

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DAS ASSINATURAS MAGMÁTICAS E HIDROTERMAIS DO
DEPÓSITO DE FOSFATO SERRA DA CAPIVARA, PA, COM BASE EM ISÓTOPOS
ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO.**

Tânia de Oliveira Cruz

Orientadora: Professora Doutora Lena Virgínia Soares Monteiro

Co-orientador: Msc. Bruno Lagler

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2017 / 45)

SÃO PAULO
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família por ter me apoiado ao longo desses anos de estudo, por ser meu porto seguro e me aguentar nos meus piores momentos. Mãe, Jaque, Sabrina e Cauã, eu amo vocês! Obrigada por tudo! Um agradecimento especial ao meu pai Oswaldo, que fez de tudo pra que eu chegasse até aqui, se tem uma pessoa a quem eu dedico esse trabalho, essa pessoa com certeza é você!

Aos meus amigos, que tornaram esse caminho muito mais leve e feliz. Gui, Thereza e Lys, vocês foram fundamentais, obrigada por todas as risadas, choros, gordisses, roles, vou sempre levar vocês comigo. Marcus, Sofia e Carlos, que grupo e que sintonia, vocês foram um presente. Aos meus amigos de São José: Tamires, Ana, Kura, Aline, Lia, Eduardo, Matheus, Gui Monteiro, por me acompanharem há tanto tempo. Aos amigos da FEA: Livia, Carla, Mare, Kris. Às pessoas que dividiram um teto comigo ao longo desses sete anos de São Paulo: Laísa, David, Thamiris, Larissa, Andressa, Giovana, obrigada!

A todos os amigos da Geologia pelas risadas, idéias, pelos campos. Xucruti, Tati, Pedrita, Pelucia, Grega, Lud, Arregão, Tenia, Peps, Xica, Free, Comi, Julio, Su, Ariadna, Avatar, Dama, Meia, Carol, Mimosa, obrigada por fazerem parte disso.

Agradeço a todos do IGc pelo suporte ao longo desses anos. Ao pessoal dos laboratórios: Isaac, Luci, Jordana, Alyne, Giselle, todos vocês foram incrivelmente gentis comigo, obrigada. Ao professor Caetano e Chico Bill pela ajuda nesse trabalho, a todos os professores pelos ensinamentos passados, ao pessoal da limpeza, segurança, biblioteca, cantina.

Agradeço à professora Lena pelos conhecimentos passados em aula e pela orientação nesse trabalho, por ter sido sempre atenciosa e disposta a tirar minhas dúvidas. Ao Bruno pela orientação e pela disponibilidade em todos os momentos que precisei. Obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. METAS E OBJETIVOS.....	3
3. MATERIAIS E MÉTODOS	4
3.1. Materiais	4
3.2. Métodos	4
3.2.1. Pesquisa Bibliográfica.....	4
3.2.2. Descrição macroscópica	4
3.2.3. Descrição petrográfica	5
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	5
3.2.5. Estudo de isótopos estáveis de Carbono e Oxigênio em carbonatos	5
4. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1. Isótopos estáveis de C e O e suas aplicações em carbonatitos	6
4.2. Contexto Geotectônico e Geologia Regional.....	8
4.3. Depósito de fosfato Serra da Capivara.....	12
5. RESULTADOS OBTIDOS	14
5.1. Caracterização das amostras.....	14
5.1.1. Magnetita-monticellita carbonatito.....	14
5.1.2. Apatita carbonatito	20
5.1.3. Aegirina-Augita-Apatita Carbonatito	22
5.1.4. Rochas Vulcanoclásticas	27
5.2. Composição isotópica de carbono e oxigênio nos carbonatos	31
6. DISCUSSÕES.....	35
6.1. Fácies carbonatíticas e de vulcanoclásticas carbonáticas.....	35
6.2. Variações isotópicas e processos hidrotermais.....	37
7. CONCLUSÕES	43
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Dados isotópicos de carbono e oxigênio de carbonatitos, plotados em gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$. O retângulo representa o campo de carbonatitos primários (Taylor et al., 1967).	7
Figura 2: Divisão do Cráton Amazônico segundo Santos (2003) e Vasquez et al. (2008).	9
Figura 3: Detalhe de quadrícula da Folha SC.22-Tocantins de Faraco et al. (2004).	10
Figura 4: Localização e mapa geológico da área de pesquisa (Lagler et al., 2016).	13
Figura 5: Fotografias de feições observadas em amostras de magnetita-monticellita carbonatito. A: estrutura concêntrica com concentração de monticellita na parte interna (região cinza amarronzada) e magnetita na parte externa (cinza escura) em uma matriz carbonática (branco). B: veio com concentração de monticellita na parte interna (cinza médio) e magnetita nas bordas (cinza escuro), em uma matriz carbonática.	15
Figura 6: Fotomicrografias de lâminas de magnetita-monticellita carbonatito. A: monticellita amarela preservada e magnetita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. B: monticellita e magnetita sobre carbonato, em luz transmitida; polarizadores cruzados. C: monticellita intersticial, concentrada em uma direção preferencial, em luz transmitida; polarizadores cruzados. D: magnetita com textura de dissolução associada à monticellita, em luz transmitida; polarizadores cruzados.	16
Figura 7: Fotomicrografias de lâminas pertencentes ao grupo magnetita monticellita carbonatito. A: cristal em ripa de Mg-riebeckita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. B: cristais euédricos de apatita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. C: vênula preenchida por clorita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. D: monticellita cristalizada sobre carbonato conferindo textura foliada a rocha, e vênulas preenchidas com alteração amarronzada em direção ortogonal a foliação, em luz transmitida; polarizadores cruzados.	17
Figura 8: Fotomicrografia da lâmina 0164 (130,7 a 131), correspondente a um magnetita-monticellita carbonatito; polarizadores cruzados. Observa-se no centro da imagem mineral amarelado, com alto relevo e prismático.	18
Figura 9: (A) Imagem de elétrons secundários obtida por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura); mineral não identificado, o qual observado macroscopicamente com auxílio de lupa tem coloração amarelada, em matriz de carbonato; (B) Gráfico de espectroscopia de energia dispersiva no qual observa-se a composição desse mineral; devido ao seu hábito, típico de alteração secundária, e a seu pequeno tamanho, é provável que esse espectro inclua elementos que constituem também o mineral hospedeiro.	19
Figura 10: Fotografias de amostras correspondentes ao apatita carbonatito. A: padrão de alteração (cor marrom avermelhada escura) segue direção preferencial e forma frentes de alteração. B: observa-se na parte esquerda da foto estrutura de brechamento, com fragmentos angulosos rosados contornados por vênulas de carbonato brancas.	20

Figura 11: Fotomicrografias de amostras correspondentes ao apatita carbonatito. A: Alteração marrom escura em sentido preferencial, conferindo à rocha textura foliada, em luz transmitida; polarizadores cruzados. B: fenocristal de carbonato contornado por alteração intersticial, em luz transmitida; polarizadores cruzados. C: carbonato criptocristalino intersticial, contornando carbonato cristalino, em luz transmitida; polarizadores cruzados. D: vênula de carbonato com cristais prismáticos de apatita, em luz transmitida; polarizadores cruzados.	22
Figura 12: Foto da amostra 263. A cor marrom avermelhada corresponde às vênulas de apatita, em branco o carbonato e na cor preta cristais de piroxênios.	23
Figura 13: Fotomicrografias do aegirina-augita-apatita carbonatito em luz transmitida A: Pseudomorfos de apatita intersticiais no carbonato, com estrutura de foliação de fluxo; polarizadores cruzados. B: Cristais subeuédricos de apatita inclusos no aegirina-augita; polarizadores cruzados. C: Vênula de apatita xenomórfica com cristais euédricos de aegirina-augita; polarizadores cruzados. D: Apatitas orientadas, formando estrutura de foliação de fluxo, contornando cristal de aegirina-augita; polarizadores cruzados. E: Aegirina-augita com inclusões de apatita concentradas em apenas uma parte do cristal; polarizadores cruzados. F: Riebeckita alterando aegirina-augita através de fraturas e em suas bordas; polarizadores descruzados.	24
Figura 14: (A) Fotomicrografia do cristal de piroxênio analisado em MEV; polarizadores cruzados. (B) Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura); 1, 2 e 3 indicam piroxênios da série aegirina-augita com composições distintas; também foram identificados apatita, pirita e carbonato inclusos no piroxênio. (C) Gráfico de espectroscopia de energia dispersiva no qual observa-se a composição da Aegirina-Augita de número 3, correspondente a parte externa do cristal estudado.	25
Figura 15: (A) Fotomicrografia de cristais de piroxênio com cristais euédricos de apatita inclusos; polarizadores cruzados. (B) Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Foram identificadas aegirina-augita, apatita, pirita e calcita. (C) Gráfico de espectroscopia de energia dispersiva no qual observa-se a composição de cristal de apatita com estanho e antimônio.	26
Figura 16: Fotografias de amostras de rochas vulcanoclásticas. A: rocha clasto suportada, na qual observa-se zoneamento nos clastos. B: Rocha constituída de diferentes texturas: à esquerda observa-se uma rocha vulcanoclástica clasto suportada e à direita tem-se uma rocha matriz suportada, com estratificação.	27
Figura 17: Fotomicrografias das rochas vulcanoclásticas. A: clasto lítico com forma triangular, composto por quartzo policristalino, em luz transmitida; polarizadores cruzados. B: clasto lítico com pseudomorfos prismáticos, em ripas, orientados, cuja mineralogia original foi substituída por carbonato, em luz transmitida; polarizadores descruzados. C: clasto com pseudomorfos em arranjo aleatório, cuja mineralogia original também foi substituída por	

carbonato, em luz transmitida; polarizadores descruzados. D: Pseudomorfo tabular, substituído por carbonato. Observa-se também no clasto albita com extinção fibro-radiada, em luz transmitida; polarizadores cruzados. 29

Figura 18: Fotomicrografias das rochas vulcanoclásticas. A: clasto lítico composto por feldspato na parte externa e por carbonato na parte interna, em luz transmitida; polarizadores cruzados. B: clasto quartzo-feldspático, em luz transmitida; polarizadores cruzados. C: clasto com cristais de quartzo sub-arredondados a sub-angulosos em matriz muito fina, provavelmente silicática, em luz transmitida; polarizadores cruzados. D: glóbulos de carbonato em matriz carbonática criptocristalina, em luz transmitida; polarizadores cruzados. 30

Figura 19: Fotografias, tiradas com auxílio de lupa, de algumas das amostras cujos carbonatos foram analisados; os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dessas amostras estão indicados na figura, sendo também possível observar os locais nos quais foram realizadas as coletas de carbonato. A: magnetita-monticellita carbonatito, em área da amostra na qual o carbonato ocorre como mineral predominante, fora da estrutura concêntrica formada por concentração de magnetita e monticellita (Grupo II). B: magnetita-monticellita carbonatito, em área na qual há concentração de magnetita e monticellita, interior da estrutura concêntrica formada pela concentração desses dois minerais (Grupo III). C: amostra de apatita carbonatito; observa-se alteração avermelhada escura concentrada em determinadas porções da rocha. D: apatita carbonatito, em área com pouca alteração avermelhada (Grupo IV). E: apatita carbonatito, em área com concentração de alteração avermelhada (Grupo V). F: amostra com contato de vulcanoclásticas de texturas distintas (Grupo VI). G: clasto carbonático, observa-se pseudomorfos em ripas (Grupo VII). Vênula carbonática, cortada por alteração na direção ortogonal. 33

Figura 20: Dados isotópicos das vinte análises realizadas nas amostras de carbonatito e rochas vulcanoclásticas, plotados em gráfico $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ 35

Figura 21: Valores de $\delta^{18}\text{O}$ -V-SMOW (‰) e $\delta^{13}\text{C}$ -V-PDB(‰) de ocorrências de carbonatitos ao redor do mundo (campo rosa), comparado com valores de carbonatitos primários, calcários fanerozóicos e calcários pré-cambrianos, modificado de Bell e Simonetti (2010). No gráfico foram plotados os valores isotópicos das análises feitas neste estudo, indicando valores de $\delta^{13}\text{C}$ bem acima da média. 39

Figura 22: Valores de $\delta^{18}\text{O}$ -V-SMOW (‰) e $\delta^{13}\text{C}$ -V-PDB(‰) referentes às análises das fácies mais primitivas desse estudo. Também estão indicados trends de diferentes tipos de processos de fracionamento isotópico, indicados pelas setas, e o campo de carbonatitos primários (PRM) e de carbonatitos alterados (ALTD). (Ray e Ramesh, 2006) 39

Figura 23: Possíveis fonte de carbono e seus respectivos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Hoefs, 2009).. 41

Figura 24: Evolução dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do Pré-Cambriano (Kah et al., 2004) ... 42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Análises de isótopos estáveis de oxigênio e carbono em calcita de amostras de carbonatitos e rochas vulcanoclásticas.....	32
---	----

RESUMO

O depósito de fosfato Serra da Capivara está localizado no sudeste da Província Amazônica Central, no limite oeste da Província Carajás (PA). Está inserido em área pouco mapeada, antes atribuída ao Grupo Uatumã, que representa extensivo magmatismo vulcano-plutônico.

O depósito é hospedado por rochas ígneas, incluindo carbonatitos associados a rochas alcalinas tais como ijolitos, basaltos alcalinos e sienitos, recobertas por rochas vulcanoclásticas. A concentração de fosfato é resultante de processos intempéricos sobre protólitos ricos em apatita, formando minério saprolítico. Há, porém, muitas questões ainda não respondidas em relação aos processos petrogenéticos desses carbonatitos.

Esse estudo tem como objetivo caracterização das rochas hospedeiras carbonatíticas e vulcanoclásticas carbonáticas do depósito de fosfato Serra da Capivara, visando identificar processos magmáticos e hidrotermais. Os métodos utilizados compreenderam descrição macroscópica, petrográfica, estudo por Microscopia Eletrônica de Varredura e análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio. Os valores isotópicos de carbono foram reportados em relação ao padrão V-PDB, e os de oxigênio em relação ao padrão V-SMOW.

Entre as amostras analisadas, foram identificadas quatro fácies: magnetita-monticellita carbonatito, apatita carbonatito, aegirina-augita-apatita carbonatito e rochas vulcanoclásticas.

Os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos estão consideravelmente elevados em relação aos dados de outros carbonatitos reconhecidos mundialmente, principalmente os valores de carbono. Os dados de $\delta^{13}\text{C}$ estão predominantemente entre o intervalo de -0,69 até 4,64‰, com uma exceção cujo valor é de 8,08‰. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ estão entre o intervalo de 12,66 até 16,96 ‰.

Interpretou-se a evolução isotópica das rochas estudadas como resultado de alteração hidrotermal por fluidos que interagiram previamente com calcários pré-cambrianos, sobretudo aqueles relacionados ao evento Lomagundi, cujos valores de $\delta^{13}\text{C}$ podem chegar a 17 ‰. Os dados do aegirina-augita-apatita carbonatito, porém, podem ser explicados como resultantes apenas de cristalização fracionada.

ABSTRACT

The Serra da Capivara phosphate deposit is located in the southeast part of the Central Amazonian Province, at the western boundary of Carajás Province (PA). Previously considered as part of the Uatumã Group, the deposit is inserted in a not well mapped area, which contain a large volcanic and plutonic magmatism.

The deposit is hosted by igneous rocks, including carbonatites associated with alkaline rocks, as ijolites, alkaline basalts and sienites, covered by vulcanoclastic rocks. The phosphate concentration is a result of apatite rich rocks weathering, which generates saprolite ore. However, there are still many unsolved questions about the petrogenetic process related with the carbonatites.

This study aims the description of carbonatites and volcanoclastic-carbonates host rocks of the Serra da Capivara deposit, with the purpose of identify magmatic and hydrothermal process. The methods consist of: macroscopic and petrographic description, analysis by Scanning Electron Microscopy and by stable carbon and oxygen isotopes. The isotopic data was reported using PDB standard for carbon and SMOW for oxygen.

Among the samples described, four facies were identified: magnetite-monticellite-carbonatite, apatite carbonatite, aegirine-augite-apatite carbonatite and volcanoclastic rocks.

The isotopic values of $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtained are significantly higher than the ones of carbonatites worldwide, mainly the $\delta^{13}\text{C}$ values. The $\delta^{13}\text{C}$ values predominantly range from -0.69 to 4.64‰, with an outlier of 8.08‰. The $\delta^{18}\text{O}$ values range from 12.66 to 16.96‰.

These data were interpreted as a consequence of hydrothermal alteration by fluid that have interacted with Precambrian limestones, previously, mainly the ones related with the Lomagundi event, whose values of $\delta^{13}\text{C}$ can achieve 17 ‰. However, the data of aegirine-augite-apatite carbonatite can be explained as well with fractional crystallization.

