíferos.



**Figura 56** - Diagramas de correlações entre ETR e MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas rochas silicáticas sãs e intemperizadas do Cch; simbologia da figura 54.

### IV.3 - MATERIAIS INTEMPERIZADOS ASSOCIADOS À SUPERFÍCIE (BOLSÕES)

Os materiais dos bolsões de alteração localizados na frente de lavra do CCh representam os materiais mais intemperizados observados nesta pesquisa. Sua amostragem representativa é de difícil execução devido à grande heterogeneidade, com riqueza em fragmentos de rochas em diferentes estágios de alteração, e foi efetuada objetivando caracterizar as fácies mais importantes observadas. Para o estudo das características mineralógicas e químicas globais desses materiais optou-se pela análise das frações menos grosseiras existentes, uma vez que o interesse maior é detalhar as relações geoquímicas entre as fases neoformadas em condições de superfície sabidamente cristalizadas em dimensões sub-milimétricas. Assim foram separadas para análises químicas globais e difratometria de raios X, amostras representando frações com granulometria menor que 2mm e outras quatro amostras de material natural, não peneiradas, representando fácies friáveis fortemente intemperizadas típicas dos bolsões estudados.

De acordo com os dados de DRX, esses materiais são constituídos predominantemente por minerais residuais com menor quantidade de fases supérgenas (tabela 41). Entre os residuais predominam barita, apatita, quartzo e biotita; feldspato potássico foi encontrado discretamente em apenas uma amostra, calcita foi detectada em quantidades sensíveis em cinco das oito amostras analisadas e picos isolados a 3,5 e 2,65 Å nas amostras C-1bc, C-2bc e C-6 sugerem a presença de pseudorutilo, um produto da oxidação da ilmenita (Branco, 1982), de fórmula  $Fe_2Ti_3O_9$ , com teores em peso de 39,4% em  $Fe_2O_3$  e 60,01% em  $TiO_2$ , compatível com as análises químicas pontuais (EDS) obtidas para os opacos ferro-titaníferos encontrados nas amostras da rocha silicática do furo CD-515, respectivamente com 37,5 e 57,5% de  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ .

Entre os minerais neoformados destacam-se a caulinita e fosfatos de Al da série da crandalita; cerianita foi detectada em apenas uma amostra e filosilicatos com pico de difração a  $\approx 12,3\text{Å}$  foram detectados em algumas amostras significando possivelmente interestratificados biotita-vermiculita.

Entre os compostos ferruginosos, além do possível pseudorutilo comentado, são observados hematita e goethita, provavelmente constituintes residuais da fase tardimagmática hidrotermal, com alguma goethita supérgena.

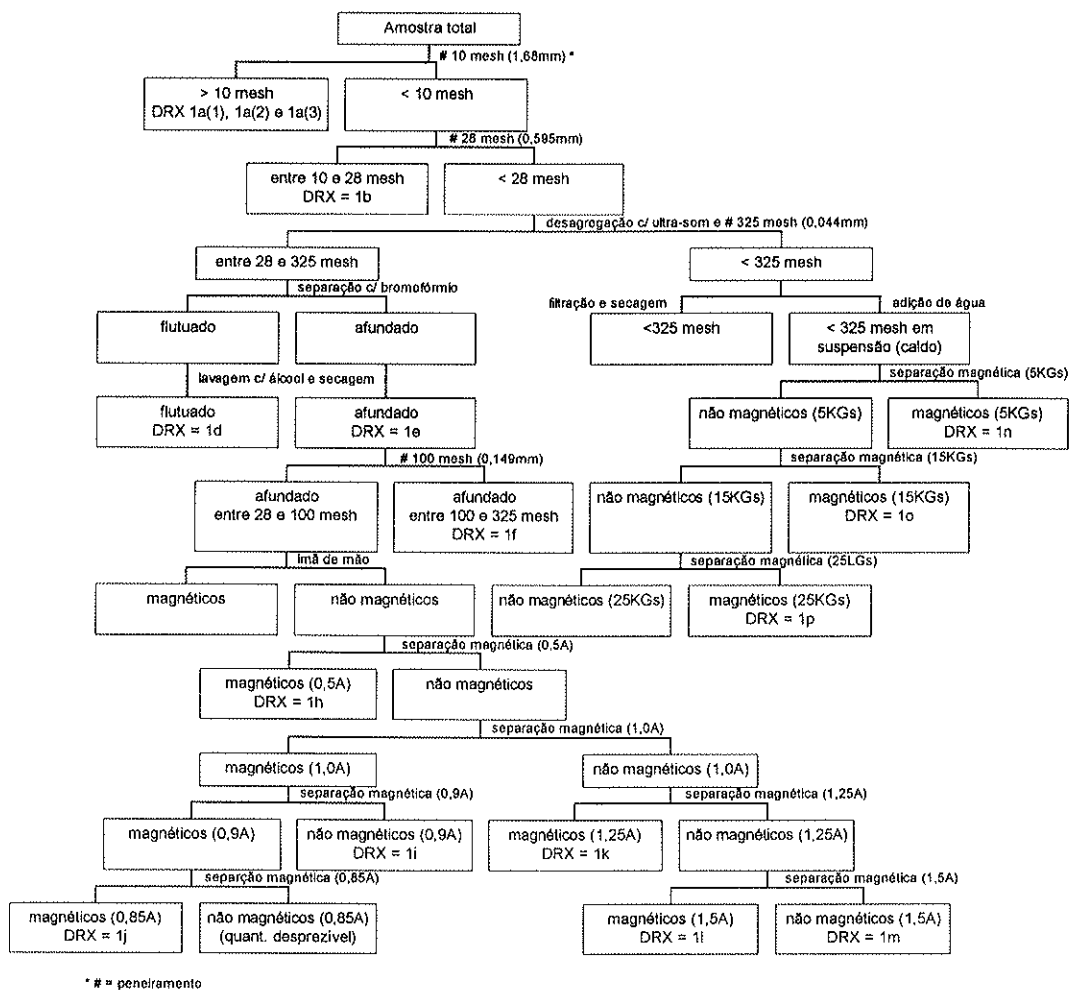
Amostra	Mineralogia
C-1bc	Q, H, C, K, Cr, Bi, B, G, psR*
C-2bc	B, Q, Ap, Kf, Bi, H, G, psR*, K
C-3bc	Q, H, Kf, Ce, C, Cr, K, Bi, B, Ap
C-6	Ap, B, Cr, Kf, Bi, G, psR*, Bi-V
C-22	B, H, Ap, C, Bi, G, Q
C-30	B, Ap, Q, H, G, Bi
C-34	B, Bi, Bi-V, H, C, Ap

**Tabela 41** - Mineralogia (DRX) das fácies representativas dos bolsões de alteração do CCh. Ap=apatita; B=barita; Bi=biotita; C=calcita; Ce=carianita; Cr=mineral da família da crandalita; G=goethita; H=hematita; Bi-V=possível interestratificado biotita-vermiculita; K=caulinita; Kf=feldspato potássico; psR\*=possível pseudorutilo; Q=quartzo.



Além das amostras totais acima citadas, que foram usadas somente para caracterização química e difratométrica, foram também analisadas outras representativas dos materiais em estágios avançados de intemperismo, localizadas nos bolsões de alteração. Diversos fragmentos de amostras foram observados em MO (em lâmina) e MEV-EDS.

Objetivando melhor caracterizar o material representativo dos bolsões de alteração do CCh e concentrar os fosfatos aluminosos (tipo crandalita) foram efetuadas, em uma amostra representativa deste material, somando aproximadamente 30 kg, separações granulométrica por via úmida, gravítica com bromofórmio de densidade de 2,98 g/cm<sup>3</sup> e magnética com separador Frantz em diferentes amperagens. O fluxograma da figura 57 mostra a seqüência de procedimentos adotada para estas separações. As frações indicadas (17 frações) foram caracterizadas por DRX (tabela 42) e também analisadas qualitativamente por Fluorescência de raios X (Anexo XII).



**Figura 57** - Fluxograma esquemático das separações granulométricas, gravíticas e eletromagnéticas efetuadas em material representativo dos bolsões de alteração do CCh.

fração	mineralogia (DRX)
1a (1)	Q, Cr, G, C
1a (2)	Q, C, B, G
1a (3)	Kf, Bi, Cr, G
1b	Q, C, Kf
1d	Q, Kf, C
1e	B, Cr, Bi
1f	B, Cr, Bi
1h	G, H, Bi
1i	Cr, B, Bi
1j	Q, Bi, Cr, G, H
1k	Q, Cr, B, G, Bi
1l	B, Q, C, Cr, Bi
1m	B, Q, C
1n	B, Bi, Cr, G, H, K
1o	B, H, G, Bi, Cr
1p	B, H, G, Bi, K

**Tabela 42** - Composição mineralógica definida por análises de Difração de raios-X das frações magnéticas e densimétricas separadas, indicadas na figura 57. (A: apatita, B: barita, C: calcita, Bi: biotita, G: goethita, Cr: aluminofosfato tipo crandalita, H: hematita, K: caulinita, Kf: feldspato potássico, Q: quartzo).

A comparação dos resultados de DRX das tabelas 41 e 42 ressalta a importância de minerais residuais, essencialmente quartzo, barita, biotita e, em menor quantidade, feldspato, nos materiais dos bolsões. A calcita aparece esporadicamente e a goethita e hematita são minerais comuns. Entre os minerais supérgenos, destaca-se a presença de freqüente dos fosfatos de alumínio da família da crandalita, principalmente nos materiais fracionados, nas amostras 1i, 1j e 1k, separadas eletromagneticamente com campos superiores a 0,5A, e da caulinita também entre as amostras fracionadas, com destaque naquelas de granulometria inferior a 325mesh.

Os dados qualitativos de FRX ressaltam a importância do Ti e Mn junto ao Fe, comuns na fase ferruginosa tardimagmática, e do Ba ligado ao fósforo nos fosfatos de alumínio.

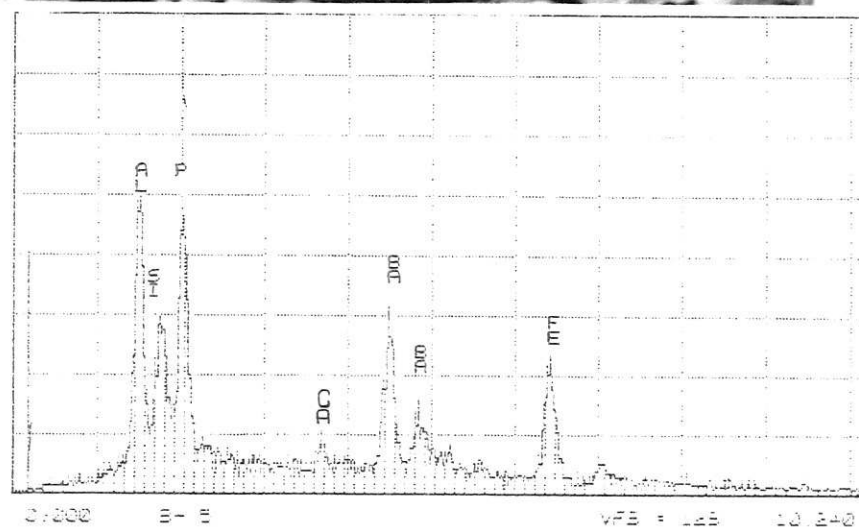
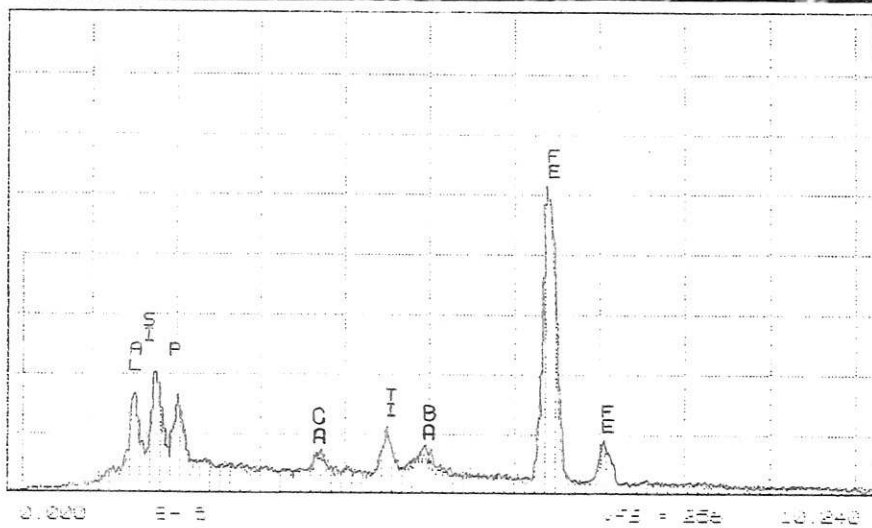
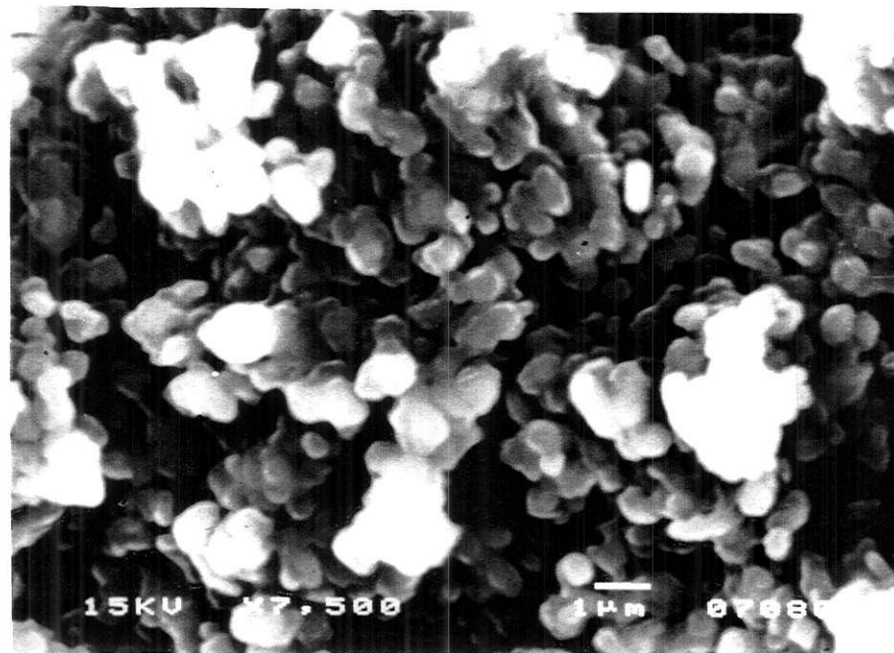
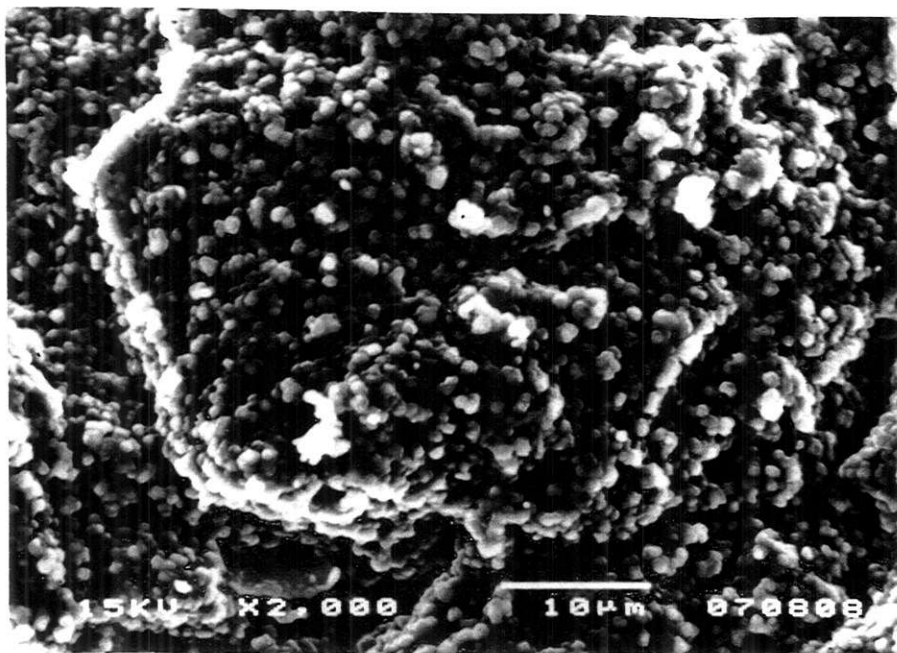
#### IV.3.1 - EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E FORMAÇÃO DOS MINERAIS SUPÉRGENOS

As características químicas e morfológicas da alteração dos minerais primários encontrados nos bolsões de alteração são aquelas já comentadas anteriormente na descrição das rochas silicáticas e carbonatíticas do CCh.

Em função desta homogeneidade nas feições de alteração dos minerais estudados, passaremos a comentar apenas feições inéditas de intemperismo, como a decomposição da mica, encontrada freqüentemente parcialmente sã nas fácies mais alteradas do manto de intemperismo do CCh e as características morfológicas e químicas (EDS-MEV qualitativo) dos aluminofosfatos da família da crandalita separados do material total dos bolsões, além da quantificação química dos principais elementos formadores destes aluminofosfatos por MEV-EDS semiquantitativo em lâminas delgadas de fragmentos representativos dos materiais dos bolsões.

#### IV.3.1.1 - MICA

A observação ao MEV-EDS das micas contidas nos materiais dos bolsões de alteração mostrou basicamente aquelas feições já comentadas para os materiais intemperizados dos furos de sondagem, sendo porém bem maior a frequência desses minerais impregnados por fosfatos aluminosos, tipo gorceixita, que a substituem e pseudomorfoseiam parcial ou totalmente (imagem 67), ferruginosos e, mais raramente manganésíferos. A imagem 68, obtida em MEV com detector de elétrons retro-espalhados evidencia a substituição da mica por produtos supérgenos tipo gorceixita.



**Imagem 67** - Cristal de mica em alteração e compostos supérgenos ferruginosos e tipo gorceixita associados. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra C-SL4.

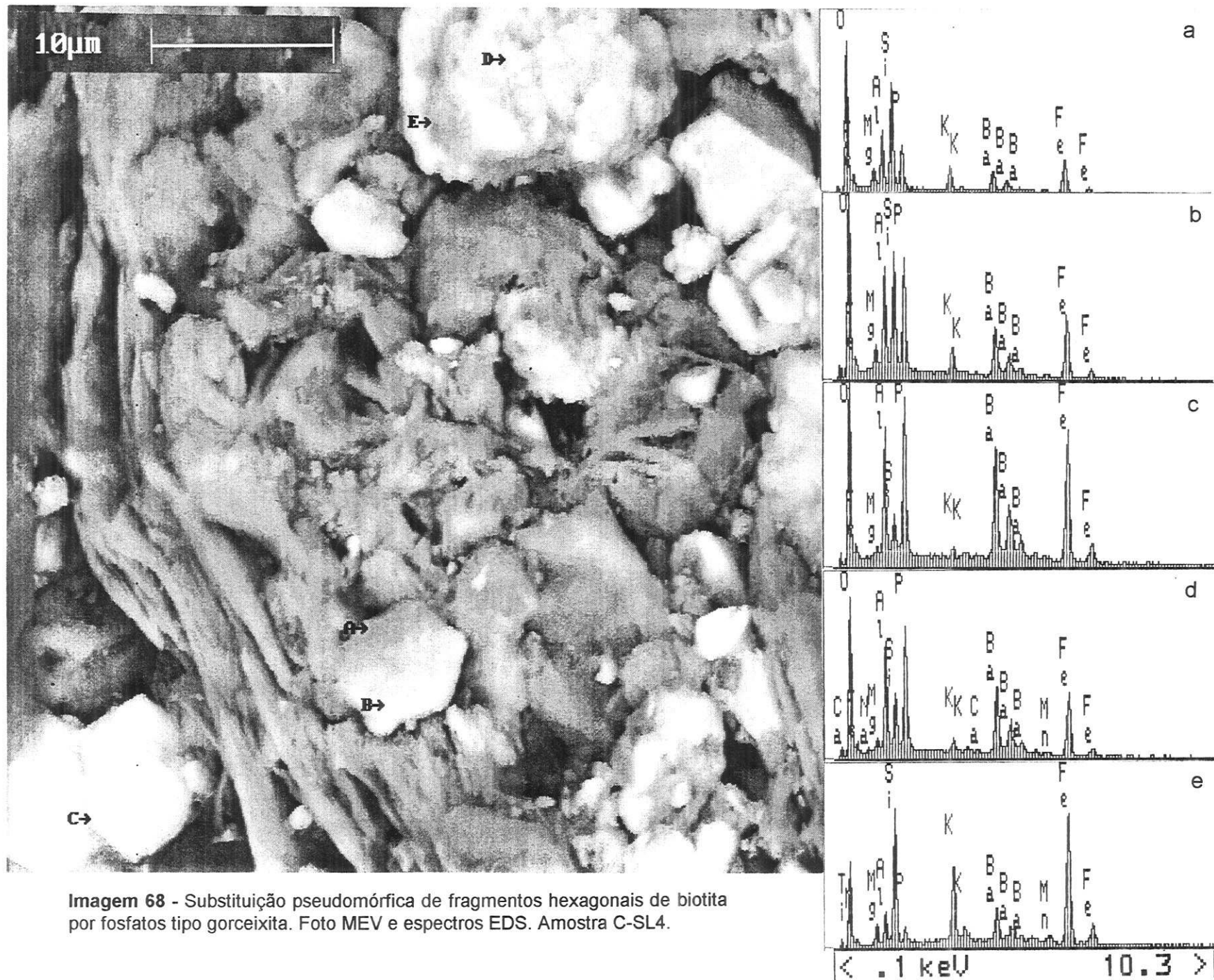


Imagem 68 - Substituição pseudomórfica de fragmentos hexagonais de biotita por fosfatos tipo gorceixita. Foto MEV e espectros EDS. Amostra C-SL4.

### VI.3.1.2 - ALUMINOFOSFATOS TIPO GORCEIXITA

As gorceixitas concentradas do material dos bolsões conforme descrito no fluxograma da figura 57, mostraram dois tipos de ocorrência distintas, sendo uma delas em cristais submicrométricos, aparentemente geminados e/ou aglomerados, em pseudomorfoses com geometria de pirâmides biterminadas truncadas de base hexagonal (imagem 69), e outro em cristais intercrescidos bem formados, quase hexagonais, de até 10 $\mu$ m, associados a feldspato potássico e plasmas com Fe, Ti e Mn (imagem 70).

A composição destes fosfatos de alumínio foi avaliada por análise semiquantitativa em MEV-EDS (tabela 43) e mostrou, em concordância com as análises qualitativas (EDS) anteriormente comentadas para esses minerais, pouco CaO (até  $\approx$  1,2% em peso) e altos teores em SiO<sub>2</sub> (até  $\approx$  14% em peso), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (até  $\approx$  11% em peso) e MnO (até  $\approx$  1,8% em peso), além de até 1% de SO<sub>3</sub>, 0,54% de ZnO, 0,75% de PbO e variados teores em ETR (de 0 a  $\approx$  5% em peso). Os teores em ETR para esses minerais são bastante variáveis e destaca-se a dificuldade da quantificação desses elementos pela técnica de EDS em compostos com alto teor em Ba, pois as energias de emissão tanto de Ba como de La e Ce, principais ETR presentes, são muito próximas, intercalando-se na região de  $\approx$ 4,5 a 5,5 keV.

	EDS (n=46)	
	mínimo / máximo	média
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.82 / 30.76	26.92 $\pm$ 1.82
SiO <sub>2</sub>	0.81 / 13.85	6.23 $\pm$ 4.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.08 / 26.70	21.63 $\pm$ 3.05
SO <sub>3</sub>	0.00 / 1.07	0.39 $\pm$ 0.28
CaO	0.65 / 1.18	0.91 $\pm$ 0.13
MnO	0.00 / 1.82	0.05 $\pm$ 0.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.53 / 10.85	6.94 $\pm$ 2.20
ZnO	0.00 / 0.54	0.15 $\pm$ 0.12
SrO	0.00 / 2.34	0.59 $\pm$ 0.83
BaO	10.58 / 21.73	16.49 $\pm$ 2.95
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00 / 4.65	0.59 $\pm$ 0.99
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00 / 0.58	0.07 $\pm$ 0.16
PbO	0.00 / 0.75	0.12 $\pm$ 0.22
Total	75.82 / 86.55	81.09 $\pm$ 3.06

**Tabela 43** - Composição química (EDS semiquantitativo) dos aluminofosfatos da família da crandalita encontrados nos bolsões de alteração do CCh (análises no anexo XIII).

A distribuição dos elementos constituintes dos fosfatos aluminosos do CCh foi avaliada através da observação das correlações entre elementos atribuídos como pertencentes aos mesmos sítios cristalográficos, ou seja, Ba repartindo o sítio A com Ca, Sr, Pb e ETR, Fe substituindo Al no sítio B e Si e S substituindo P no sítio X (figura 58). As substituições nos sítios B e X mostraram-se bastante coerentes e as do sítio A, mostraram comportamento diferenciado, com Ba apresentando correlação com os demais elementos compatíveis com este sítio, apenas em porcentagens superiores a  $\approx$  16% em peso de BaO. Aparentemente, a presença de BaO inferior a 16% gera mudanças cristaloquímicas nos



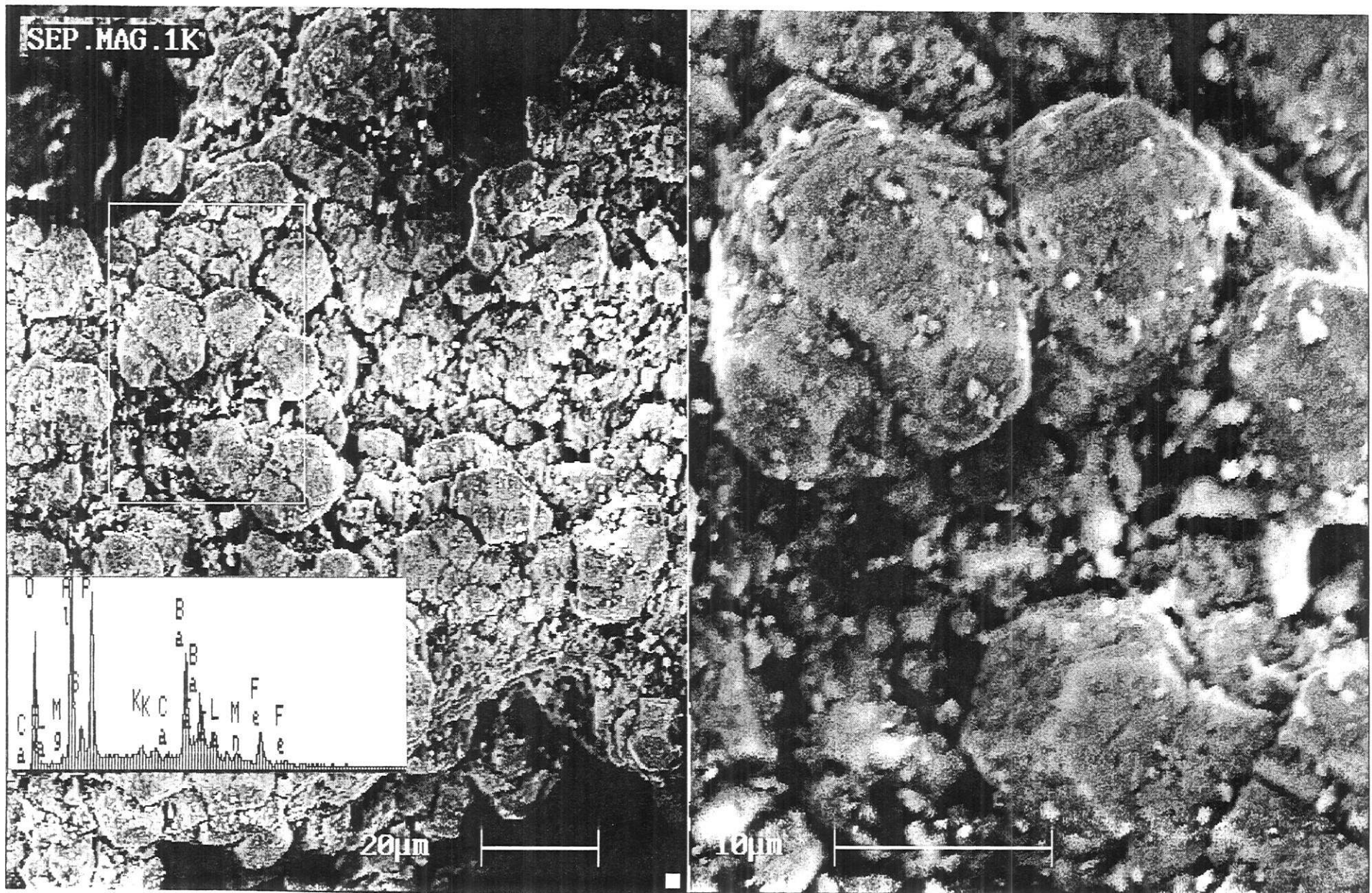


Imagem 69 - Fosfatos tipo gorceixita em pseudomorfoses minerais. Fotos MEV e espectro EDS. Amostra 1k (separação gravítica e magnética).