1. INTRODUÇÃO

O depósito de fosfato Serra da Capivara localiza-se a sul do município de São Félix do Xingu (PA) e a 200 km a oeste da cidade Santana do Araguaia (PA) (Lagler et al., 2016). Esse depósito insere-se no sudeste da Província Amazônia Central (Tassinari e Macambira, 1999), no Cráton Amazônico, em área antes atribuída ao Grupo Uatumã (Pessoa et al., 1977), que representa extensivo magmatismo vulcano-plutônico félsico paleoproterozoico (ca. 1.880 Ma; Pinho et al., 2006).

Descoberto pela equipe de exploração da Itafós Mineração & Fertilizantes, em 2010, Serra da Capivara representa a primeira descoberta de um depósito de fosfato hospedado em rochas ígneas do Cráton Amazônico, incluindo carbonatitos associados a rochas alcalinas, tais como ijolitos, basaltos alcalinos e sienitos, recobertos por rochas vulcanoclásticas (Chiquini, 2011; Lagler et al., 2016). A concentração de fosfato nesse depósito é resultante de processos intempéricos a partir de protólitos com apatita, formando minério saprolítico (Lagler et al., 2016).

As rochas carbonatíticas hospedeiras do depósito foram primeiramente descritas por Chiquini (2011) em seu Trabalho de Formatura e, posteriormente, por Lagler et al. (2016), que desenvolve seu Projeto de Doutorado sobre esse tema, existindo ainda muitas lacunas sobre os processos envolvidos na petrogênese de carbonatitos no Cráton Amazônico e na gênese de depósitos de fosfato na região.

A aplicação de isótopos estáveis de carbono e oxigênio ao estudo de carbonatitos vem sendo testada com sucesso em diversas áreas do mundo (Hubberten et al., 1988; Santos e Clayton, 1995; Cordeiro et al., 2011; Tichomirowa et al., 2006; Viladkar e Ramesh, 2014), possibilitando a identificação de processos petrogenéticos, metassomáticos e hidrotermais. Assim, métodos isotópicos aplicados ao estudo das rochas hospedeiras do depósito de fosfato Serra da Capivara podem permitir uma melhor compreensão dos controles para a formação dos protominérios ricos em apatita e rochas carbonatíticas associadas, incluindo processos secundários.

Dessa forma, esse Trabalho de Formatura objetiva a caracterização das assinaturas magmáticas e hidrotermais das rochas hospedeiras carbonatíticas e vulcanoclásticas carbonáticas do depósito de fosfato Serra da Capivara, PA, com base em isótopos estáveis de carbono e oxigênio, visando ao maior conhecimento da sua evolução petrogenética, incluindo processos magmáticos e hidrotermais.

2. METAS E OBJETIVOS

Esse projeto visou à caracterização de assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio das rochas hospedeiras carbonatíticas e vulcanoclásticas carbonáticas da mineralização de

fosfato da Serra da Capivara, PA, incluindo o reconhecimento de produtos de processos metassomáticos-hidrotermais. As metas específicas incluem:

- i. Caracterização petrográfica das rochas hospedeiras carbonatíticas e vulcanoclásticas carbonáticas mais preservadas, além dos produtos de processos hidrotermais.
- ii. Caracterização textural e química dos minerais presentes nas diferentes fácies carbonatíticas e vulcanoclásticas com base em estudos de MEV com EDS acoplado.
- iii. Identificação das assinaturas isotópicas de C e O em rochas carbonatíticas e vulcanoclásticas, em fases minerais carbonáticas primárias e hidrotermais.
- iv. Identificação de processos magmáticos e/ou hidrotermais a partir de assinaturas de isótopos estáveis.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Nesse trabalho foram utilizadas 23 amostras de carbonatitos e de rochas vulcanoclásticas carbonáticas provenientes de testemunhos de sondagem de treze furos diferentes. As amostras foram cedidas pelo co-orientador desse estudo e a partir delas foram confeccionadas vinte seções delgadas polidas. Além disso, outras três seções delgadas, previamente preparadas, foram cedidas pelo co-orientador.

3.2. Métodos

3.2.1. Pesquisa Bibliográfica

A Pesquisa Bibliográfica consistiu de consulta de trabalhos relacionados ao contexto geológico da Província Amazônia Central e do depósito de fosfato Serra da Capivara, estudos relacionados à sistemática de isótopos de carbono e oxigênio e sua aplicação em carbonatitos, além de trabalhos relacionados à evolução de isótopos de carbono durante o Pré-Cambriano.

3.2.2. Descrição macroscópica

A descrição macroscópica das amostras foi feita com auxílio de lupa de mão de aumento de 10x e também com a lupa Zeiss SV11 do Laboratório de Petrografia Sedimentar (LabSed), localizado no Instituto de Geociências da USP (IGc). Fotografias de amostras de mão foram feitas com câmera de celular e com a câmera acoplada à lupa Zeiss SV11, juntamente com o auxílio do *software* LAS.

3.2.3. Descrição petrográfica

A descrição petrográfica foi feita em luz transmitida no Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica do Instituto de Geociências da USP, com o uso de microscópios *Olympus BXP 40*, e no Laboratório de Petrografia Sedimentar (LabSed), com o uso de Microscópio Petrográfico Zeiss Axioplan 2. Fotomicrografias foram obtidas com a câmera acoplada ao Microscópio Petrográfico Zeiss e com o auxílio do *software LAS*. A descrição petrográfica visou: (i) identificação das diferentes paragêneses minerais (ii) identificação de texturas distintas do carbonato (iii) entendimento da sequência de cristalização mineral (iv) identificação de processos de alteração secundárias.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi feito com o uso de MEV LEO 440I, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados e espectrômetro de energia dispersiva de raio-x *Oxford*, no laboratório LABMEV (IGc-USP). As amostras foram previamente metalizadas com grafite no Laboratório de Microsonda Eletrônica-ME. Objetivou-se com esse estudo a análise de diferenças composicionais, obtidas por imagem de elétrons retroespalhados, em minerais com zoneamento ou com diferenças texturas. Também se visou análise composicional semi-quantitativa, obtida pela espectroscopia de energia dispersiva, sobretudo em minerais não identificados por petrografia.

3.2.5. Estudo de isótopos estáveis de Carbono e Oxigênio em carbonatos

Foram feitas um total de vinte análises isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos de onze amostras diferentes. Primeiramente as amostras foram perfuradas para coleta de carbonato em fração muito fina no Laboratório de Sistemas Cársticos do IGc-USP. Foram utilizados para esse fim o Micro Drill, acoplado a um microscópio, e um Drill Sherline 5410, com o primeiro sendo usado quando a região a ser perfurada era muito restrita, necessitando assim do auxílio do microscópio.

As amostras foram colocadas em *vials* e enviadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis (LIESP) do IGc-USP para análise isotópica. Os *vials*, previamente tampados, passaram então pelo processo denominado *Flush*, no qual é retirado ar atmosférico de dentro do *vial* através de hélio ultra puro. Em seguida ocorreu a acidificação, na qual o carbonato reage com ácido fosfórico, liberando então CO₂ gasoso. A aquisição dos valores isotópicos foi obtida através de um espectrômetro de massa de fluxo contínuo da marca *Thermo Scientific*, modelo *Delta V Advantage*, acoplado a um extrator purificador *Gasbench II*. Os valores isotópicos de carbono foram reportados em relação ao padrão V-PDB, e os de oxigênio em relação ao padrão V-SMOW.

O local de coleta de carbonato nas amostras foi escolhido com base em variações texturais desse mineral, ou com base em heterogeneidades na rocha, cujas gêneses eram incertas. Pretendia-se, assim, entender a participação de processos magmáticos,

hidrotermais e metassomáticos na formação dessas rochas, bem como estimar a composição de eventuais fluidos que possam ter interagido com as amostras.

4. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Isótopos estáveis de C e O e suas aplicações em carbonatitos

Isótopos são átomos que possuem o mesmo número de prótons, mas diferentes números de nêutrons, resultando em diferentes massas. São considerados isótopos estáveis aqueles que apresentam configuração estável e não sofrem decaimento radioativo gerando outros elementos com o tempo, embora, segundo Hoefs (2009), esse conceito de *estabilidade* seja relativo e dependente dos limites de detecção de tempo de decaimento radioativo.

O uso de isótopos estáveis em estudos geológicos baseia-se na pequena diferença de massa entre isótopos de um mesmo elemento. O contraste de massa resulta em alterações nas propriedades físico-químicas do átomo, resultando em fracionamento isotópico, isto é, na partição dos isótopos de diferentes massas entre duas substâncias ou entre duas fases da mesma substância (Hoefs, 2009).

O fracionamento isotópico é usualmente expresso pelo fator de enriquecimento δ_a ‰, que, para uma substância *a* e outra *p*, é expresso pela equação:

$$\delta_a \text{‰} = \left(\frac{Ra}{Rp} - 1 \right) \times 1000$$

Nessa equação, *R* se refere à razão isotópica, isto é, à divisão entre os números de cada isótopo (por exemplo, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) em determinada substância. Usualmente, *a* corresponde à amostra analisada e *p* a uma amostra padrão, definida pela comunidade científica internacional.

O elemento carbono está presente em uma grande variedade de componentes na Terra, desde componentes orgânicos reduzidos da biosfera até componentes inorgânicos oxidados, como o CO_2 (Hoefs, 2009). Ele possui dois isótopos mais abundantes, ^{12}C (98,93%) e ^{13}C (1,07%) (Rosman e Taylor, 1998) e o padrão utilizado usualmente é o PDB (*Pee Dee Belemnite*), referente a um fóssil marinho do Cretáceo. Assim, a composição isotópica de carbono de uma dada amostra é expressa por seu valor de $\delta^{13}\text{C}$ como:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_a}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_p} - 1 \right) \times 1000$$

O oxigênio, elemento mais abundante da Terra, ocorre no estado gasoso, líquido e sólido. Ele possui três isótopos: ^{16}O (99,757%), ^{17}O (0,038%) e ^{18}O (0,205%) (Rosman e Taylor, 1998) mais abundantes. Sua composição isotópica pode ser reportada em relação ao PDB (*Pee Dee Belemnite*) e ao SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), referente à

composição isotópica média da água do mar. Usualmente o padrão SMOW é adotado para carbonatos de alta temperatura e hidrotermais. A composição isotópica de oxigênio é expressa por seu valor de $\delta^{18}\text{O}$ como:

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_a}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_p} - 1 \right) \times 1000$$

A partir da análise dos dados isotópicos de carbono e oxigênio de carbonatitos de diversas localidades, alguns autores definiram valores que seriam típicos dessas rochas. Deines (1989) define que carbonatos de origem magmática em carbonatitos apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ entre 5 e 25‰; com 50% das amostras analisadas caindo em um intervalo restrito com valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ entre 6 e 9‰. Em relação aos isótopos de carbono, Deines (1989) define um intervalo de valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -2 a -8‰. Deines (2002) estabelece que o carbono do manto apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -5‰, incluindo amostras de carbonatitos, carbonatos de kimberlitos, diamantes e CO_2 proveniente de exalação vulcânica. Taylor *et al.* (1967) relacionaram os dados de isótopos de C e O em um gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ de corpos carbonatíticos de diversas partes do mundo (Figura 1), inclusive de amostras que não teriam sofrido processos secundários, tais como intemperismo ou hidrotermalismo. Esse autor delimita então um campo que corresponderia aos carbonatitos primários, que foi posteriormente modificado com o surgimento de novos dados.

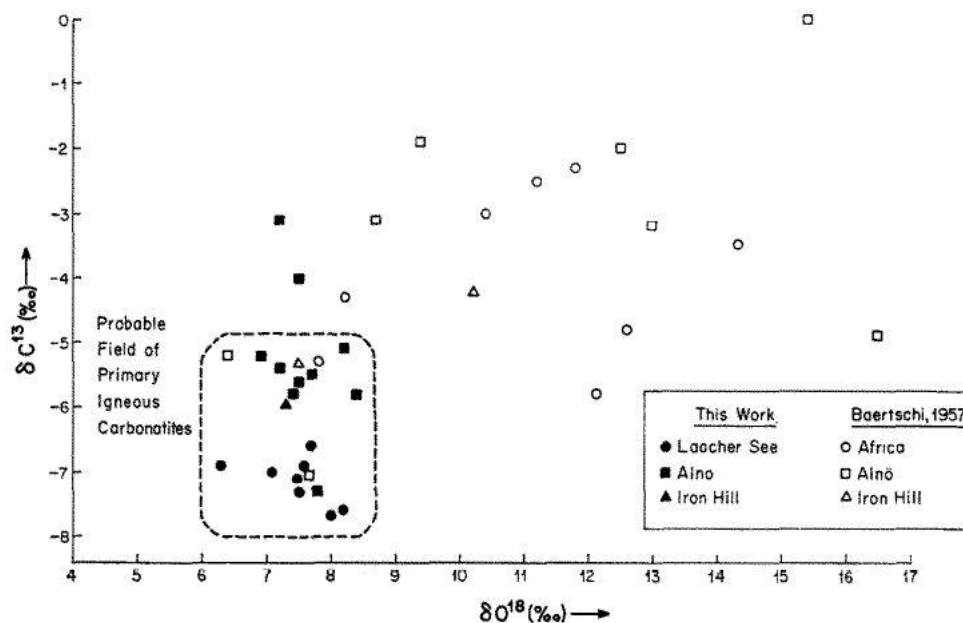


Figura 1: Dados isotópicos de carbono e oxigênio de carbonatitos, plotados em gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$. O retângulo representa o campo de carbonatitos primários (Taylor *et al.*, 1967).

Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ típicos de carbonatitos primários foram usados para caracterizar essas rochas, servindo como indícios de processos petrogenéticos. Segundo

Viladkar e Ramesh (2014), a composição isotópica de corpos carbonatíticos podem sofrer modificações em relação aos valores referentes ao manto devido a processos posteriores de cristalização fracionada, hidrotermalismo, alteração por água meteórica, entre outros, o que torna conveniente classificar essas rochas entre primárias e secundárias. Haynes *et al.* (2003), por exemplo, ao analisarem dados isotópicos de amostras de calcita de carbonatitos, concluíram que não havia indício de alteração hidrotermal tardia nas rochas estudadas, visto que os valores eram típicos de complexos carbonatíticos de outros lugares do mundo.

A correlação entre valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ também é importante para classificar processos primários e secundários. Deines (1989) percebeu correlação positiva entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos com intervalo de valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 5 e 15‰, que estaria relacionada a um evento fundamental na formação do carbonatito e não à alteração posterior. Assim, Ray e Ramesh (2006) propuseram que variações em dados isotópicos de carbono e oxigênio, que não mostravam correlação entre si, refletem processos secundários, principalmente relativos à interação dos carbonatitos com fluidos a baixas temperaturas.

A variação nos valores da composição isotópica de C e O é explicada por diversos mecanismos. De acordo com Deines (1989), a razão isotópica de elementos estáveis em minerais carbonatíticos podem variar devido a: (i) composições isotópicas diferentes na fonte do magma, (ii) fracionamento isotópico na formação do magma e durante a evolução do carbonatito, (iii) alteração pós-magmática. Outros autores propuseram explicações específicas para a variabilidade nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatitos: cristalização fracionada (Taylor *et al.*, 1967); liberação de fluidos magmático-hidrotermais durante a ascensão magmática (Tichomirowa *et al.*, 2006; Deines, 1989); enriquecimento prévio da fonte mantélica com material crustal (Ray *et al.*, 1999); fracionamento isotópico entre diferentes fases (CO_2 , CH_4 , CO, C dissolvido em fases silicáticas) dependendo de fatores tais como pressão e condições redox, entre outras (Tichomirowa *et al.*, 2006); troca isotópica entre rochas carbonatíticas e fluidos ricos em $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ a baixas temperaturas (Santos e Clayton, 1995); contaminação com rochas crustais encaixantes (Santos e Clayton, 1995) e influxo de água meteórica (Deines, 1989).

4.2. Contexto Geotectônico e Geologia Regional

O Cráton Amazônico (Figura 2; Almeida *et al.*, 1981) é uma das maiores regiões cratônicas do mundo, ocupando uma área de aproximadamente 4.400.000 km² (Cordani e Teixeira, 2007). Trabalhos recentes concordam que sua evolução geológica ocorreu a partir de um núcleo estabilizado no Arqueano, que sofreu sucessivas acreções durante o Proterozoico. Todavia, sua compartimentação tectônica ainda não é consensual.