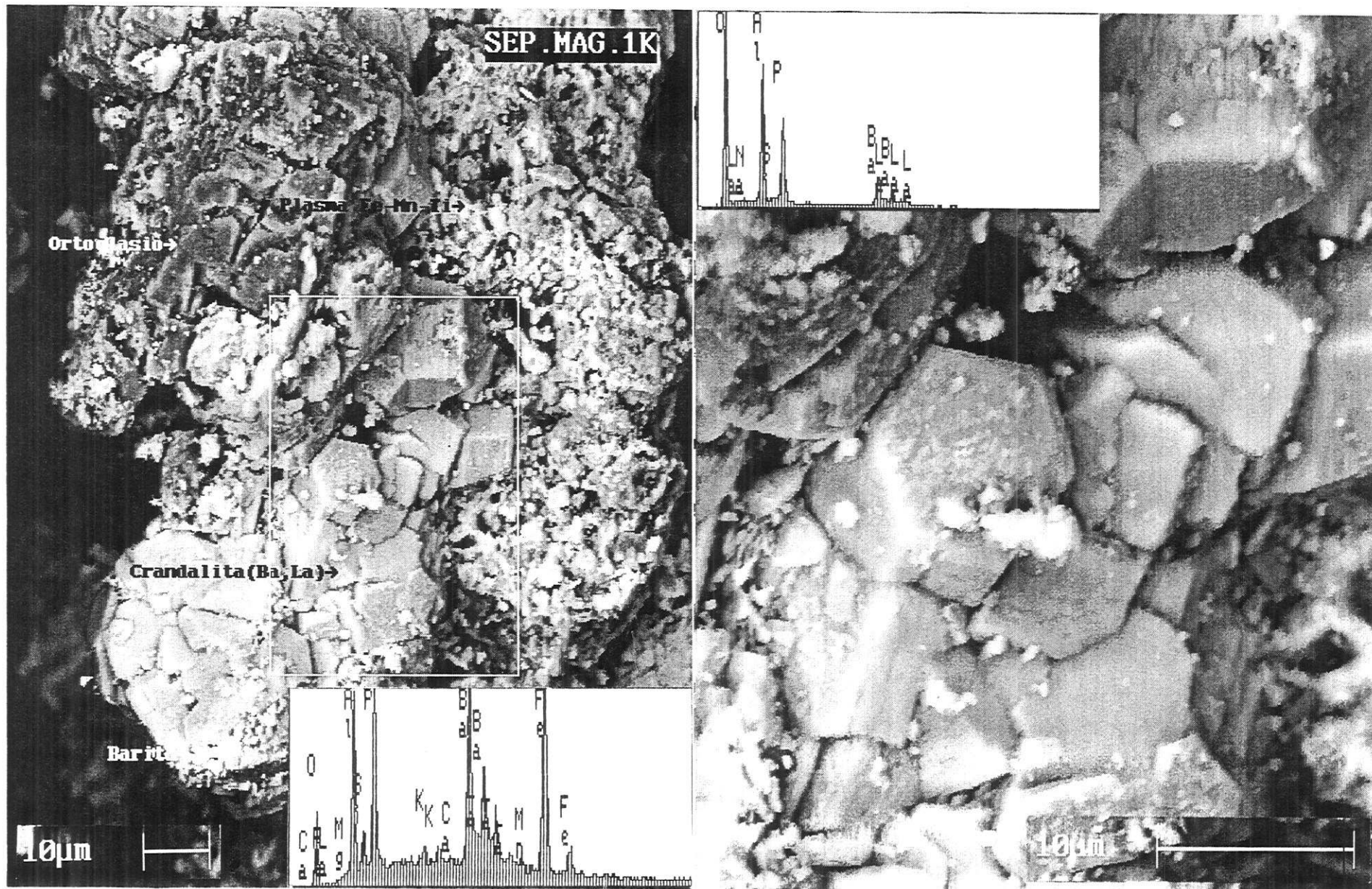
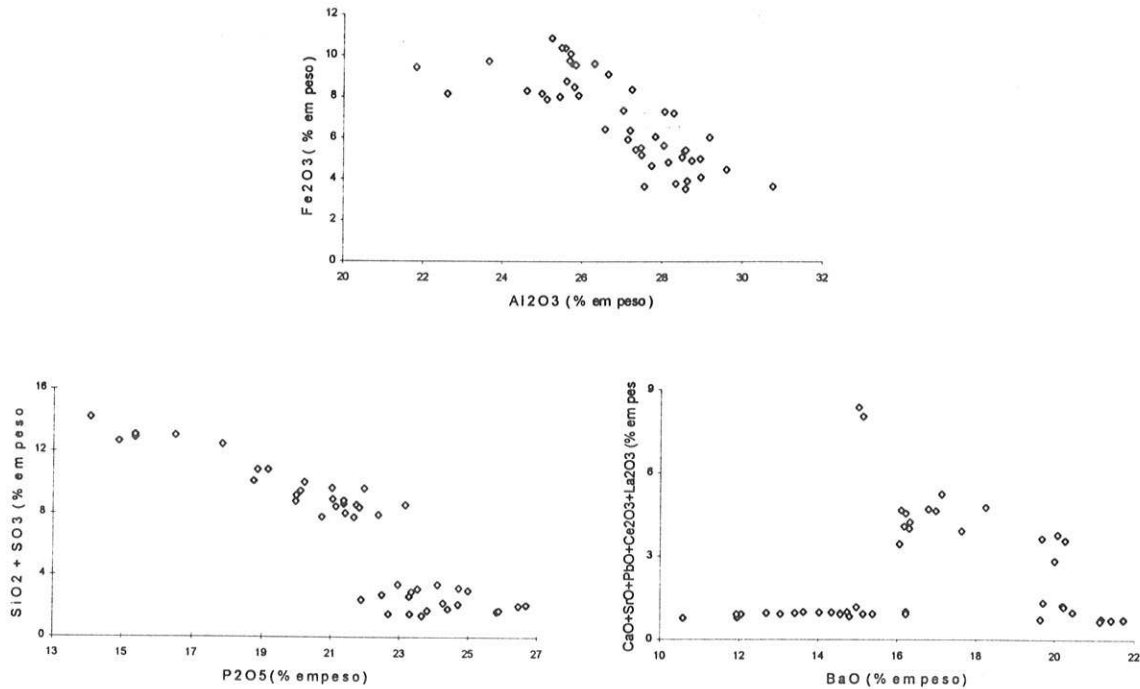


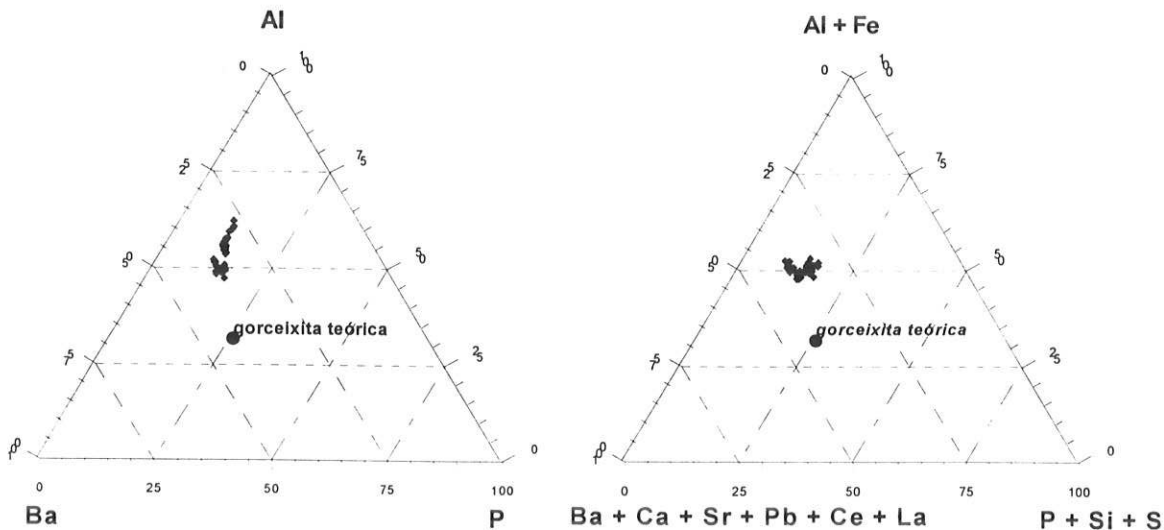
Imagem 70 - Cristais bem formados de fosfatos tipo gorceixita. Fotos MEV e espectros EDS. Amostra 1k (separação gravítica e magnética).

cristais de gorceixita, não tolerando muita participação de outros elementos (Ca, Sr, ETR e Pb), que juntos não ultrapassam aproximadamente 1% em peso.



**Figura 58** - Diagramas de correlação entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (SiO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub>) vs P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e BaO vs (CaO + SrO + PbO + Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nos fosfatos de alumínio do CCh.

As boas correlações entre os elementos constituintes do aluminofosfato estudado pode também ser observada em diagramas triangulares com vértices representando os três distintos sítios formadores do mineral (A, B e X), onde observa-se distribuição com maior espalhamento quando considerados somente os principais cátions contituíntes (Al, Ba e P) e menor espalhamento quando considerados todos os cátions possíveis de ocupar os sítios comentados (figura 59).



**Figura 59** - Diagramas triangulares para os cátions (principais e totais em % atômica) dos sítios A, B e X dos aluminofosfatos do CCh.

### VI.3.1.3 - PLASMAS CAULINÍTICOS

Como já foi comentado, a observação de fases de composição caulinitica não foi freqüente nos materiais estudados, apesar de sua identificação por DRX nos materiais mais intemperizados. Ao MO, a caulinita, é observada em fácies com textura fluidal supérgena típica intimamente associada a material rico em aluminofosfatos, em plasmas translúcidos de coloração alaranjada (mais claras que aquelas tonalidades da gorceixita). Ao MEV-EDS foi observada apenas na amostra 53/08, do furo 53R17, como massas sem hábito definido(5-10 $\mu$ m), quase botrioidais, recobrando parcialmente cristais de feldspato em alteração (imagem 52).

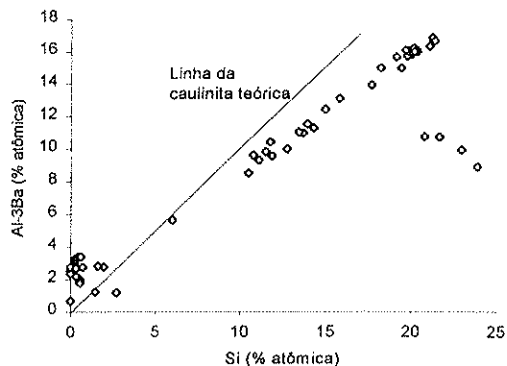
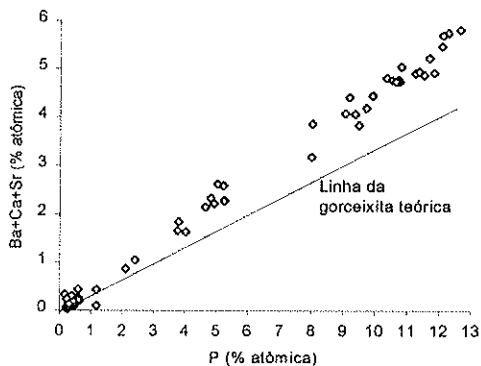
Lâminas delgadas polidas contendo material caulinitico, previamente endurecidos com resina de poliéster, foram investigadas em MEV-EDS semiquantitativo (tabela 44). As análises obtidas mostraram altos teores em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e em menor escala, CaO e SrO, estranhos à caulinita, e evidenciam a íntima associação das fases cauliniticas com produtos aluminofosfáticos e, eventualmente, ferruginosos.

	EDS semiquantitativo (n = 56, % peso)	
	mínimo / máximo	média
MgO	0.00 / 1.24	0.04 ± 0.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.94 / 29.89	23.43 ± 2.87
SiO <sub>2</sub>	0.00 / 48.99	17.55 ± 14.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30 / 26.81	11.56 ± 10.45
K <sub>2</sub> O	0.00 / 0.86	0.31 ± 0.28
CaO	0.01 / 1.38	0.60 ± 0.45
TiO <sub>2</sub>	0.00 / 3.75	0.94 ± 0.79
MnO	0.00 / 0.34	0.06 ± 0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.52 / 24.16	13.00 ± 4.63
ZnO	0.00 / 0.78	0.21 ± 0.17
SrO	0.00 / 2.10	0.47 ± 0.08
BaO	0.00 / 22.34	8.73 ± 8.03
PbO	0.00 / 0.26	0.02 ± 0.06
Total	62.81 / 96.49	76.93 ± 7.49

**Tabela 44** - Composição mínima, máxima e média dos plasmas cauliniticos/aluminofosfáticos/ferruginosos dos bolsões de Cch (análises no anexo XIV).

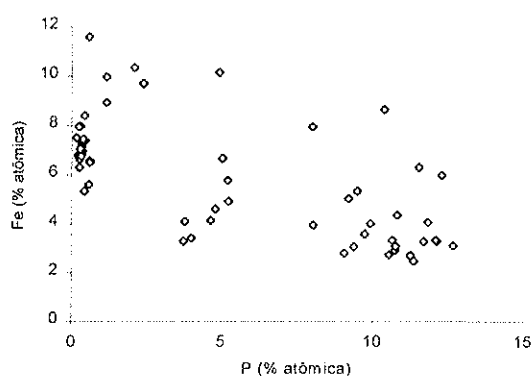
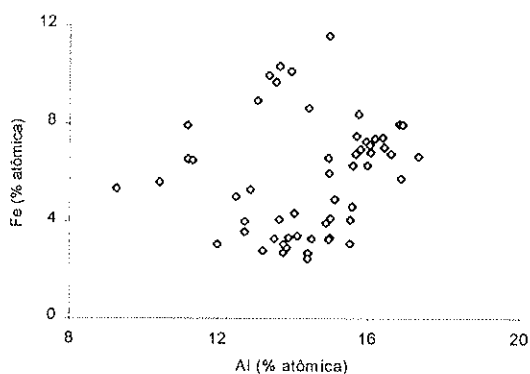
As correlações entre as porcentagens atômicas de P e Ba, e Si e Al (Al não pertencente ao fosfato de alumínio = Al-3Ba, em % atômica) (figura 60) evidenciam a associação da fase aluminofosfática à caulinitica.





**Figura 60** - Diagramas de correlação entre P vs Ba e Si vs Al - 3Ba nos plasmas caulíniticos-aluminofosfáticos do CCh (a partir da % atômica normalizada a 100% para todos os constituintes analisados).

As correlações entre as porcentagens atômicas de Fe e aquelas de Al e P evidenciam alguma participação do Fe nos aluminofosfatos, como já foi citado anteriormente, e não caracteriza participação deste elemento nas fases caulíniticas, sabidamente incompatíveis, em altos teores, às suas estruturas.



**Figura 61** - Diagramas de correlação entre Al vs Fe e P vs Fe nos plasmas caulíniticos/ aluminofosfáticos/ ferruginosos do CCh (a partir da % atômica normalizada a 100% para todos os constituintes analisados).

#### IV.3.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS GLOBAIS DOS MATERIAIS DOS BOLSÕES DE ALTERAÇÃO

Como já foi citado, foram caracterizadas quimicamente sete amostras do material representativo dos bolsões de intemperismo do manto de alteração do CCh; as amostras C-1bc, C-2bc e C-3bd representam a fração < 2mm desses materiais e as amostras C-6, C-22, C-30 e C-34 representam fragmentos não peneirados de fácies com alto grau de intemperização (tabela 45).

	C-1bc	C-2bc	C-3bc	C-6	C-22	C-30	C-34
SiO <sub>2</sub>	39,47	31,84	42,06	25,92	13,49	14,64	30,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,94	11,3	15,91	5,61	1,39	0,79	6,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,71	17,55	17,14	20,99	14,1	19,06	18,41
MnO	0,66	1,13	0,82	1,08	1,08	1,61	1,5
MgO	0,46	1,33	0,39	3,33	1,86	0,28	4
CaO	4,19	2,32	1,7	12,15	15,41	23,21	9,93
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,04	0,15	0,12	0,15	0,13
K <sub>2</sub> O	1,29	4,4	1,39	4,58	1,6	0,24	5,43
TiO <sub>2</sub>	3,35	2,34	3,19	1,66	0,35	0,23	1,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,88	3,65	1,05	8,77	7,47	12,95	5,61
PF	11,26	8,36	11,04	4,97	7,16	7,18	5,85
<b>Total</b>	<b>95,24</b>	<b>84,25</b>	<b>94,73</b>	<b>89,21</b>	<b>64,03</b>	<b>80,34</b>	<b>89,25</b>
S	1915	15050	1890	10910	91960	43150	14170
Ba	14570	94253	16591	42757	185631	111111	59628
Sr	778	16591	485	2648	2937	3738	2477
Y	79	107	114	73	26	23	47
Zr	527	506	602	446	196	55	860
Be	10	19	11	23	16	14	15
V	935	1252	839	1069	960	735	774
Cu	158	102	183	302	89	43	190
Zn	459	676	442	935	880	777	615
Ni	31	20	28	17	6	11	14
Cd	1,8	2,3	0	3,8	1,1	4,3	2,9
Nb	386	677	441	326	649	301	298
Rb	78	205	86	248	128	19	186
Pb	728	753	619	263	962	731	469
Ga	34	31	33	25	33	35	27
Sn	18	18	11	13	0	13	10
As	31	45	25	38	36	33	46
Co	36	26	35	44	19	18	29
Cr	52	70	32	25	36	19	46
Cs	16	31	16	78	27	6,4	39
Hf	13	21	15	25	6,9	6	19
Rb	97	230	82	230	100	110	170
Sc	25	29	26	11	4,1	5,3	10
Th	18	25	22	18	8,8	7,3	11
U	19	31	25	16	37	21	17
La	1240	2900	1380	2390	4660	2840	1840
Ce	1700	3500	1600	3000	4300	3360	2380
Nd	421	820	510	880	710	772	636
Sm	33	56	45	63	33	37	41
Eu	8,2	12	14,2	15,6	4,9	6	8,3
Tb	2,4	3,2	3,7	4,8	1,1	0	1,7
Yb	6,3	8,2	6,8	5,6	1,6	2,4	3,7
Lu	0,95	1,12	1,35	0,65	0,43	0,29	0,64

**Tabela 45** - Análises químicas de materiais dos bolsões de intemperismo do CCh (C-1bc, C-2bc e C-3bc: fração < 2mm; C-6, C-22, C-30 e C-34: amostra total). Técnica: FRX para elementos maiores e ICP para elementos menores, traços; ActLabs.



As relações entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (figura 62) mostradas em diagrama triangular permitem classificar esses materiais intemperizados como ferrita bauxítica, ferrita fosfática e laterita ferruginosa segundo proposta de classificação de Costa (1984).

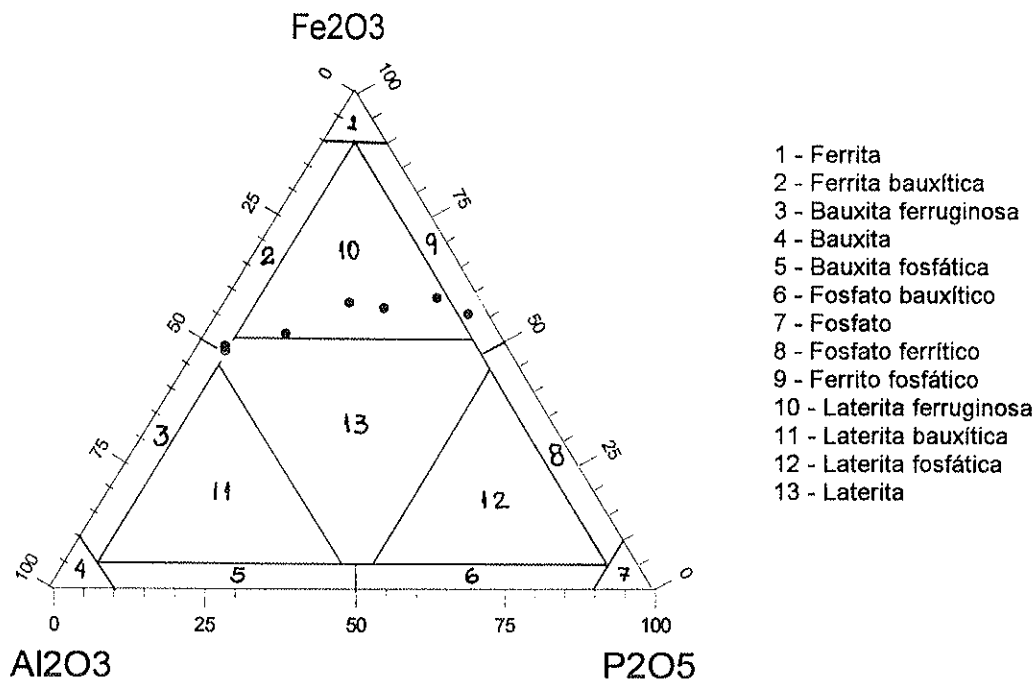


Figura 62 - Diagrama triangular entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh (segundo proposta de Costa, 1984, modificada de Aleva, 1983).

As relações molares entre Si e Al (figura 63) mostram teores intermediários entre aqueles teóricos da caulinita ( $\text{Si}/\text{Al} = 1$ ) e do K-feldspato (ortoclásio, sanidina) ( $\text{Si}/\text{Al} = 3$ ) indicando a formação de fases com composição cauliniticas, e menos freqüentemente argilominerais 2:1 (tipo vermiculita ou interestratificados biotita-vermiculita), segundo análises por DRX.

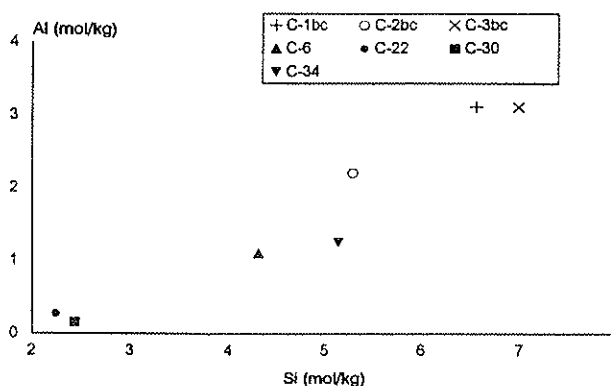


Figura 63 - Diagrama de correlação entre Si e Al (molar) nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.

A relação molar entre Ba e S (figura 64) mostra um excesso em Ba, compatível com a riqueza em fases neoformadas ricas neste elemento encontradas nos materiais intemperizados estudados. Entre os valores avaliados destacam-se dois grupos, um com altas quantidades de barita residual (amostras C-22 e C-30) e outro com neoformação de minerais ricos em Ba, atingindo na amostra C-2bc uma relação molar Ba/S igual a  $\approx 3$ .

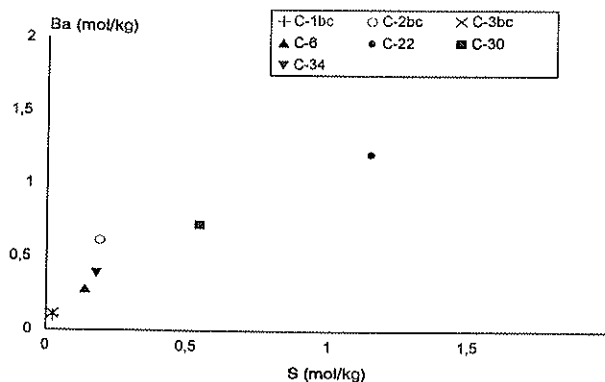


Figura 64 - Diagrama de correlação entre S e Ba (molar) nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.

As relações entre P e Ca são excelentes e ressaltam a importância da apatita como principal mineral fosfático residual, e as boas correlações entre P (ou Ca) e Sr e Na ressaltam a importância desses elementos na apatita, o que foi comumente detectado em MEV-EDS (figura 65).

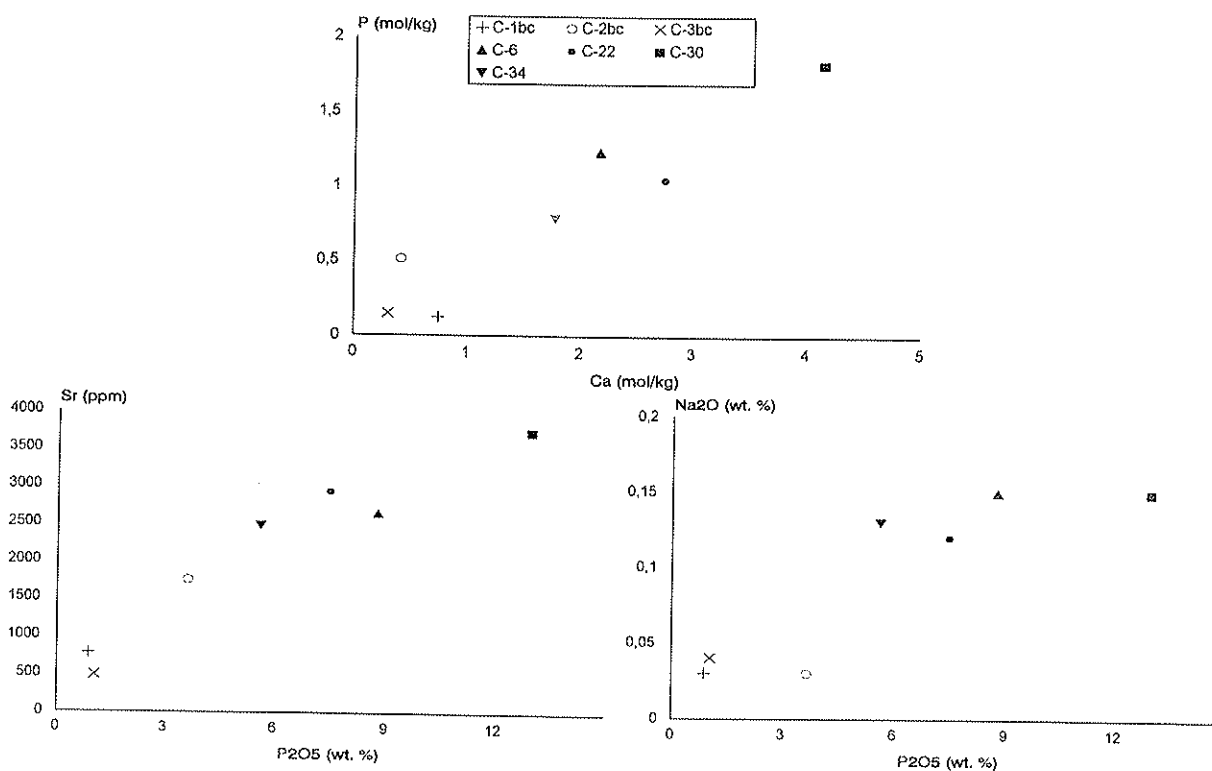
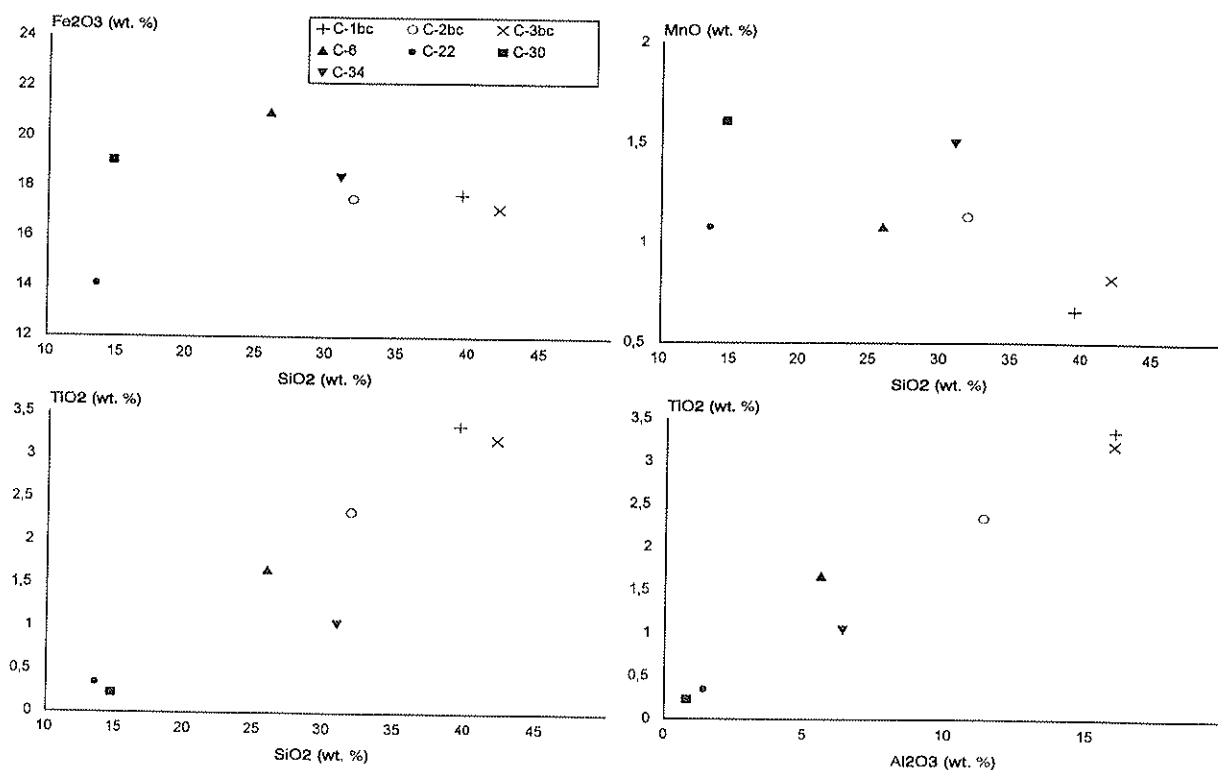


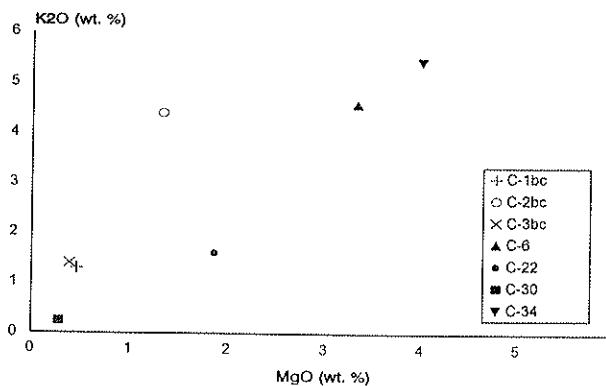
Figura 65 - Diagramas de correlação molar entre CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>O e Sr nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh

Com o abaixamento dos teores em SiO<sub>2</sub>, observa-se um aumento em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO e uma diminuição nos teores em Ti e Al que, por sua vez, mostram excelente correlação entre si, evidenciando a importância nas fases silicáticas, com K-feldspato e nas fases ferruginosas tardimagmáticas residuais (figura 66). O comportamento semelhante e com boas correlações entre Al e Ti evidenciam suas semelhanças de comportamento geoquímico em condições de superfície.



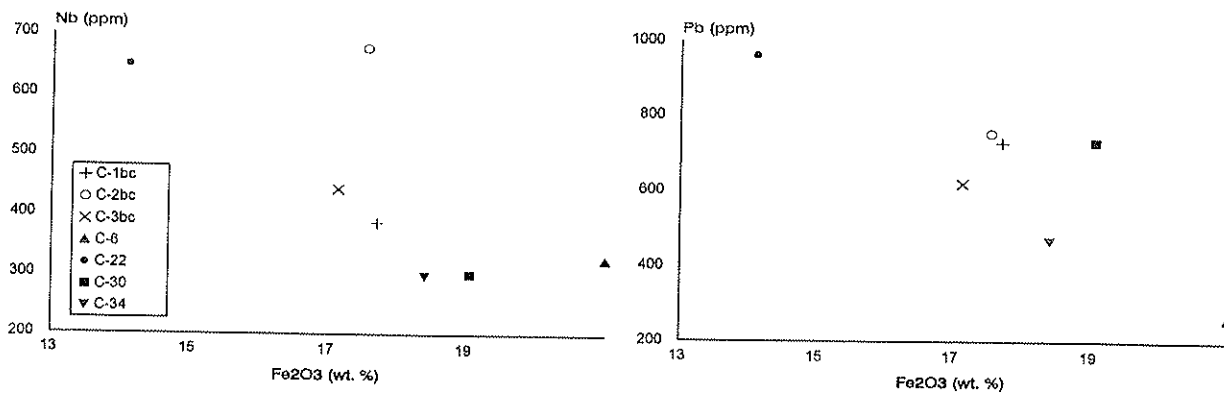
**Figura 66** - Diagramas de correlação entre SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.