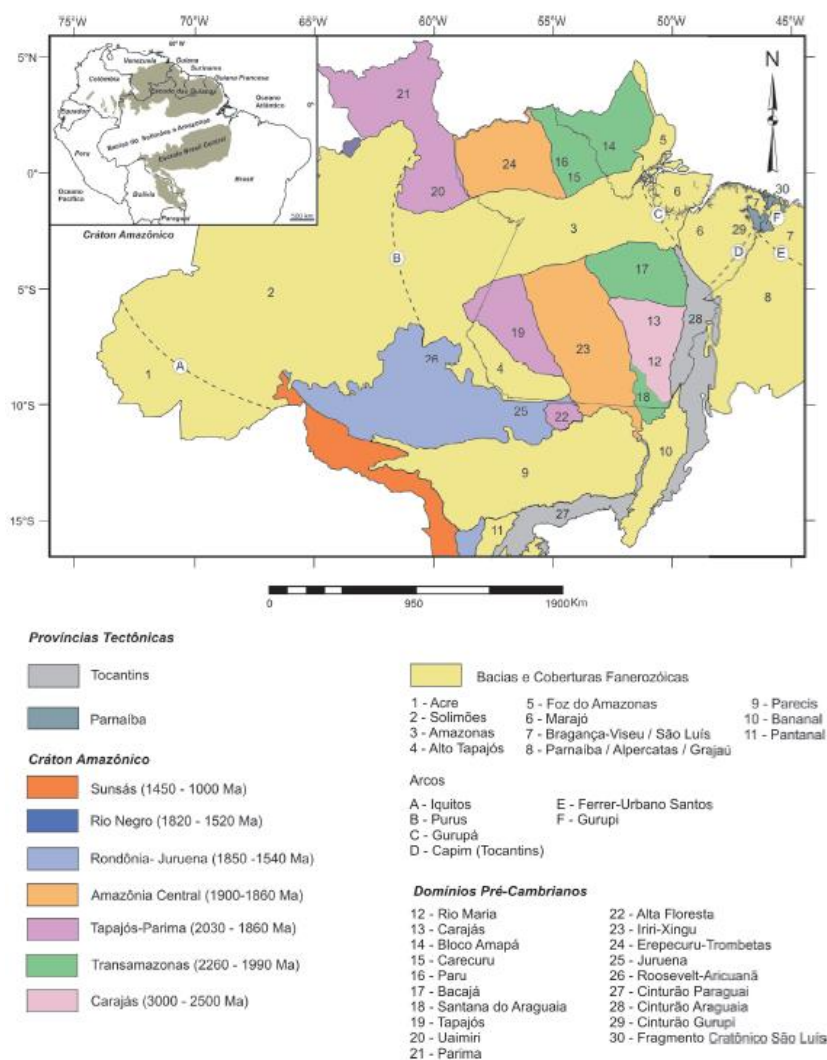


Figura 2: Divisão do Cráton Amazônico segundo Santos (2003) e Vasquez et al. (2008).

A área de estudo, localizada a 200 km a oeste do município Santana do Araguaia, insere-se na Província Amazônia Central (Tassinari e Macambira, 1999), mais precisamente no limite oeste da Província Carajás (Figura 2), individualizada por Santos *et al.* (2000) e Santos (2003). Carajás, na parte sul-oriental do Cráton Amazônico, é uma das maiores províncias minerais do planeta, sendo também a área do cráton mais conhecida geologicamente.

Vasquez *et al.* (2008) subdividiram a Província Amazônia Central em Domínio Erepecuru-Trombetas e Domínio Iriri-Xingu. O depósito de fosfato Serra da Capivara está localizado no Domínio Iriri-Xingu, área pouco conhecida do Cráton Amazônico, na qual predominam associação vulcano-plutônica orosiriana e coberturas sedimentares de rifte continental, possuindo poucas janelas do embasamento (Vasquez *et al.*, 2008).

O depósito de fosfato Serra da Capivara está associado ao intemperismo do Carbonatito Santana (Lagler *et al.*, 2016). Chiquini (2011) e Lagler *et al.* (2016) são os únicos a citar rochas carbonatíticas nessa área, que não foi alvo de mapeamento de

detalhe. Assim, a associação de seus litotipos com as unidades litoestratigráficas amplamente reconhecidas na região ainda é desconhecida.

Este trabalho utilizará o mapa geológico correspondente à Folha SC.22 - Tocantins, em escala 1: 1.000.000, elaborada por Faraco *et al.* (2004) como parte da “Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo” (Figura 3). Devido à pequena escala desse mapeamento e a escassez de estudos na região, descrições geológicas feitas em áreas adjacentes, como na região de São Félix do Xingu, a norte, também foram utilizadas.

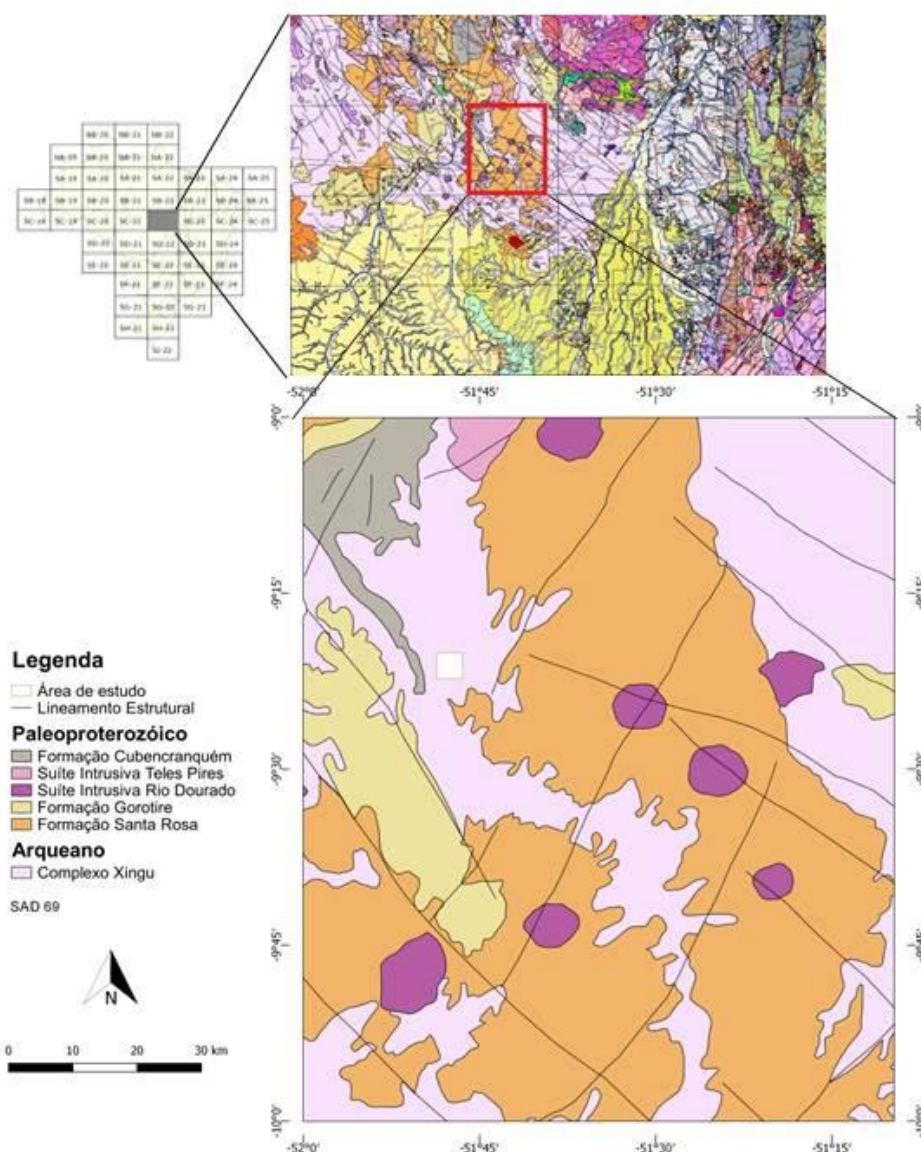


Figura 3: Detalhe de quadrícula da Folha SC.22-Tocantins de Faraco *et al.* (2004).

De acordo com o mapa de Faraco *et al.* (2004), o Complexo Xingu corresponde à unidade mais antiga reconhecida na área de estudo. Corresponde a gnaisses tonalíticos e granodioríticos, além de migmatitos e rochas supracrustais metamórficas de fácies anfibolito

e granulito na região de Carajás (Machado *et al.*, 1991). Estes autores estimaram em 2.859 $\pm$ 2 Ma (U-Pb em zircão) a idade de seu leucossoma não deformado, que corresponderia à idade mínima do Complexo Xingu.

Na região de São Félix do Xingu, a norte da área de estudo, as formações Sobreiro e Santa Rosa são reunidas no Grupo Uatumã, definido por Pessoa *et al.* (1977), que resulta de magmatismo vulcano-plutônico com idade de 1.880 Ma (Pb-Pb em zircão) (Pinho *et al.*, 2006). A Formação Santa Rosa era antes definida como Formação Iriri, sendo correlacionada ao Grupo Iriri da Província Aurífera de Tapajós. Todavia, em São Félix do Xingu, as rochas vulcânicas apresentam diferenças composicionais em relação às rochas do Grupo Iriri. Devido a isso, foram renomeadas como Formação Santa Rosa por Fernandes (2009) e Juliani e Fernandes (2010).

Na Formação Sobreiro, porção inferior do Grupo Uatumã, foram reconhecidas duas fácies texturais: uma correspondente a fluxos de lavas subaéreas intermediárias maciças, com subordinados fluxos amigdaloidais e básicos, e outra, menos expressiva, correspondente a rochas vulcanoclásticas subaéreas básicas a intermediárias (Fernandes, 2009). Composicionalmente, seus derrames de lava são traquibasaltos, andesito-basaltos, traquiandesitos, andesitos, dacitos e traquitos. Os depósitos piroclásticos correspondem a tufos vítreos e de cristais e brechas polimíticas (Fernandes, 2005).

A Formação Santa Rosa foi dividida por Fernandes (2009) em quatro fácies, que incluem: (1) fluxos de lava riolíticos maciços, acamadados e foliados, e diques de riolitos e ignimbritos bandados; (2) ignimbritos félsicos e tufos de cinza não-soldados associados; (3) tufos de cristais félsicos, tufos lapilli e brechas; (4) *stocks* e diques métricos de granito pórfiro e intrusões subordinadas de granito equigranular.

A partir de estudos geoquímicos, Lagler (2011) estabeleceu que as rochas da Formação Sobreiro têm características semelhantes à de andesitos de arcos magmáticos atuais, com composição cálcio-alcálica de alto potássio. Por outro lado, um grupo de rochas da Formação Santa Rosa teria afinidade alcalina, típica de magmas do tipo A, intraplaca. Lagler (2011) reforça assim a hipótese de que o Grupo Uatumã não corresponde a apenas um evento vulcânico, mas sim a eventos menores que se justapuseram.

A Suíte Intrusiva Rio Dourado foi primeiramente mapeada por Cunha *et al.* (1980), que incluíram essa unidade no Supergrupo Uatumã. Essa suíte corresponde a biotita granito, biotita granito com anfibólio e granito granofírico, todos com caráter levemente peraluminoso, e que são interpretados como granitos do tipo A oxidados. A idade dessa suíte é de ca. 1,88 Ga (U-Pb), indicando associação com as rochas vulcânicas de caráter félsico a intermediário do Grupo Iriri (Barros *et al.*, 2011).

Na área ocorrem coberturas sedimentares proterozoicas que recebem diversas denominações: Formação Gorotire (Faraco *et al.*, 2004), Formação Cubencranquém (Faraco *et al.*, 2004; Vasquez *et al.*, 2008) e Formação Triunfo (Vasquez *et al.*, 2008).

A Formação Gorotire (Cunha *et al.*, 1980) foi pouco estudada e sua posição estratigráfica não é consensual. Nascimento e Oliveira (2015) a descreveram como pacotes de conglomerados e arenitos maciços ou estratificados, associados a um ambiente de deposição de leque aluvial. De acordo com Barbosa e Lafon (1996), essa unidade está sobreposta discordantemente ao Supergrupo Uatumã e sotoposta à Formação Cubencranquém.

A Formação Cubencranquém foi descrita por Barbosa *et al.* (1986) como uma unidade que inclui arcóseos, *cherts* e siltitos na Serra Cubencranquém. Segundo Brito Neves *et al.* (1995), essa formação é composta por psamitos imaturos, arenitos a grauvas, com ocorrências locais de brechas vulcânicas.

A Formação Triunfo (Silva *et al.*, 1974) é composta por rochas sedimentares psamíticas, quartzos arenitos e arenitos arcoseanos, com intercalações de siltitos e conglomerados. Macambira e Vale (1997) a mapearam na região de São Félix do Xingu, a norte da área de estudo e a descreveram como associada à sedimentação clástica, depositada em discordância angular em relação às formações Sobreiro e Iriri.

Os granitos da Suíte Teles Pires ocorrem introduzidos nas rochas da Formação Santa Rosa e do Complexo Xingu (Rizzoto, 2004). Essas rochas apresentam, em geral, feições circulares, indicativas de sua natureza anorogênica e composição cálcio-alcálica, alcalina e peralcalina (Tassinari, 1996). Tassinari *et al.* (1978) apresentaram uma isócrona de referência para vários maciços dessa suíte, que forneceu idade Rb-Sr de 1.602 Ma $\pm$ 30Ma.

4.3. Depósito de fosfato Serra da Capivara

Rochas máficas e ultramáficas intrusivas e extrusivas, tais como basanitos, basaltos alcalinos, ijolitos e piroxenitos associam-se a carbonatitos, que hospedam o depósito de fosfato Serra da Capivara. Sienitos estão presentes como diques que cortam as rochas máficas e como pequenos *stocks*. *Lapilli*-tufos e brechas formadas por fragmentos de rochas carbonatíticas e piroxenitos/ijolitos em matriz calcítica, evidenciam evento vulcanoclástico que recobre as rochas magmáticas. Há também rochas sedimentares, formadas pelo retrabalhamento das rochas máficas e carbonatíticas, principalmente calciarenitos ricos em minerais máficos, com quartzo praticamente ausente (Figura 4; Lagler *et al.*, 2016).

Os carbonatitos da região afloram apenas como diques e *sills* de poucos centímetros a alguns metros de espessura, por vezes no contato entre ijolitos e rochas vulcanoclásticas. Esses carbonatitos são compostos quase que exclusivamente por calcita, com granulação fina a média, e são por vezes orientados apresentando foliação de fluxo (Lagler *et al.*, 2016). As rochas vulcanoclásticas carbonatíticas foram descritas pela primeira vez por Chiquini

(2011) e correspondem a tufos, lapilli-tufos e brechas, compostos quase que exclusivamente por carbonatos, somados a clorita, quartzo e opacos.

Lagler *et al.* (2016) também encontraram em testemunhos de sondagens magnetita-calcita carbonatito com dolomita, de granulação média a grossa, maciços, compostos por cristais prismáticos de calcita, dolomita, magnetita, monticellita (olivina) e cristais fibrorradiados de anfibólio azul. Outra fácies encontrada corresponde à clinopiroxênio-calcita carbonatito, formada por cristais prismáticos orientados de calcita, clinopiroxênio com bordas substituídas por anfibólio, apatita, pirita e pirrotita. A fácies com maior associação ao minério fosfático é representada por apatita-calcita carbonatito, composto por calcita e apatita, que ocorre subjacente ao saprólito enriquecido em P_2O_5 , e se caracteriza pela coloração rosa e por estrutura maciça e brechada, Lagler *et al.* (2016) também descrevem zonas fenitizadas que alteram as encaixantes, principalmente os ijolitos, compostos por anfibólio alcalino, albita, carbonato e apatita.

A concentração de fosfato no depósito Serra da Capivara é resultado de ação intempélica sobre carbonatitos com apatita, com lixiviação de carbonatos e formação de minério saprolítico com hidroxiapatita. Porém, pelos altos teores de P_2O_5 , que chegam a 40% em alguns horizontes de minério, não se exclui a possibilidade de um protólito mais rico em apatita, tais como foscoritos (Lagler *et al.*, 2016).

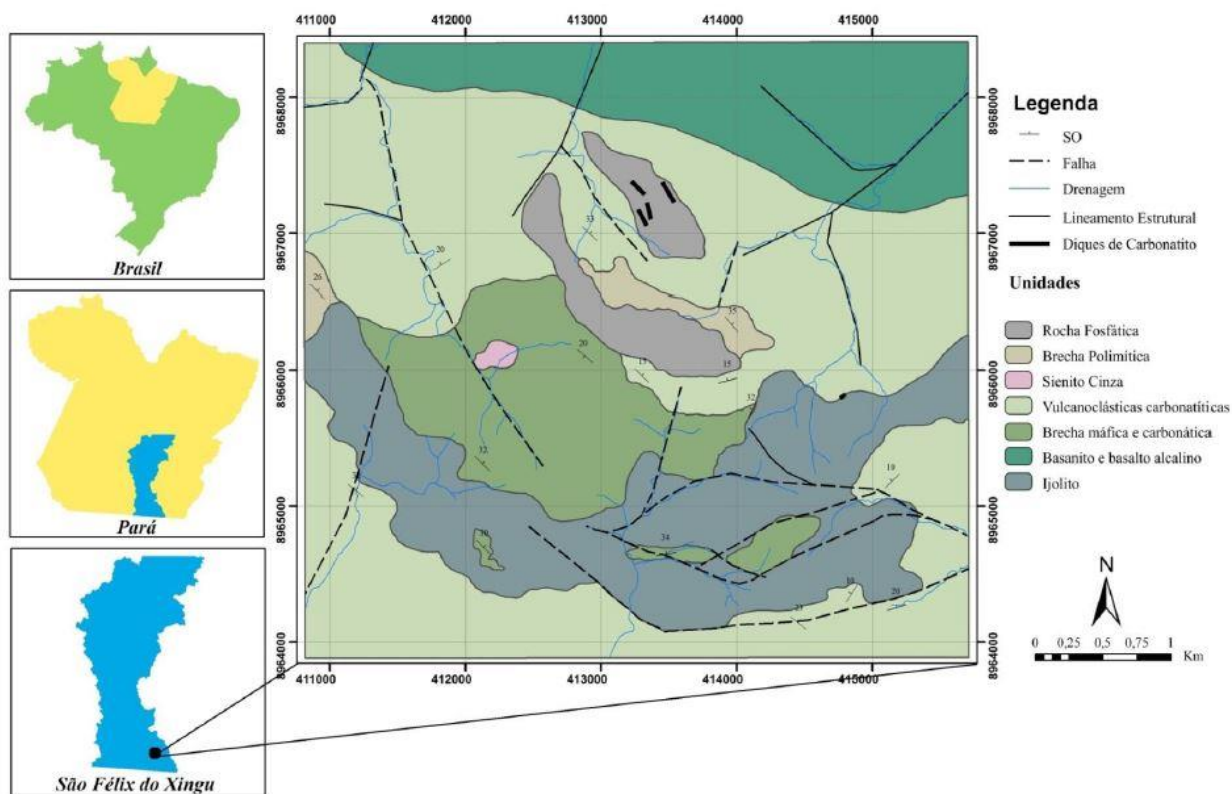


Figura 4: Localização e mapa geológico da área de pesquisa (Lagler *et al.*, 2016).

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1. Caracterização das amostras

As amostras foram divididas em quatro grupos: rochas vulcanoclásticas, magnetita-monticellita carbonatito, apatita carbonatito e aegirina-augita-apatita carbonatito. Os três últimos grupos foram definidos com base em semelhanças mineralógicas e texturais, observadas macroscopicamente e microscopicamente.

5.1.1. *Magnetita-monticellita carbonatito*

As rochas referentes a esse grupo correspondem às amostras 0063 (89,2 a 89,4), 0063 (125 a 126), 0113 (198 a 198,5), 0118 (142,7 a 143), 0164 (129,8 a 130), 0164 (122,8 a 123), 0164 (130,7 a 131).

Macroscopicamente essas rochas apresentam-se frescas a levemente alteradas, são predominantemente maciças e possuem porções com coloração cinza média a escura e porções de coloração branca. A parte branca corresponde a carbonato, de granulação média e textura predominantemente subeuédrica, com clivagem típica. Nas porções escuras é possível identificar a magnetita, de granulação fina a média, com até 6 mm, subeuédrica a euédrica. Olivina (monticellita; CaMgSiO_4) é de difícil identificação em amostra de mão. Onde esse mineral predomina, porém, a rocha adquire coloração cinza clara, levemente amarronzada. Também foi identificada pirita em quantidade subordinada, que ocorre como cristais euédricos ou em filamentos, aparentando ter sido cristalizada por cima da magnetita, monticellita e carbonato.

A distribuição de magnetita e monticellita não é homogênea. Esses minerais se concentram em determinadas porções conferindo diversas estruturas à rocha. Na maior parte das amostras esses minerais ocorrem cristalizados em uma direção preferencial, como na amostra 0063 (125 a 126), o que confere à rocha estrutura foliada. Já na amostra 0164 (129, 8 a 130), há porções com concentração de monticellita, rodeadas por arcos com concentração de magnetita, gerando estruturas concêntricas de até 3 cm em uma matriz composta por carbonato (Figura 5.A). Na amostra 0164 (122,8 a 123), por sua vez, esses minerais máficos ocorrem concentrados em uma vênula de 2,5 cm, com monticellita predominando no interior e magnetita nas bordas das estruturas (Figura 5.B).

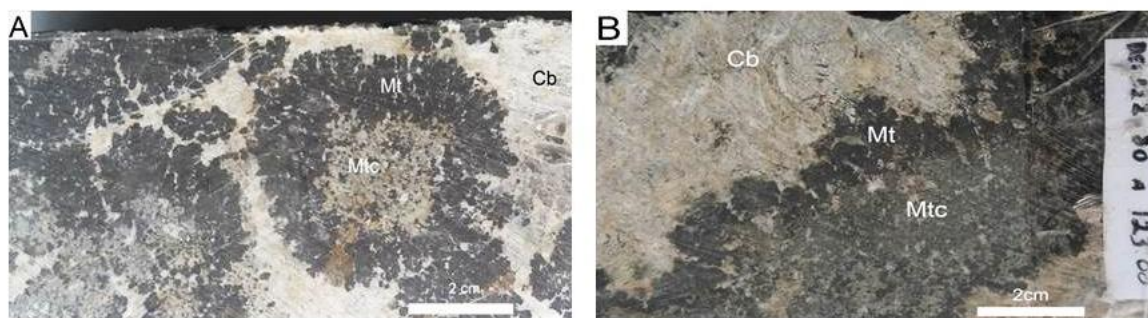


Figura 5: Fotografias de feições observadas em amostras de magnetita-monticellita carbonatito. A: estrutura concêntrica com concentração de monticellita na parte interna (região cinza amarronzada) e magnetita na parte externa (cinza escura) em uma matriz carbonática (branco). B: veio com concentração de monticellita na parte interna (cinza médio) e magnetita nas bordas (cinza escuro), em uma matriz carbonática.

Em lâmina, essas rochas são inequigranulares, finas a médias, a inequigranulares porfíricas, hipidiomórficas e com granulação variando de 0,2 mm até 6 mm. Há variação em relação à estrutura, com algumas amostras maciças e outras com foliação de fluxo. Todos os litotipos possuem mais de 55% de carbonato, cuja identificação precisa em microscópio petrográfico não foi possível, mas que, baseando-se no trabalho de Lagler *et al.* (2016), provavelmente correspondem predominantemente a calcita, com pouca dolomita. Outros minerais presentes são olivina (monticellita), que pode representar até 15% da lâmina, magnetita, representando até 10%, e em menores quantidades anfibólio azul (provavelmente riebeckita), feldspato, apatita e, eventualmente, clorita e quartzo.

A calcita é inequigranular, de granulação média (1 mm a 6 mm) e predominantemente hipidiomórfica. Localmente, apresenta-se fina, xenomórfica e de aspecto turvo, intersticial. Na amostra 0063 (89,2 a 89,4), porém, esse carbonato de aspecto turvo e baixa cristalinidade é predominante.

A monticellita é inequigranular, muito fina a média (0,05 mm até 1 mm), com textura idiomórfica a xenomórfica (granular), aparecendo frequentemente serpentinizada ou com alteração, amarelada, amarronzada, até levemente avermelhada (Figura 6.A). Juntamente à monticellita ocorre magnetita, também fina a média, com textura idiomórfica a hipidiomórfica e frequentemente com textura de dissolução (Figura 6.D). Esses dois minerais estão distribuídos de maneira heterogênea na rocha, concentrados em uma direção preferencial, ocupando interstícios, ou cristalizados sobre o carbonato, o que sugere cristalização posterior (Figura 6.B e 6.C). Na lâmina 0164 (129,8 a 130), como observado em amostra de mão, a monticellita concentra-se em uma porção contornada por aglomeração de cristais de magnetita, formando estruturas concêntricas com até 3 cm de diâmetro. Na amostra 0164 (122,8 a 123), esses minerais se concentram em um veio de 2,5 cm de espessura, com

predominância de monticellita na parte interna junto à magnetita subordinada e com magnetita predominando na parte externa do veio, com monticellita subordinada.

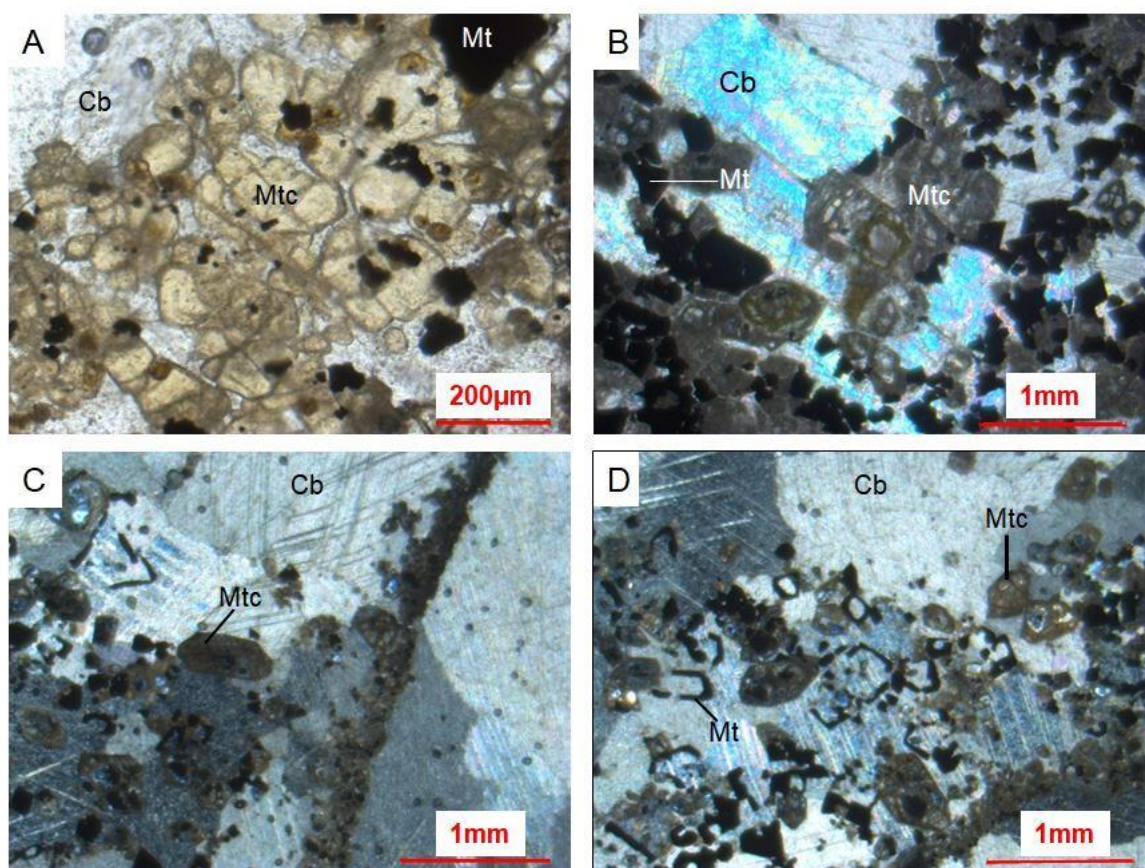


Figura 6: Fotomicrografias de lâminas de magnetita-monticellita carbonatito. A: monticellita amarela preservada e magnetita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. B: monticellita e magnetita sobre carbonato, em luz transmitida; polarizadores cruzados. C: monticellita intersticial, concentrada em uma direção preferencial, em luz transmitida; polarizadores cruzados. D: magnetita com textura de dissolução associada à monticellita, em luz transmitida; polarizadores cruzados.

Riebeckita ocorre em pequenas quantidades, representando até 5% da lâmina. Apresenta hábito fibro-radiado ou em ripas (Figura 7.A) e preenche interstícios entre os minerais e fraturas. Na lâmina 0063 (89,2 a 89,4), que possui esse mineral em maior quantidade, a riebeckita ocorre preferencialmente nas porções máficas, junto à magnetita e monticellita.

Feldspato compõe até 2% da rocha, ocorre intersticialmente, com extinção ondulante e apresenta raramente geminação polissintética, sendo identificado nesses casos como plagioclásio. Na lâmina 0164 (130, 7 a 131) há quantidade significativa (aproximadamente 6%) de albita intersticial, com extinção fibro-radiada. Apatita também ocorre em pequenas quantidades, até 1%, com granulação fina, em interstícios ou como cristais euédricos (Figura 7.B).

Clorita ocorre nas amostras 0164 (122,8 a 123) e 0164 (129,8 a 130), em quantidades de até 1 %, com hábito fibroso, intersticial na matriz ou em veios (Figura 7.C), e

associada a mineral amarelo, também fibroso e intersticial, cuja identificação não foi possível até o momento.

Quartzo ocorre na lâmina 0164 (130,7 a 131), representando 3% da rocha. Esse mineral é policristalino, com granulação muito fina a fina (até 0,2 mm), em interstícios.

Nas amostras 0063 (125 a 126) e 0118 (142,7 a 143) ocorrem vênulas de calcita. No caso da primeira, a calcita na vênula é xenomórfica e turva, criptocristalina nas bordas do veio e com maior cristalinidade no interior, com granulação muito fina. Já na segunda amostra, a calcita é hipidiomórfica, com granulação fina. No veio ocorre ainda mineral com baixa cor de birrefringência, provavelmente barita, em pequena quantidade, como cristais de aproximadamente 0,25 mm, subeuédricos. Além do veio carbonático, a amostra 0063 (125 a 126) possui grande quantidade de vênulas de material opaco, de cor preta, acompanhado de calcita criptocristalina, todos em uma mesma direção, perpendicular a direção de foliação de fluxo da rocha. (Figura 7.D).

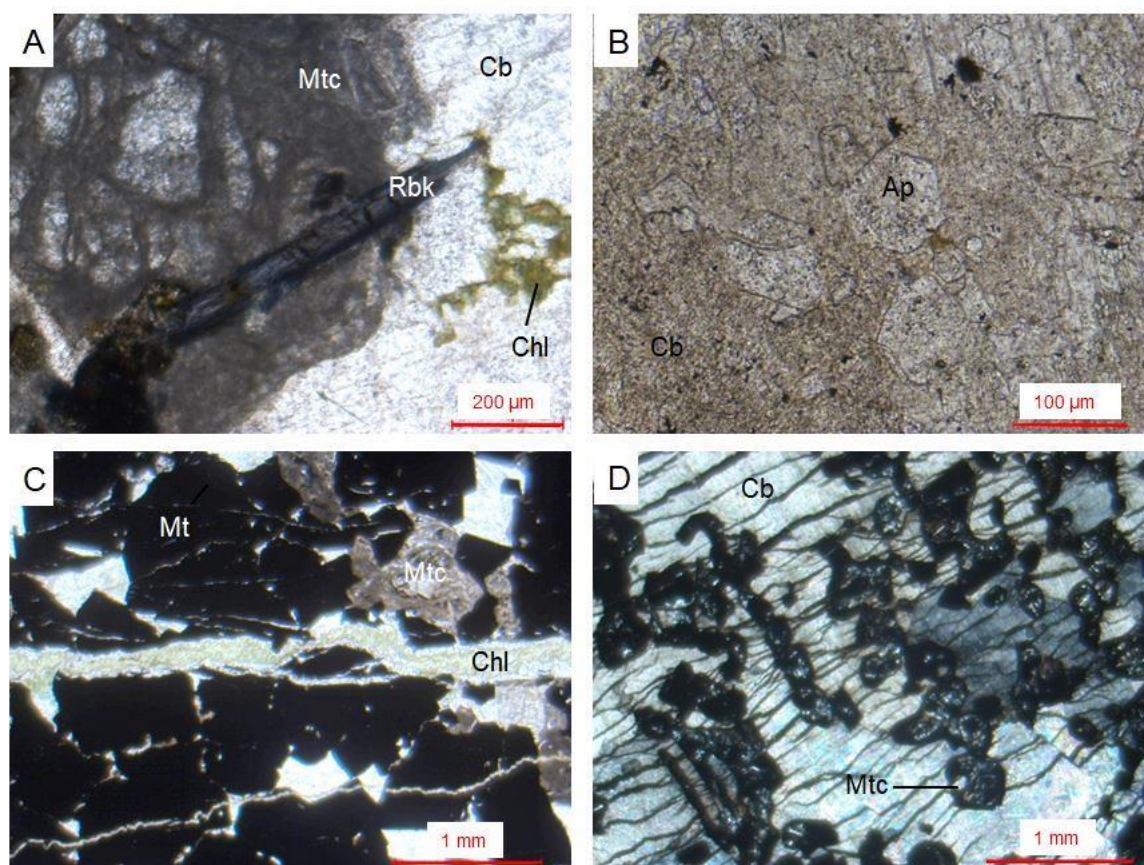


Figura 7: Fotomicrografias de lâminas pertencentes ao grupo magnetita monticellita carbonatito. A: cristal em ripa de Mg-riebeckita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. B: cristais euédricos de apatita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. C: vênula preenchida por clorita, em luz transmitida; polarizadores descruzados. D: monticellita cristalizada sobre carbonato conferindo textura foliada a rocha, e vênulas preenchidas com alteração amarronzada em direção ortogonal a foliação, em luz transmitida; polarizadores cruzados.