A avaliação das correlações entre os teores em K<sub>2</sub>O e MgO (figura 67) sugere a presença do Mg ligado às micas, principalmente naquelas amostras não peneiradas.



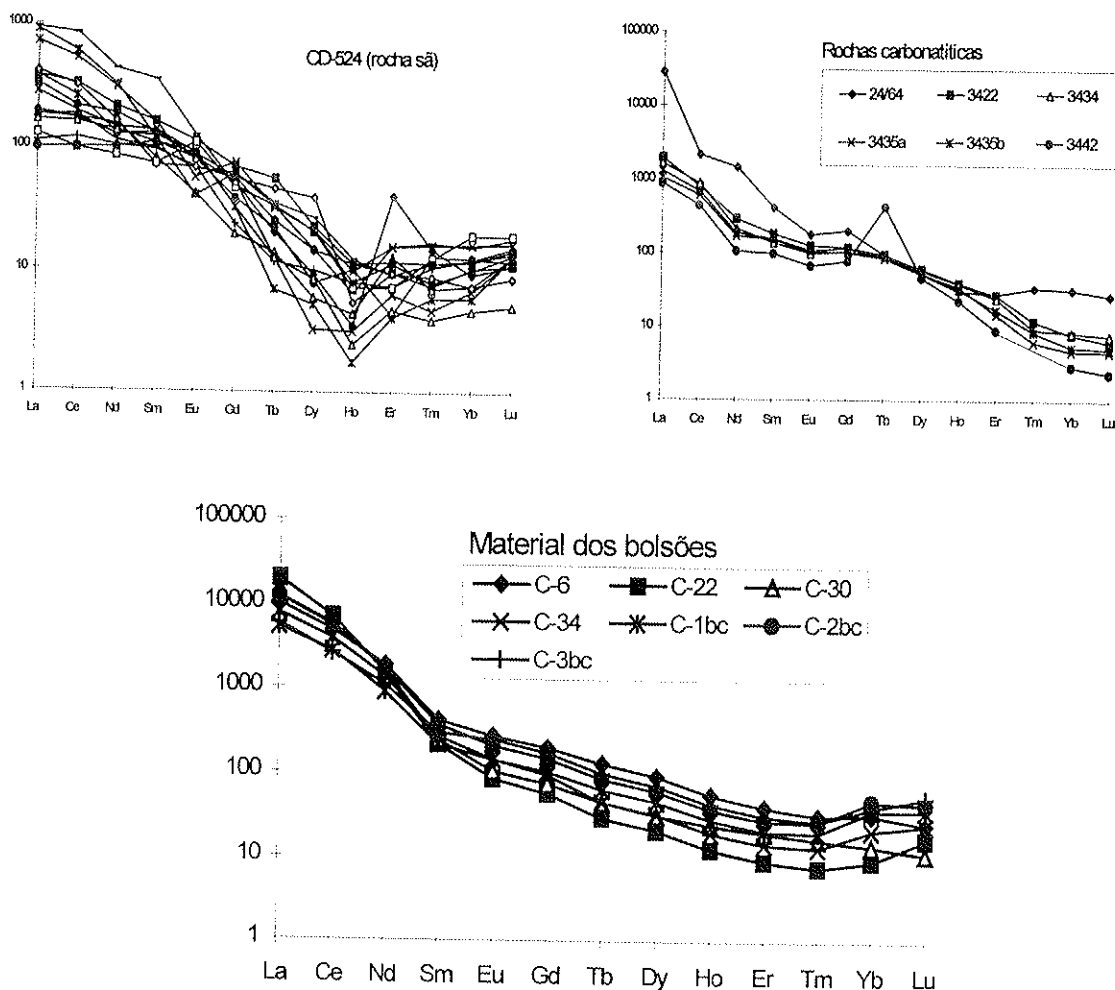
**Figura 67** - Diagrama de correlação entre MgO e K<sub>2</sub>O nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.

Entre os elementos menores, além das boas correlações já comentadas entre Sr e P, observa-se também alguma correlação negativa entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb e Pb (figura 68). Estas correlações com o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são semelhantes àquelas verificadas na fase tardimagmática ferruginosa das rochas silicáticas e carbonatíticas sãs, que apresentam diminuição dos teores em Pb e Nb com o aumento do teor em Fe.



**Figura 68** - Diagramas de correlação entre  $Fe_2O_3$  e Nb e Pb nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh.

Os teores em ETR nos bolsões de alteração do CCh mostram, de maneira geral, um enriquecimento em até 10 vezes em relação àqueles das rochas originais predominantes no complexo, com as amostras não peneiradas atingindo os maiores valores (figura 69).



**Figura 69** - Diagrama de distribuição dos ETR/condritos nas rochas sãs e nos materiais dos bolsões de intemperismo do CCh. (Amostras 3422, 3434, 3435a, 3435b e 3442 são de Castorina et al, 1996). Técnica ICP, ActLabs.

Os valores médios obtidos para  $\Sigma ETR$ , La/Lu e Y (tabela 46) mostram maiores concentrações de ETR nas amostras de fragmentos dos bolsões de intemperismo em relação

àquelas peneiradas, sugerindo estarem estes altos teores ligados à apatita original ainda não liberada, e que faz parte dos fragmentos dos bolsões. Mostram também enriquecimento em ETR leves (representados pelo La) durante o intemperismo em relação à rocha silicática e valores intermediários em relação ao carbonatito são, com valores de La/Lu evidenciando enriquecimento para os materiais dos bolsões e para as amostras de fragmentos e uma diminuição desta relação nas amostras peneiradas.

	$\Sigma$ ETR		La / Lu		Y	
	min / max	média	min / max	média	min / max	média
<b>silicática</b>	590 / 2840	1189 ± 670	7 / 67	28 ± 18	39 / 201	84 ± 46
<b>Carbonatito</b>	2183 / 3307	2865 ± 628	208 / 373	272 ± 68	3 / 11	7 ± 3
<b>Bolsões</b>	9407 / 28565	17064 ± 6679	110 / 1161	491 ± 432	23 / 114	67 ± 37
<b>Fragmentos</b>	13518 / 28565	19823 ± 6341	308 / 1161	728 ± 439	73 / 114	93 ± 20
<b>Fração &lt;2mm</b>	9407 / 20461	13376 ± 6151	110 / 277	176 ± 89	23 / 47	32 ± 13

**Tabela 46** - Valores de  $\Sigma$ ETR, La/Lu e Y (ppm) em materiais sãs e intemperizados do CCh.

O enriquecimento de ETR durante o intemperismo de rochas é citado na literatura (Steimberg & Bonnot-Courtois, 1976, Tazaki et al., 1987, Marker & Oliveira, 1990, Soubiès et al., 1991, Condie et al., 1994, Boulangé & Colin, 1994, entre outros). No entanto, o comportamento relativo desses elementos durante a alteração não foi reconhecido consensualmente nos perfis citados na bibliografia, tendo sido apresentado diferentes tipos de fracionamentos.

Comportamento semelhante ao observado no manto de alteração do CCh, com enriquecimento em ETR e maior retenção de ETR leves, também foi observado em estudos em outros locais (Steimberg & Bonnot-Courtois, 1976, sobre rochas básicas no Senegal, Tazaki et al., 1987 em metassedimentos no Sri Lanka, Lottermoser, 1990 em carbonatito na Austrália e Marker & Oliveira, 1990, em alcali-sienitos no Brasil (BA), entre outros. Dentro deste contexto, alguns trabalhos (Boulangé & Colin, 1994, Tazaki et al., 1987) diferenciam o comportamento do Ce entre os ETR leves como mais concentrados nas partes superiores do perfil de alteração.

Teoricamente (Vlasov, 1966), a mobilidade dos ETR leves é maior em meio ácido e dos ETR pesados em meio básico. Dentro desta óptica, o comportamento do fracionamento entre os diferentes ETR no perfil de alteração do CCh é coerente, onde fragmentos de carbonatito e calcita secundária são observados nas suas fácies mais evoluídas, com soluções percolantes potencialmente alcalinas e lixiviadoras preferencialmente de ETR pesados.

## V - CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS DE C E O NOS CARBONATOS DO CCH

Durante o estudo desenvolvido sobre as rochas do CCh foram caracterizados diferentes tipos de calcitas com gêneses distintas: 1- calcitas endógenas da rocha carbonatítica; 2- calcitas endógenas de rocha silicática; 3- calcitas endógenas de veios tardimagmáticos/hidrotermais; 4- calcitas supérgenas associadas a ossos na aloterita sobre as rochas predominantemente carbonatíticas; 5- calcitas de rocha carbonatítica em início de alteração (predominantemente calcita endógena com presença eventual de calcita supérgena).

Em função desta variedade de calcitas representar pelo menos três ambientes distintos de formação (endógeno, tardimagmático/hidrotermal e supérgeno), tornou-se interessante o estudo das razões isotópicas de C e O, que podem auxiliar na compreensão dos diferentes processos evolutivos. No tocante ao ambiente supérgeno, pode-se avaliar, através dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  dos carbonatos formados neste meio, a importância na participação de  $\text{HCO}_3^{-}$  de origem biogênica que, além de inferir a participação ou não de ácidos orgânicos nas águas superficiais envolvidas na formação da cobertura superficial estudada, pode inferir também paleoclimas, uma vez que as características isotópicas herdadas das vegetações associada, com seus diferentes ciclos biossintéticos (C3, C3-C4, C4 e CAM) (Kunge & Ting, 1978), são bastante características.

Da literatura (Livieres, 1987 e Censi et al., 1989), já se conhecia as relações isotópicas de calcitas da rocha carbonatítica encontrada na frente de lavra carbonática existente no CCh. Estudaram-se então, neste trabalho, as calcitas da rocha alcalina, as de veios e as supérgenas. O estudo isotópico do grupo 5 acima comentado é ainda tentativo, uma vez que acredita-se tratar de uma mistura de diferentes gerações de calcitas, endógenas e possivelmente supérgenas, material não convencional em estudo isotópico. A tabela 47 traz os valores obtidos para as diferentes amostras analisadas.

Na apresentação das características isotópicas serão comentadas inicialmente as referentes aos materiais endógenos, seguida dos materiais supérgenos. Para os materiais endógenos, comentaremos também as características dos isótopos radiogênicos de Sr e Nd que foram utilizados na avaliação dos materiais estudados, bem como, diz respeito à contaminação crustal.



	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
Grupo 1 carbonatito (1)			Grupo 3 calcita hidrotermal		
3443	13,07	-6,49	CAU-08	23,62	-6,19
3434	-11,22	-6,52	C-hi01	24,22	-3,98
3422	13,48	-7,26	C-hi02	23,71	-4,11
3420	15,45	-6,98	C-hi03	24,08	-4,55
3419	19,44	-3,97	C-hi05	22,4	-4,12
3417	16,38	-4,98	C-hi07	23,87	-6,45
3416	17,1	-4,4	C-hi12	22,77	-4,92
3414	17,56	-5,75	C-hi15	21,42	-3,71
3412	17,76	-4,98	C-hi16	24,04	-8,07
3413	16,21	-5,8	C-hi17	22,97	-4,47
3411	15,93	-5,48	C-hi19	23,77	-6,19
3436	12,51	-7,07	C-hi20	23,07	-6,24
3409	14,14	-6,3	C-hi21	22,29	-4,7
3410	22,33	-4,71	C-hi22	20,85	-2,31
3435B	14,94	-6,25	C-Hi23	21,79	-3,21
3442	11,76	-8,08	C-hi-5	23,28	-5,26
3435A	11,53	-7,77	C-hi27	23,4	-3,61
3440	22,91	-4,1	C-hi28	22,41	-9,1
Grupo 1 carbonatitos (2)			Grupo 4 calcita II		
K-1	19	-5,1	C-hi-13	27,21	-5,21
K-2	12,8	-7,8	C-hi14	29,58	-8,13
K-3	13,6	-7,1	C-Ch20a	23,61	-4,58
K-4	17,4	-5,2	C-Ch20b	25,49	-5,55
K-5	11,9	-7,3	C-Ch20c	24,13	-4,37
K-6	21,9	-4,7	C-Ch20d	24,25	-4,31
K-7	14,5	-6,7	C-Ch05	28,09	-7,72
K-8	14	-7,2	C-Ch20e	24,8	-3,98
Grupo 2 rocha silicática (CD-524)			C-602	27,38	-4,7
24/49	12,36	-4,33	C-700	24,98	-6,28
24/50	13,55	-3,86	C-Ch20f	25,2	-6,36
24/51	15,12	-0,62	C-Ch03	25,61	-6,24
24/52	11,45	-4,86	Grupo 5 carbonatito intemperizado		
24/53	11,89	-4,51	C-AU9	16,21	-7,22
24/54	11,04	-5,84	C-hi04	15,36	-5,38
24/55	13,85	-3,25	C-hi06	16,79	-7,47
24/56	10,99	-6,5	C-hi11	12,7	-6,06
24/57	14,96	0,14	C-hi18	17,8	-11,42
24/58	16,77	0,53	C-hi24	15,29	-8,86
24/59	18,47	1,12	C-hi26	13,29	-6,95
24/60	16,98	0,14	C-AU7f	17,1	-11,5
24/61	18,53	1,12	C-AU7g	16,69	-11,54
24/63	15,06	-0,84	C-AU7h	18,39	-7,63
24/64*	16,9	1,12			
24/65	12,87	-3,47			
24/68	19,54	1,12			
24/69	11,79	-2,13			
24/70	13,55	-4,11			
24/71	12,44	-4,11			

**Tabela 47** - Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) e  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB) das diferentes amostras estudadas no CCh. (1) Censi et al. (1989); (2) Livieres (1987); \* veio carbonatítico associado às rochas silicáticas do furo de sondagem CD-524.

## V.1 - CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS ENDÓGENAS DE C E O NAS ROCHAS DO CCH

As relações isotópicas de C e O das calcitas da rocha carbonatítica do CCh foram caracterizadas por Livieres (1987) e por Censi et al. (1989), em amostras coletadas na frente de lavra, tendo estes dois trabalhos obtidos dados muito semelhantes entre si. Livieres (op. cit.) comenta rapidamente os resultados obtidos e credita os altos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  à participação de processos tardimagmático-hidrotermais, eventualmente com participação de águas meteóricas nas fases finais. Censi et al. (op. cit.) estudaram amostras que representam quatro tipos de rochas carbonatíticas encontradas no complexo: **1)** sovito (estágio C-1); **2)** alvikito (estágio C-2); **3)** ferrocarbonatito (estágio C-3) e **4)** sovito recristalizado (estágio C-4). Os valores isotópicos de C e O, juntamente com os de Sr e Nd, além dos teores em ETR permitiu a estes autores concluir sobre a existência de dois estágios principais na evolução das rochas carbonatíticas do Complexo. Um estágio inicial em condições vulcânicas (*Emplacement at shallower levels*), em temperaturas maiores de 400 °C, representado principalmente pelo estágio C-1, e outro mais próximo às condições hidrotermais representado pelos estágios C-2, C-3 e C-4. Admitem ainda a participação de fluidos meteóricos ricos em  $^{18}\text{O}$  no sistema estudado. Analisando o processo evolutivo do corpo carbonatítico como um todo, estes autores admitem ter havido diminuição de pressão dos fluidos envolvidos, com perda de água isotopicamente leve, semelhante ao modelo de destilação Rayleigh.

Castorina et al. (1994) e Castorina et al. (1996) compararam as características geoquímicas dos complexos carbonatíticos do leste do Paraguai (Sapucaí, Cerro Sarambí e Chirigué) com aqueles do Brasil (Ipanema, Itanhaém, Jacupiranga e Juquiá) e de Angola (Bonga e Tchivira). Comentaram ter maior correlação geoquímica entre os elementos traços e isótopos estáveis C e O nos complexos com características intrusivas, como Jacupiranga e Juquiá, e menor correlação naqueles com características efusivas como Chirigué, Sapucaí, Cerro Sarambí e Bonga (Angola).

As características isotópicas de C e O das calcitas das rochas silicáticas e dos veios hidrotermais do CCh foram avaliadas juntamente com aquelas das rochas carbonatíticas obtidas por Censi et al. (1989).

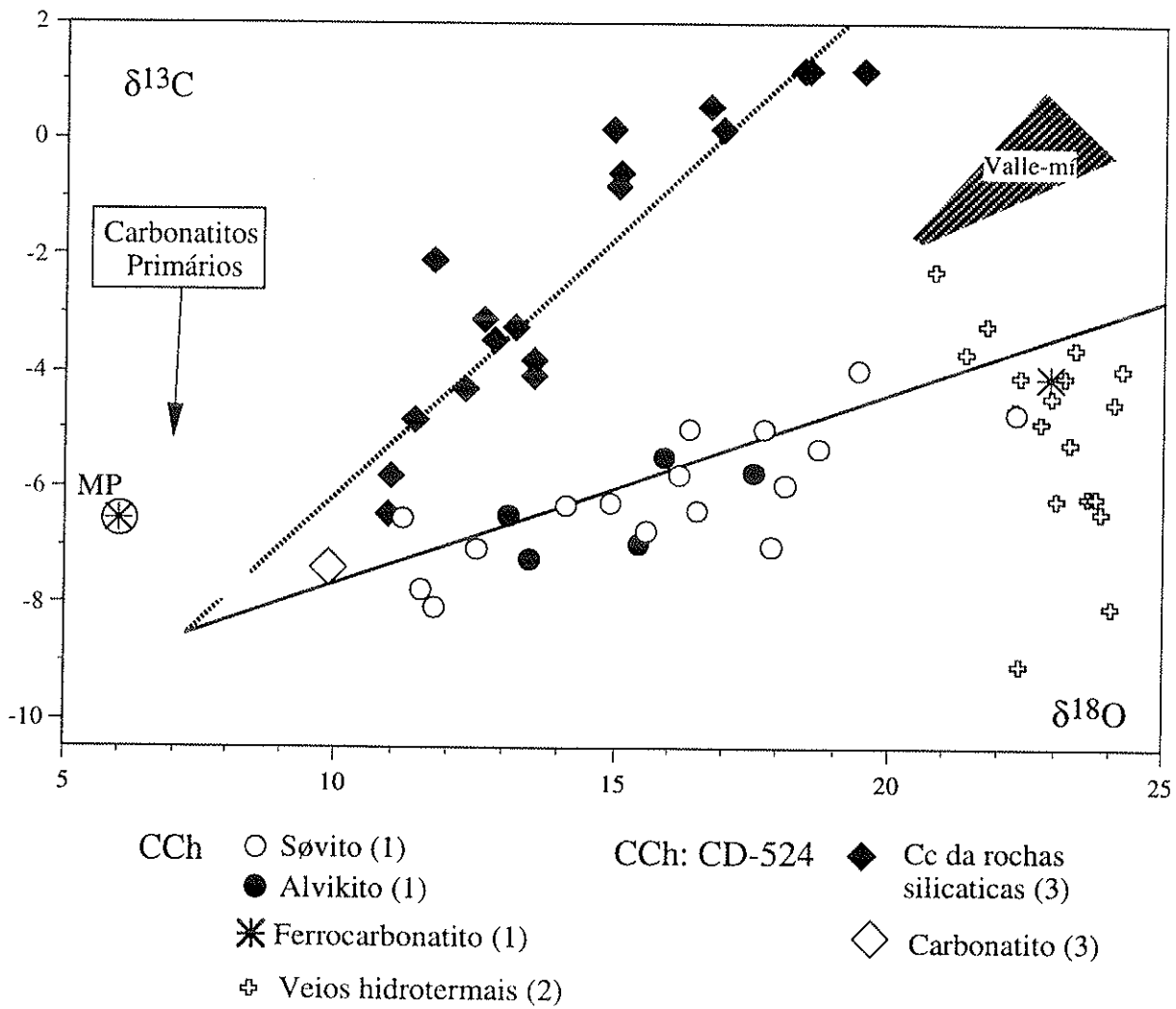
Os valores obtidos de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  para as rochas silicáticas variam respectivamente de 10,99 a 19,54‰ e de -6,50 a 1,12‰, ambos de sovito para traquifonolito (segundo classificação proposta por De La Roche et al. (1980), e mostram um alinhamento de índice de correlação de 0,93 em diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  (figura 70). Quando avaliados juntamente com aqueles de Censi et al. (1989), com índice de correlação de 0,76 em diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$ , mostram um ponto de intersecção, entre as retas de correlação comentadas, próximo ao campo dos carbonatitos primários de Taylor et al. (1967) com valores de 7,2 e -8,5‰, respectivamente para  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ . Juntamente com os pontos obtidos por Livieres (1987) mostram um ponto de intersecção com

valore 8,9 e -8,2 para  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , praticamente dentro do campo dos carbonatitos primários de Taylor et al. (1967). Teoricamente os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  no ponto de intersecção comentados caracterizam a composição isotópica no provável líquido original das rochas alcalino-carbonatíticas, e possibilita o desenvolvimento de cálculos e modelagens como os propostos por Censi et al. (1996), não mais com um valor estimado, mas sim utilizando um valor medido. Neste caso, optou-se pelo ponto de intersecção com valores mais extremados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , respectivamente 7,2 e -8,5‰, caracterizado pela intersecção entre as retas de correlação para os dados de Censi et al. (1989) e deste trabalho, respectivamente relativos a carbonatos de rochas carbonatíticas e silicáticas.

Os altos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , obtidos para as amostras de rocha silicática do CCh (até 1,12‰) mostram-se um pouco anômalos em relação àqueles da literatura. Segundo compilação feita por Deines (1989), 91% do valores de  $\delta^{13}\text{C}$  avaliados para rochas carbonatíticas e silicáticas variaram entre -2 e -8‰, sendo mais raros aqueles com valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ ; segundo este autor, não há variação significativa entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos carbonatos dessas rochas. Santos & Clayton (1995) creditam os altos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (até 0,8‰) obtidos para as rochas carbonatíticas do complexo de Mato Preto (PR) como resultado de contaminação crustal, uma vez que este complexo é intrusivo em granitos e metassedimentos carbonáticos do Grupo Açungui (Proterozóico Superior), com valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre -6,0 e 0,5‰. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  nas rochas silicáticas do CCh podem chegar a até 1,12‰, porém a possibilidade de contaminação crustal não é evidente, uma vez que os terrenos carbonáticos mais importantes nas proximidades da área estudada estão próximos ao Rio Paraguai, pelo menos 150km a W-NW do CCh. Especificamente na região do CCh, Castorina et al. (1996) mostram a possibilidade da presença de sedimentos de idade Cambriana a Jurássico-Cretácico com calcários, arenitos, arcósios, conglomerados e siltitos (figura 6).

A possibilidade de mudanças nas características isotópicas iniciais por contaminação crustal durante a formação das rochas do CCh foi avaliada pelo estudo dos isotopos radiogênicos de Sr e Nd e serão comentadas a seguir.

O valor de  $\delta^{18}\text{O}$  no ponto de intersecção entre as retas de correlação da figura 70 ( $\delta^{18}\text{O} = 7,2‰$ ) é coerente com aqueles esperados para as fases iniciais de cristalização de rochas carbonatíticas, ou dos carbonatitos primários de Taylor et al. (1967), e aquele de  $\delta^{13}\text{C}$  mostra-se levemente enriquecido em  $^{12}\text{C}$ . Este enriquecimento pode ser explicado tentativamente pela eventual composição basanítica do magma original das rochas do CCh. Este tipo de magma foi bem caracterizado em calcita de rocha basanítica localizada próximo à região do Rio Apa (Província Alto Paraguai), aproximadamente 150km a NW do CCh, com valores de 8,53 e -7,30‰ respectivamente para  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ . Segundo Deines (1989), sabe-se que os valores médios de  $\delta^{13}\text{C}$  para rochas basálticas variam entre -4 e -9‰, também compatíveis com o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  encontrado para o magma original do CCh ( $\delta^{13}\text{C} = -8,5‰$ ).



**Figura 70** - características isotópicas das calcitas de rochas carbonatítica, silicática e hidrotermal do CCh.

A aplicação do modelo proposto por Censi et al. (relatório interno/Universidade de Palermo) foi avaliada para as rochas do CCh em condições vulcânicas iniciais (pré-hidrotermalismo), em temperaturas de 750, 650, 500 e 450°C e com relações  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  de 0,5 e 1,0. O ponto inicial é aquele da intersecção das retas de correlação obtidas por Censi et al. (1989) para carbonatitos e deste trabalho para rochas silicáticas; as temperaturas escolhidas foram fixadas pela observação dos dados da bibliografia sobre CCh (Censi et al., 1989; Hagerthy & Mariano, 1983), e as relações  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  foram ajustadas comparando aquelas obtidas na modelagem teórica sobre as retas de correlação obtidas pelos dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ .

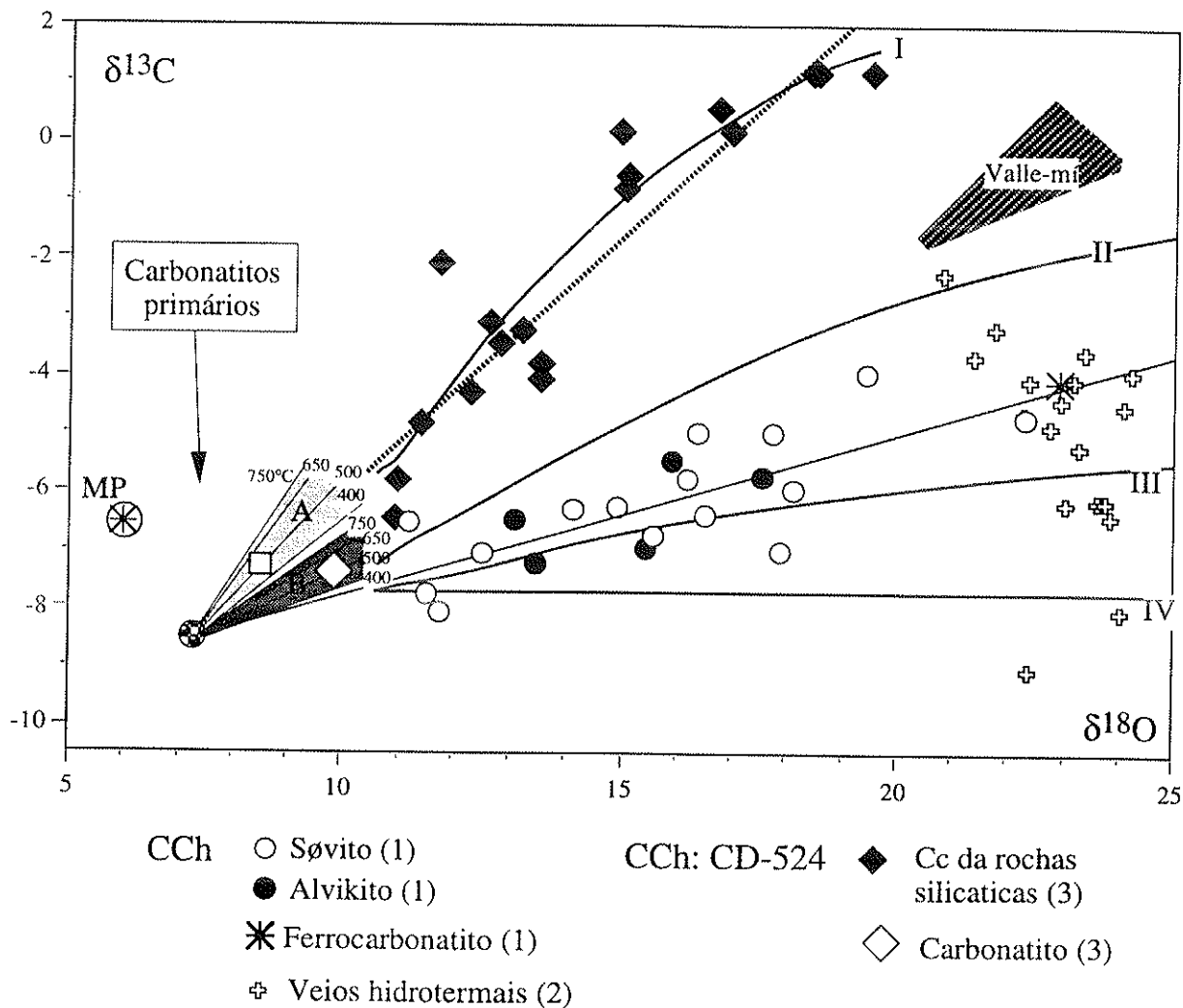
Para as condições hidrotermais, a modelagem foi efetuada para temperaturas igual e inferiores a 400°C, e com relações  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  de 0,8, 0,9, 1,0 e 10 (figura 71), utilizando os mesmos critérios descritos para as condições pré-hidrotermais acima comentados.

A observação das curvas de correlação linear obtidas por Censi et al. (1989) e neste trabalho, juntamente com as curvas obtidas na modelagem, indica temperaturas de formação muito próximas para os dois grupos de rochas, variando entre 450 e 500°C para as rochas silicáticas (deste trabalho) e abaixo de 400°C para as rochas carbonatíticas (de Censi et al., op. cit.), quando consideradas as relações  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  de 0,5 e 1,0 respectivamente para os fluidos associados às rochas silicáticas e carbonatíticas.

Nas condições hidrotermais, as rochas silicáticas mostram-se bastante compatíveis a fluidos com relação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  igual a 0,8 para as rochas silicáticas e variando predominantemente entre 0,9 e 1,0 para os fluidos associados às rochas carbonatíticas.

O grupo de dados obtidos para as amostras de calcita de veio hidrotermal mostrou os maiores valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e os menores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no grupo de calcitas endógenas, alinhados numa reta com baixo índice de correlação (-0,53). Este comportamento isotópico pode ser explicado pela participação de águas meteóricas, que favorece o enriquecimento em  $^{18}\text{O}$ , ricas em  $\text{CO}_2$  proveniente da decomposição de matéria orgânica, favorecendo o enriquecimento em  $^{12}\text{C}$ .

A possibilidade de contaminação crustal nas rochas silicáticas e carbonatíticas foi avaliada em algumas amostras, tanto de carbonatito como de rocha silicática, pela composição dos isótopos radiogênicos de Sr e Nd (tabela 48).



**Figura 71** - Aplicação das curvas de fracionamento isotópico de C e O conforme modelo proposto por Censi et al. (1996) sobre os valores isotópicos das calcitas endógenas do CCh e dos carbonatos da plataforma carbonática de Valle mí. MP = Manto Primordial (Hoefs, 1980), Carbonatitos Primários de Taylor et al. (1967).