Mineral de alto relevo, amarelo, com baixa cor de birrefringência, ou que foi muito alterado, representa um acessório cuja identificação por petrografia não foi possível (Figura 8). Ele ocorre como cristais prismáticos, concentrados em uma região da lâmina. Com o objetivo de identificá-lo, a amostra de rocha que continha esse mineral foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Todavia a identificação não foi possível, já que o mineral encontrado em lâmina delgada, que não é passível de análise por MEV, provavelmente não foi localizado na porção analisada da rocha.

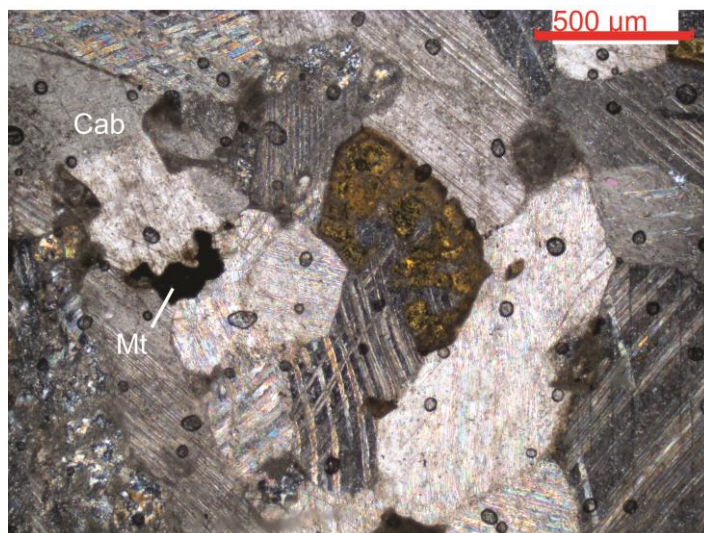


Figura 8: Fotomicrografia da lâmina 0164 (130,7 a 131), correspondente a um magnetita-monticellita carbonatito; polarizadores cruzados. Observa-se no centro da imagem mineral amarelado, com alto relevo e prismático.

Na amostra correspondente à lâmina, um mineral amarelado, aparentemente prismático se observado com a ajuda de lupa, foi caracterizado por MEV e sua composição foi estimada por Espectroscopia de Energia Dispersiva. Todavia, devido ao seu tamanho diminuto, a análise composicional (Figura 9.B) obtida foi híbrida, incluindo também o mineral hospedeiro. Além disso, pela imagem de elétrons secundários (Figura 9.A), é possível ver que o mineral analisado não é prismático, mas provavelmente corresponde a mineral de alteração.

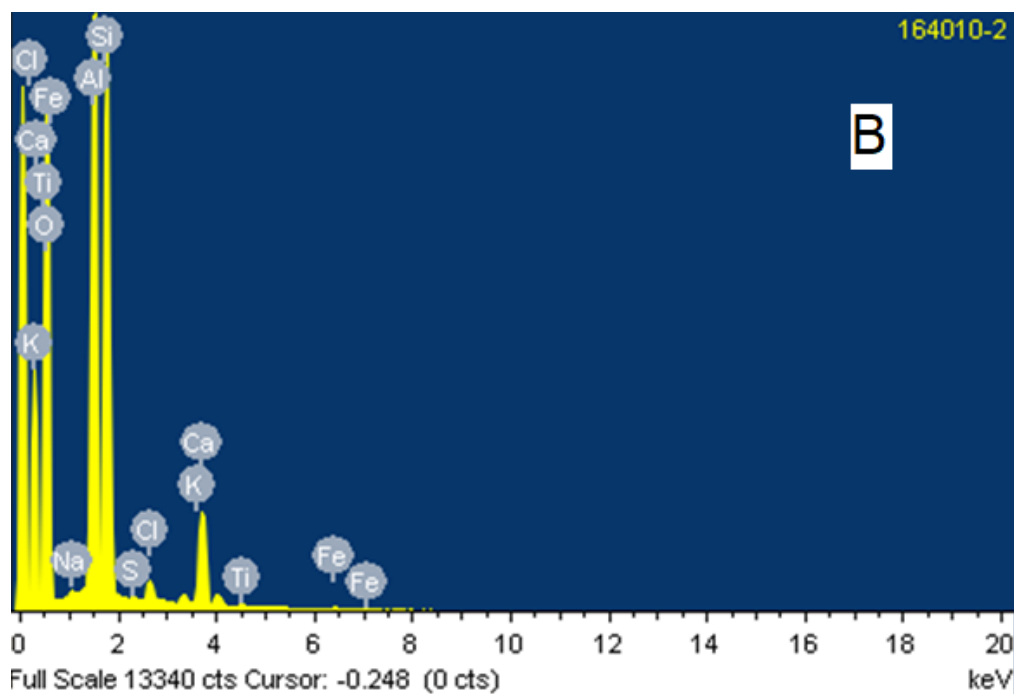
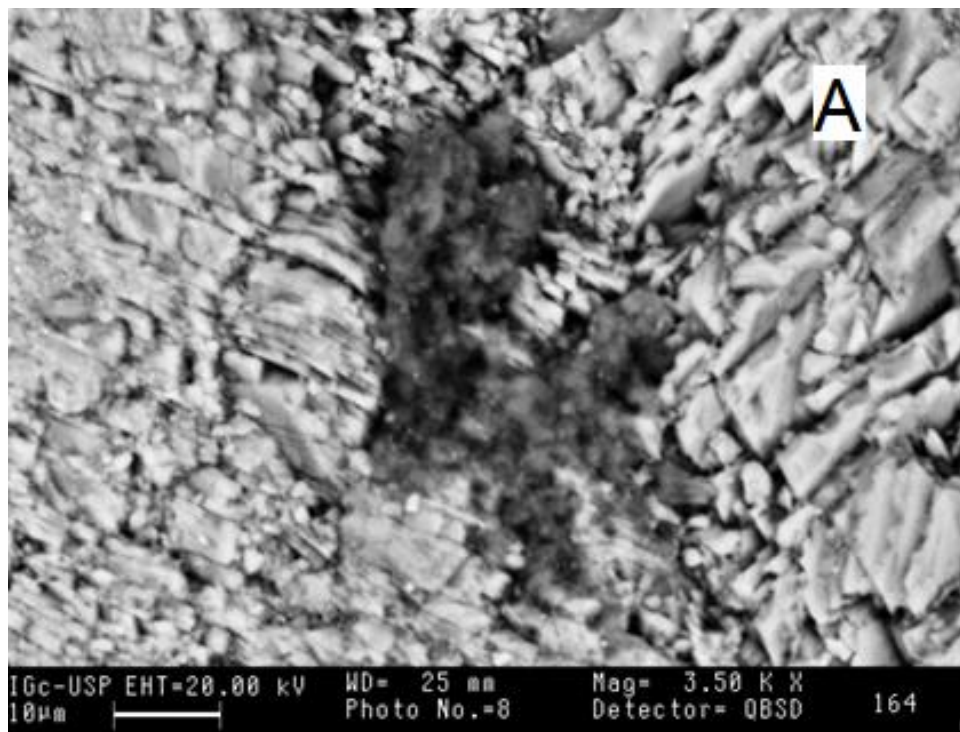


Figura 9: (A) Imagem de elétrons secundários obtida por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura); mineral não identificado, o qual observado macroscopicamente com auxílio de lupa tem coloração amarelada, em matriz de carbonato; (B) Gráfico de espectroscopia de energia dispersiva no qual observa-se a composição desse mineral; devido ao seu hábito, típico de alteração secundária, e a seu pequeno tamanho, é provável que esse espectro inclua elementos que constituem também o mineral hospedeiro.

Análises de EDS acoplado ao MEV indicam que o carbonato predominante da matriz é calcita. Observa-se também dolomita com quantidade significativa de ferro e menor quantidade de manganês, além de pirita. Em relação ao mineral amarelado, foi detectada alta quantidade de alumínio, silício, oxigênio e cálcio (cuja origem pode ser do carbonato da matriz), e ferro, potássio e cloro em pequenas quantidades. Uma hipótese para esse mineral é que ele corresponda a *amstallite*, mineral monoclinico com alumínio, cálcio, cloro e silício ou, caso o cálcio esteja ausente na sua estrutura, filossilicato com Fe-K.

5.1.2. *Apatita carbonatito*

Esse grupo é representado pelas amostras: 0001 (54 a 57), 0001 (114 a 115), 0002 (84,5 a 85), 0022 (25 a 26), 0102 (40 a 41), 0116 (66 a 67), 148 (67,5 a 68), 0148 (112 a 112,2) e 0205 (43 a 44). Macroscopicamente, as rochas são frescas a levemente alteradas, apresentam granulação fina, com alguns cristais maiores. Em algumas amostras nota-se textura porfirítica devido ao formato dos fenocristais de carbonato, alongados em uma matriz equidimensional, determinando foliação de fluxo. A coloração varia entre cinza clara, rosa clara e marrom avermelhada.

Alteração, de tom avermelhado, é concentrada em vênulas com direção preferencial (Figura 10.A). Essa alteração também é reconhecida em rochas com aspecto brechado. Textura de brechamento também é definida por vênulas de carbonato que contornam fragmentos angulosos de rocha primária (Figura 10.B)

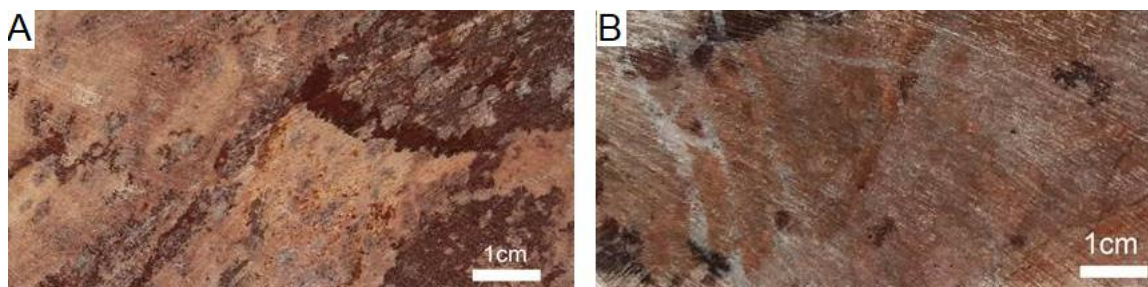


Figura 10: Fotografias de amostras correspondentes ao apatita carbonatito. A: padrão de alteração (cor marrom avermelhada escura) segue direção preferencial e forma frentes de alteração. B: observa-se na parte esquerda da foto estrutura de brechamento, com fragmentos angulosos rosados contornados por vênulas de carbonato brancas.

Ao microscópio, a textura dessas rochas varia de equigranular a porfirítica, com granulação variando de muito fina a fina na matriz (0,05 mm até 0,3 mm), e média para os fenocristais (até 4 mm). Em relação à estrutura, há amostras maciças, com carbonatos equidimensionais ou alongados em arranjo aleatório, e amostras foliadas, com fenocristais alongados, orientados em uma matriz granular (foliação de fluxo, Figura 11.B), ou com toda a matriz orientada. Há também foliação associada à alteração intersticial, vermelha escura, que se desenvolveu segundo uma direção preferencial e, eventualmente, constituiu frentes

de alteração, na qual esse material, geralmente marrom avermelhado, se concentra (Figura 11.A).

Todas as amostras possuem mais de 75% de carbonato, pequenas proporções de apatita (até 5%) e, eventualmente, feldspato e quartzo. O carbonato é predominantemente cristalino, hipidiomórfico a xenomórfico, variando de equidimensional a alongado; localmente ocorre carbonato muito fino, criptocristalino e turvo, sobre carbonato primário ou intersticial (Figura 11.C). A apatita ocorre com granulação fina (até 0,25 mm), intersticial, anédrica ou subeuédrica (em ripas). Há quantidade significativa de quartzo intersticial em uma das amostras (em torno de 10%), concentrado em vênulas e distribuído por toda matriz. Observa-se também feldspato intersticial, às vezes associado com alteração amarelada, em pequenas quantidades (no máximo 2%); em alguns cristais é possível observar geminação polissintética, permitindo identificá-los como plagioclásio.

Além de apatita presente na matriz há também cristais euédricos de até 1 mm de apatita em veios de calcita (Figura 11.D). Observa-se que a apatita está cristalizada sobre o carbonato. Nos veios, a apatita apresenta granulação média, com textura idiomórfica a hipidiomórfica. Há ainda vênulas com concentração de magnetita muito fina ou com outro opaco de hábito quadrangular, com quantidade subordinada de carbonato criptocristalino.

Observa-se ainda fragmento anguloso de aproximadamente 5 mm rodeado por vênulas de calcita com apatita, além de carbonato muito fino, cominuído, sendo percolado por alteração avermelhada escura. Essas estruturas seriam indicativas de brechamento.

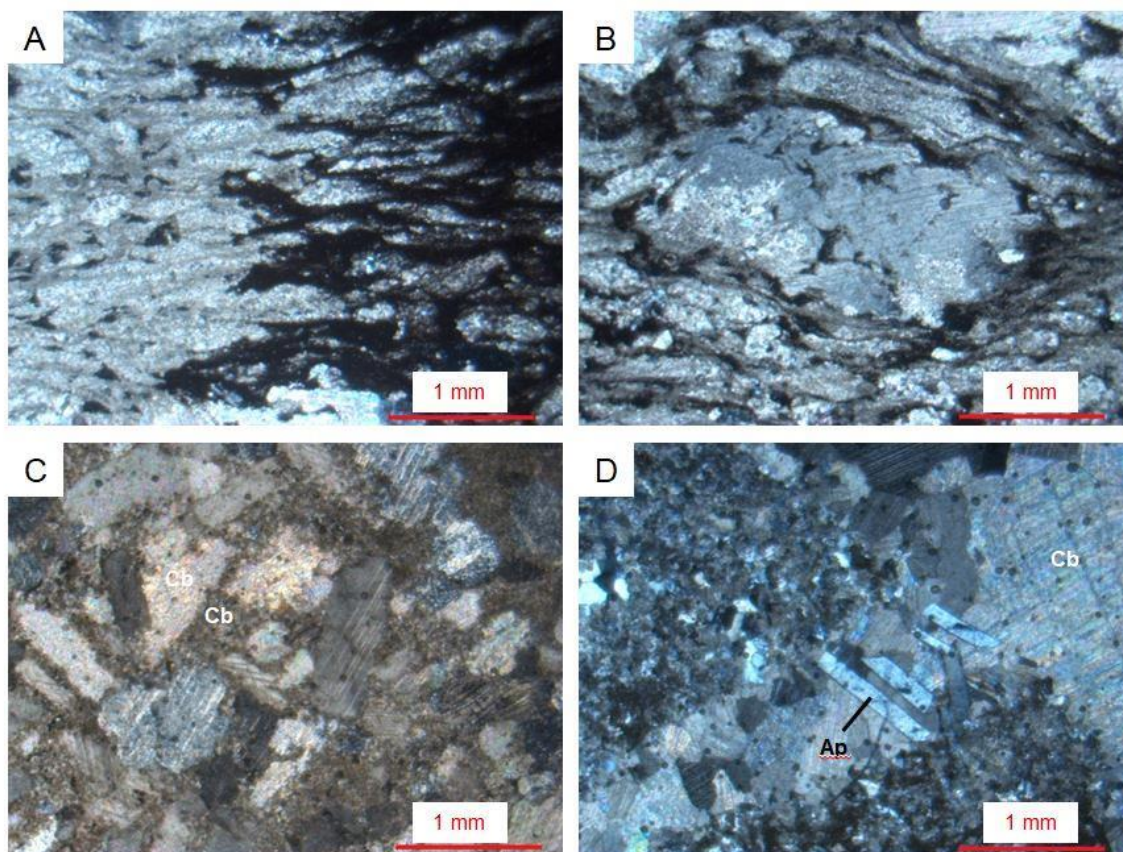


Figura 11: Fotomicrografias de amostras correspondentes ao apatita carbonatito. A: Alteração marrom escura em sentido preferencial, conferindo à rocha textura foliada, em luz transmitida; polarizadores cruzados. B: fenocristal de carbonato contornado por alteração intersticial, em luz transmitida; polarizadores cruzados. C: carbonato criptocristalino intersticial, contornando carbonato cristalino, em luz transmitida; polarizadores cruzados. D: vênula de carbonato com cristais prismáticos de apatita, em luz transmitida; polarizadores cruzados.