Fatores de fracionamento isotópico:

$$\Delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2\text{-Cc})} = -3,2798 + 10611/\text{T}^\circ\text{k} - 1803400/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (Bottinga, 1968);}$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{(\text{Cc-H}_2\text{O})} = 3,39 - 2780000/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (O'Neil et al., 1969) e,}$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2\text{-Cc})} = 2,4612 + 7666,3/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (Bottinga, 1968).}$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{(\text{Cc-HCO}_3\text{-})} = 1,943 + 1866,101/\text{T}^\circ\text{k}^2 \text{ (Robinson, 1975).}$$

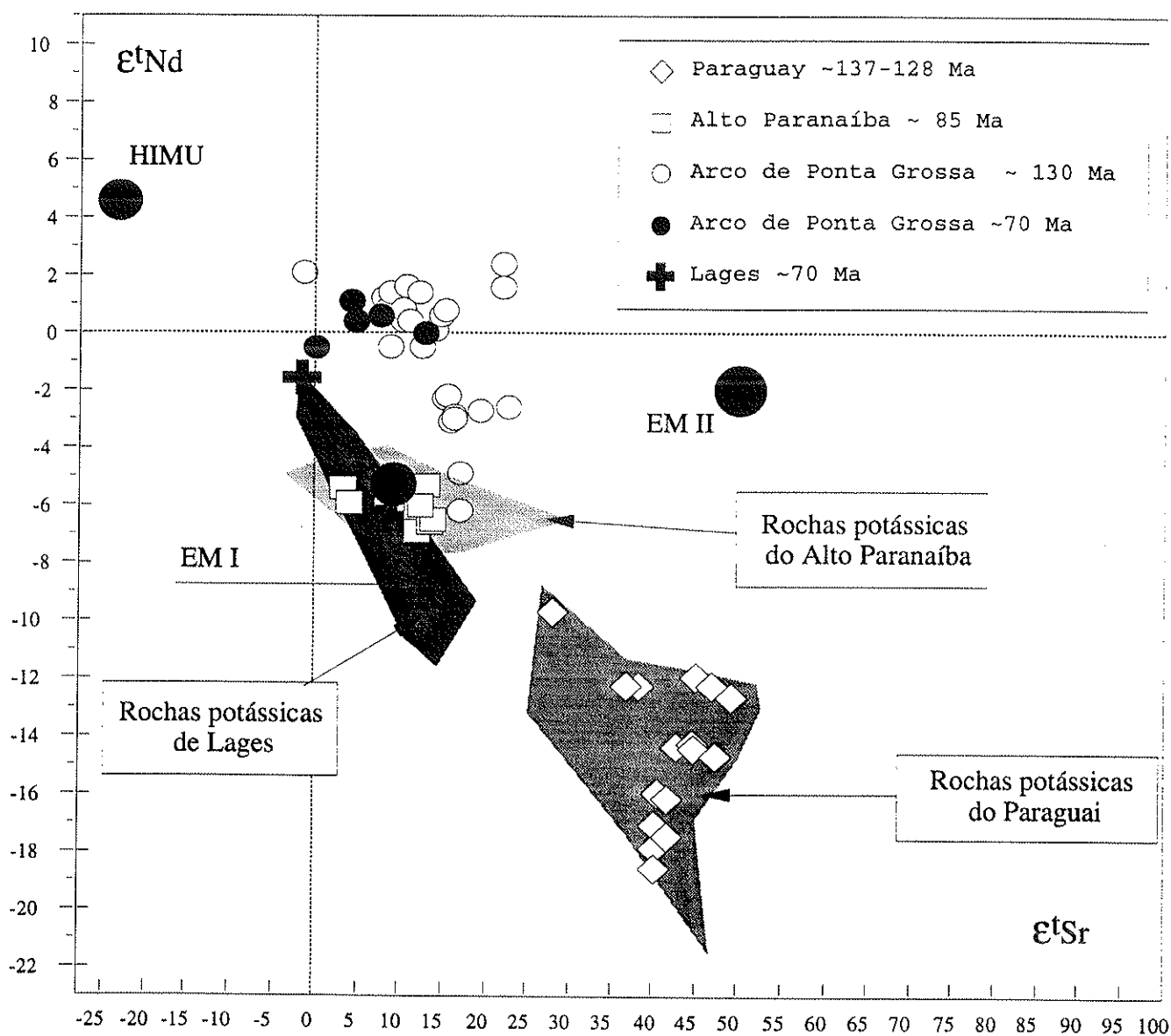


Amostr a	Tipo de rocha*		Rb	Sr	Sm	Nd	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon^{\text{Sr}}$	$\epsilon^{\text{Nd}}$
3409	sovito	RT	31.0	4158	36.0	309.0				
3411	alviquito	RT	24.0	2031	33.0	181.0				
3420	alviquito	RT	36.0	3129	28.0	133.0				
3422	alviquito	RT	39.0	5243	30.0	178.0				
		Cc	17.8	5904	28.1	136.0	0.707215(10)	0.511653(7)	40.5	-18.0
3423	D-traquito	RT	218.0	500	77.0	405.0	0.70954(2)	0.511709(3)	39.4	-16.7
3424	D-traquito	RT	256.0	543	64.1	358.0	0.70975(2)	0.511735(5)	39.6	-16.1
3434	sovito	RT	36.0	7441	20.0	120.0				
		Cc	31.4	11111	17.6	99.9	0.707220(10)	0.511660(9)	40.6	-17.5
3435A	alviquito	RT	39.0	9133	20.0	124.0				
		Cc	24.1	14520	14.4	79.9	0.707219(10)	0.511731(10)	40.7	-16.2
3435B	sovito	RT	58.0	4397	18.0	117.0				
		Cc	20.0	9972	24.2	88.0	0.70722(3)	0.511739(7)	40.7	-17.0
3440	Fe-carbonatito	RT	151.0	1776	12.0	110.0				
3442	sovito	Cc	27.1	17940	15.0	49.8	0.707218(10)	0.511659(9)	40.7	-18.8
3443	alviquito	RT	59.1	7103	27.2	151.0	0.707256(7)	0.511730(9)	40.7	-16.2
24/52	traquito	Rt	63.9	2187	10.8	66.5	0.707686(12)	0.511810(8)	45.2	-14.5
		Cc	35.5	2923	14.8	74.5	0.707621(18)	0.511831(10)	45.1	-14.4
24/56	sillicocarbonatito	RT	341.0	8650	162.6	1203	0.707526(8)	0.511639(6)	42.1	-17.5
24/61	fonotefrito	RT	151.6	1731	10.9	118.2	0.708182(7)	0.511753(3)	47.6	-14.8
		Cc	36.0	3158	10.1	56.38	0.707910(7)	0.511796(3)	49.7	-14.9
		IR	667.4	1536	11.0	126.5	0.709859(18)	0.511782(13)	44.1	-14.2
24/64	sovito	RT	28.9	10300	131.5	679.0	0.707324(8)	0.511733(5)	42.1	-16.3
24/71	traquito	RT	328.9	863	6.61	49.8	0.709628(10)	0.511799(7)	45.0	-14.4

**Tabela 48** - Teores em Rb, Sr, Sm e Nd e  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ,  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ ,  $\epsilon^{\text{Sr}}$  e  $\epsilon^{\text{Nd}}$  de algumas amostras do CCh; amostras 3409 a 3443 (Castorina et al. 1996), amostras 24/52 a 25/71 (deste trabalho).

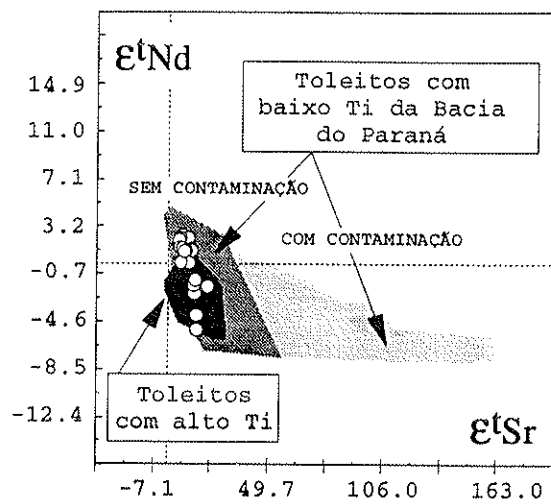
A observação das razões isotópicas iniciais de  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  e  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  mostram valores muito próximos para o conjunto das amostras do CCh, com médias respectivamente de  $0,7072 \pm 0,0002$  e  $0,5118 \pm 0,0001$ , não evidenciando contaminação crustal significativa nestas rochas. A observação do campo de ocorrência das rochas estudadas em diagrama  $\epsilon^{\text{Sr}}$  vs  $\epsilon^{\text{Nd}}$  (Figura 72), mostra a compatibilidade destas com o alinhamento empírico obtido para as rochas com características mantélica (*Mantle array*), caracterizando também sua não observável contaminação crustal nas condições analíticas utilizadas.

Entre as amostras das rochas alcalino-carbonatíticas da figura 72, aquelas do Arco de Ponta Grossa são as que mais se afastam do alinhamento empírico para as rochas do manto (*mantle array*). Ainda assim, neste grupo de rochas, é desprezível a contaminação crustal quando observados seus valores de  $\epsilon^{\text{Sr}}$  e  $\epsilon^{\text{Nd}}$  juntamente com aqueles tipicamente indicativos de contaminação de alguns basaltos toleíticos da Bacia do Paraná (Comin-Chiaramonti et al. 1996) (Figura 73).



**Figura 72** - Diagrama de correlação entre  $\epsilon^{tSr}$  e  $\epsilon^{tNd}$  para as rochas carbonatíticas do Paraguai, do Alto Paranaíba, Arco de Ponta Grossa e Lages, juntamente com os pontos teóricos esperados para o manto empobrecido (HIMU) e enriquecido sem contaminação crustal (EM I), e com contaminação crustal (EM II); Fonte: Comin-Chiaramonti & Gomes (1996) e dados da tabela 48.

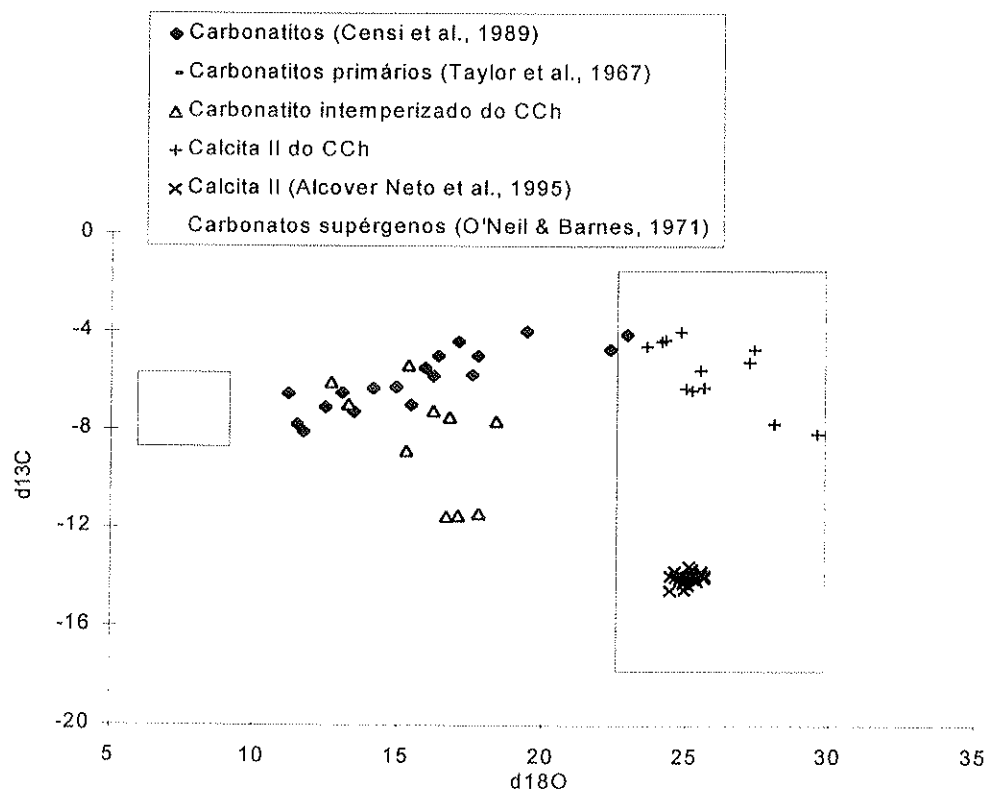
## ARCO DE PONTA GROSSA



**Figura 73** - Diagrama de correlação entre  $\epsilon^{Sr}$  e  $\epsilon^{Nd}$  para as rochas carbonatíticas do Arco de Ponta Grossa e basálticas toleíticas da Bacia do Paraná; Fonte: Comin-Chiaramonti et al. (1996).

## V.2 - CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS SUPÉRGENAS DO C E O NAS ROCHAS DO CCH

As características isotópicas de C e O dos carbonatos supérgenos do manto de alteração desenvolvido sobre as rochas do CCh foram estudadas em calcitas supérgenas associadas a ossos na aloterita sobre as rochas predominantemente carbonatíticas e em calcitas de carbonatito em início de alteração (predominantemente calcita endógena com presença eventual de calcita supérgena) e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  são mostrados na figura 74.



**Figura 74** - Características isotópicas das amostras de calcitas supérgena (CCh e Juquiá) e carbonatitos intemperizados (CCh); x = Alcover Neto et al. (1995).

Os valores isotópicos das amostras de rocha carbonatítica em início de alteração mostram os menores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre aqueles estudados neste trabalho (endógenos e supérgenos), praticamente sem modificações nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação aos das rochas carbonatíticas sãs. Neste conjunto de rochas há índice de correlação de -0,70 entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , com alinhamento coerente com aqueles esperados para o fracionamento isotópico de C e O em condições de superfície, ou seja enriquecimento simultâneo em  $^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$ . Os seus baixos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , inferiores àqueles obtidos para as calcitas associadas a ossos pode representar uma maior participação de  $^{12}\text{C}$  no ambiente de formação de dissolução dos carbonatitos e recristalização das eventuais calcitas supérgenas, ou diferentes cinéticas de cristalização, e portanto fracionamento isotópico, comparativamente àqueles ambientes das calcitas associadas a ossos. O fato de não ter sido confirmada a presença de calcita supérgena nesses materiais, inferida apenas pelos valores isotópicos de C e O, torna qualquer interpretação apressada e estudos sistemáticos devem ser feitos nesses materiais.

Os valores médios de  $\delta^{18}\text{O}$  nas calcitas supérgenas associadas a ossos ( $-4,85 \pm 1,68\%$ ) são compatíveis com aqueles esperados para calcitas desenvolvidas sob a influência de águas meteóricas com  $\delta^{18}\text{O}$ , variando entre 5 e 6‰, segundo curva proposta por Cerling (1984) e recentemente avaliada por Almeida et al. (1996) para calcitas supérgenas de regiões tropicais. A composição isotópica das águas de superfície sobre o CCh foi avaliada em amostras coletadas em ribeirão dentro do complexo, e caracterizou valores compatíveis com os esperados para a região (Yurtsever, 1975 apud Almeida et al. 1996) com  $\delta^{18}\text{O}$  médio ( $n=3$ ) de 5,94‰. As variações de até aproximadamente 6‰ em  $\delta^{18}\text{O}$  evidencia, no entanto, o desequilíbrio isotópico entre as águas meteóricas locais e a calcita neoformada do CCh. Quando ocorre equilíbrio isotópico entre calcitas supérgenas e águas meteóricas associadas, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  são bem característicos, com formação, eventualmente, das chamadas linhas da calcita meteórica (*calcite line*) em diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$ , onde variações nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  são mais comuns e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  são praticamente constantes (Lohmann, 1987).

Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  para as calcitas associadas a ossos são os que representam maior enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  entre as amostras trabalhadas (endógenas e supérgenas), praticamente sem variações nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em relação às amostras da rocha carbonatítica sã. Estes valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  apresentam uma correlação de -0,73, e são semelhantes aqueles da rocha carbonatítica intemperizada, também compatíveis com o fracionamento em ambiente supérgeno.

Os alinhamentos obtidos para os dois grupos de calcitas acima comentadas assemelha-se bastante com aqueles obtidos para as calcitas de veios hidrotermais do CCh e caracterizam, aparentemente, o alinhamento típico para o fracionamento isotópico em calcitas com participação de águas meteóricas na região estudada.

As características isotópicas das amostras de calcita supérgena associadas a ossos do CCh, quando comparadas àquelas encontradas no manto de alteração sobre o complexo de Juquiá (Alcover Neto et al. 1995) evidencia o maior equilíbrio isotópico desta última com as águas meteóricas locais, justificado pelos autores como decorrentes dos sucessivos processos de dissolução e recristalização observados nestes minerais, com geração de calcitas cada vez mais equilibradas isotopicamente com as condições de superfície.

Ainda comparando as calcitas supérgenas desses dois complexos, no CCh as calcitas mostram-se bem menos enriquecidas em  $^{12}\text{C}$ , o que é compatível com a diferença existente entre as coberturas vegetais das respectivas regiões comentadas. No Vale do Ribeira, onde localiza-se o complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá, existe Mata Atlântica sob um clima bastante úmido e, na região do CCh há Mata de transição (Mata Atlântica - Serrado), com predominância deste último, e clima mais seco. Em termos de atividade do ciclo biossintético, responsáveis por grande parte do enriquecimento em  $^{12}\text{C}$  observado em carbonatos supérgenos, a Mata Atlântica (ciclo biossintético C3) é mais ativa que aquele do Serrado (ciclo biossintético C4 ou C3-C4).

## VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Complexo Alcalino-carbonatítico de Chiriguelo é constituído por rochas silicáticas, carbonatíticas, brechas e veios hidrotermais. As rochas silicáticas são basicamente feníticas, com predominância de alcali-sienitos e nefelina sienitos e, menos freqüentemente, de traquitos e carbonato-sienitos. As rochas carbonatíticas são basicamente calcíticas, com variadas granulometrias, eventualmente sílico-carbonatíticas e, mais raramente, ferrocronatíticas. Brechas ocupam parte importante do complexo e caracterizam-se por conter fragmentos do embasamento ou de rochas feníticas ou carbonatíticas, envolvidas numa matriz ferruginosa (goethita/hematita) de granulação fina. A venulação hidrotermal é basicamente calcítica, onde destaca-se a presença do quartzo e, menos freqüentemente, há associação com fases ferruginosas com apatita e pirocloro. Estas feições foram observadas na amostragem deste trabalho, confirmando as informações da literatura a respeito do CCh (Livieres, 1987, Censi et al., 1989) Rodbergitos, rochas feníticas trabalhadas por fluidos silicoferruginosos tardios, citados por Druecker (1981) e biotita sovitos, citados por Druecker (1979), não foram trabalhados nesta pesquisa.

Como é típico dos complexos alcalino-carbonatíticos, as relações entre os diversos tipos de rochas no CCh são bastante complexas, com texturas evidenciando grande número de pulsos magmáticos durante sua formação. Dentro deste contexto, as fases tardimagmáticas e hidrotermais ricas em ferro destacam-se, com a formação de fácies ferrunizadas ou brechas de granulação fina e granulação generalizada. Assim, há uma relativa homogeneidade química entre as rochas do CCh, quando avaliadas como um todo, porém com grande heterogeneidade nas fácies litológicas que compõem o maciço.

As rochas silicáticas são constituídas predominantemente por feldspato potássico e egirina-augita e, em menores quantidades, por andradita, biotita, titanita e opacos (hematita e goethita). Sobrepondo-se à rocha carbonatítica, associados à fase hidrotermal, são observados, localizadamente, minerais do grupo do pirocloro. Estes minerais foram caracterizados como predominantemente plumbopirocloros, existindo também, em menor escala, pirocloros ricos em bário e em chumbo, sempre com a presença significativa de urânio. Sua ocorrência está associada à fase ferruginosa tardimagmática, com apatita e, menos freqüentemente, andradita; goethitas pseudomórficas do pirocloro são comuns. A fase tardimagmática tem mineralogia basicamente formada por compostos ferruginosos (goethita e hematita) e, mais raramente, por compostos ferro-titaníferos tipo ilmenita (ou pseudo-rutilo).

As rochas silicáticas do CCh são predominantemente miasquíticas, ocorrendo no campo das rochas subalcalinas, com relação  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ . As análises destas rochas encontradas na literatura (Livieres, 1987 e Censi et al., 1989) e as análises deste trabalho mostraram muita semelhança, evidenciando uma certa homogeneidade química. Contêm teores de até 55% em  $\text{SiO}_2$ , até 15% em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e até 10% em  $\text{K}_2\text{O}$ , correspondendo à importância do K-feldspato, e menores teores, de até 2%, em  $\text{Na}_2\text{O}$ , relacionados às menores quantidades de



egirina-augita. As correlações negativas destes dados geoquímicos para sílica, ferro e cálcio, caracterizam a participação das fases carbonáticas e ferruginosas associadas às rochas silicáticas. Entre os elementos menores e traços, destacam-se os teores variados de  $P_2O_5$ , que oscilam de praticamente zero a 1,2% e os teores em bário e estrôncio, respectivamente próximos de 3000 e de 1500ppm.

As rochas carbonatíticas são classificadas litoquimicamente como carbonatitos ss e sílico-carbonatitos em diagrama  $CO_2/S/A$  e os carbonatitos ss são classificados como cálcio-carbonatitos em diagrama  $C/M/F$  de Wooley (1982) e, analogamente às rochas silicáticas, mostram muita semelhança entre suas composições químicas totais aqui obtidas e aquelas apresentadas na bibliografia (Livieres, 1987 e Censi et al., 1989). Caracterizam-se por conter até 52% em CaO (56% em CaO é o teor da calcita pura) e 10% de  $SiO_2$ , predominantemente como quartzo. As correlações negativas encontradas entre CaO e  $Fe_2O_3$  evidenciam a participação da fase ferruginosa junto às fases carbonatíticas. Entre os elementos menores e traços, destaca-se o fósforo, com grande variação nos teores em  $P_2O_5$  que, analogamente às rochas silicáticas, não mostraram correlação com nenhum outro elemento analisado, estando, no entanto, presente sob a forma de apatita. Os teores em BaO são também variados, podendo chegar a 2,5%, refletindo a importância da barita na rocha.

A avaliação conjunta das análises químicas totais das rochas carbonatíticas e silicáticas mostra a associação de teores importantes em Ti, Mn, Nb, V, Pb e Zn, associados à fase ferruginosa, confirmados em análises pontuais ao MEV-EDS. A aparente homogeneidade química das rochas encontradas no CCh não reflete sua constituição faciológica, marcada pela heterogeneidade, com grande variação nas proporções entre as diferentes rochas formadoras do complexo, de local para local dentro do maciço, resultado dos seus fenômenos de gênese.

Foram ainda caracterizados, neste trabalho, algumas feições inéditas, quais sejam, a presença de microinclusões de óxidos e fosfatos de ETR em calcita da rocha carbonatítica, a riqueza em Mn, Pb, V e Ti, ligados à fase ferruginosa tardimagmática e, finalmente, a relação do pirocloro, com a fase ferruginosa tardimagmática.

As características isotópicas de Sr e Nd apresentadas pelas rochas do CCh são compatíveis com os valores esperados para rochas com herança isotópica mantélica, não evidenciando contaminação crustal significativa. Para C e O, as características isotópicas das calcitas da rocha silicática mostraram curva de fracionamento com índice de correlação de 0,93 em diagrama  $\delta^{18}O$  VS.  $\delta^{13}C$ . Esta curva, juntamente com a curva obtida por Censi et al. (1989) para as rochas carbonatíticas de CCh, mostrou um ponto de intersecção com valores de 7,2 e -8,5‰ respectivamente para  $\delta^{18}O$  e  $\delta^{13}C$ , que pode ser considerado como a provável composição isotópica do material original mantélico das rochas do CCh. Assim, a sobreposição das curvas obtidas neste trabalho, para rochas silicáticas, e aquelas de Censi et al. (1989) para rochas carbonatíticas, com as curvas propostas por Censi et al. (1996) para modelagem de sistemas magmáticos alcalino-carbonatíticos indicou ambiente de formação pré-hidrotermal, com temperaturas próximas de 500°C e relação  $CO_2/H_2O$  compatíveis a 1:2 para as rochas silicáticas

e temperaturas próximas de 400°C com relação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O compatível a 1:1 para as rochas carbonatíticas.

Sobrepondo, ainda, as curvas modeladas por Censi et al. (1996), as obtidas neste trabalho e as de Censi et al. (1989), estimou-se ambientes de formação hidrotermais (temperaturas inferiores a 350°C) com relações CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O próximas a 0,8 para as rochas silicáticas e variando predominantemente entre 0,9 e 1,0 para as carbonatíticas. Os valores de δ<sup>13</sup>C obtidos aqui para as calcitas de rocha silicática são superiores aos encontrados na literatura e a possibilidade de contaminação crustal por rochas carbonáticas é pouco provável, pois não há disponibilidade nas encaixantes do CCh, e nem a isotopia de Sr e Nd caracterizou tal contaminação. Já para o complexo de Mato Preto, Santos & Clayton (1995), usando também dados isotópicos, chegaram a caracterizar uma contaminação por rochas carbonáticas.

A curva de fracionamento obtida para as calcitas de veios hidrotermais apresentou fraca correlação negativa (-0,53), anômala às rochas com características endógenas e caracterizou a participação de águas meteóricas enriquecidas em <sup>12</sup>C, relativamente aos fluidos endógenos, no ambiente de formação destes minerais.

A heterogeneidade faciológica dos materiais em Chiriguelo, observada em várias escalas e devida à superposição de diferentes etapas na formação do complexo, resultou num perfil de intemperismo, morfológica, química e mineralogicamente também complexo. Cavidades cársticas interseccionadas pelo relevo formaram os chamados "bolsões" de alteração, enquanto que cavidades cársticas mais profundas foram sede de desenvolvimentos de zonas de maior circulação e, eventualmente, de zonas de abatimento e intensificação da heterogeneidade dos materiais.

A homogeneização peculiar à progressão dos fenômenos de alteração intempérica não chegou a ser registrada nos perfis acessíveis a este estudo, truncados anteriormente natural ou artificialmente.

A ferruginização hipógena (tardimagmática), foi um dos fenômenos que concorreu à heterogeneização do material original, sendo que materiais diferentemente atingidos por esta etapa na evolução do CCh reagiram também diferentemente à alteração, e ainda puderam mostrar as diferenças de comportamento geoquímico entre os vários elementos envolvidos neste ambiente.

De maneira geral, em termos de micromeio de alteração intempérica caracterizam-se os ambientes predominantemente carbonatíticos, onde a calcita é o mineral primário principal, os predominantemente silicáticos, onde o ortoclásio, e em menor escala, a egrina-augita são os minerais principais e as fácies ferruginizadas pela fase tardimagmática, geralmente brechadas, onde há predominância de goethita e hematita, e teores variados em minerais silicáticos e calcita como fases principais.

Genericamente, na fácies brechada é onde iniciam-se mais rapidamente os fenômenos do intemperismo. O alto grau de fraturamento existente nestas rochas, com maior potencialidade

para a circulação de fluidos meteóricos, é o motivo aparente que justifica esta maior alterabilidade em relação ao carbonatito maciço que, em teoria, apresenta maior solubilidade em relação aos demais materiais formadores do CCh.

As fácies brechadas podem conter fragmentos de rocha carbonatítica e/ou silicática, sendo as brechas sílico-carbonatíticas representadas pelas amostras alteradas do furo de sondagem 53R17, e as silicáticas representadas pelas amostras alteradas do furo CD-524.

Nas brechas sílico-carbonatíticas (ou carbonatíticas) alteradas, a calcita é raramente encontrada e representa o primeiro mineral a sofrer desestabilização em condições de superfície. Durante esta alteração, há liberação das fases inclusas neste mineral ou associadas à rocha carbonatítica (óxidos e fosfatos de ETR, apatita, barita, quartzo, mica e fase ferruginosa tardimagmática, predominantemente). A dissolução da fase ferruginosa nesta etapa da alteração da rocha carbonatítica foi freqüentemente evidenciada, sendo comum a presença de plasmas supérgenos predominantemente ferruginosos associados à desestabilização da calcita. Assim, considera-se neste trabalho o meio de alteração das rochas carbonatíticas brechadas como sede dos primeiros fenômenos de intemperismo dentre as diferentes rochas do CCh. Há, cronologicamente, dissolução congruente da calcita com dissolução incongruente simultânea da fase ferruginosa tardimagmática; com o término da dissolução da calcita, há diminuição da alcalinidade das soluções percolantes e diminui, pelo menos teoricamente, a dissolução da fase ferruginosa. Na dissolução incongruente da fase ferruginosa tardimagmática há liberação preferencial de V, Pb, Mn, e fixação de Ti, Nb e Fe, entre seus elementos constituintes principais, nos plasmas supérgenos.

Aparentemente, os outros minerais formadores da fácies carbonatítica brechada não sofrem dissoluções significativas simultaneamente à desestabilização da calcita, sendo comumente encontrados em bom estado de conservação junto a fácies bem evoluídas de intemperismo. A barita, mais solúvel em meios alcalinos (Serdyuchenco & Chayka, 1967), por sua cinética mais lenta de dissolução, não é atacada significativamente nas fases iniciais do intemperismo, sendo um dos minerais mais resistentes no perfil de alteração. A apatita, solúvel em meio ácido (Zhang & Nancollas, 1990), sofre dissolução, teoricamente, posterior à da calcita. As inclusões de fosfatos e óxidos de ETR liberados durante a dissolução da calcita, podem sofrer alguma dissolução neste estágio, tendo sido encontrados compostos de V e ETR, supérgenos, associados à dissolução das calcitas. A mica, geralmente invadida por produtos ferruginosos tardimagmáticos, é relativamente resistente ao intemperismo, porém, mais uma vez, no seu micromeio e associado à dissolução de calcita, é observada a dissolução incongruente da fase ferruginosa com liberação preferencial de Pb e Mn relativamente a Fe, Ti, e, se presente, Nb, com formação de compostos supérgenos de Pb e Mn. A mica, de maneira geral, mostrou evolução típica em ambientes de superfície, com alargamento de seus espaços interlamelares e perda preferencial de K e Mg, relativamente a Al, Si e Fe. Seus produtos mais evoluídos de intemperismo são basicamente ferruginosos, com algum Al, Si e P, constituintes comuns à maioria dos plasmas ferruginosos supérgenos do manto de alteração do CCh.

Entre as amostras do furo 53R17, destaca-se a presença do pirocloro, freqüentemente rico em Pb e, mais raramente em Ba e ETR, e sempre com teores importantes em U; o Sr é elemento constituinte desse mineral, porém, foi pouco investigado nesta pesquisa. Sua composição primária está ligada a fenômenos de transformação tardimagmática, eventualmente em condições próximas às hidrotermais, e a presença de elementos como Pb, Ba e ETR é compatível com retrabalhamentos tardios em magmatismo alcalino-carbonatítico (Sokolov, 1985). De acordo com Lumpkin & Ewing (1985, in Lumpkin & Ewing, 1988) a presença de cátions grandes monovalentes e divalentes, como é o caso do Ba, usualmente entram no sítio A como resultado de evolução por alteração em ambiente endógeno.