5.1.3. *Aegirina-Augita-Apatita Carbonatito*

O aegirina-augita-apatita carbonatito é representado por três amostras descritas, de identificação 263.

As amostras de mão são frescas a levemente alteradas, com porções com estrutura maciça e porções foliadas, evidenciadas por diversas vênulas marrons avermelhadas orientadas segundo uma direção preferencial e que foram identificadas ao microscópio como compostas principalmente por apatita fina (Figura 12). A granulação predominante é média (aproximadamente 3 mm), sendo a rocha inequigranular. A coloração principal é cinza clara, que altera para branco, correspondente ao carbonato; há cristais pretos, que nas áreas mais alteradas estão com um tom verde escuro, identificados como piroxênios. Também foi identificado mineral metálico, identificado como pirita, além das já citadas vênulas.

O carbonato corresponde a aproximadamente 80% da rocha, tem granulação média e forma cristais euédricos a subeuédricos, ora com hábito granular e ora alongados, alinhados segundo uma foliação de fluxo. O piroxênio, representando 8% das amostras, tem

também granulação média, ocorrendo como cristais euédricos a subeuédricos, com hábito granular. Esse mineral, ao microscópio identificado como aegirina-augita, ocorre principalmente onde há concentração das vênulas de apatita, parecendo ter sido cristalizado por cima dessas estruturas. Pirita, em pequenas quantidades (1% da rocha), ocorre associada ao piroxênio, tendo sido cristalizada por cima desse mineral.



Figura 12: Foto da amostra 263. A cor marrom avermelhada corresponde às vênulas de apatita, em branco o carbonato e na cor preta cristais de piroxênios.

Microscopicamente essas rochas são inequigranulares, com granulação variando de 0,5 mm a 5 mm, hipidiomórficas a idiomórficas. As amostras analisadas apresentam foliação de fluxo, marcada por carbonatos alongados cuja direção muda em diferentes porções da lâmina. Composicionalmente, essas rochas apresentam mais de 80% de carbonato, 8 a 15% de apatita, 3 a 6 % de aegirina-augita e até 2% de riebeckita.

O carbonato é inequigranular, predominantemente de granulação média, chegando até a 5 mm, com grãos de textura hipidiomórfica a idiomórfica. Localmente, esse mineral está xenomórfico, criptocristalino, intersticial ou sobrecrecido na aegirina-augita e na apatita.

A apatita apresenta duas texturas distintas. Em algumas das lâminas esse mineral ocorre como cristais euédricos, intersticiais ao carbonato (Figura 13.A) ou inclusos no piroxênio (Figura 13.B), em alguns casos como pseudomorfos que foram substituídos por carbonato. Em outras amostras, a apatita ocorre como o principal componente de vênulas, por vezes seguindo uma direção principal, ou sobre o carbonato da rocha primária (Figura 13.C).

Composicionalmente, essas vênulas apresentam aproximadamente 80% de apatita, com granulação fina, e 15 % de aegirina-augita de granulação média a fina. A apatita das vênulas é hipidiomórfica a xenomórfica, e orientada, formando foliação de fluxo. Essa

foliação trunca os piroxênios, mas com menor frequência também contorna esses minerais (Figura 13.D). Inclusões de apatita ocorrem em regiões restritas da aegirina-augita, estando ausente em outras partes dos cristais (Figura 13.E). No piroxênio observa-se zoneamento, com as bordas dos cristais alteradas e o seu centro ainda preservado.

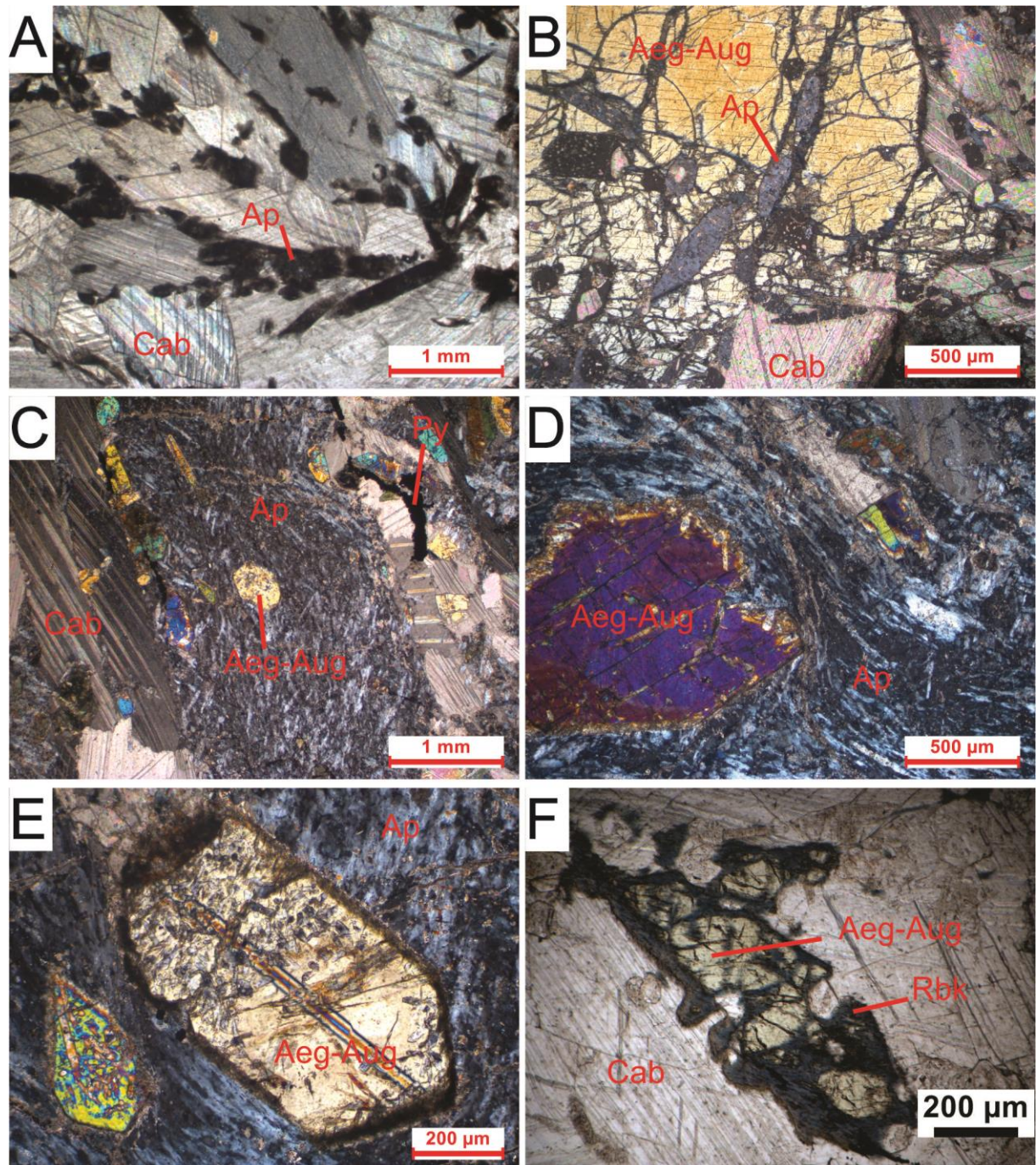


Figura 13: Fotomicrografias do aegirina-augita-apatita carbonatito em luz transmitida A: Pseudomorfos de apatita intersticiais no carbonato, com estrutura de foliação de fluxo; polarizadores cruzados. B: Cristais subeuédricos de apatita inclusos no aegirina-augita; polarizadores cruzados. C: Vênula de apatita xenomórfica com cristais euédricos de aegirina-augita; polarizadores cruzados. D: Apatitas orientadas, formando estrutura de foliação de fluxo, contornando cristal de aegirina-augita; polarizadores cruzados. E: Aegirina-augita com inclusões de apatita concentradas em apenas uma parte do cristal; polarizadores cruzados. F: Riebeckita alterando aegirina-augita através de fraturas e em suas bordas; polarizadores descruzados.

Além de aparecer nas vênulas de apatita, a aegirina-augita ocorre também na rocha primária, sobre o carbonato, com textura idiomórfica a hipidiomórfica e granulação média (1 a 4 mm aproximadamente). Frequentemente esse mineral apresenta-se corroído, com carbonato criptocristalino sobrecrecido e riebeckita associada (Figura 13.F). Inclusões de apatita euédricas são frequentes. Riebeckita, que ocorre em pequenas quantidades (até 2%), tem hábito fibroso, ocorrendo nas fraturas do piroxênio ou sobrecrecidas a ele, e também intersticialmente e sobre o carbonato. Também em pequenas quantidades foi observado pirita, com hábito filonar em luz transmitida, ocorrendo principalmente associada à aegirina-augita, sobre esse mineral ou nas bordas desses cristais.

Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura e gráfico de espectroscopia de energia dispersiva foram obtidas em cristal de piroxênio do interior das vênulas de apatita (Figura 14.B) e em cristal de piroxênio fora das vênulas (Figura 15.B).

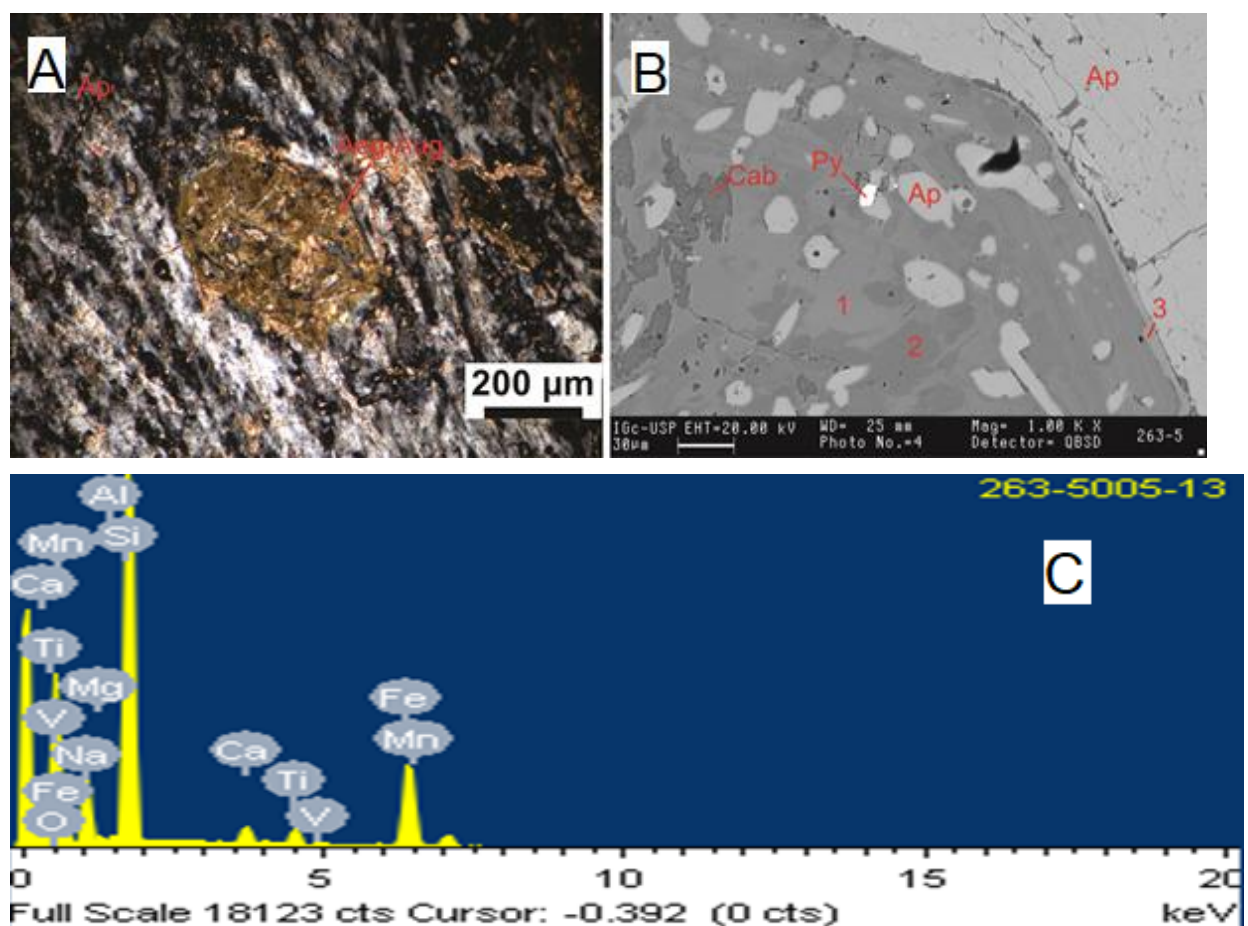


Figura 14: (A) Fotomicrografia do cristal de piroxênio analisado em MEV; polarizadores cruzados. (B) Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura); 1, 2 e 3 indicam piroxênios da série aegirina-augita com composições distintas; também foram identificados apatita, pirita e carbonato inclusos no piroxênio. (C) Gráfico de espectroscopia de energia dispersiva no qual observa-se a composição da Aegirina-Augita de número 3, correspondente a parte externa do cristal estudado.

Análises de EDS acopladas ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) indicam que a apatita euédrica inclusa no piroxênio e aquelas xenomórficas das vênulas possuem a mesma composição. Também foi encontrada pirita com pequena quantidade de cobalto sobre o piroxênio, o qual também apresenta carbonato sobrecrecido correspondente à calcita com pequenas quantidades (menos de 0,5 wt%) de estrôncio. O piroxênio, correspondente a aegirina-augita, possui diferentes composições (1, 2 e 3) que refletiram em zoneamento na imagem de MEV. A composição referente a 1 possui quantidades significativas de magnésio, cálcio e ferro, além de uma pequena quantidade de sódio e titânio; a 2, que ocorre ao redor das inclusões de apatita, possui magnésio e cálcio em quantidades significativas, com ferro em menor quantidade que em 1, sem apresentar sódio; por fim a composição 3, que ocorre na parte externa desse cristal, é a que tem a composição mais próxima da aegirina, com quantidades altas de sódio e ferro, menores quantidades de cálcio, titânio e pouco magnésio e vanádio.