Os teores de ocupação catiônica dos pirocloros alterados pré-meteoriticamente do CCh são intermediários às ocupações calculadas para pirocloros intemperizados descritos na literatura (tabela 9), com valores variando de aproximadamente 1 a 1,5 no sítio A e aproximadamente 2 no sítio B. A constatação dessas altas vacâncias no sítio A dos pirocloros endógenos do CCh ressalta a dificuldade em avaliar, sem estudos micromorfológicos associados, a influência dos fenômenos de alteração na composição desses minerais, onde a fase tardimagmática também causa números significantes de vacâncias nas suas estruturas.

A alteração dos pirocloros em superfície não evidenciou substituições por difusão, como aquelas sugeridas por Valarelli (1971) para os pirocloros de Catalão (GO) durante o intemperismo. Aparentemente, nos pirocloros de Chiriguelo, há lixiviação preferencial de Pb, e provavelmente também de Ca, Ba e ETR durante o intemperismo, com retenção de U nos estágios iniciais e lixiviação nos estágios mais evoluídos. O estudo do comportamento do Pb e do U durante o intemperismo de microlitas (Lumpkin & Ewing, 1992), mostrou comportamento semelhante aos obtidos em Chiriguelo para o U e, oposto para o Pb, para o qual os autores citados creditaram a possibilidade de incorporação e fixação no sítio A. Quanto ao comportamento do U durante o intemperismo (Hogarth, 1989), também credita a sua maior mobilidade durante os estágios mais evoluídos de alteração supérgena.

O Nb e o Ti são os elementos menos móveis desse mineral e são freqüentemente encontrados como produtos botrioidais dentro de pirocloros em alteração ou em suas pseudomorfoses. Produtos dessa natureza, associados à decomposição de pirocloros são citados na literatura, tendo sido caracterizados como óxidos de Ti e Fe (eventualmente Ti-goethitas) (Lottermoser, 1990), óxidos hidratados de Nb e Ta e óxidos de ETR (Hogarth, 1989) e óxidos de Ti ou U (Van Wambeke, 1971). A presença de fosfatos aluminosos da família da crandalita, composição comum dos ambientes de alteração dos pirocloros do CCh, também é citada na literatura (Pereira, 1995, Lottermoser & England, 1988), evidenciando a esperada associação de pirocloros e apatitas em ambiente carbonatítico endógeno, segundo Sokolov (1985).

Assim, admite-se neste trabalho que a alteração do pirocloro do CCh desenvolve-se por dissolução incongruente, com retenção preferencial de Nb e Ti, semelhante ao mecanismo proposto por Lottermoser (1990) para a alteração dos mantos lateríticos de Mt, Weld (Austrália),

onde, segundo o autor houve lixiviação seguida de neoformação de óxidos de Ti, Nb e Fe, além de fosfatos de alumínio da família da crandalita.

Após esta etapa inicial da dissolução das fácies carbonatítica brechada, a possibilidade de descaracterização da estrutura inicial da rocha é considerável, podendo ocorrer desmoronamentos localizados com mistura de fácies e, eventualmente, recorrência dos fenômenos de dissolução da fase ferruginosa tardimagmática em locais onde novos volumes calcíticos estejam em dissolução.

A evolução intempérica na fácies silicática brechada foi observada predominantemente no furo de sondagem CD-514, onde há influência de rochas carbonatíticas, e também no furo de sondagem CD-524, basicamente formado por rochas silicáticas.

Nas amostras do furo CD-514 destaca-se a dissolução da fase ferruginosa tardimagmática, opaca ao MO, com formação de produtos mais translúcidos, eventualmente alaranjados, opticamente semelhantes à goethita, evidenciando mais uma vez a maior desestabilização da fase ferruginosa ligada aos micromeios enriquecidos em calcita.

As amostras alteradas do furo de sondagem CD-524 evidenciaram melhor a cronologia das desestabilizações minerais da rocha silicática brechada durante o intemperismo. Os minerais carbonáticos desta rocha desaparecem rapidamente, não tendo sido caracterizada sua evolução em superfície em meio predominantemente silicático.

Nestes materiais, a desestabilização inicial da egirina-augita é evidente, sendo observada como cavidades em feldspatos (correspondentes a antigas inclusões) preenchidas predominantemente por óxidos e fosfatos de ETR, e como pseudomorfoses ferruginosas ricas em óxidos e fosfatos de ETR que, por emparedamento, guardam seu hábito original. Tendo em vista que esses piroxênios foram sempre encontrados como inclusões ou rodeados por feldspato potássico, há a possibilidade destas pseudomorfoses ferruginosas serem a fase mais evoluída da alteração dos piroxênios, formadas durante a dissolução do do feldspato.

Concomitantemente à dissolução da egirina-augita, porém com cinética mais lenta, ocorre a desestabilização da andradita, através de dissolução incongruente, com liberação de Si e Ca, e fixação de Fe e de Ti, que se destaca e evidencia sua grande imobilidade em superfície, entre seus elementos constituintes principais.

A titanita é o terceiro mineral a se desestabilizar entre aqueles constituintes das rocha silicática e pode ser encontrado decomposto, provavelmente na forma de compostos titaníferos associados a feldspato praticamente são. Essas observações foram feitas ao MO, não tendo sido caracterizado sua evolução supérgena em MEV-EDS.

O feldspato mostra alterabilidade intermediária entre os minerais da rocha silicática, ou seja, calcita, egirina-augita, andradita, e titanita são mais alteráveis e as biotitas e a fase ferruginosa são menos alteráveis que o feldspato. Sua principal forma de dissolução é congruente, comumente observada em padrão linear cruzado e, por ser o mineral mais

abundante nas rochas silicáticas, o esqueleto formado pelas relíquias deste mineral são sede de uma série de neoformações supérgenas, desde oxihidróxidos de ferro a produtos de composição mais complexa como fosfatos aluminosos tipo gorceixita. Sua dissolução imprime característica particular à maioria dos compostos supérgenos formados no manto de alteração do CCh, onde o Si e o Al são elementos quase sempre presentes; o K praticamente desaparece nos materiais mais evoluídos. Apesar das zonas sericitizadas por fenômenos pré-meteoríticos serem expressivas entre os feldspatos estudados, não foram encontradas as feições de alteração correspondentes.

As biotitas da rocha silicática caracterizaram-se pelo alto teor em Fe e, assim como nas rochas carbonatíticas, estão freqüentemente invadidas por produtos ferruginosos, e, mais raramente, quartzosos, relacionados à atividade tardimagmática do CCh. Mostraram-se bastante resistentes ao intemperismo, relativamente aos outros minerais da rocha silicática, e suas superfícies são sede de uma série de neoformações, desde plasmas ferruginosos a compostos tipo gorceixita.

A fase ferruginosa nas rochas silicáticas têm comportamento diferenciado do das rochas carbonatíticas, sendo, juntamente com a biotita, a fase mais resistente ao intemperismo.

Durante a evolução intempérica das rochas do CCh, os espaços vazios gerados pela dissolução dos volumes brechados, silicáticos e principalmente carbonatíticos, promovem a desestruturação de partes dos volumes da rocha por abatimento e, assim como comentado anteriormente, haverá repetição dos fenômenos influenciados por soluções mais alcalinas nos locais reestruturados onde houver presença de rochas carbonatíticas. Nos estágios iniciais desses abatimentos, os fenômenos de interação entre as soluções percolantes e os materiais em alteração devem apresentar características semelhantes àquelas recém comentados para as fácies brechadas, porém, com a evolução do processo de alteração, há concentração de minerais mais resistentes ao intemperismo, como quartzo, barita, apatita, mica e a fase ferruginosa, além de fragmentos de rochas silicática e carbonatítica. Nestas fácies, que em Chiriguélo não mostram necessariamente uma zonalidade vertical, e de maneira geral caracterizam os chamados bolsões de alteração, haverá o desenvolvimento dos materiais mais evoluídos do perfil, com formação de compostos mal cristalizados, de composição freqüentemente complexa, predominantemente ferruginosos, caulíníticos e fosfáticos aluminosos.

Os produtos neoformados associados às desestabilizações minerais acima comentadas não mostraram grande diversidade no manto de alteração do CCh. Tratam-se basicamente de produtos ferruginosos mal cristalizados, fosfatos aluminosos tipo gorceixita, óxidos e fosfatos de ETR e compostos de composição caulínítica. Esses compostos são encontrados generalizadamente nos materiais alterados, porém, nos bolsões de alteração há maior concentração dos compostos caulíníticos.

Os produtos ferruginosos têm ocorrência generalizada nos materiais estudados; apresentam normalmente hábitos quase botrioidais, eventualmente quase hexagonais geminados onde, além do Fe que predomina, podem ser encontrados freqüentemente Al, Si, P, Ti, Ba e Mn



e, com distribuição irregular e em menores concentrações, Na, Mg, Pb, S, K, Ca e V. A presença de Nb nestes plasmas é menos freqüente e está associada à fase ferruginosa tardimagmática nas suas porções enriquecidas em pirocloro. Quando este elemento ocorre, é comum a presença, em maiores concentrações, de Ti, Mn, V e Zn e, eventualmente de Pb. O Mn constitui freqüentemente produtos onde é o elemento principal, comumente com a participação de ETR, V e Pb. Associados a esses compostos manganésíferos é comum a presença de óxidos de ETR como compostos individualizados.

Os aluminofosfatos são encontrados em íntima associação com quase todos os principais minerais primários das rochas do CCh, com exceção da calcita, ou seja, com feldspato, mica, quartzo, barita e apatita. Trata-se basicamente de compostos tipo gorceixita, com teores variados de Si e Fe e, menores e irregulares teores em Sr e Pb. Apresentaram dois hábitos típicos, em prismas hexagonais achatados e bipirâmides de base hexagonal com pontas truncadas. Freqüentemente foram observados impregnando as partes internas dos minerais primários comentados, eventualmente bastante preservados externamente. Estes fatos, juntamente com a freqüente observação de vazios cristalinos nos retículos dos minerais das matérias do CCh, sugere a possibilidade desses vazios estruturais nos minerais primários serem um dos locais onde desenvolve-se a cristalização das gorceixitas estudadas. A possibilidade de gênese dessas gorceixitas pela alteração de micro inclusões de barita, eventualmente encontradas nos minerais primários do CCh é incompatível com a quantidade de gorceixita observada, porém deve ser considerada como possível e responsável por parte da gorceixita presente. A observação das diferentes gênese de minerais do grupo da crandalita na literatura não cita nunca tal diversidade de associações entre estes minerais e seus minerais hospedeiros primários, sendo a forma mais comum de ocorrência a alteração de aluminossilicatos associados a apatitas em fosforitos, rochas alcalinas, carbonatitos e pegmatitos. A diversidade de associações observadas em Chiriguelo, com gorceixitas supérgenas desenvolvidas em quartzo, por exemplo, sugere a associação de íons  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e, eventualmente até o  $\text{Ba}^{2+}$ , já nas águas percolantes, sendo os micromeios intraminerais uma importante sede de precipitação desses fosfatos aluminosos, provavelmente em épocas com menores atividades de água.

Os fosfatos e óxidos de ETR supérgenos foram encontrados predominantemente em cavidades pseudomórficas de egirina-augita em feldspato, e também em suas pseudomorfoses ferruginosas, além de impregnarem esqueletos de feldspato potássico, ou suas pseudomorfoses ferruginosas. Tendo em vista que a principal fonte primária detectada desses ETR foram as microinclusões de óxidos e fosfatos de ETR em calcita da rocha carbonatítica, credita-se neste trabalho a mobilidade desses elementos às fases iniciais do intemperismo das rochas do CCh, quando as fases carbonatíticas brechadas tornam as soluções alcalinas, havendo posterior reprecipitação em meios mais ácidos durante a desestabilização da egirina-augita e, em menor escala do feldspato. Nas fases mais evoluídas do intemperismo, tendo em vista os dados geoquímicos globais que comentaremos a seguir, parece não haver maiores mobilizações desses elementos no perfil de alteração.

Os produtos caulíníticos do perfil foram encontrados predominantemente nos materiais dos bolsões de alteração. A presença de fósforo como inibidor da formação da caulinita durante o intemperismo é freqüentemente admitida na literatura (Veillard, 1978, Veillard et al., 1979, Flicoteaux & Lucas, 1984, Schwab et al. 1989, entre outros) e, apesar da grande disponibilidade de Al e Si no manto de intemperismo do CCh, liberados a partir da dissolução principalmente do feldspato, a fixação do Al por íons  $PO_4^{3-}$ , é também evidenciada.

Os estudos geoquímicos comparados das amostras de rocha total entre fácies sãs e intemperizadas do CCh confirmaram, de maneira geral, as observações micromorfológicas e mineralógicas na evolução supérgena dos materiais. Nas amostras dos furos de sondagens CD-514 e 53R17 há diminuição sensível nos teores em CaO, representando a dissolução da calcita e lixiviação de seus elementos constituintes, e aumento nas concentrações de Fe, Si, Ti, Mn, Ba, Al e P entre os principais elementos constituintes dos minerais primários e também dos supérgenos. Nestes materiais, as boas correlações entre MgO e K evidenciam a resistência das micas durante o intemperismo, relativamente às principais fases formadoras das fácies estudadas. O Mn apresentou comportamento geoquímico bastante correlacionável com os principais elementos menores e traços encontrados nas fases primárias, ou seja, ETR, V, Pb, Zn e Nb.

Os estudos geoquímicos de rocha total silicática sã e intemperizada (furo CD-524) evidenciou a dissolução inicial dos carbonatos, egerina-augita, andradita e titanita, relativamente ao feldspato e à biotita. Nestas rochas, devido aos altos teores em feldspato nas fácies alteradas, não houve boas correlações entre os elementos formadores dos minerais supérgenos, sendo apenas observada alguma correlação entre P e Mn e os ETR, associações confirmadas nos estudos ao MEV-EDS.

Nos materiais mais evoluídos dos bolsões de alteração, persistem as boas correlações entre concentrações molares de Al e Si, porém com inclinação, em diagrama Al vs. Si, intermediárias àquelas teóricas dos feldspatos e da caulinita. As correlações entre K e Mg e entre Ba e S evidenciam respectivamente a relativa conservação das micas e da barita nas fases mais intemperizadas. Nestes materiais dos bolsões, as correlações entre os teores em  $P_2O_5$  e CaO evidenciam a concentração da apatita em superfície e, através das também boas correlações entre  $P_2O_5$  e  $Na_2O$  e SrO, caracterizam a importância desses elementos nas apatitas do CCh, verificadas qualitativamente ao MEV-EDS. A possibilidade da participação de fósforo proveniente dos basaltos que recobre parcialmente a borda leste do maciço não foi avaliada, porém a assinatura geoquímica observada nas apatitas do manto laterítico (bolsões) é aquela das rochas formadoras do CCh.

Os ETR mostraram as suas maiores concentrações nas rochas carbonatíficas entre as rochas sãs formadoras do CCh, e chegam a se concentrar em até 10 vezes nos materiais dos bolsões de alteração. Em termos de fracionamento, há um leve enriquecimento dos ETR leves, aproximadamente duplicando a relação La/Lu das rochas carbonatíficas para o material dos bolsões. Em termos de mobilidade desses elementos, parece haver maior dissolução nas fases iniciais do intemperismo, durante a dissolução das calcitas, e posterior retenção nas fases mais

evoluídas. O fracionamento, com retenção de leves, é creditado ao maior potencial de dissolução dos ETR pesados em soluções alcalinas, aparentemente comuns no CCh.

As características isotópicas das calcitas supérgenas associadas a ossos localizadas nos bolsões de alteração do CCh mostraram resultados compatíveis com os esperados para carbonatos formados em superfície em ambientes quentes e úmidos com vegetação com ciclo biossintético C3-C4 ou C4, com fracionamento marcado pelo enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  e  $^{12}\text{C}$ . Os valores obtidos devem, no entanto considerar as apatitas formadoras dos ossos associados como hidroxiapatita, (teoricamente a composição predominante dos ossos humanos), uma vez que o ataque ácido com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  100% por 48 horas, como recomendado por McCrea (1950), também libera íons carbonatos de eventuais carbonato-apatitas, se existentes (Girard et al., 1995).

A comparação dos valores obtidos de  $\delta^{13}\text{C}$  para as calcitas supérgenas do CCh com os valores para calcitas supérgenas do perfil de alteração sobre o carbonatito de Juquiá (Alcover Neto et al., 1995) ressalta a menor participação de  $^{12}\text{C}$  de origem vegetal nas calcitas supérgenas do CCh, compatível com as diferentes vegetações das regiões citadas, respectivamente Mata Atlântica e Mata de transição (Mata Atlântica - Cerrado, com predominância desta última) para Juquiá e Chiriguelo.

A grande variação nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  para as calcitas do CCh sem formação das chamadas *calcita lines* evidencia o não equilíbrio desses minerais com as águas percolantes locais, mostrando a maior instabilidade das calcitas do perfil, quando comparadas àquelas do perfil laterítico do carbonatito de Juquiá (Alcover Neto et al., 1995).

## VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCOVER NETO, A. (1991) *Evolução supérgena das rochas carbonatíticas ricas em apatita do Complexo Alcalino de Juquiá (SP)*. São Paulo, 131p. (Dissertação-Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ALCOVER NETO, A. ; TOLEDO, M. C, M. (1993) Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). *Revista do Instituto Geológico*, v.14, n.1, p. 31-43.
- ALCOVER NETO, A.; ALMEIDA, T. I. R.; KARMANN, I.; TOLEDO, M. C. M. ( 1995) Estudo da composição isotópica de C e O em carbonatos primários e secundários de Juquiá e da Caverna Santana, Vale do Ribeira (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA,5/ CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAISES DE LINGUA PORTUGUESA, 3., Niterói, 1995. Anais. Niterói, SBG (CD-ROM).
- ALMEIDA, F. F. M. (1971) Condicionamento tectônico do magmatismo alcalino *mesozóico* do sul do Brasil e do Paraguai oriental. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, v. 43, p. 835-836.
- ALMEIDA, F. M de A. (1983) Relações tectônicas das rochas alcalinas Mesozóicas da região meridional da Plataforma Sul-Americana. *Revista Brasileira de Geociências*, v.13, n.3, p.139-158.
- ALMEIDA, T. I. R.; ALCOVER NETO, A.; KARMANN, I. ; TOLEDO, M. C. M. (1996) Correlação entre  $\delta^{18}\text{O}$  de águas de superfície e de carbonatos supérgenos em ambientes geológicos distintos: os casos da caverna Santana, do carbonatito de Juquiá (Vale do Ribeira) e do carbonatito de Chirigué (Paraguai). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, Salvador, 1996. Anais. Salvador, SBG-BA, v.4, p. 598-601.
- BAIN, D. C. (1970) Plumbogumite-group minerals from Mull and Morvern. *Mineralogical Magazine*, v.37, n.292, p. 934-938.
- BANERJI, P. K. (1987) On current knowledge of ore formation by laterization processes. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 27., Moscow, 1984. Proceedings. Washington, AGU, v.2, p. 213-232.
- BARDOSSY, GY. (1984) Paleoenvironments of laterites and lateritic bauxites - effect of global tectonism on bauxite formation. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERISATION PROCESS, 2., São Paulo, 1982. Proceedings. São Paulo, IAG-USP, p. 227-294.
- BAR-MATTHEWS, M ; AYALON, A (1992) Alteration processes in the basal phosphorite section of the Mishash Formation, near the city of Arad, Israel. *Israel Journal of Earth Science*, v. 40, p. 65-75.
- BELLANCA, A.; NERI, R. (1993) Dissolution and precipitation of gypsum and carbonate minerals in soils on evaporite deposits, central Sicily: isotope geochemistry and microfabric analysis. *Geoderma*, v.59, n. 1-4, p. 263-277.
- BENEDETTI, M. F.; MENARD, O.; NOACK, Y.; CARVALHO, A.; NAHON, D. (1994) Water-rock interactions in tropical catchments: field rates of weathering and biomass impact. *Chemical Geology*, v. 118, n.1-4, p. 203-220.
- BERBERT, C. O. (1973) Rochas alcalinas do Centro Oeste brasileiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27., Aracaju, 1973. Anais. Aracaju, SBG. v. 1, p. 469 - 473.
- BERBERT, C. O.; TRIGUIS, J. A. (1973) Carbonatito de Pedro Juan Caballero, Paraguai In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, Aracaju, 1973. Anais. Aracaju, SBG. v. 1, p. 77 - 78.
- BIONDI, I. C. (1986) *Depósitos de minerais metálicos de filiação magmática*. São Paulo, T. A. Querosz/CBMM, 602p.

- BIRD, M. I.; LONGSTAFFE, F. J.; FYFE, W. S. & BILDGEN, P. (1992) Oxygen isotope systematics in a multiphase weathering system in Haiti. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, V. 56, p. 2831-2838.
- BLANCHARD, F. N. (1972) Physical and chemical data for crandallite from Alachua Country, Florida. *American Mineralogist*, v. 57, n. 3-4, p. 473-484.
- BLOUNT, A. M. (1974) The crystal structure of crandallite. *American Mineralogist*, v. 59, n.1-2, p. 41-47.
- BONNOT-COURTOIS, C.; FLICOTEAUX, R. (1989) Distribution of rare earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. *Chemical Geology*, v. 75, n. 4, p. 311-328.
- BORODIN, L. S.; NAZARENKO, I. I. (1957) Chemical composition of pyrochlore and diadochic substitutions in the  $A_2B_2X_7$  molecule. *Geochemistry*, n. 4, p. 330 - 349.
- BOULANGÉ, B.; COLIN, F. (1995) Rare earth elements mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 9, n.6, p. 701-711.
- BOTINGA, Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *Journal of Chemical Physics*, v. 72, p. 800-808.
- BRAGA, J. R. K. ; BORN, H (1988) Características geológicas e mineralógicas da mineralização apatítica de Araxá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. *Anais Belém, SBG*, v.1, p. 219-226.
- BURKOV, V. V.; PODPORINA, Y. K. (1967) Rare earth in granitoid residuum. *Dodlaky Akademii Nauk SSSK*, v. 177, n. 3, p. 691-694.
- CASSEDANNE, J. P.; CASSEDANNE, J. O.; CARVALHO, H. F. (1987) Présence d'un phosphate d'alteration, Terme intermédiaire entre plumbogummite et florencite, dans la pegmatite de Olho de Gato (Minas Gerais, Brésil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 60, n. 2, p. 223-234.
- CASSEDANNE, J. P.; CASSEDANNE, J. O.; CARVALHO, H. F. (1989) Les cristaux de crandallite strontianique du Alto Benedito (Paraíba, Brésil). Propriétés physiques, analyses et contexte. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.61, n. 4, p. 431-437.
- CASTORINA, F.; CENSI, P.; BARBIERI, M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; CUNDARI, A.; GOMES, C. B.; PARDINI, G. (1996) Carbonatites from eastern Paraguay: a comparison with coeval carbonatites from Brazil and Angola. In: COMIN-CHIARAMONTI, P. ; GOMES, C. B. (eds.) *Alkaline Magmatism in Central-Eastern Paraguay*. São Paulo, EDUSP, p. 231-248.
- CASTORINA, F.; CENSI, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; CUNDARI, A.; GOMES, C. B. (1994) Carbonatites from the Panará Basin: a 130 Ma transect. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE UPPER MANTLE, São Paulo, 1994. *Extended Abstracts*. São Paulo, CPRM/FAPESP, p. 52-55.
- CENSI, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; DEMARCHI, G.; LONGINELLI, A.; ORUÈ, D. (1989) Geochemistry and C-O isotopes of the Chiriguélo carbonatite, northeastern Paraguay. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 2, n. 3, p.295-303.
- CENSI, P. ; COMIN-CHIARAMONTI, P. ; SPEZIALE, S. (1996) *Cristallizzazione primaria e successiva evoluzione di rocce carbonatitici; modellizzazione delle variazioni composizionali indotte nei rapporti isotopici e nel contenuto in elementi in tracce*. Palermo, Universidade de Palermo, 14p. (Relatório Interno)
- CERLING, T. E. (1984) The stable isotopic composition of modern soil carbonates and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letter*, v. 71, n.2, p. 229-240.

- CHELISHCHEV, N. F.; MAR-IN, A. (1971) The ion exchange properties of pyrochlore under supercritical conditions. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, v. 197, n. 3, p. 682 - 685.
- CLARK, A. M. (1984) Mineralogy of rare earth elements. In: HENDERSON, P. (ed.) *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p.33-61.
- CONDIE, K. C.; DENGATE, J.; CULLERS, R. L. (1994) Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 2, p. 279-294.
- COMIN-CHIRAMONTI, P.; CASTORINA, F.; CENSI, P.; CUNDARI, A.; PETRINE, R.; RUBERTI, E. (1996) Carbonatites and upper mantle relationships. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 30., Beijing, 1996. Abstracts. Beijing, v. 2, p.383.
- COMIN-CHIARAMONTI, P.; CASTORINA, F.; CENSI, P.; CUNDARI, A.; PETRINI, R.; RUBERTI, E. (1996) Carbonatites and upper mantle relationships. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 30., Beijing, 1996. Abstracts. Beijing, 1996, v. 2, p. 383.
- CONTE, D.; HASUI, Y. (1971) Geocronology of eastern Paraguay by the potassium-argon method. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 1, p. 33 - 43.
- CORRÊA, S. L. A.; COSTA, M. L. (1988) Contribuição geoquímica à zona laterítica do complexo carbonatítico de Seis Lagos (Amazonas). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém, 1988. Anais. Belém, SBG. v. 4, p.1959-1968.
- CORREIA NEVES, J. C.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; LENA, J. C.; SOARES A. C. P. (1987) Fosfatos do tipo crandalita (plumbogumita, goyazita, gorceixita) resultantes do intemperismo de pegmatitos de Coronel Murta (nordeste de Minas Gerais) e seu significado paleoclimático. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 17, n. 1, p. 42-52.
- COSTA, M. L. (1984) A dinâmica de formação de lateritas: o exemplo do NE do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, SBG. v. 10, p. 4823-4837.
- COSTA, M. L. (1987) Uma contribuição ao desenvolvimento do perfil intempérico de Anitápolis - SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1., Rio de Janeiro, 1987. Anais Rio de Janeiro, CPRM/DNPM/SBGq. v.2, p. 17-34.
- COSTA, M. L.; COSTA, W. A. M.; SCHWAB, R. G. (1980) Mineralogia das ocorrências de fosfato do Pará e Maranhão (Brasil). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém, 1988. Anais. Florianópolis, SBG. v.4, p. 1982-1996.
- COWGILL, U. M.; HUTCHINSON, G. E.; JOENSUU, O. (1963) An apparently triclinic dimorph of crandalite from a tropical swamp sediments in El Petén, Guatemala. *American Mineralogist*, v. 48, p. 1144-1153.
- CRUZ, F. F.; CHENEY, T. M. (1976) Recursos de fosfato no complexo carbonatítico de Tapira, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., Ouro Preto, 1976. Anais. Ouro Preto, SBG-Núcleo Minas Gerais. v. 3, p.89-107.
- CURRIE, K. L. (1976) The alkaline rocks of Canadá. *Geological Survey of Canada Bulletin*, n. 239, p. 1-228.
- DANA, J. D. & HURLBUT, JR. (1974) Manual de Mineralogia. Livros Técnicos e Científicos Editors S.A. Rio de Janeiro, V. 2, 642p.
- DEANS, T. (1978) Mineral production from carbonatite complexes: A world review. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS DE ARAXÁ (BARREIRO), ; 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, p. 123-133.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1967) In: *Rock forming minerals*. V. 2, 270 p. Longmans.



- DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, J.; GRANDCLOUDE, P. ; MARCHAL, M. (1980) A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major elements analyses. Its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, v. 29, p.183-210.
- DEINES, P. (1970) The carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from the Oka Carbonatite complex, Quebec, Canada. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 34, n. 11, p. 1199-1225.
- DEINES, P. (1989) Stable isotope variation in carbonatites. In: KEITH, B.(ed.) *Carbonatites: genesis and evolution*. London, Unwin Hyman, p. 301-359.
- DEINES, P.; GOLD, D. P. (1973) The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 37, n. 7, p. 1709-1733.
- DEINES, P.; LANGMUIR, D. ; HARNON, R. S. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonates groundwaters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 39, p. 1147-1154.
- DELMAS, A. B. (1979) Apport de la cinétique dans la connaissance de phénomènes d'altération. *Bulletin Association Française Pour l'étude du Sol*, n. 2-3, p. 125-136.
- DRUECKER, M. D. (1979) *Chiriguano carbonatite complex*. Asunción, Status Report. (Report for TAC).
- DRUECKER, M. D. (1981) *Chiriguano Carbonatite Complex*. Assunción, The Anschutz Corporation. (Relatório Interno).
- DUDDY, I. R. (1980) Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, v. 30, n. 4, p.363-381.
- EBY, N. G. ; MARIANO, A. N. (1986) Geology and geochronology of carbonatites peripheral to the Paraná Basin, Brazil- Paraguay. In: CARBONATITES SYMPOSIUM, Ottawa, 1986, 13p.
- ELIANOV, M. D.; TIMOCHENKO, I. L.; CHEVCHENKO, B. E. (1981) La coupé du manteau d'altération des carbonatites *Geologicheskii Zhurnal*, v.4, n.13, p. 69-77. (tradução do texto em russo).
- EVENSEN, N. M.; HAMILTON, P. J. ; O'NIONS, R. K. (1978) Rare earth abundance in chondritic meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 42, p 1199-1212.
- EWING, R. C.; EHLMANN, A. J. (1975) Annealing study of metamict, orthorhombic, rare earth, **AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**-type, Nb-Ta-Ti oxides. *Canadian Mineralogist*, v. 13, p. 1-7.
- FAURE, G. (1986) *Principles of isotope geology*. 2.ed. New York, John Wiley & Sons. 589p.
- FELICÍSSIMO JR., J. (1968) Carbonatitos do estado de São Paulo. *Anais de Academia Brasileira de Ciências*, v.40, p. 93-115.
- FELICÍSSIMO JR., J. (1978) The Juquiá alkaline district, Morro do Serrote, São Paulo. In: *SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, 1976*, p. 263-274.
- FLETCHER, C. J. N.; LITHERLAND, M. (1981) The geology and tectonic setting of the Velasco Alkaline Province, eastern Bolivia. *Journal Geological Society of London*, v. 138, p. 541-548.
- FLICOTEAUX, R.; NAHON, D.; PAQUET, H. (1977) Genese des phosphates aluminieux a partir des sédiments argilo-phosphatés du Tertiaire de Lam-Lam (Senegal). Suite minéralogique. Permanences et Changements de structures. *Sciences Géologiques Bulletin*, v. 30, n. 3, p. 153-174.
- FLICOTEAUX, R. & LUCAS, J. (1984) Weathering of phosphate minerals. In: (J. O. Nriagu & P. B. Moore Editors) *Phosphate Minerals*. Berlin, Springer-Verlag. p. 292-317.

- FRASCÁ, M. H. B. O. (1992) *Petrografia e geoquímica de rochas carbonatíticas pré cambrianas do Estado de São Paulo*. São Paulo, 160p. (Dissertação - Mestrado)- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- FRIEDMAN, I. ; O'NEIL, J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *U. S. Geological Survey Professional Paper*, n. 440 KK.
- CARRELS, R. M. & CHRIST, C. I. (1956) *Solutions, minerals and equilibria*. New York, Harper and Row, 450p.
- GIERTH, E.; GOLDMANN, D.; LEONARDOS, O. L.; BAECKER, M. L. (1985) Main features of the paragenetic evolution of the carbonatite complex of Catalão I, Goiás, Brazil. *Zentralblatt für Geologie Paläontologie*, Teil I, n. 9/10, p.1469-1475.
- GILKES, R. J.; PALMER, B. (1983) Synthesis, properties, and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite group. *Mineralogical Magazine*, v. 47, n.2, p. 221-227.
- GIRARD, J. P.; FLICOTEAUX, R.; WALTERA, V.; SAVI, S. M.; NAHON, D. (1993) Oxygen and carbon isotope composition of structural carbonate in weathering apatites from laterites, southern Brazil and western Senegal. *Applied Geochemistry*, v. 8, p.617-632.
- GOETZEE, G. L.; EDWARDS, C. B. (1959) The Mrima Hill Carbonatite, East Province, Kenya. *Transactions of the Geological Society of South Africa*, v. 62, p. 373-397.
- GOLDBERG, P. S.; NATHAN, Y. (1975) The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mount Carmel, Israel. *Mineralogical Magazine*, v.40, n. 311, p.253-258.
- GOLDBERY, R.; LOUGHNAN, F. G. (1977) Dawsonite, aluminohydrocalcite, nordstrandite and gorceixite in Permian marine strata of the Sydney Basin, Australia. *Sedimentology*, v. 24, n. 4, p. 565-579.
- GOMES, C. B.; RUBERTI, E.; MORBIDELLI, L. (1990) Carbonatite Complexes from Brazil: A review. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 3, n. 1, p. 51 - 63.
- GOREAUD, M.; RAVEAU, B. (1980) Alunite and crandallite: a structure derived from pyrochlore. *American Mineralogist*, v. 65, n. 9-10, p. 953-956.
- GREENBERG, S. S.; ELBERTY, W. T. (1958) Crandallite (pseudowavellite) from Gardner Mine Ridge, Lawrence County, Indiana. *American Mineralogist*, v.43, n. 9-10, p.983-985.
- GREIFFO, W.; HERMANN, K.; MÜLLER, G.; STRAUSS, W. (1984) Sr-gorceixite, a weathering product in rich iron ores from the Córrego do Feijão, Minas Gerais, Brazil. *Contributions Mineralogy Petrology*, v.87, n. 4, p. 418-419.
- GROSSI SAD, J. H. ; TORRES, N. (1978) Geology and mineral resources of the Barreiro Complex, Araxá, MG. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. *Anais*. Poços de Caldas, 1976, p. 307-312.
- HAGGERTY, S. E.; MARIANO, A. N. (1983) Strontian-loparite and strontio-chevikinite: Two new minerals in reomorphic fenites from the Paraná basin carbonatites, South America. *Contributions Mineralogy and Petrology*, v. 84, n. 4, p. 365-381.
- HARRIS, C. (1985) Guano-derived rare earth-rich phosphatic amygdals in gabbroic inclusions from Ascension Island. *Earth and Planetary Science Letter*, v.72, n.1, p. 141-148.
- HENDERSON, P. (1984) General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: (P. Henderson Editor) Rare earth element geochemistry. Elsevier 509 p..
- HOEFS, J. (1980) *Stable isotope geochemistry*, (P.L. Wyllie Editor). Springer-Verlag, 241p.
- HOGARTH, D. D. (1977) Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *American Mineralogist*, v. 62, n. 5-6, p. 403-410.
- HOGARTH, D. D. (1989) Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatites. In: KEITH, B (ed.) *Carbonatites: genesis and evolution*. London, Unwin Hyman, p. 105 - 148.

- ISSLER, R. S. (1978) The Seis Lagos carbonatite complex. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais. Poços de Caldas, 1976, p. 233-240.
- JAMBOR, J. ; BIRCH, B. (1993) Nomenclature in "Beudantite-group" minerals and related alunite-type species. CNMMN/IMA, 6p. ( Relatório Interno)
- KAMITANI, N. ; HIRANO, H. (1987) Important carbonatite-alkaline/ alkaline complexes and related mineral resources in the world. *Geological Survey of Japan Report*, v. 263, p. 116-130.
- KAPUSTIN, YU. L. (1971) *Mineralogy of carbonatites*. New Delhi. Amerind Publishing Co. 259p.
- KAPUSTIN YU. L. (1981) Specificity of carbonatite weathering process. *Doklady of the Academy of Sciences of the U.R.S.S. Earth Sciences Section*, v. 247 ,n. 1-6, p.53-56.
- KATO, T. (1971) The crystal structures of goyazite and woodhouseite. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie. Monatshefte*, n. 6, p. 241-247.
- KEMPE, D. R. C. (1968) A magnesioriebeckite-gorceixite schist from south-west Tanzania. *Mineralogical Magazine*, v. 36, n. 284, p. 1167-1169.
- KHOLODOV, V. N. (1972) Behavior of the rare earths during weathering of the Karatau phosphorites. *Geochemistry International*, v.9, n.5, p. 744-750.
- KLUNGE, M. ; TING, I. P. (1978) *Crassulacean acid metabolism : analysis of an ecological adaptation*. Berlin, Springer Verlag.
- KRIVOKONEVA, G. K.; PORTNOV, A. M.; SEMENOV, Ye. I.; DUBAKINA, L. S. (1979) Komarovite-silicified pyrochlore. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, v. 242, n. 2, p. 443 - 447.
- KROMBERG, B. I.; TAZAKI, K.; MELFI, A. J. (1987) Detailed geochemical studies of the initial stages of weathering of alkaline rocks: Ilha de São Sebastião, Brazil. *Chemical Geology*, v. 60, n. 1-4, p. 79-88.
- LAPIN, A. V.; MALYSHEV, A. A.; PLOSHKO, V. V.; CHEREPIVSKAYA, G. Y. (1986) Strontio-pyrochlore from lateritic weathered mantle of carbonatite. *Akademi Nauk SSSR*, v. 290, n. 5, p. 1212-1217.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. (1991) Subsídios para uma classificação litogeoquímica de rochas carbonatíticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA/ CONGRESSO DE PAÍSES DE LINGUA PORTUGUESA, 3., São Paulo, 1991. Resumos Expandidos. São Paulo, SBGq, v. 1, p.123-126.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. (1995) *A mega-província carbonatítica Brasil-Angola e seus recursos minerais - Geologia, Petrografia, Geoquímica, Geologia Econômica*. Lisboa. (Tese-doutoramento) - Departamento de Geologia/Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- LARSEN, E. S. ; SHANNON, E. V. (1930a) Two Phosphates from Dehrn: dehernite and crandalite. *American Mineralogist*, v.15, p. 303-306.
- LARSEN, E. S. ; SHANNON, E. V. (1930b) The minerals of phosphate nodules from near Fairfield, Utah. *American Mineralogist*, v. 15; p. 307-337.
- LAWRENCE, J. R. ; TAYLOR JR, H. P. (1972) Hydrogen and oxygen systematics in weathering profiles. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 36, p. 1377-1393.
- LAVAL, M.; JOHAN, V.; TOURLIÈRE, B. (1988) La carbonatite de Mabounié: exemple de formation d'un gîte résiduel à pyrochlore. *Chroniques de la Recherche Minière*, n. 491, p. 125-136.
- LEONARDOS, O. H. (1956) Carbonatitos com apatita e pirocloro. *Avulso. Divisão de Fomento da Produção Mineral*, v.80; p.16-17.
- LEROY, J. L.; TURPIN, L. (1988) REE, Th and U behavior during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment. *Chemical Geology*, v. 68, n. 3-4, p. 239-251.

- LINDQVIST, K.; REHTIJÄRVI, P. (1979) Pyrochlore from the Sokli carbonatite complex, northern Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, v. 5, n. 1 - 2, p. 81 - 92.
- LIVIERES, R. A. - 1987 - Der Karbonatit-Komplex von Chirigué, Nordost-Paraguay Clausthaler Geowissenschaftliche Dissertationen, (H.28), Clausthal-Zellerfeld. (Tese de doutoramento).
- LIVIERES, R. A.; QUADE, H. (1987) Distribución regional y asentamiento tectónico de los complejos alcalinos del Paraguay. *Zentralblatt für Geologie Palaontologie*, Teil I, n.7/8, p. 791-805.
- LOHAMANN, C. K. (1987) Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to studies of paleokarst. In: (N. P. James & P. W Choquette Editors) *Paleokarst*. Springer-Verlag, 419p..
- LOTTERMOSER, B. G. (1990) Rare earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, v. 24, n. 2, p.151-167.
- LOTTERMOSER, B. G.; ENGLAND, B. M. (1988) Compositional variation in pyrochlores from the Mt Weld Carbonatite laterite, Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, v. 38, n. 1, p. 37 - 51.
- LOUGHLIN, G. F. ; SCHALLER, W. T. (1917) Crandallite, a new mineral [Tintic mining district, Utah]. *American Journal of Science*, n. 43, p. 69-74.
- LOUGHNAN, F. C.; WARD, C. R. (1970) Gorceixite-goyazite in kaolinite rocks of the Sydney Basin. *Journal and Proceedings of Royal Society of New South Wales*, v. 103, p. 77-80.
- LUMPKIN, G. R.; EWING, R. C. (1988) Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Physics and Chemistry Minerals*, v. 16, n. 1, p. 2-20.
- LUMPKIN, G. R.; EWING, R. C. (1992) Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup. *American Mineralogist*, v. 77, n. 1-2, p. 179-188.
- MAKSIMOVIC, Z.; ROALDSET, E. (1976) Lanthanide elements in some mediterranean karstic bauxite deposits. *ICSIBA*, n. 13, p.199-220.
- MARAVIC, H. V.; MORTEANI, G.; ROETHE (1989) The cancrinite-syenite/ carbonatite complex of Lueshe, Kivu/NE-Zaire: petrographic and geochemical studies and its economic significance. *Journal of African Earth Sciences*, v. 9, n. 2, p.341-355.
- MARCHENKOO, YE. YA.; KON'KOV, G. G.; STORCHAC, P. N.; LAPITSKY, E. M.; LEYE, YA. B. (1976) Behavior of apatite in weathered mantle of carbonatite. *Doklady. Academy of Sciences of the URSS. Earth sciences section*, v. 23, n. 6, p.202-204.
- MARIANO, A. N. (1978) *Report on alkaline rocks, exploration in southern Paraguay and supplement on exploration in the area of Pero Juan Caballero*. Assunión, Report for TAC.
- MARIANO, A. N. (1989) Economic geology of rare earth minerals. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (eds.) *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Mineralogical Society of America, p. 309-338.
- MARKER, A.; OLIVEIRA, J. J. (1990) The formation of rare earth element scavenger minerals in weathering products derived from alkaline rocks in SE-Bahia, Brazil. *Chemical Geology*, v. 84, n.1-4, p. 373-374.
- MASON, B. ; MOORE, C. B. (1984) *Principles of geochemistry*. 4 ed. New York, John Wiley & Sons, 344p.
- MCCREA, J. M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Journal Chemical Physics*, v.18, p. 849-857.
- MCKIE, M. A. D. (1962) Goyazite and florencite from two African carbonatites. *Mineralogical Magazine*, n. 33, p. 281-297.

- MELFI, A. J. (1967) Potassium-argon ages for core samples of basalts rocks from Southern Brazil. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 31, p. 1079 - 1089.
- MELFI, A. J. ; CARVALHO, A. (1983) Bauxitization of alkaline rocks in souther Brazil. In: NAHON, D. ; NOACK, Y. (eds), *Pétrologie des altérations e des sols*. Paris, C.N.R.S. v.3, p. 161-172.
- MELFI, A. J.; TRESCASES, J. J; CARVALHO, A.; OLIVEIRA, S. M. B.; RIBEIRO FILHO, E.; FORMOSO, M. L. L. (1988) The lateritic ore deposits of Brazil. *Sciences Géologiques Bulletin*, v. 41, n. 1, p. 5-36.
- MELFI, A. J.; FIGUEIREDO, A. M.; KRONBERG, B.; DOHERT, W. E.; MARQUES, L. S. (1990) REE mobilities during incipient weathering of volcanic rocks of the Parana Basin, Brazil. *Chemical Geology*, v. 84, n. 1-4, p. 375-376.
- MELFI, A. J.; SOUBIES, F.; TOLEDO-GROKE, M. C. (1991) Comportamento do nióbio nas alterações das rochas do Complexo alcalino-carbonatítico de Tapira (MG). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUIMICA, 3., São Paulo, 1991. Boletim de Resumos. São Paulo, SBGq/ IG-USP, vol. 1, p. 85-87.
- MICHEL, J.; COLE, K. H.; MOORE, W. S. (1982) Uraniferous gorceixite in the South Carolina Coastal. *Chemical Geology*, v. 35, n. 3-4, p. 227-245.
- MIDDLEBURG, J. J.; van der WEIJDEN, C. H.; WOITTEZ, J. R. W. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, v. 68, n. 3-4, p. 253-273.
- MILTON, C.; AXELROLD, J. M.; CARRON, M. K.; MacNEIL, F. S. (1958) Gorceixite from Dale Country, Alabama. *American Mineralogist*, v. 43, n. 7-8, p.688-694.
- MOOK, W. G.; BOMMERSON, J. C. ; STAVERMAN, W. H. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 22, n.169-176.
- NEARY, C. R. I. ; HIGHLEY, D. E. (1984) The economic importance of the rare earth elements. In: HENDERSON, P.(ed) *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 423-465.
- NESBITT, H. W. (1979) Mobility and fractination of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, v. 279, n. 5710, p. 206-210.
- NICOLAS, J.; DE ROSEN, A. (1963) Phosphate hydrothermaux de basse température et kaolinization: la gorceixite du massif des colletes (Allier) et les minéraux associés (hinsdalite). *Bulletin Societe Française Minéralogie Cristallographie*, v. 86, n. 4, p. 379-385.
- NICKEL, E. H. & MANDARINO, J. A. (tradução de Atencio, D. & Garda, G. M.) (1990) Procedimentos envolvendo a comissão de novos minerais e nomes de minerais da IMA, e diretrizes sobre nomenclatura mineral. *Revista Brasileira de Geociências*, V. 20, N. 1-4, p. 302-317.
- NRIAGU, J. O. (1976) Phosphate - clay mineral relations in soils and sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 13, n. 6, p. 717-736.
- NRIAGU, J. O. ; DELL, C. L. (1974) Diagenetic Formation of iron phosphates in recent lake sediments. *American Mineralogist*, v. 59, p. 934-94.
- NRIAGU, J. O. ; MOORE, P. B. (1984) *Phosphates minerals*. Berlim, Springer Verlag, 442p.
- NORRISH, K. (1968) Some phosphate minerals in soils. In: INTERNATIONAL CONGRESS SOIL SCIENCE, 9., p.713-723.
- O'NEIL, J. R.; BARNES, I. (1971) C<sup>13</sup> AND O<sup>18</sup> compositions in some fresh-water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: western United States. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 35, n.7, p. 687-697.

- O'NEIL, J. R.; CLAYTON, R. N. ; MAYEDA, T K. (1969) Oxygen isotope fractionation in diivalent metal carbonates. *Journal Chemical Physics*, v. 51, p. 5547-5558.
- OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J.; CARVALHO, A.; FRIEDRICH, G.; MARKER, A & KANIG, M. (1988) Lateritic evolution of the Jacupiranga alkaline complex, SP. *Geochimica Brasiliensis*, V. 2, N. 2, p. 119-126.
- OLIVEIRA, S. M. B.; DELVIGNE. J. (1988) Evolução mineralógica dos jacupiranguitos de Jacupiranga (SP) durante a alteração intempéroca. *Revista Brasileira de Geociências*, v.18, n.1, p. 79-85.
- PEREIRA, V., P. (1995) *L'alteration dans le massif alcalino-carbonatitique de Catalão-Brésil. Evolution minéralogique*. Porto Alegre, 279p. (Tese - Doutorado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul / Université de Poitiers.
- PERRAULT, G. (1968) La composition chimique et la structure cristalline du pyrochlore d'Oka, Quebec. *Canadian Mineralogist*, v.9, n.3, p. 383 - 402.
- PETRUK, W.; DE'ALTON, R.O. (1975) Electron microprobe analyses for pyrochlores from Oka, Quebec. *Canadian Mineralogist*, v. 13, n. 3, p. 282-285.
- PINEAU, F.; JAVOY, M.; ALLEGRE, C. J. (1973) Etude systématique des isotopes de l'oxygene, du carbone et du strontium dans les carbonatites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 37, n. 11, p. 2363-2377.
- POGREBNOY, V. T. (1979) Lateritic weathered mantle of nepheline syenite in the pokrovo-Kireyevo structure, Azov Region. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, v. 235, n. 1-6, p. 175-177.
- POGREBNOY, V. T.; TIMOCHENKO, I. L.; KASPOUTINE, I. L. (1977) Crandallite à terres-rares et à strontium dans les crouteis d'alteration des carbonatites. *Mineralogiya. Osadochnyykh Obrazovaniy*, v.4, p. 74-70.
- POKROVSKIY, B. G., BELYAKOVA. YU, KRAVCHENKO, M. S. & GRYAZNOVA, YU. A. (1991) Isotope data on the origin of the carbonatites and mineralized strata in the Tomtor intrusion, NW Yakutia. *Geochemistry International*, V. 9, p. 1320-1329.
- PREMOLI, C.; VELAZQUEZ, J. C. (1981) Preliminary reconnaissance for uranium in Paraguay. In: *Uranium deposits in Latin America; geology and exploration*. Vienna, International Atomic Energy Agency. p. 373-394.
- PRICE, R. C.; GRAY, C. M.; WILSON, R. E.; FREY, F. A.; TAYLOR, S. R. (1991) The effects of weathering on rare-earth elements, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia. *Chemical Geology*, v. 93, n. 3-4, p. 245-265.
- PUTZER, H. (1962) Die geologie von Paraguay. *Beitr. Reg. Geol. Erde*, n. 2, p.1-182.
- QUASH, N. (1987) *Les concentrations phosphatées des complexos alcalins à carbonatites*. Paris, Université d'AIX-Marseille III, 91p. (Relat. D.E.A. de geologie )
- RADOSLOVICH, E. W. (1982) Refinement of gorceixite structure in Cm. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, v.10, p. 446-464.
- RADOSLOVICH, E. W.; SLADE, P. G. (1980) Pseudo-trigonal symmetry and the structure of gorceixite. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, v. 4, p.157-170.
- RAO, A. B. (1965) Note on the d.t.a. study of some rare Brazilian phosphate minerals. *Mineralogical Magazine*, v.35, n. 270, p. 427-429.
- REEDMAN, J. H. (1984) Resources of Phosphate, Niobium, Iron and other elements in residual soils over the Sukulu Carbonatite Complex, southeastern, Uganda. *Economic Geology*, vol. 79, n.4, p. 716 - 724.
- REININK-SMITH, L. M. (1990) Mineral assemblages of volcanic and detrital partings in tertiary coal beds, Kenai Peninsula, Alaska. *Clays and Clay Minerals*, v. 38, n. 1, p. 97-108.



- ROCHA, E. B.; PARSEVAL, P.; SOUBIÈS, F. (1995) Microanálise de fases de alteração de pirocloros por WDS. In: WORKSHOP EM MICROSSONDA ELETRÔNICA, 1., Gramado, 1995. Anais. Gramado, SBGq, s. p.
- ROCHA, E. B.; SOUBIÈS, F.; FORTUNÉ, J. P.; MAGAT, P. (1994) Caracterização microquímica de pirocloros de carbonatitos do complexo de Catalão (GO). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E TÉCNICAS ASSOCIADAS À PESQUISA DE MATERIAIS, 4., São Carlos, 1994. Anais. São Carlos, SBME, p. 83-86.
- RODRIGUES, C. S.; LIMA, P. R. A. S. (1984) Complexos carbonatíticos do Brasil. In: CBMM. *Complexos carbonatíticos do Brasil: geologia*. São Paulo, CBMM, p. 3-17.
- SAGE, R. P.; WATKINSON, D. H. (1991) Alkalic rock-carbonatite complexes of the Superior Structural Province northern Ontario, Canada. *Chronique de la Recherche Minère*, n. 504, p.5-19.
- SALOMONS, W.; MOOK, W. G. (1986) Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. In: FRITZ, P.; FONTES, J. C. (eds) *The terrestrial environment*. Amsterdam, Elsevier, p. 239-269. (Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, n. 5)
- SANTOS, R. V.; CLAYTON, R. N. (1995) Variation of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes. *Geochemica Cosmochemica Acta*, v. 59, n.7, p.1339-1352.
- SAVIN, S. M. ; EPSTEIN, S. (1970) The oxygen and hidrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochemica Cosmochemica Acta*, v.34, p. 25-42.
- SCHEIBE, L. F. (1978) Fazenda varela carbonatite, Lages, S.C., Brazil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, 1976, p. 137-146.
- SCHELMANN, W. (1981) Consideration on the definition and classification of laterites. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERIZATION PROCESSES, 1., Trivandrum, 1979. Proceedings. New Delhi, Balkema.
- SCHWAB, R. G.; HEROLD, H.; DA COSTA, M. L.; OLIVEIRA, N. P. (1989) The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. In: *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus. v. 2, p.369-386.
- SCHWAB, R. G.; HEROLD, H.; GÖTZ, C.; OLIVEIRA, N. P. (1990) Compounds of crandallite type: Synthesis and properties of pure goyazite, gorceixite and plumbogummite. *Neues Jahrbuch Mineralogie. Monatshefte*, n. 3, p.113-126.
- SCHWAB, R. G.; GÖTZ, C. & OLIVEIRA, N. P. (1992) Geoquímica da região amazônica: os lateritos fosfáticos da Amazônia - história e nível atual da pesquisa. Workshop CNPq/KFA (Forschungszentrum Jülich GmbH), p. 323-334.
- SCHWAB, R. G.; GÖTZ, C.; HEROLD, H.; OLIVEIRA, N. P. (1993) Compounds of crandallite type: Thermodynamic properties of Ca-, Sr-, Ba-, Pb-, La-, Ce-, to Gd-phosphates and arsenates. *Neues Jahrbuch Mineralogie. Monatshefte*, n. 12, p. 551-568.
- SEMENOV, E. I.; UPENDRAN, R.; SUBRAMANIAN, V. (1978) Rare-earth minerals of carbonatites of Tamil nadu. *Journal of the Geological Society of India*, v. 19, n. 12, p. 550-557.
- SERDYUCHENKO, D. P.; CHAYKA, V. M. (1967) Geochemical history of phosphorus and barium during the genesis of carbonatite-like rocks and old residuum of the chadobets uplift. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, v. 177, n. 4, p. 929-932.
- SILVA, R. R ; VILLARROELL, H. S. (1986) Etude cristallographique de herderite et de goyazite de Frei Martinho, etad de Paraíba, Brazil. *Anais de Academia Brasileira de Ciências* , v. 58, n. 1, p. 121-124.

- SLUKIN, A. D.; ARAPOVA, G. A.; ZVEDZDINSKAYA, L. V.; TSVETKOYA, M. V. (1989) Mineralogy and geochemistry of laterized carbonatites of the USSR. In: *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus. v.2, p. 171-189.
- SOKOLOV, S. V. (1985) Carbonates in ultramafic alkali-rocks, and carbonatites intrusions. *Geochemistry International*, V. 20, p. 150-166.
- SOLOMONS, W. ; MOOK, W. G. (1978) Isotope geochemistry in the weathering zone. In : (FRITZ, P. ; FONTES, J.C. (eds.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 239-269.
- SOUBIES, F.; SONDAG, F.; DELAUNE, M.; LEDRU, M. P.; MARTIN, L.; SUGUIO, K.; TURCQ, B.; MELFI, A. (1991) Neofirmação de fosfato de Ti em sedimentos da "Lagoa Campestre" de Salitre (MG). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUIMICA, 3., São Paulo, 1991. Boletim de Resumos. São Paulo, IG-USP, v. 1, p.74-7.
- STEINBERG, M.; COURTOIS, C. (1976) Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bulletin Societe Géologique France*, v. 18, n. 1, p.13-20.
- STOOPS, G.; ALTEMÜLLER, H.; BISON, F. B. A; DELVIGNE, J.; DOBROVOLSKY, V. V.; FITZPATRICK, E. A.; PANEQUE, G. ; SLEEMMAN, J. (1979) Guidelines for the description of mineral alteration in soil micromorfology. *Pedologie*, v. 29, n. 1, p. 121-135.
- TALMA, A. S.; NETTERBERG, F. (1983) Stable isotope abundance in calcretes. In: WILSON, R. C. L. (ed.) *Residual deposits: surface related weadering processes and materials*. London, Geological Society of London, p. 221-233. (Special Publication. Geological Society of London, n. 11).
- TARDY, Y ; GARRELS R. M. (1974) A method of estimating the Gibbs free energies of formation of layers silicates. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 38, p. 1101-1116.
- TAYLOR, H. P.; FRECHEN, J.; DEGENS, E. T. (1967) Oxigen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 31, n.3, p. 407-430.
- TAYLOR, M.; SMITH, R. W.; AHLER, B. A. (1984) Gorceixite in topaz greisen assemblages, Silvermine area, Missouri. *American Mineralogist*, v.69, p.984-986.
- TAZAKI, K.; FYFE, W. S.; DISSANAYAKE, C. B. (1987) Weathering of apatite under extreme conditions of leaching. *Chemical Geology*, v.60, n. 1-4, p.151-162.
- TOLEDO-GROKE, M. C.; SOUZA, R. V. (1991) Estudo preliminar da alteração intempérica das rochas ultramáficas ricas em apatita na área da Mina Gonzaga de Campos, Maciço Alcalino de Ipanema (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUIMICA, 3., São Paulo. Boletim de Resumos. São Paulo, IG-USP, v. 1, p.91-4.
- TOPP, S. E.; SALBU, B.; ROALDSET, E.; JØRGENSEN, P. (1985) Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chemical Geological*, v. 47, p.159-174.
- ULBRICH, H. H. G. J.; GOMES C. B. (1981) Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth-Science Reviews*, v.17, p.135-154.
- VALARELLI, J. V. (1971) *O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO*. São Paulo, 104p. (Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências/USP).
- VAN WAMBEKE, L. (1971) Pandaite, badeleyte and associated minerals from the Bingo Niobium Deposit, Kivu, Democratic Republic of Congo. *Minning. Development.*, V. 6, p. 153-155.
- VAN WAMBEKE, L. (1972) Eylletersite, un nouveau phosphite de thorium appartenant à série de la crandalite. *Bulletin Societe Francaise Minéralogie Cristallographie*, v. 95, n.1, p. 98-105.
- VARTIAINEN, H. ; PAARMA, H. (1979) Geological characteristics of the Sokli carbonatite Complex, Finland. *Economic geology*, v. 74, n. 5, p. 1296-1306.

- VIEILLARD, P. (1978) Géochimie des phosphates, étude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sciences Géologiques Mémoire*, v.51, p.1-181.
- VIEILLARD, F.; TARDY, Y.; NAHON, D. (1979) Stability fields of clays and aluminum phosphate: paragenese in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. *American Mineralogist*, v. 64, n. 5-6, p. 626-634.
- VLASOOV, K. A. (1966) Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits. *Israel Program for science, translation, Jerusalem, 945p.*
- WALTER, A. V. (1991) *Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquiá (SP, Brésil) - comportement des terres rares dans les minéraux phosphatés*. França, 247p, (Thèse Docteur en Sciences) - Univ. d'Aix-Marseille III.
- WALTER, A. V.; FLICOTEAUX, R.; PARRON, C.; LOUBET, B.; NAHON, D. (1995) Rare-earth elements and isotopes (Sr, Nd, O, C) in minerals from the Juquiá carbonatite (Brazil): tracers of a multistage evolution. *Chemical Geology*, v.120, n. 1-2, p. 27-44.
- WHITE, J. S. (1981) Barium goyazita from Brazil. *Mineralogical Record*, v.12, n. 6, p. 379
- WILSON, J. A. (1984) Crandallite group minerals in the Helikian Athabasca Group in Alberta, Canada. *Canadian Journal Earth Science*, v. 22, p. 637-641.
- WOOLLEY, A. R. (1982) A discussion of carbonatite evolution and nomenclature, and the generation of sodic and potassic fenites. *Mineralogical Magazine*, v. 46, n. 338, p.13-17.
- YOUNG, E. J. (1958) An occurrence of gorceixite in Arkansas. *American Mineralogist*, v. 43, n. 7-8, p. 762-765.
- ZANIN, Y. N. (1989) Phosphate-bearing weathering crust and their related deposits. In: *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus, v.2, p.321-367.
- ZANIN, Y. N. (1968) Zones of lateritic weathering of secondary phosphorites of Altay-Sayan region. *International Geology Review*, v.10, n.10, p.1119-1127.
- ZHANG, J-W & NANCOLLAS, G. H. (1990) Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts. In: (M. F. Hochella & A. F. White Editors) *Mineral-water interface geochemistry*. *Review in mineralogy*, v. 23, p. 365-396.
- ZINDLER, A., HART, S. R., FREI, A. & JACOBSEN, S. P. (1979) Nd and Sr isotope ratios and REE abundance in Reykjanes Peninsula basalts: evidence for mantle heterogeneity beneath Iceland. *Earth Planetary Science Letters*, V. 45, p. 249-262.