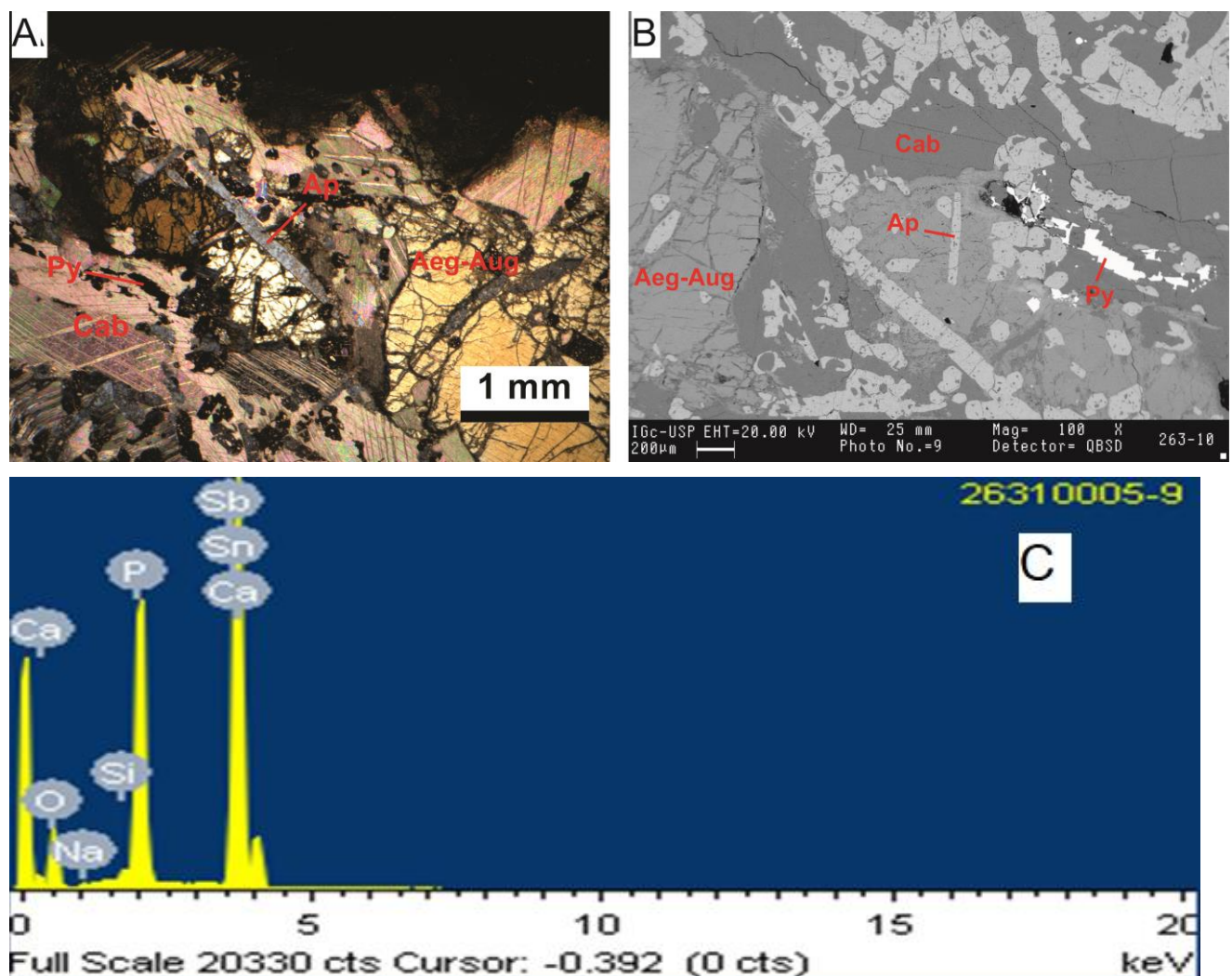


Figura 15: (A) Fotomicrografia de cristais de piroxênio com cristais euédricos de apatita inclusos; polarizadores cruzados. (B) Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Foram identificadas aegirina-augita, apatita, pirita e calcita. (C) Gráfico de espectroscopia de energia dispersiva no qual observa-se a composição de cristal de apatita com estanho e antimônio.

Análises de EDS acopladas ao MEV indicam na Aegirina-Augita quantidades altas de magnésio, cálcio e ferro, com pouco sódio e titânio, sendo que os cristais analisados não apresentam zoneamento como o piroxênio analisado anteriormente. O carbonato da matriz corresponde à calcita pura; há apatita com pequenas quantidades de sódio e cristal de apatita com pequenas quantidades de antimônio e estanho. Também foi identificada pirita com pequenas quantidades de cobalto.

5.1.4. Rochas Vulcanoclásticas

As rochas vulcanoclásticas são representadas pelas amostras 0002 (131,7 a 132), 0003 (50 a 50,5) e 0031 (93,5 a 94) e correspondem a tufos, lapilli-tufos e brechas. Macroscopicamente, as amostras apresentam-se frescas, com diversos tons de cinza e localmente são amarronzadas, com estrutura maciça. Os clastos representam diferentes proporções na rocha, que é clasto ou matriz suportada.

A granulação dos clastos varia de cinza (< 2 mm) a bloco (> 64 mm), com predominância de lapilli (aproximadamente 2,5 mm). Esses são angulosos a arredondados. Sua mineralogia é de difícil identificação em amostra de mão. Observa-se, porém, que grande parte deles possui diversas colorações, incluindo zoneamento (escuro nas bordas e cinza claro no centro), indicando serem poliminerálicos (Figura 16.A). Em umas das amostras foi observado cristal fino amarelado com brilho metálico.

Uma das amostras possui dois tipos de rocha vulcanoclástica, uma delas correspondendo a um lapilli-tufo clasto suportado, e outra correspondendo a uma brecha matriz suportada. O contato entre esses dois litotipos é anguloso, e a parte matriz suportada apresenta localmente estratificação, indicando corresponder a uma rocha epiclástica (Figura 16.B).

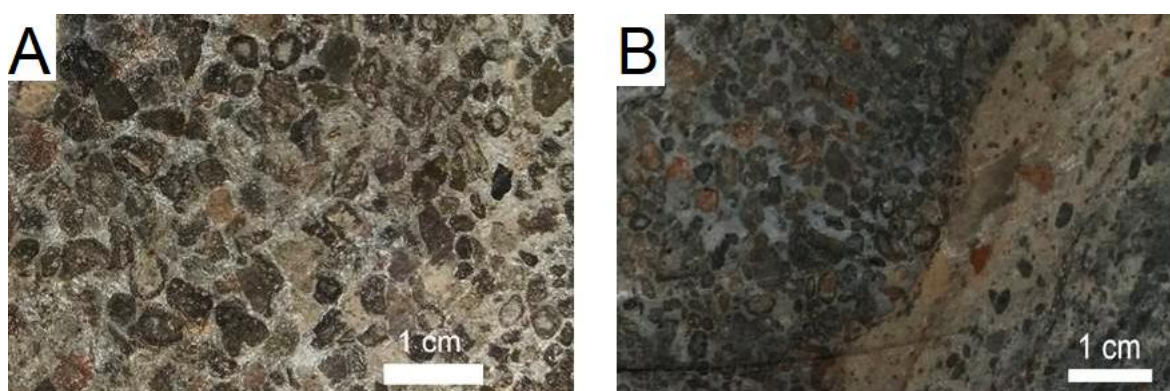


Figura 16: Fotografias de amostras de rochas vulcanoclásticas. A: rocha clasto suportada, na qual observa-se zoneamento nos clastos. B: Rocha constituída de diferentes texturas: à esquerda observa-se uma rocha vulcanoclástica clasto suportada e à direita tem-se u uma rocha matriz suportada, com estratificação.

Microscopicamente, as rochas carbonatíticas vulcanoclásticas descritas correspondem a tufos, lapilli-tufos e brechas, sendo suportadas em alguns locais pela matriz e em outros pelos clastos. Estes variam de 1 mm a 7 mm, estando predominantemente na

margem entre cinza e lapilli; em relação ao formato, os fragmentos são sub-angulosos a sub-arredondados, ocorrendo também clastos angulosos localmente, de formato triangular (Figura 17.A).

Os clastos correspondem predominantemente a fragmentos líticos policristalinos, de composição mineralógica variada. A maior parte deles é formada por carbonato. Há também quantidade significativa de fragmentos compostos por quartzo, feldspato, opacos e em menor quantidade, clorita. A matriz é predominantemente carbonática, com feldspato, quartzo e apatita em menores quantidades; em uma das amostras também foi identificado cristal de zircão na matriz.

Nos clastos líticos, o carbonato é o mineral mais frequente, ocorrendo com diversas texturas. Ocorre em cristais finos, xenomórficos a idiomórficos, e predominantemente como carbonato criptocristalino, turvo, que pode ocupar todo o clasto. Esse carbonato de menor cristalinidade substitui minerais prismáticos, alongados, de aproximadamente 0,5 mm de comprimento, que podem ou não estar orientados (Figura 17.C). Carbonato ocorre também na matriz dos fragmentos. Em alguns clastos, esses pseudomorfos estão orientados seguindo a borda do clasto, circunscrevendo-os (Figura 17.B). Em menor proporção, há também feldspato, reliquiar ou secundário, em prismas alongados.

Ocorrem também pseudomorfos tabulares (Figura 17.D), substituídos por carbonato criptocristalino ou em cristais xenomórficos a idiomórficos, constituídos também por albita, com extinção fibro-radiada, que pode corresponder ao mineral original, ou ser secundária. Eles ocorrem predominantemente como parte de fragmentos líticos, poliminerálicos, mas também foram observados em clasto um único pseudomorfo tabular, de 3,5 mm. A distribuição de carbonato e feldspato nos pseudomorfos e nos fragmentos líticos pode ser homogênea, porém foram observadas clastos constituídos por carbonato em suas partes interiores com feldspato nas bordas, gerando zoneamento (Figura 18.A).

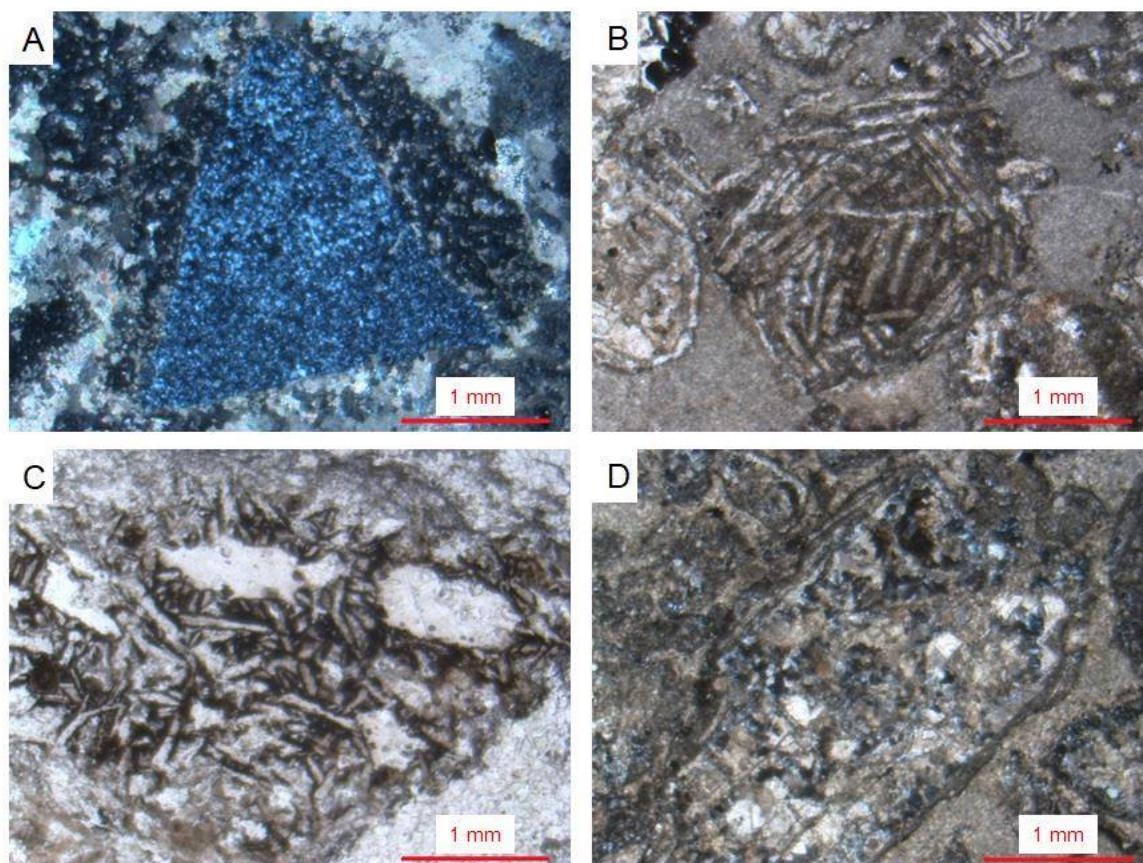


Figura 17: Fotomicrografias das rochas vulcanoclásticas. A: clasto lítico com forma triangular, composto por quartzo policristalino, em luz transmitida; polarizadores cruzados. B: clasto lítico com pseudomorfos prismáticos, em ripas, orientados, cuja mineralogia original foi substituída por carbonato, em luz transmitida; polarizadores descruzados. C: clasto com pseudomorfos em arranjo aleatório, cuja mineralogia original também foi substituída por carbonato, em luz transmitida; polarizadores descruzados. D: Pseudomorfo tabular, substituído por carbonato. Observa-se também no clasto albita com extinção fibro-radiada, em luz transmitida; polarizadores cruzados.

Além de fragmentos carbonáticos, há fragmentos angulosos compostos exclusivamente por quartzo policristalino, muito fino, com contatos lobados a retilíneos entre si (Figura 17.A). Observam-se também fragmentos líticos quartzo-feldspáticos, compostos por cristais de quartzo sub-angulosos a sub-arredondados com extinção ondulante e cristais tabulares de plagioclásio com geminação polissintética (Figura 18.B). Alguns desses fragmentos possuem cristais de quartzo e feldspato finos a médios, em arranjo aleatório em uma matriz muito fina, ocasionalmente criptocristalina, aparentando ser de origem sedimentar, hipótese corroborada pelo arredondamento dos grãos de quartzo (Figura 18.C).

Em relação à matriz, a composição é essencialmente carbonática, com diferentes texturas. Observa-se carbonato cristalino, hipidiomórfico a xenomórfico, com granulação fina. Intersticialmente, observa-se feldspato fino, xenomórfico (representa aproximadamente 4% da matriz), ocasionalmente identificado como albita; e observa-se, em menores quantidades, apatita intersticial, fina, hipidiomórfica a idiomórfica. Há também amostra com

matriz carbonática muito fina, turva, criptocristalina. Esse carbonato criptocristalino seria indício de carbonatização posterior.

Opacos, parte deles identificados como magnetita pelo hábito típico, e parte identificados como pirita pelo brilho metálico e coloração, ocorrem principalmente contornando os clastos líticos, ou ainda sobre a matriz e os fragmentos, também em filamentos, indicando cristalização posterior à formação da rocha. Clorita ocorre em pequena quantidade (menos que 1%), em cristais lamelares e intersticiais em alguns fragmentos líticos carbonáticos.

Em parte isolada de uma das lâminas, e mais raramente nos clastos, há glóbulos de carbonato de até 0,2 mm de diâmetro, em uma matriz carbonática criptocristalina amarronzada (Figura 18.D). Esses glóbulos podem ser indicativos de carbonato fundido no momento de formação da rocha. Vênulas também são observadas, compostas principalmente por carbonato cristalino, fino, hipidiomórfico, e por ripas de apatita, de até 0,35 mm, representando 3% das vênulas.

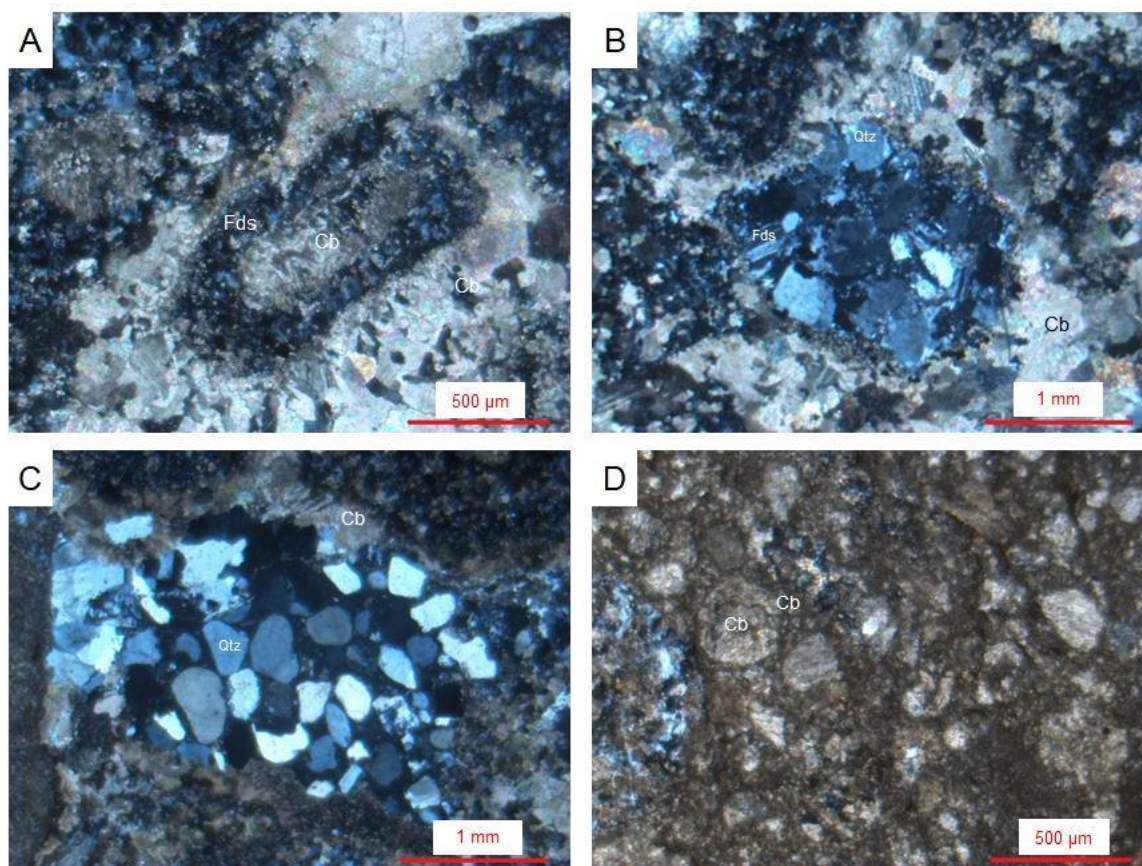


Figura 18: Fotomicrografias das rochas vulcanoclásticas. A: clasto lítico composto por feldspato na parte externa e por carbonato na parte interna, em luz transmitida; polarizadores cruzados. B: clasto quartzo-feldspático, em luz transmitida; polarizadores cruzados. C: clasto com cristais de quartzo sub-arredondados a sub-angulosos em matriz muito fina, provavelmente silicática, em luz transmitida; polarizadores cruzados. D: glóbulos de carbonato em matriz carbonática criptocristalina, em luz transmitida; polarizadores cruzados.