**Anexo I - Análises químicas (WDS) de calcita da rocha carbonatítica do CCh.**

	Amostra 14/10																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
FeCO3	0,00	0,62	0,42	0,13	0,00	0,16	0,18	0,08	0,00	0,18	0,08	0,00	0,18	0,00	0,16	0,34	0,13	0,21
MnCO3	0,00	0,36	0,11	0,13	0,24	0,18	0,08	0,39	0,08	1,78	0,57	0,08	0,47	0,37	0,65	0,18	0,15	0,52
MgCO3	1,65	1,46	0,63	1,15	0,33	3,16	3,01	3,62	0,94	1,07	0,92	2,34	1,63	1,80	0,50	2,49	2,15	3,51
CaCO3	97,71	96,41	96,73	97,55	96,21	95,77	97,73	96,48	97,78	94,61	95,28	96,32	95,93	96,69	96,37	97,80	98,07	96,55
SrCO3	0,23	0,41	0,48	0,09	1,27	2,12	0,00	1,11	1,21	0,24	1,37	0,43	1,50	1,10	1,32	0,09	0,21	0,23
BaCO3	0,12	0,09	0,00	0,16	0,05	0,01	0,00	0,09	0,00	0,13	0,00	0,13	0,08	0,00	0,25	0,00	0,00	0,13
Y2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La2O3	0,09	0,16	0,19	0,10	0,29	0,09	0,16	0,23	0,12	0,19	0,04	0,16	0,15	0,11	0,14	0,12	0,07	0,07
Ce2O3	0,00	0,00	0,00	0,12	0,15	0,12	0,03	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Nd2O3	0,02	0,08	0,08	0,04	0,05	0,02	0,00	0,13	0,16	0,03	0,06	0,14	0,11	0,06	0,03	0,09	0,14	0,08
Yb2O3	0,01	0,05	0,12	0,01	0,00	0,07	0,00	0,11	0,08	0,06	0,00	0,4	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
Sm2O3	0,00	0,00	0,06	0,05	0,01	0,04	0,11	0,08	0,08	0,00	0,06	0,00	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
Total	99,83	99,65	98,76	99,47	98,60	101,69	101,19	102,27	100,38	98,29	98,38	100,00	100,07	100,13	99,42	101,10	100,92	101,42

	Amostra 14/10							Amostra 14/66										
	19	20	21	22	23	24	25	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FeCO3	0,21	0,55	0,03	0,00	0,00	0,00	0,18	0,08	0,05	0,05	0,21	0,08	0,00	0,10	0,00	0,08	0,10	0,16
MnCO3	0,13	0,71	0,00	0,08	0,00	0,02	0,02	0,10	0,00	0,05	0,00	0,13	0,03	0,10	0,06	0,00	1,62	0,18
MgCO3	1,76	1,00	1,26	2,82	4,52	1,82	2,99	1,88	1,17	1,74	1,32	0,82	1,59	2,41	1,69	0,75	2,59	1,82
CaCO3	97,32	95,98	97,44	97,50	97,10	96,94	95,73	97,66	97,93	97,50	96,59	97,46	97,93	97,59	98,34	97,55	93,84	93,89
SrCO3	0,16	0,40	0,56	0,61	0,41	0,87	0,85	0,38	0,30	0,27	0,74	0,33	0,41	0,51	0,24	0,67	0,38	0,30
BaCO3	0,01	0,00	0,17	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,06	0,16	0,23	0,08	0,00	0,09	0,01	0,01	0,09	0,00
Y2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La2O3	0,24	0,20	0,15	0,07	0,11	0,07	0,16	0,18	0,17	0,06	0,00	0,13	0,02	0,14	0,18	0,20	0,16	0,10
Ce2O3	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,08	0,01	0,00	0,05	0,00	0,03
Nd2O3	0	0,03	0,09	0,02	0,05	0,000	0,11	0,06	0,04	0,14	0,05	0,15	0,09	0,08	0,05	0,07	0,05	0,00
Yb2O3	0,08	0,03	0,05	0,03	0,04	0,12	0,00	0,08	0,04	0,02	0,01	0,03	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01
Sm2O3	0,06	0,06	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,08	0,00	0,00	0,03	0,02
Total	99,90	98,97	99,74	101,13	102,33	99,93	100,08	100,42	99,76	99,98	99,19	99,20	100,19	101,09	100,58	99,38	98,84	96,48



Anexo II (cont.) - Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa tardimagmática da rocha carbonatífica do CCh.

	14/33											C-AU/30g											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	0,00	0,00	0,12	0,91	1,01	1,18	1,18	0,71	0,75	0,68	0,80	0,78	0,55	0,50	0,48	0,65	0,45	0,45	0,38	0,41	0,50	0,35	0,65
Al2O3	0,68	0,78	0,87	0,47	0,32	0,40	0,57	0,13	0,42	0,40	0,28	0,53	0,02	0,00	0,00	0,08	0,06	0,00	0,00	0,08	0,13	0,13	0,17
SiO2	2,51	2,87	2,51	3,75	4,56	3,58	4,18	3,23	3,36	4,00	3,34	3,75	4,50	4,30	4,80	4,82	4,99	4,88	4,78	4,73	4,48	4,54	3,00
P2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,42	0,24	0,20	0,10	0,15	0,20	0,17	0,08	0,07	0,20	0,11	0,21	0,70	0,66	0,78	0,91	0,91	1,03	0,90	1,03	0,95	0,98	0,20
TiO2	0,23	0,30	0,53	0,17	0,17	0,17	0,18	0,10	0,10	0,12	0,15	0,17	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02
V2O5	1,45	1,70	1,29	0,46	0,02	0,23	0,27	0,12	0,14	0,25	0,25	0,32	0,12	0,25	0,21	0,16	0,20	0,23	0,30	0,16	0,20	0,30	0,18
MnO	1,63	1,65	1,87	0,31	0,27	0,57	0,45	0,70	0,32	0,39	0,41	0,63	0,35	0,45	0,34	0,48	0,50	0,34	0,36	0,22	0,52	0,44	0,81
Fe2O3	83,75	85,56	80,67	79,13	78,61	80,87	77,77	82,77	80,92	81,02	82,34	82,39	77,90	78,03	78,03	77,50	77,90	77,37	76,74	76,64	76,73	75,98	81,57
ZnO	0,06	0,16	0,19	0,67	0,76	0,57	1,08	0,47	0,97	0,70	0,68	0,62	0,68	0,61	0,32	0,61	0,27	0,67	0,98	0,67	1,08	0,77	0,16
Nb2O5	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	91,04	93,26	88,24	85,97	85,88	87,76	85,94	88,33	87,05	87,74	88,38	89,40	85,11	85,03	85,01	85,63	85,29	85,09	84,51	83,95	84,94	83,68	87,34

	C-AU/30g							C-AU/9															
	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
MgO	0,63	0,81	0,68	0,58	0,61	0,75	0,58	0,38	0,27	0,35	0,35	0,33	0,45	0,36	0,51	0,55	0,76	0,83	0,90	0,50	0,61	0,46	0,33
Al2O3	0,11	0,21	0,21	0,26	0,11	0,08	0,19	0,23	0,08	0,17	0,21	0,13	0,11	0,19	0,23	0,19	0,08	0,02	0,04	0,11	0,21	0,17	0,17
SiO2	2,89	2,42	3,19	3,21	3,38	3,51	3,45	3,73	4,00	3,77	3,73	3,64	3,81	3,79	2,91	3,23	5,05	4,63	4,50	3,04	3,00	3,58	4,60
P2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,14	0,00	0,09	0,00	0,14
CaO	0,17	0,20	0,24	0,20	0,22	0,27	0,31	0,07	0,11	0,15	0,10	0,15	0,20	0,15	0,13	0,08	0,11	0,07	0,10	0,21	0,14	0,21	0,14
TiO2	0,05	0,05	0,02	0,08	0,10	0,10	0,17	0,18	0,27	0,28	0,37	0,38	0,23	0,35	1,13	0,48	0,42	0,42	0,47	0,65	0,55	0,57	0,20
V2O5	0,23	0,12	0,25	0,36	0,11	0,14	0,23	0,50	0,41	0,23	0,30	0,25	0,46	0,37	0,87	0,66	0,52	0,48	0,30	0,52	0,62	0,46	0,80
MnO	0,90	0,71	1,07	0,97	1,02	1,03	1,16	0,12	0,21	0,18	0,40	0,19	0,17	0,34	0,40	0,59	0,16	0,16	0,22	0,48	0,41	0,50	0,27
Fe2O3	80,99	80,04	81,69	80,73	81,67	80,04	80,90	76,73	76,10	75,70	76,01	75,67	76,57	75,37	71,32	74,22	77,21	77,86	77,28	70,54	71,07	70,58	73,45
ZnO	0,55	0,26	0,65	0,54	0,61	0,73	0,44	0,34	0,64	0,35	0,29	0,12	0,10	0,31	0,44	0,34	0,27	0,42	0,37	0,49	0,50	0,37	0,49
Nb2O5	0,33	0,30	0,03	0,11	0,11	0,50	0,87	0,87	0,82	1,12	0,87	0,99	0,63	0,82	2,62	1,09	1,72	1,47	1,55	1,97	1,89	1,67	1,52
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	86,85	85,13	88,02	87,04	87,96	87,15	88,30	83,14	82,98	82,32	82,62	81,87	82,76	82,05	80,56	81,44	86,43	86,35	85,86	78,50	79,09	78,58	82,11

	C-AU/9		14/63					14/19								
	18	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
MgO	0,48	0,00	0,17	0,00	0,02	0,03	0,13	0,12	0,18	0,18	0,02	0,10	0,02	0,30	0,25	0,23
Al2O3	0,19	0,17	0,15	0,09	0,21	0,11	0,06	0,04	0,32	0,34	0,26	0,28	0,32	0,43	0,42	0,19
SiO2	3,79	2,85	2,89	2,78	3,25	2,89	4,15	3,88	2,10	2,27	2,08	2,01	2,03	2,06	2,06	2,10
P2O5	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,11	0,07	0,00	0,00	0,00	0,02
CaO	0,13	0,28	0,36	0,36	0,35	0,28	0,15	0,27	0,35	0,35	0,31	0,38	0,36	0,28	0,35	0,24
TiO2	0,25	0,30	0,32	0,37	0,57	0,27	0,40	0,32	1,35	1,27	1,12	1,22	1,22	1,08	1,03	1,12
V2O5	1,16	0,57	0,73	0,46	0,98	0,68	0,00	0,00	1,66	1,68	1,66	1,70	1,77	1,61	1,82	1,62
MnO	0,31	0,39	0,35	0,30	0,27	0,31	0,88	0,72	1,29	1,18	1,28	1,16	1,05	1,02	1,05	1,16
Fe2O3	74,77	90,25	89,31	90,92	88,58	90,74	89,36	88,91	84,78	84,46	84,25	83,57	84,43	81,66	83,83	83,93
ZnO	0,42	0,22	0,27	0,05	0,10	0,17	0,11	0,07	0,16	0,39	0,17	0,39	0,39	0,22	0,36	0,32
Nb2O5	1,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,27	0,17	0,03	0,00	0,00	0,06	0,21
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,27	1,21	1,10	1,15	1,11	0,94	1,10	1,06
total	83,49	95,03	94,55	95,34	94,33	95,48	95,25	94,32	93,79	93,66	92,53	92,06	92,70	89,60	92,32	92,21



**Anexo III - Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa ferruginosa intemperizada da rocha carbonatítica do CCh.**

	C-AU/5														
MgO	0,60	0,43	1,36	0,65	0,43	0,80	0,40	0,80	0,45	1,31	1,46	1,31	1,16	1,03	1,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,68	0,89	0,83	0,93	0,66	0,68	0,81	0,47	0,38	0,26	0,17	0,08	0,38	0,28
SiO <sub>2</sub>	4,35	5,01	6,64	4,60	3,85	4,00	3,28	4,60	3,47	3,64	4,39	4,33	3,81	3,36	3,90
P	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,36	0,42	1,52	0,48	1,03	1,92	1,73	0,49	1,09	0,27	0,21	0,15	0,22	0,17	0,21
Ti	1,17	1,12	1,92	1,23	1,65	1,15	1,22	1,83	2,13	1,13	0,30	0,60	0,98	2,40	0,67
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,56	0,43	0,56	0,52	0,62	0,44	0,44	0,66	0,62	0,35	0,48	0,50	0,83	0,85	0,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,92	64,62	57,23	65,30	61,42	61,46	61,83	59,40	60,57	67,39	73,42	72,55	70,95	65,53	71,74
Zn	3,16	2,70	2,74	2,57	2,28	2,49	2,90	2,54	2,93	0,20	0,24	0,72	0,42	0,77	0,51
Nb	8,07	8,00	11,86	8,05	8,96	8,68	9,66	12,57	13,76	6,75	3,61	4,46	4,92	8,04	4,32
Ce	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,60	0,10	0,28	0,27	0,28	0,46
U	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,18	0,27	0,00	0,48	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Total	83,07	83,40	84,71	84,36	81,17	81,60	82,31	83,98	85,49	84,66	84,46	85,08	83,67	82,81	83,55

	C-AU/5														
MgO	1,49	1,34	1,41	1,21	1,21	0,76	0,78	0,22	0,91	0,45	0,10	0,20	0,95	0,38	0,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,09	0,19	0,15	0,17	0,43	0,59	0,21	0,62	0,15	0,11	0,32	0,64	0,38	0,49
SiO <sub>2</sub>	4,09	4,05	4,35	3,58	2,98	3,85	4,22	3,55	5,78	3,40	3,45	3,70	4,20	3,23	4,00
P	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
Ca	0,13	0,25	0,24	0,17	0,22	0,45	0,34	0,28	0,41	0,27	0,31	0,38	0,46	0,34	0,36
Ti	0,75	0,15	0,08	0,27	0,50	1,02	2,02	1,32	1,13	1,18	1,10	1,22	0,70	0,95	0,53
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	0,36	0,39	0,23	0,27	0,25	0,30	0,23
Mn	0,79	0,59	0,65	0,61	0,59	0,16	0,48	1,74	1,73	1,55	1,68	2,04	0,80	1,37	0,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,15	74,05	73,54	76,61	77,01	69,94	67,81	78,50	75,47	79,00	79,53	75,97	71,37	71,07	71,59
Zn	0,61	0,37	0,66	0,96	0,49	0,96	1,11	1,15	1,06	1,39	0,88	1,37	3,57	3,96	3,55
Nb	4,61	2,50	2,07	1,12	1,55	5,54	8,66	2,70	2,56	2,86	2,68	4,03	1,83	2,15	1,56
Ce	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,20	0,43	0,00	0,11	0,08	0,38	0,43	0,23	0,00	0,52	0,56	1,06	1,00	0,84	0,73
U	0,00	0,00	0,02	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	84,13	83,84	83,21	84,89	85,01	83,48	86,51	90,38	90,03	91,21	90,63	90,56	85,77	84,96	84,54

Anexo IV - Análises químicas (WDS) de pirocloros do carbonatito do CCh (continua).

	C-AU/9g (claros)													C-AU/11a (claros)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	4,53	4,39	4,45	4,32	4,80	4,18	4,11	5,01	4,34	4,01	5,01	4,78	4,73	3,87	3,13	3,55	5,36	3,95	3,49
TiO <sub>2</sub>	5,30	4,85	5,46	4,89	5,10	5,42	3,82	4,66	4,97	4,59	4,30	5,14	4,90	4,13	3,91	4,43	4,81	4,78	4,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,21	0,26	0,35	0,28	0,27	0,21	0,36	0,21	0,26	0,32	0,21	0,40	0,40	0,36	0,38	0,37	0,39	0,33
BaO	8,95	9,24	7,23	8,65	8,81	9,08	8,12	9,19	9,66	9,47	10,38	9,21	9,08	10,68	10,14	10,37	10,16	9,84	10,49
FeO	2,84	2,87	2,47	2,56	2,93	2,72	2,83	3,05	2,83	2,61	2,54	3,06	2,79	2,21	2,47	2,24	2,43	2,26	2,60
CaO	4,45	4,72	4,26	4,68	4,69	4,75	3,87	4,53	4,41	4,69	4,48	4,47	4,70	5,01	4,55	4,84	5,09	5,10	4,98
PbO	2,00	1,87	6,22	3,87	6,06	6,33	6,73	3,67	1,72	3,71	4,13	4,03	4,32	1,37	0,87	0,65	0,00	3,20	3,84
MnO	0,41	0,36	0,48	0,43	0,49	0,35	0,42	0,44	0,51	0,30	0,50	0,52	0,48	0,51	0,45	0,32	0,35	0,44	0,50
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,90	5,40	4,25	4,96	4,86	5,09	4,51	5,23	4,99	5,79	4,90	5,20	5,21	5,97	5,81	5,82	5,53	5,64	5,87
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44,14	44,34	40,42	43,69	44,10	44,57	39,24	45,78	43,53	43,61	44,47	45,87	44,64	44,17	40,60	43,23	46,12	44,41	42,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,21	2,69	2,35	2,73	2,33	2,57	1,70	1,76	2,52	2,78	1,73	1,63	2,05	3,00	2,99	2,89	1,96	2,71	2,91
UO <sub>2</sub>	9,73	8,21	8,97	7,85	10,25	8,46	8,11	10,31	8,92	6,38	13,74	9,67	9,09	8,36	7,41	8,60	8,28	7,89	8,05
Total	89,68	89,15	86,82	88,98	94,70	93,79	83,67	93,99	88,61	88,20	96,50	93,79	99,39	89,68	82,69	87,32	90,46	90,61	89,74

	C-AU/30g (intermediários e escuros)																	
	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	4,37	4,36	4,27	4,71	4,88	2,22	2,08	2,64	2,43	3,60	2,33	2,66	2,23	3,21	2,42	2,12	2,29	2,32
TiO <sub>2</sub>	4,86	4,32	5,24	4,24	5,20	3,75	3,43	3,64	3,67	3,44	3,36	3,31	3,45	3,72	4,34	3,88	4,68	3,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,41	0,29	0,21	0,25	0,23	0,24	0,34	0,23	0,23	0,25	0,33	0,16	0,39	0,45	0,20	0,26	0,26
BaO	10,36	10,62	7,92	7,84	7,70	2,96	3,61	3,47	3,54	3,14	3,27	3,29	3,40	3,91	3,26	3,19	3,75	3,60
FeO	2,55	2,52	2,74	3,29	2,58	2,39	2,50	2,51	2,32	2,45	2,19	2,74	2,41	2,55	2,42	2,29	2,58	2,61
CaO	4,48	4,61	4,32	3,86	3,97	3,75	3,54	4,35	3,95	3,56	3,71	3,70	3,51	4,12	4,06	3,53	4,07	4,09
PbO	0,00	3,04	9,89	10,20	7,60	23,96	23,65	24,80	25,52	16,05	24,04	26,62	19,45	22,79	25,82	24,21	25,24	18,30
MnO	0,44	0,38	0,57	0,41	0,49	0,66	0,68	0,65	0,76	0,70	0,76	0,78	0,64	0,82	0,69	0,65	0,68	0,72
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,46	5,42	4,66	4,39	4,44	5,21	4,97	5,74	5,93	5,50	5,73	4,97	4,62	5,32	4,62	4,84	4,91	5,06
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43,05	44,25	43,93	44,89	42,99	34,57	33,63	36,48	36,13	36,51	34,98	37,55	33,10	38,68	31,39	31,09	34,00	35,71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,39	2,67	2,19	1,56	1,68	2,74	2,57	3,15	2,75	2,68	2,63	3,12	2,88	2,77	3,07	2,78	3,06	3,15
UO <sub>2</sub>	8,20	10,12	9,36	9,49	10,95	4,45	4,44	5,35	4,82	4,49	4,10	5,40	3,99	6,91	5,86	4,50	4,95	4,71
Total	86,44	92,72	95,38	95,09	92,73	86,89	85,34	93,12	92,05	82,35	87,35	94,47	79,84	95,19	88,40	83,28	90,47	84,26

Anexo IV (cont.) - Análises químicas (WDS) de pirocloros do carbonatito do CCh.

C-AU/9b (intermediários e escuros)																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO2	2,97	2,82	2,76	3,03	2,59	3,20	3,03	3,10	3,04	3,22	2,88	3,86	2,94	3,15	3,20	3,04	3,37	2,67	2,76	2,86
TiO2	4,50	4,03	4,19	3,98	3,89	5,15	3,97	3,89	4,04	3,42	3,92	4,17	4,10	3,82	4,68	4,52	6,14	3,98	4,17	3,27
Al2O3	0,15	0,34	0,26	0,26	0,32	0,00	0,22	0,25	0,28	0,14	0,21	0,17	0,18	0,16	0,05	0,13	0,23	0,14	0,21	0,27
BaO	1,78	2,07	1,80	2,22	1,77	3,27	1,57	1,97	1,81	1,53	1,90	2,18	2,15	2,60	2,92	2,72	3,15	1,52	1,77	1,89
FeO	2,61	2,73	2,33	2,34	2,50	3,31	2,68	2,75	2,82	3,11	2,88	3,65	2,78	2,67	3,56	3,27	2,91	2,72	2,87	2,44
CaO	2,20	2,02	2,27	2,07	2,44	1,92	2,70	2,22	2,65	1,55	2,12	1,67	2,30	1,73	1,67	2,14	2,01	2,47	2,71	2,29
PbO	32,35	29,48	30,82	34,93	33,70	23,81	33,52	32,48	33,40	34,00	31,11	28,73	33,25	24,14	19,72	26,29	27,77	37,90	38,09	37,63
MnO	0,64	0,60	0,87	0,64	0,79	0,35	0,92	0,80	0,75	0,61	0,76	0,56	0,75	0,41	0,55	0,71	0,58	0,77	0,76	0,83
Ce2O3	1,14	0,89	0,95	0,85	0,81	1,60	1,14	1,21	1,07	1,13	0,87	1,67	1,00	1,83	2,16	2,07	1,79	0,98	0,91	1,03
Nb2O5	31,76	34,29	33,01	33,51	31,90	35,40	32,27	33,38	32,46	33,82	30,77	34,97	32,67	35,39	36,96	33,40	33,63	30,80	31,73	32,86
P2O5	2,36	1,88	2,22	2,19	2,42	1,36	2,69	2,47	2,70	0,91	2,24	1,02	2,32	1,75	0,95	1,66	1,46	2,35	2,35	2,23
UO2	6,46	5,66	5,07	5,08	4,21	8,22	4,31	4,86	4,28	6,99	6,36	7,70	5,60	7,02	8,96	7,22	7,39	4,23	4,33	4,82
Total	88,92	86,81	86,55	91,10	87,34	87,59	89,02	89,38	89,30	90,43	86,02	90,35	90,04	84,67	85,38	87,17	90,43	90,53	92,66	92,42

C-AU/9b (intermediários e escuros)																			
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
SiO2	2,90	2,78	2,97	2,82	2,86	3,03	3,77	3,49	4,06	3,30	2,45	2,27	1,61	2,95	2,73	2,59	2,89	2,76	3,00
TiO2	4,15	4,22	4,45	4,52	3,76	4,24	3,91	3,76	4,35	4,59	4,61	4,60	3,55	4,30	4,30	4,31	4,64	4,31	4,55
Al2O3	0,16	0,22	0,27	0,22	0,15	0,16	0,20	0,23	0,18	0,25	0,17	0,20	0,12	0,24	0,11	0,21	0,19	0,13	0,26
BaO	2,19	1,66	1,51	1,83	1,64	1,83	2,45	2,48	2,34	2,69	2,39	2,29	1,14	1,76	2,58	1,54	1,45	1,78	2,31
FeO	3,10	2,41	2,17	2,22	2,29	2,27	3,43	3,03	3,15	2,82	3,17	3,24	2,33	2,73	3,28	2,88	2,84	2,87	2,83
CaO	1,37	2,11	1,94	1,98	1,55	1,82	1,56	1,77	1,59	2,01	1,62	1,64	0,95	1,69	1,66	2,25	2,43	2,33	2,06
PbO	34,15	36,88	34,81	37,34	39,31	35,88	32,66	34,57	34,33	33,22	30,50	31,44	43,91	32,56	30,93	39,15	38,69	37,46	34,71
MnO	0,74	1,01	0,85	0,89	0,99	0,84	0,75	0,64	0,60	0,69	0,73	0,74	0,86	0,79	0,69	0,63	0,86	0,83	0,85
Ce2O3	1,45	1,66	1,59	1,44	1,03	1,36	2,31	2,21	2,40	2,31	1,40	1,26	1,06	1,39	1,33	0,78	1,16	0,93	0,91
Nb2O5	35,56	30,88	31,75	31,24	32,84	32,55	36,14	34,28	34,82	33,74	35,58	35,32	32,51	33,45	34,28	32,17	31,21	31,78	33,02
P2O5	0,61	2,26	2,14	2,27	1,17	1,39	0,69	1,39	0,90	1,33	1,16	1,21	0,83	1,74	1,08	2,33	2,42	2,43	1,82
UO2	7,19	4,79	4,45	4,19	6,17	6,64	6,19	5,75	6,13	6,51	8,84	9,08	6,25	5,51	7,86	4,40	4,45	4,33	6,48
Total	93,57	90,88	88,90	90,96	93,76	92,01	94,06	93,60	94,85	93,46	92,62	93,29	95,12	89,11	90,83	93,24	93,23	91,94	92,80

Anexo IV (cont.) - Análises químicas (WDS) de pirocloros do carbonatito do CCh.

	C-AU/11a (intermediários e escuros)												C-AU/30d (intermediários e escuros)						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
SiO2	3,12	2,28	1,42	2,77	3,10	2,93	2,53	2,77	2,67	2,76	2,58	2,76	2,81	2,63	3,54	2,55	2,31	2,28	2,39
TiO2	4,05	3,75	3,97	3,56	3,97	4,14	4,40	3,66	3,91	4,25	4,51	3,56	4,08	3,48	3,79	4,03	4,31	4,09	4,51
Al2O3	0,09	0,16	0,15	0,09	0,15	0,12	0,14	0,12	0,25	0,26	0,17	0,25	0,31	0,31	0,38	0,32	0,43	0,42	0,35
BaO	1,39	1,90	0,63	1,49	1,97	2,29	1,59	2,00	3,68	4,04	2,34	2,34	3,21	3,14	3,60	3,15	3,03	2,86	2,73
FeO	3,66	3,07	1,95	2,47	2,79	2,85	2,96	2,78	1,51	1,42	1,54	1,72	2,77	2,67	2,43	2,88	2,87	3,69	3,00
CaO	1,33	1,62	0,98	1,40	1,74	1,78	1,97	1,56	2,02	2,02	2,47	2,31	2,89	3,40	2,88	3,01	4,01	3,70	4,14
PbO	38,27	36,22	42,30	41,78	40,12	35,56	34,46	33,54	28,33	27,60	32,89	33,62	29,27	27,97	29,44	31,19	20,57	29,89	29,79
MnO	0,63	0,74	0,99	1,12	0,77	0,91	0,80	0,69	1,21	0,79	1,26	1,05	0,48	0,54	0,63	0,67	0,54	0,64	0,58
Ce2O3	0,71	1,02	1,75	1,99	1,88	1,23	0,93	1,02	1,47	1,71	1,24	1,38	2,76	3,36	2,81	3,21	3,67	3,79	3,75
Nb2O5	31,20	35,17	33,59	32,63	30,68	34,10	33,97	35,18	38,00	38,51	34,54	35,13	35,98	35,67	37,27	35,61	35,93	35,55	35,52
P2O5	0,86	1,28	0,83	0,86	1,27	1,93	1,55	1,23	1,59	1,49	1,90	1,67	2,44	2,29	1,70	2,09	2,91	2,79	3,05
UO2	7,40	6,87	5,61	5,97	7,52	6,44	6,62	6,85	9,40	8,59	7,21	6,73	6,99	6,00	6,60	6,37	5,87	5,84	5,93
Total	92,71	94,08	94,17	96,13	95,96	94,28	91,92	91,40	94,04	93,44	92,65	92,52	93,99	91,46	95,07	95,08	86,45	95,54	95,74

**Anexo V - Análises químicas (WDS) de feldspatos da rocha silicática do CCh.**

	24/51									24/70									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	63,13	63,29	63,17	64,69	63,63	61,90	61,15	62,69	62,52	60,14	61,75	57,90	59,56	59,62	58,61	59,47	58,59	56,11	58,52
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,22	17,53	17,40	17,76	17,46	17,46	17,39	17,51	17,36	17,06	16,99	16,83	16,92	16,79	16,73	17,17	17,23	16,60	17,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,41	0,31	0,39	1,28	1,08	1,09	0,92	1,22	1,12	1,40	1,15	1,11	1,37	1,28	1,23	1,33	1,27	1,33
BaO	0,06	0,39	0,15	0,00	1,61	1,71	1,42	1,41	1,49	1,57	1,67	1,98	1,71	1,68	2,17	2,17	2,45	1,80	2,01
MgO	0,00	0,07	0,04	0,06	0,02	0,04	0,00	0,01	0,05	0,00	0,03	0,08	0,03	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,01
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,25	0,20	0,13	0,41	0,69	0,71	0,46	0,41	0,50	0,31	0,38	0,55	0,50	0,61	0,61	0,40	0,32	0,46
K <sub>2</sub> O	16,19	14,98	15,65	14,71	12,93	13,41	13,52	13,92	14,39	13,58	15,21	15,32	14,78	14,47	14,39	14,64	14,76	15,35	14,23
MnO	0,03	0,04	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	97,16	96,98	96,92	97,81	97,41	96,29	95,30	96,92	97,44	93,99	97,36	93,68	94,66	94,43	93,79	95,29	94,83	91,50	93,75
F	0,10	0,00	0,15	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,26	0,00	0,08	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00

**Anexo VI - Análises químicas (EDS) de sercitas no feldspato da rocha silicática do CCh.**

	C-51									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,20	0,01	0,24	0,27	0,27	0,32	0,24	0,28	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,05	38,47	36,54	37,64	38,49	38,38	37,13	38,15	37,39	37,69
SiO <sub>2</sub>	44,05	45,03	44,28	43,40	44,52	43,94	43,60	44,50	44,30	45,40
K <sub>2</sub> O	11,14	11,66	11,17	10,94	11,43	11,22	11,22	11,18	11,25	11,22
TiO <sub>2</sub>	0,80	0,58	1,25	0,73	0,43	0,40	1,07	0,78	0,93	1,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	0,69	1,94	1,96	1,12	1,83	1,90	1,56	1,34	1,27
BaO	0,23	0,00	0,00	0,22	0,25	0,35	0,16	0,07	0,18	0,00
Total	94,92	96,64	95,20	95,14	96,50	96,38	95,39	96,48	95,69	96,81
Total medido	99,68	101,06	100,10	98,92	101,13	100,88	99,78	101,09	100,34	101,56
O exc.	4,76	4,42	4,90	3,78	4,63	4,50	4,39	4,61	4,65	4,75

Anexo VII - Análises químicas (WDS) de egrina-augita da rocha silicática do CCh.

	24/51																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO2	47,8	47,62	48,34	49,95	47,52	49,35	49,66	48,63	46,32	46,15	47,59	47,92	48,07	47,93	46,47	46,84	46,63
TiO2	0,15	0	0,16	0,04	0,32	0,05	0,19	0,02	0,34	0,56	0,15	0,15	0,07	0,15	0,37	0,43	0,24
Al2O3	0,27	0,2	0,25	0,16	0,28	0,38	0,17	0,34	0,4	0,4	0,36	0,21	0,18	0,22	0,33	0,34	0,28
FeO	19,21	19,42	18,93	15,07	19,87	20,42	20,21	20,6	20,24	20,84	21,6	19,99	19,57	20,75	21,48	20,59	20,97
BaO	0,15	0	0,21	0,19	0	0	0,11	0	0	0	0	0	0,11	0,19	0	0,04	0,11
MgO	5,46	5,42	5,48	8,32	4,93	4,93	5,02	4,88	4,91	4,86	4,74	5,24	5,21	4,84	4,5	4,73	4,87
CaO	17,32	17,72	17,09	16,01	14,69	12,89	11,12	12,73	15,4	15,04	13,4	11,99	12,04	11,11	13,89	13,36	14,06
Na2O	4,26	4,07	4,46	5,82	6,03	7,87	8,2	7,57	5,17	5,62	6,5	8	7,93	8,65	6,68	6,9	6,42
K2O	0,02	0	0,03	0,05	0,03	0	0,03	0,01	0	0,04	0,02	0,04	0,03	0,05	0,01	0,01	0,03
MnO	0,77	0,76	0,68	0,78	0,52	0,62	0,73	0,7	0,61	0,59	0,49	0,84	0,79	0,65	0,38	0,6	0,59
F	0	0	0	0,02	0	0,07	0,07	0,14	0	0,31	0	0,14	0,02	0,11	0,05	0,02	0
Total	95,41	95,21	95,63	96,41	94,19	96,58	95,51	95,62	93,39	94,41	94,85	94,52	94,02	94,65	94,16	93,86	94,2

	24/51															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO2	48,94	49,64	49,3	49,7	49,59	49,38	50,21	50,02	49,71	50,36	48,13	49,53	49,98	49,44	49,64	48,98
TiO2	0,06	0	0	0	0	0,05	0,03	0	0	0,09	0	0,02	0	0	0,08	0
Al2O3	0,26	0,26	0,25	0,3	0,25	0,26	0,26	0,27	0,21	0,31	0,36	0,28	0,35	0,32	0,37	0,34
FeO	19,62	19,46	19,5	20,48	19,51	19,97	21,65	20,37	21,34	20,41	20,62	21,02	20,84	23,58	21,67	21,56
BaO	0	0	0	0	0	0,08	0	0,07	0	0,11	0,02	0	0	0	0,21	0,15
MgO	5,34	5,36	5,57	5,21	5,5	5,37	4,14	4,88	4,32	4,94	4,64	4,52	4,68	3,39	4,41	4,55
CaO	17,61	17,83	17,71	17,17	17,57	15,98	10,95	12,27	10,25	13,9	15,56	13,84	13,92	9,58	13,19	14,2
Na2O	4,14	4,35	4,37	4,54	4,2	5,48	8,57	8,01	9,26	6,58	5,51	6,56	6,66	9,79	6,82	6,65
K2O	0,06	0,06	0,05	0,05	0,01	0	0,06	0,07	0,06	0	0,02	0,05	0,06	0,02	0	0,02
MnO	0,8	0,85	0,77	0,82	0,84	0,74	0,69	0,82	0,61	0,62	0,55	0,69	0,69	0,49	0,52	0,49
F	0,09	0,16	0,12	0,07	0,07	0,16	0	0,18	0,02	0,11	0	0,05	0	0	0,07	0,02
Total	96,92	97,97	97,64	98,34	97,54	97,47	96,56	96,96	95,78	97,43	95,41	96,56	97,18	96,61	96,98	96,96



Anexo VIII - Análises químicas (WDS) de biotita da rocha silicática do CCh.

24/70

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO2	32,88	34,12	34,29	33,68	34,08	33,00	37,09	35,60	34,91	34,36	34,67	33,48	32,70	33,03	33,86	32,64	35,84
TiO2	0,00	0,40	0,02	0,17	0,00	1,91	0,18	0,00	1,36	1,24	1,52	0,98	0,90	0,84	0,95	0,92	0,00
FeO	29,07	28,59	25,38	27,30	24,26	26,06	17,80	18,80	24,97	25,40	24,73	26,29	26,09	26,78	21,89	26,61	22,96
Al2O3	6,20	6,95	7,88	7,95	7,80	8,88	9,73	9,62	7,42	7,12	7,28	7,09	7,02	6,88	7,31	6,77	8,91
BaO	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,04	0,00	0,18	0,00	0,00	0,15	0,11	0,00	0,00	0,00
MgO	9,61	10,16	10,94	10,23	12,54	9,20	15,41	15,23	11,45	11,56	11,21	11,20	11,38	10,66	12,83	10,50	11,81
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NaO2	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,22	0,18	0,11	0,00	0,03	0,00	0,11	0,00	0,12	0,12	0,09	0,11
K2O	10,33	10,29	10,34	10,34	10,51	10,34	9,54	9,76	10,25	10,16	10,27	10,15	8,44	9,64	10,44	9,37	10,59
F	0,37	0,15	0,43	0,04	0,18	0,09	0,41	0,41	0,58	0,42	0,28	0,67	0,49	0,31	0,54	0,52	0,30
MnO	1,19	1,29	1,43	1,41	1,13	1,11	0,98	1,12	1,55	1,64	1,42	1,66	1,83	1,77	1,64	1,87	1,22
Total	89,65	92,06	90,72	91,14	90,51	90,95	91,32	90,69	92,49	92,11	91,38	91,63	89,00	90,14	89,58	89,29	91,74

24/24

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO2	34,96	36,56	36,50	37,38	36,82	37,59	35,77	35,40	35,19	36,28	36,87	36,79	35,66	35,90	36,44
TiO2	0,08	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,08	0,00	0,10	0,11	0,00	0,05	0,02	0,07	0,02
FeO	20,42	22,29	22,41	18,77	19,11	19,14	24,76	24,99	25,23	23,48	23,36	23,36	25,67	23,39	23,03
Al2O3	8,06	8,21	7,84	9,78	9,67	10,01	7,58	7,55	7,45	7,41	7,57	7,67	7,09	7,34	8,40
BaO	0,22	0,00	0,22	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,18	0,22	0,04	0,07
MgO	14,12	13,26	13,13	14,99	14,94	15,07	11,13	10,96	10,83	11,64	12,16	12,26	11,44	12,80	13,16
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NaO2	0,06	0,02	0,01	0,22	0,16	0,13	0,07	0,16	0,05	0,08	0,03	0,07	0,06	0,30	0,00
K2O	9,69	10,44	10,58	9,41	9,90	9,76	10,19	10,48	9,98	10,62	10,57	10,46	10,23	8,93	10,51
F	0,54	0,57	0,51	0,50	0,43	0,20	0,73	0,07	0,53	0,51	0,61	0,72	0,46	0,70	0,42
MnO	0,95	0,92	1,03	1,03	1,08	1,09	1,47	1,29	1,31	1,67	1,84	1,60	1,85	1,93	1,03
Total	89,10	92,27	92,23	92,08	92,15	92,99	91,78	90,90	90,67	91,87	93,01	93,16	92,70	91,40	93,08

**Anexo IX - Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa tardimagmática da rocha silicática do CCh.**

	24/65															15/12a					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6
Na2O	0,24	0,30	0,05	0,11	0,19	0,18					0,27	0,05		0,12	0,15	0,15	0,12	0,15	0,12	0,16	0,08
MgO		0,17		0,02	0,03								0,15			0,20	0,13	0,08	0,15	0,12	0,12
Al2O3	0,17	0,15	0,09	0,21	0,11	0,21	0,09	0,08	0,21	0,21	0,19	0,13	0,25	0,09	0,21	0,13	0,06	0,17	0,19	0,09	0,04
SiO2	2,85	2,89	2,78	3,25	2,89	3,02	1,39	1,28	1,26	1,01	1,41	1,39	1,18	1,63	1,35	4,00	4,15	3,88	4,03	4,03	3,88
SO3							0,45	0,35	0,40	0,25	0,20	0,15	0,25	0,15	0,85				0,28	0,25	0,43
K2O	0,08	0,10	0,13	0,24	0,14	0,23		0,10	0,06	0,06	0,00	0,13	0,05	0,12	0,08	0,10	0,01	0,08	0,07	0,05	0,04
CaO	0,28	0,36	0,36	0,35	0,28	0,28	0,13	0,10	0,15	0,22	0,11	0,08	0,11	0,13	0,13	0,15	0,15	0,17	0,20	0,15	0,27
TiO2	0,30	0,32	0,37	0,57	0,27	0,28	0,10	0,10	0,03	0,08	0,03	0,05	0,00	0,03	0,03	0,42	0,40	0,45	0,48	0,47	0,32
V2O5	0,57	0,73	0,46	0,98	0,68	0,70	0,25	0,14	0,20	0,25	0,04	0,12	0,00	0,09	0,16						
MnO	0,39	0,35	0,30	0,27	0,31	0,36	0,19	0,22	0,08	0,31	0,16	0,30	0,08	0,19	0,26	0,78	0,88	0,78	0,63	0,66	0,72
Fe2O3	90,25	89,31	90,92	88,58	90,74	90,05	96,34	97,16	95,81	96,80	96,40	95,51	96,68	95,41	95,08	90,45	89,36	90,24	90,21	89,89	88,91
Nb2O5																			0,01		
PbO														0,17	0,17						
total†	95,13	94,67	95,48	94,58	95,64	95,30	98,95	99,52	98,20	99,19	98,81	97,93	98,74	98,23	98,47	96,38	95,27	95,99	96,37	95,87	94,78

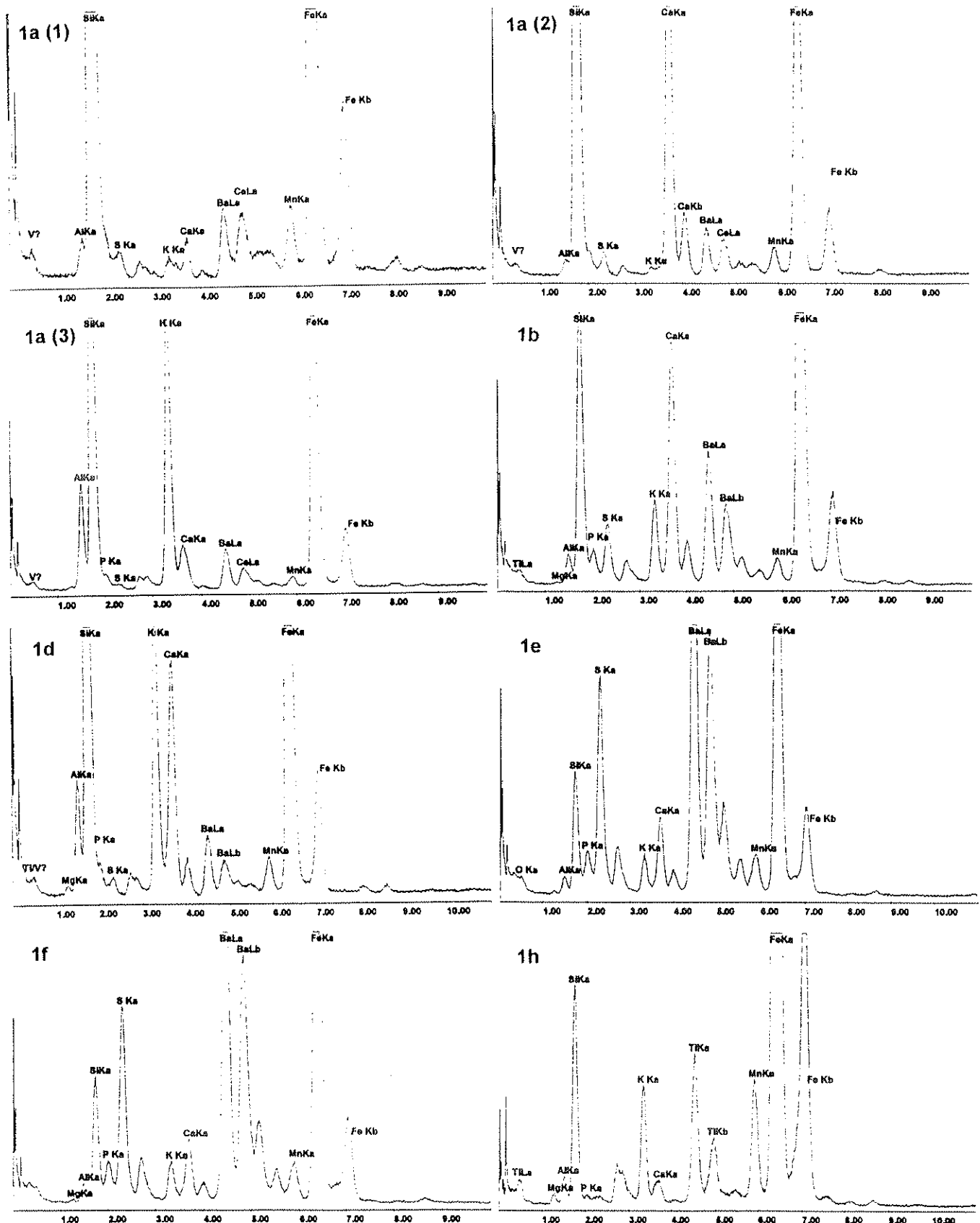
**Anexo X - Análises químicas (EDS) de fase ferruginosa tardimagmática intemperizada da rocha silicática do CCh.**

	15/12a						
	1	2	3	4	5	6	7
MgO	0,12	0,08	0,00	0,13	0,08	0,03	0,10
Al2O3	1,93	2,33	1,87	2,10	2,48	2,17	4,16
SiO2	4,52	4,80	0,43	3,92	5,12	4,52	9,51
P2O5	2,11	2,00	1,97	1,95	1,83	2,00	1,97
K2O	0,29	0,40	0,37	0,25	0,41	0,31	1,17
CaO	0,17	0,11	0,13	0,08	0,20	0,07	0,08
TiO2	1,43	1,58	1,17	2,12	1,07	1,28	0,93
V2O5	0,41	0,46	0,55	0,30	0,45	0,45	0,46
MnO	0,26	0,10	0,17	4,34	0,08	0,36	0,28
Fe2O3	69,44	71,71	66,19	60,06	69,34	67,06	61,70
ZnO	0,41	0,29	0,34	0,26	0,34	0,39	0,52
Nb2O5	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,01
Total	81,11	83,86	73,19	75,52	81,38	78,93	80,91

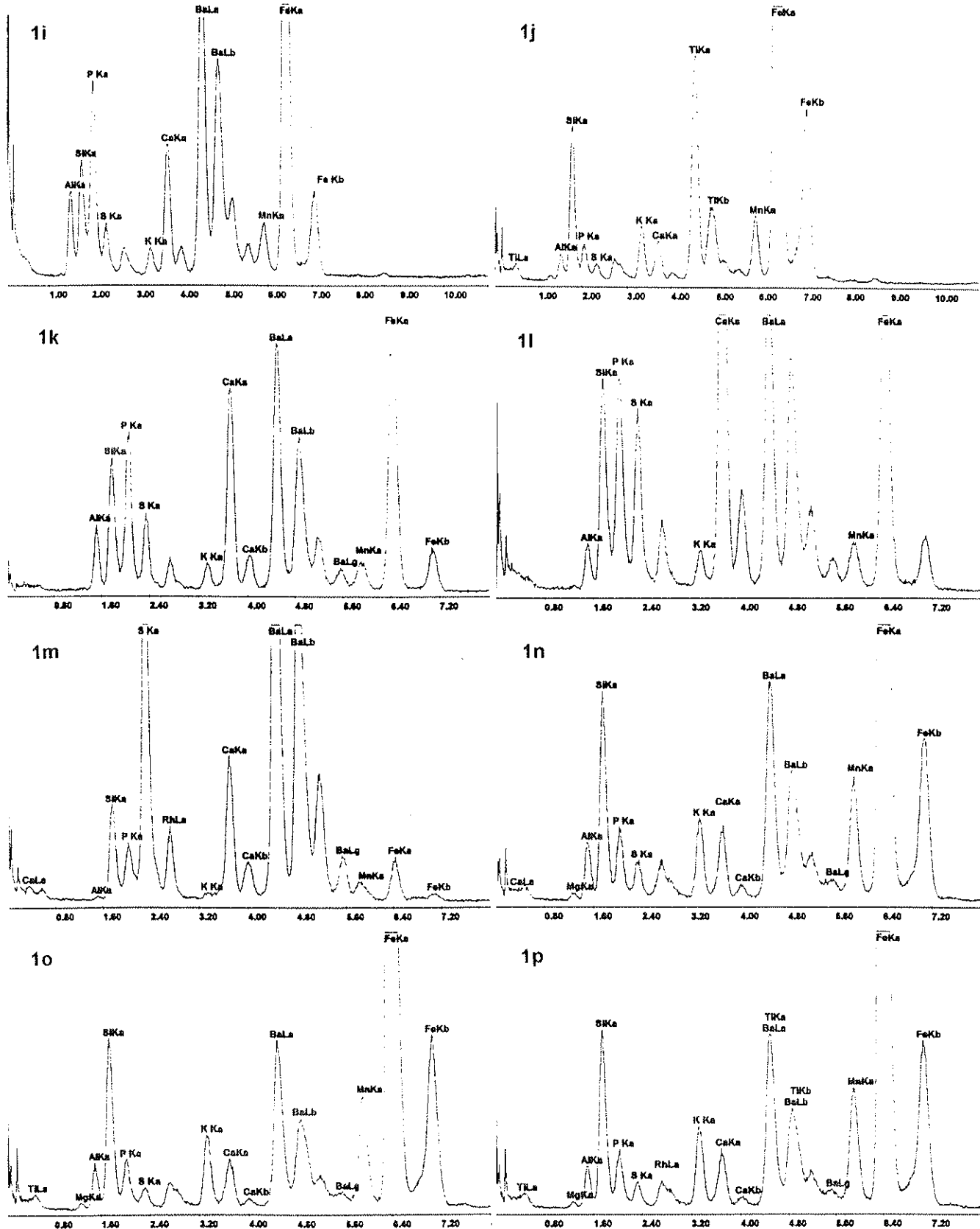
**Anexo XI - Análises químicas (EDS) de fase ferro-titanífera tardimagmática da rocha silicática do CCh.**

	24/50a															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	0,47	0,60	0,60	0,54	0,58	0,51	0,86	0,79	1,35	0,30	0,26	0,32	0,24	0,21	0,24	0,19
K <sub>2</sub> O	0,08	0,02	0,08	0,07	0,10	0,11	0,23	0,07	0,22	0,05	0,00	0,01	0,07	0,00	0,04	0,06
CaO	0,18	0,01	0,01	0,06	0,04	0,10	0,00	0,04	0,07	0,10	0,14	0,07	0,07	0,11	0,21	0,20
TiO <sub>2</sub>	59,15	61,00	59,93	56,12	57,88	53,87	59,97	51,27	58,13	57,23	55,80	56,38	60,95	62,10	55,73	54,13
MnO	1,76	2,03	1,12	2,08	1,91	1,72	1,16	2,33	2,84	1,09	0,92	1,16	0,65	0,52	0,56	0,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,07	33,78	35,83	38,31	36,31	40,54	34,68	43,77	35,31	38,60	39,00	39,04	34,64	33,11	39,14	41,49
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,80	0,96	0,79	0,83	1,23	0,84	1,57	0,66	1,95	2,90	2,89	2,92	0,70	1,13	2,68	1,97
Total	98,52	98,41	98,37	98,00	98,06	97,69	98,47	98,93	99,87	100,27	99,00	99,91	97,32	97,18	98,59	98,38

**Anexo XII - Espectros de análises por FRX qualitativa em frações separadas por meios denso e eletromagnético de amostra representativa do material dos bolsões de alteração do CCh (continua).**



**Anexo XII (cont.)** - Espectros de análises por FRX qualitativa em frações separadas por meios denso e eletromagnético de amostra representativa do material dos bolsões de alteração do CCh.



Anexo XIII - Análises químicas (EDS) de fosfatos de alumínio tipo gorceixita dos bolsões de alteração do CCh.

	C-6a										C-11												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,28	25,58	27,03	25,75	25,24	25,69	27,20	27,83	28,03	29,60	29,17	28,55	28,73	28,15	28,94	28,58	27,34	27,49	27,47	26,58	27,73	25,71	28,05
SiO <sub>2</sub>	12,03	13,85	12,68	12,42	12,78	12,29	9,70	10,39	10,41	9,08	9,10	9,38	8,39	7,32	8,14	8,18	8,74	8,84	7,15	8,16	1,11	1,01	0,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17,87	14,08	16,51	15,37	15,37	14,91	18,76	19,17	18,88	21,97	21,03	20,23	21,06	21,67	21,38	21,38	20,00	20,11	20,73	19,98	26,47	23,81	25,83
SO <sub>3</sub>	0,43	0,35	0,35	0,48	0,28	0,35	0,38	0,43	0,40	0,53	0,53	0,63	0,53	0,43	0,48	0,65	0,43	0,60	0,60	0,60	0,90	0,70	0,83
CaO	0,90	0,76	0,94	0,89	0,77	0,89	0,98	0,94	0,96	1,16	0,93	0,93	0,90	0,99	0,90	0,90	0,82	0,89	0,98	0,96	0,71	0,72	0,73
MnO	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,21	10,36	7,33	9,64	10,85	9,75	6,36	6,06	5,65	4,46	6,03	5,36	4,90	4,82	4,99	5,40	5,43	5,18	5,53	6,43	4,65	10,09	7,28
ZnO	0,20	0,25	0,12	0,24	0,16	0,01	0,00	0,16	0,10	0,50	0,06	0,07	0,22	0,04	0,12	0,25	0,22	0,01	0,17	0,04	0,24	0,17	0,30
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	13,05	10,58	12,69	12,05	11,95	11,94	13,63	13,42	14,03	14,97	14,57	14,57	15,15	16,22	16,22	15,38	14,80	14,57	14,74	14,34	21,73	19,64	21,17
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	80,01	75,82	77,71	76,83	77,40	75,84	77,00	78,39	78,46	82,26	81,41	79,71	79,88	79,63	81,16	80,73	77,82	77,69	77,38	77,09	83,59	81,86	85,00

	C-11		C-FN/3																				
	14	15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6	7	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,15	28,49	25,48	26,31	25,92	23,65	21,82	24,61	25,61	22,61	25,44	25,12	25,84	26,65	27,24	25,80	24,99	28,62	27,56	28,58	28,96	30,76	28,34
SiO <sub>2</sub>	0,81	0,98	1,28	1,56	1,56	1,03	2,06	3,06	2,78	2,42	2,93	2,61	2,91	3,10	3,00	1,37	1,48	8,54	8,44	8,37	7,90	8,54	8,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,89	26,70	24,40	24,70	24,27	23,30	21,90	22,96	24,73	22,50	24,11	23,28	23,35	23,53	25,00	23,65	22,68	21,74	21,15	21,84	22,39	23,17	21,42
SO <sub>3</sub>	0,88	1,08	0,53	0,55	0,63	0,45	0,35	0,33	0,38	0,30	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,65	0,70	0,90	0,93	0,81	0,89	0,83	0,95	0,87	0,84	0,76	0,98	0,88	0,81	0,89	1,16	0,99	1,11	1,01	1,10	1,10	1,12	1,18
MnO	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,82	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,93	5,08	10,39	9,61	8,06	9,72	9,42	8,29	8,76	8,15	8,01	7,88	9,55	9,11	8,36	8,48	8,16	3,92	3,65	3,53	4,10	3,65	3,77
ZnO	0,07	0,54	0,04	0,07	0,05	0,11	0,02	0,20	0,11	0,31	0,29	0,39	0,05	0,05	0,05	0,06	0,17	0,17	0,00	0,26	0,19	0,14	0,07
SrO	0,00	0,00	2,12	2,34	2,13	2,20	2,03	1,15	1,11	1,03	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	1,97	1,89	1,25	1,28	1,62	1,55	1,44	1,24
BaO	21,14	21,42	18,25	17,12	17,63	16,79	16,21	20,00	20,07	20,26	19,68	20,45	20,20	19,71	20,22	15,12	15,01	16,17	16,05	16,09	16,98	16,31	16,32
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	1,42	1,54	0,96	1,49	1,68	0,73	1,28	1,34	1,38	0,00	0,00	0,00	0,00	3,76	4,65	1,28	0,64	1,27	1,44	1,01	1,30
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,32	0,43	0,00	0,11	0,00	0,00	0,52	0,36	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,52	0,28	0,75	0,40	0,43	0,50	0,67	0,54	0,42	0,50
Total	82,53	84,97	85,18	85,17	82,02	79,79	76,32	82,28	86,21	80,11	84,54	80,70	83,12	83,48	85,05	84,33	81,01	83,24	80,27	83,33	85,14	86,55	82,19



Anexo XIV - Análises químicas (EDS) de plasmas caulínícos e fosfáticos aluminosos dos bolsões de alteração do CCh (continua).

	C-FN/8																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
MgO	0,00	0,02	0,03	0,05	0,00	0,00	1,24	0,53	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,52	25,92	21,65	25,65	23,48	24,46	19,57	25,44	21,70	21,19	20,51	20,40	22,85	26,92	26,35	25,05	24,08	27,90	27,28	26,99	26,92
SiO <sub>2</sub>	1,09	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	4,52	4,03	0,69	2,83	2,27	0,96	0,94	0,49	0,51	0,58	0,58	0,56	0,58	0,71	0,92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,90	26,65	19,43	25,16	22,98	23,46	18,07	21,90	20,73	19,59	19,79	18,90	23,92	26,17	25,83	25,32	24,63	26,81	26,79	25,96	26,65
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,01	0,05	0,07	0,01	0,13	0,16	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	1,17	0,98	0,70	0,98	0,92	0,94	1,01	1,13	0,60	0,78	1,12	0,76	1,30	1,23	1,13	1,16	1,15	1,38	1,27	1,20	1,24
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,73	0,58	1,57	0,48	0,13	0,90	0,45	0,40	0,32	0,75	0,37	0,22
MnO	0,34	0,26	0,23	0,00	0,04	0,00	0,18	0,04	0,03	0,13	0,12	0,04	0,01	0,00	0,08	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,37	14,61	21,66	9,24	10,41	9,68	11,11	7,59	8,02	12,34	8,94	11,61	7,31	7,99	6,95	7,85	6,79	7,78	8,58	9,12	6,52
ZnO	0,41	0,32	0,46	0,45	0,29	0,34	0,31	0,78	0,46	0,47	0,39	0,41	0,26	0,39	0,35	0,30	0,26	0,26	0,44	0,36	0,31
SrO	0,00	1,25	0,00	1,73	1,61	1,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,95	1,91	2,02	1,76	2,10	2,06	2,04	2,04
BaO	20,68	22,34	14,67	18,23	17,25	17,29	15,95	18,11	16,91	14,90	16,85	15,12	18,07	18,83	18,34	18,54	18,65	19,25	18,84	18,53	18,53
PbO	0,00	0,00	0,26	0,23	0,23	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00
total	96,49	92,35	79,75	81,73	77,24	77,67	72,01	79,64	69,65	73,09	70,77	69,76	76,96	84,10	82,39	81,32	78,31	86,38	86,72	85,29	83,36

	C-FN/8				C-6a																	
	22	23	24	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
MgO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,71	22,89	18,77	20,36	21,34	20,87	25,46	24,31	23,69	20,38	20,08	22,95	25,84	22,08	22,84	20,61	20,83	19,24	17,94	19,94	21,72	
SiO <sub>2</sub>	1,11	9,85	15,01	25,48	28,01	28,22	32,91	32,61	32,23	27,43	26,92	30,71	34,00	29,21	29,68	22,08	22,55	39,53	48,99	46,55	42,29	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,18	15,48	8,33	1,01	0,30	0,55	0,57	0,64	0,39	0,57	0,46	0,60	0,55	0,78	0,62	4,59	4,04	1,33	1,08	1,42	1,47	
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,51	0,49	0,66	0,64	0,60	0,73	0,70	0,65	0,65	0,73	0,63	0,81	0,40	0,39	0,36	0,30	0,31	0,35	
CaO	1,27	0,78	0,39	0,10	0,10	0,11	0,06	0,11	0,07	0,10	0,10	0,14	0,15	0,11	0,11	0,27	0,22	0,04	0,15	0,15	0,01	
TiO <sub>2</sub>	0,37	0,93	0,53	0,00	0,00	1,12	1,42	1,40	1,13	1,07	1,10	2,33	1,17	1,10	1,88	2,35	3,13	1,30	1,20	1,13	1,18	
MnO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,10	0,00	0,06	0,00	0,01	0,00	0,13	0,06	0,03	0,00	0,05	0,01	0,00	0,18	0,05	0,13	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,92	8,55	19,20	22,19	14,38	13,42	15,87	14,57	13,61	12,67	13,41	13,95	14,37	14,21	14,31	20,76	22,22	15,91	14,57	15,13	17,58	
ZnO	0,31	0,22	0,10	0,00	0,05	0,11	0,19	0,01	0,12	0,00	0,10	0,00	0,11	0,04	0,01	0,20	0,10	0,17	0,25	0,06	0,10	
SrO	1,97	0,73	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
BaO	17,89	12,82	6,61	1,33	0,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,58	2,96	0,78	0,68	0,93	1,07	
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
total	81,76	72,27	69,20	71,00	65,61	65,17	77,12	74,32	71,98	62,92	62,81	71,46	77,00	68,18	70,26	74,87	76,45	78,67	85,34	85,68	85,91	

**Anexo XIV (cont.) - Análises químicas (EDS) de plasmas cauliniticos e fosfáticos aluminosos dos bolsões de alteração do CCh (continua).**

	C-6a													
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,99	22,44	23,44	25,43	27,86	29,36	29,89	27,90	21,36	20,59	21,21	23,04	23,42	24,69
SiO <sub>2</sub>	27,32	28,82	19,55	22,12	22,68	24,92	26,49	24,11	18,05	18,01	28,48	29,70	31,88	32,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,55	2,55	10,21	9,86	10,85	10,28	10,67	9,77	8,30	7,52	0,39	0,80	0,55	0,76
K <sub>2</sub> O	0,51	0,45	0,39	0,42	0,39	0,34	0,42	0,37	0,31	0,31	0,72	0,78	0,72	0,86
CaO	0,17	0,17	0,63	0,74	0,74	0,76	0,81	0,78	0,78	0,69	0,17	0,21	0,13	0,25
TiO <sub>2</sub>	2,17	3,75	1,88	0,98	1,22	0,67	0,87	0,80	0,93	1,08	1,30	1,15	1,33	1,15
MnO	0,12	0,22	0,12	0,08	0,10	0,09	0,04	0,05	0,13	0,13	0,08	0,01	0,03	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,16	21,64	10,75	10,59	10,82	10,08	10,18	11,79	10,29	11,17	14,05	17,31	14,14	15,81
ZnO	0,00	0,02	0,09	0,20	0,10	0,30	0,11	0,00	0,27	0,02	0,07	0,00	0,06	0,05
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	1,50	0,00	7,78	8,24	8,71	7,66	7,10	8,02	6,70	6,51	0,32	0,15	0,16	0,56
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
total	81,47	80,06	74,83	78,66	83,46	84,44	86,57	83,61	67,14	66,03	66,80	73,16	72,42	76,49