5.2. Composição isotópica de carbono e oxigênio nos carbonatos

Foram realizadas vinte análises de isótopos estáveis de carbono e de oxigênio em calcita. As amostras selecionadas são representativas dos três grupos de carbonatito e das rochas vulcanoclásticas caracterizados petrograficamente. Além disso, em amostras com mais de um tipo textural de calcita ou em amostras com heterogeneidades cuja gênese pretendia-se investigar foram realizadas mais de uma análise. As vinte amostras de calcita analisadas foram divididas em oito grupos com base em seus litotipos ou em feições geológicas diagnósticas. Os diferentes tipos texturais de carbonatos analisados podem ser observados na Figura 19. Na Tabela 1 são apresentados os resultados analíticos, acompanhado de uma breve descrição do carbonato analisado e de feições presentes na amostra.

Para estudo do Aegirina-Augita-Apatita Carbonatito (Grupo I), calcita de sua matriz foi analisada, apresentando o menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ de $-0,69\text{‰}$ do conjunto de amostras e valor de $\delta^{18}\text{O}$ de $13,18\text{‰}$.

Sete análises de calcita do Magnetita-Monticellita Carbonatito, obtidas a partir de cinco amostras distintas, foram divididas em dois grupos. Nesse litotipo, magnetita e monticellita concentram-se em determinadas regiões da rocha, formando em alguns casos estruturas concêntricas ou veios. Assim, com o objetivo de entender essas feições, foi coletada calcita da região na qual esse mineral predomina (representada pelo Grupo II, Figura 19.A), e da região na qual, além de carbonato, há concentração de monticellita e magnetita (Grupo III, Figura 19.B). O Grupo II apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $0,31\text{‰}$ e $1,27\text{‰}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ entre $14,15\text{‰}$ e $15,11\text{‰}$. No Grupo III, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ foram significativamente mais elevados ($4,01\text{‰}$ e $4,43\text{‰}$) em relação aos obtidos para o Grupo II, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}$ foram próximos, embora levemente menores ($13,87\text{‰}$ e $14,62\text{‰}$).

No Apatita Carbonatito foram obtidas um total de seis análises em três amostras diferentes. Algumas das amostras desse litotipo apresentam alteração avermelhada, correspondente a um óxido de ferro, provavelmente goethita, concentrada em determinadas porções da rocha (Figura 19.C). Assim, as análises desse carbonatito também foram divididas em dois grupos: o Grupo IV representa o carbonato onde há pouca alteração (Figura 19.D), já o Grupo V corresponde às regiões nas quais há concentração de goethita (Figura 19.E). O Grupo IV apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $3,38\text{‰}$ e $3,99\text{‰}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ entre $12,66\text{‰}$ e $14,91\text{‰}$.

Tabela 1: Análises de isótopos estáveis de oxigênio e carbono em calcita de amostras de carbonatitos e rochas vulcanoclásticas.

Amostra	Litotipos	Grupo	Textura do carbonato/Estruturas presentes	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)‰
263	Aeg-Aug Ap Carbonatito	I	Idiomórfico a hipidiomórfico; inequigranular; foliação de fluxo localmente	-0.69	13.18
63(125 a 126)	Mt Mtc Carbonatito	II	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; foliação de fluxo	0.88	15.04
118(142.7 a 143)	Mt Mtc Carbonatito	II	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; foliação de fluxo localmente	0.43	15.11
164(122.8 a 123)	Mt Mtc Carbonatito	II	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; estrutura maciça	0.31	15.08
164(129.8 a 130)	Mt Mtc Carbonatito	II	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; estrutura maciça	1.27	14.15
63(89.2 a 89.4)	Mt Mtc Carbonatito	III	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; estrutura maciça; região com concentração de mt e mtc	4.25	13.87
164(122.8 a 123)	Mt Mtc Carbonatito	III	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; estrutura maciça; região com concentração de mt e mtc	4.43	13.97
164(129.8 a 130)	Mt Mtc Carbonatito	III	Idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular; estrutura maciça; região com concentração de mt e mtc	4.01	14.62
2(84,5 a 85)	Ap Carbonatito	IV	Hipidiomórfico; textura porfirítica; foliação de fluxo	3.61	14.91
1(114 a 115)	Ap Carbonatito	IV	Idiomórfico; equigranular; foliação de fluxo	3.99	12.98
1(114 a 115)	Ap Carbonatito	IV	Hipidiomórfico; equigranular; estrutura maciça	3.38	12.66
1(54 a 57)	Ap Carbonatito	V	Hipidiomórfico a xenomórfico; equigranular; estrutura maciça; concentração de alteração avermelhada	4.37	16.96
2(84,5 a 85)	Ap Carbonatito	V	Hipidiomórfico; textura porfirítica; foliação de fluxo; concentração de alteração avermelhada	2.87	15.65
1(114 a 115)	Ap Carbonatito	V	Idiomórfico; equigranular; foliação de fluxo; concentração de alteração avermelhada	4.39	13.09
2(131.7 a 132)	Vulcanoclástica	VI	Matriz de vulcanoclástica; carbonato criptocristalino	8.08	13.51
2(131.7 a 132)	Vulcanoclástica	VI	Matriz de vulcanoclástica; carbonato criptocristalino, com alguns cristais anedrais; estrutura estratificada	4.35	14.33
3(50 a 50.5)	Vulcanoclástica	VI	Matriz de vulcanoclástica; carbonato idiomórfico a hipidiomórfico; equigranular	3.42	14.60
2(131.7 a 132)	Vulcanoclástica	VII	Clasto da vulcanoclástica; pseudomorfos de apatita carbonatizados em matriz de carbonato criptocristalino	1.59	14.10
1(54 a 57)	Vênula Carbonática	VIII	Vênula de carbonato idiomórfico, equigranular	2.92	13.02
63(125 a 126)	Vênula Carbonática	VIII	Vênula com estrutura de preenchimento; carbonato hipidiomórfico no interior e criptocristalino próximo às bordas	4.64	14.43

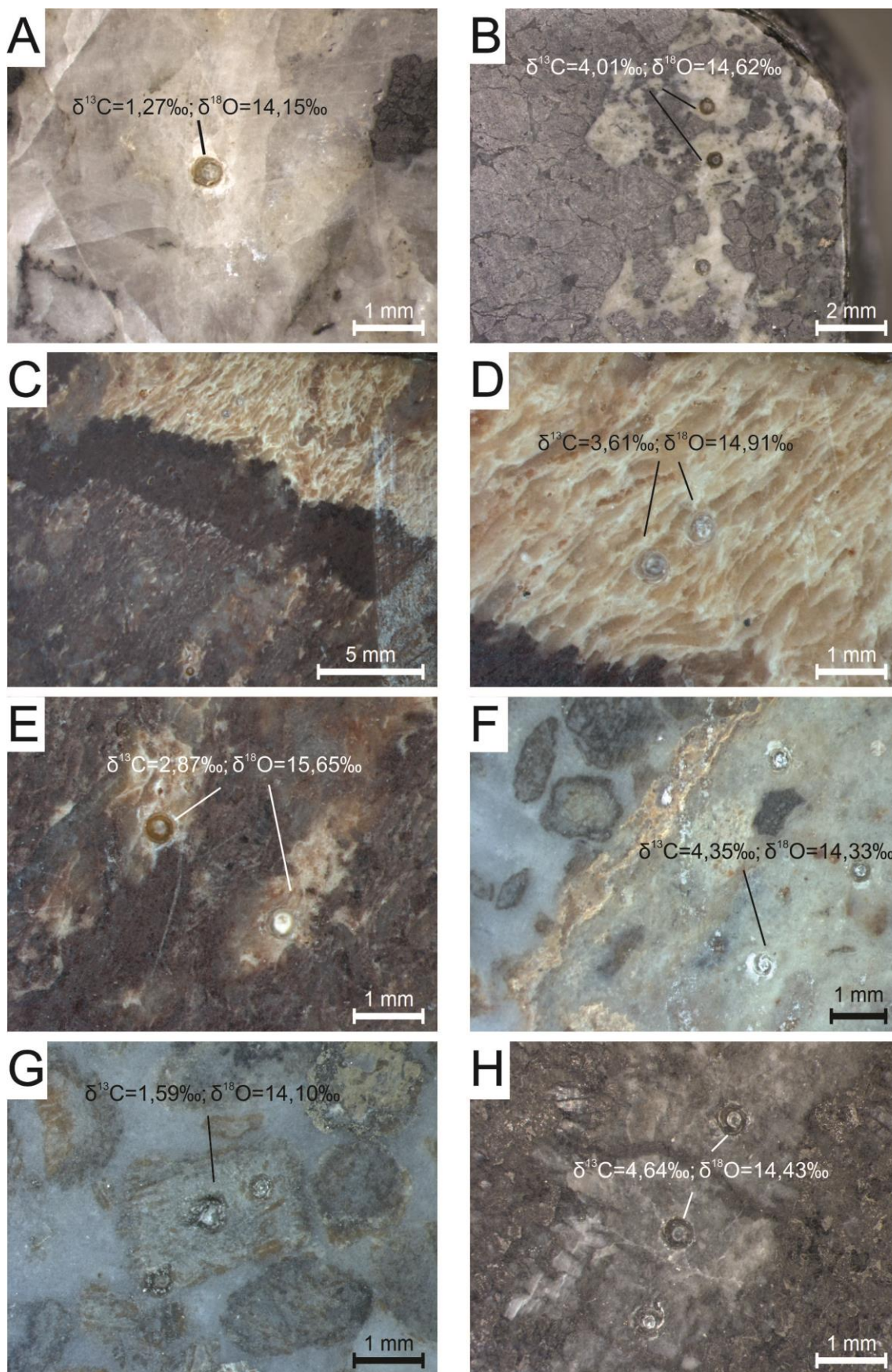


Figura 19: Fotografias, tiradas com auxílio de lupa, de algumas das amostras cujos carbonatos foram analisados; os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dessas amostras estão indicados na figura, sendo também possível observar os locais nos quais foram realizadas as coletas de carbonato. A: magnetita-monticellita carbonatito, em área da amostra na qual o carbonato ocorre como mineral predominante, fora da estrutura concêntrica formada

por concentração de magnetita e monticellita (Grupo II). B: magnetita-monticellita carbonatito, em área na qual há concentração de magnetita e monticellita, interior da estrutura concêntrica formada pela concentração desses dois minerais (Grupo III). C: amostra de apatita carbonatito; observa-se alteração avermelhada escura concentrada em determinadas porções da rocha. D: apatita carbonatito, em área com pouca alteração avermelhada (Grupo IV). E: apatita carbonatito, em área com concentração de alteração avermelhada (Grupo V). F: amostra com contato de vulcanoclásticas de texturas distintas (Grupo VI). G: clasto carbonático, observa-se pseudomorfos em ripas (Grupo VII). Vênula carbonática, cortada por alteração na direção ortogonal.

Para o Grupo V foram obtidos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na calcita em um intervalo mais amplo de variação ($2,87\text{‰}$ e $4,39\text{‰}$) e valores de $\delta^{18}\text{O}$, em geral, mais elevados ($13,09\text{‰}$ e $16,96\text{‰}$).

O Grupo VI representa o conjunto de análises feitas na matriz das rochas vulcanoclásticas. Foram feitas três análises para esse grupo, em duas amostras diferentes, sendo que uma delas apresenta em contato duas vulcanoclásticas com texturas bastante distintas (Figura 19.F). Esse grupo apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $3,42\text{‰}$ e $8,08\text{‰}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ entre $13,51\text{‰}$ e $14,60\text{‰}$. Também foi feita uma análise em um dos clastos de uma das vulcanoclásticas (Figura 19.G). Como a origem desse clasto é incerta, sua análise foi isolada no Grupo VII, que apresentou valor de $\delta^{13}\text{C}$ de $1,59\text{‰}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ de $14,10\text{‰}$.

Por fim, o Grupo VIII representa duas análises, de duas amostras diferentes, realizadas em vênulas carbonáticas (Figura 19.H), resultantes de processos tardios. Para esse grupo os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são $2,92\text{‰}$ e $4,64\text{‰}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ de $13,02\text{‰}$ e $14,43\text{‰}$.

Para visualização da distribuição dos dados e da correlação entre isótopos de oxigênio e carbono, os dados foram plotados em um gráfico $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 20):

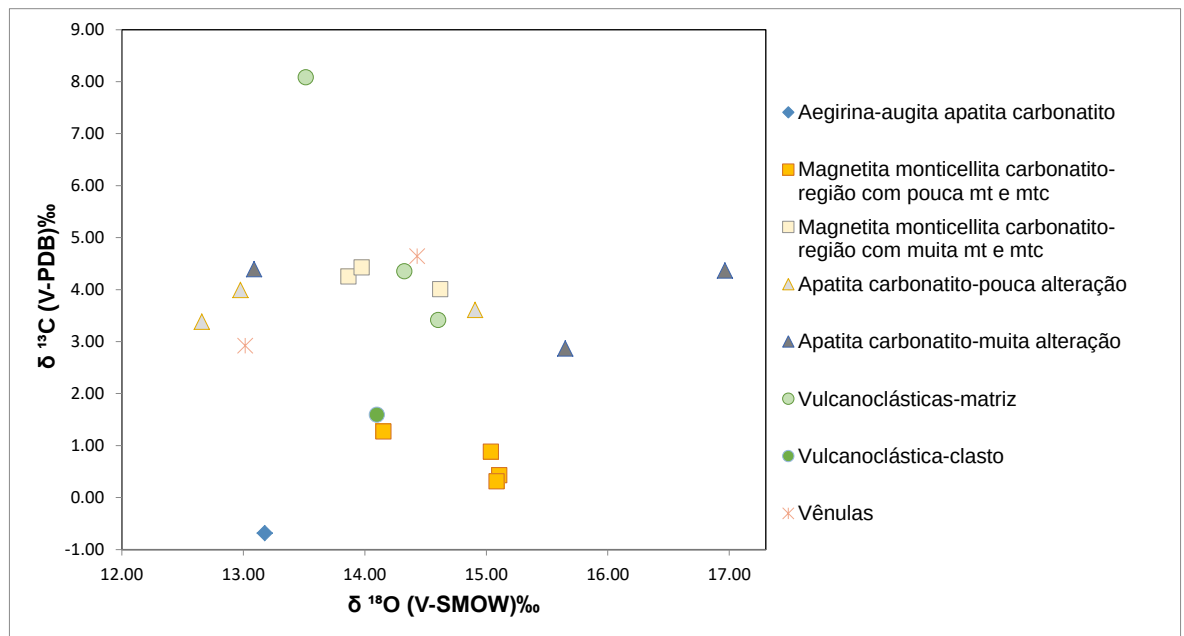


Figura 20: Dados isotópicos das vinte análises realizadas nas amostras de carbonatito e rochas vulcanoclásticas, plotados em gráfico $\delta^{18}\text{O} \times \delta^{13}\text{C}$.

6. DISCUSSÕES

6.1. Fácies carbonatíticas e de vulcanoclásticas carbonáticas

Considerando semelhanças mineralógicas e texturais e estudos prévios realizados por Chiquini (2011) e Lagler *et al.* (2016) as amostras foram divididas em quatro fácies: magnetita-monticellita carbonatito, apatita carbonatito, aegirina-augita-apatita carbonatito e rochas vulcanoclásticas carbonáticas.

As amostras de magnetita-monticellita carbonatito podem ser correlacionadas à fácies magnetita-calcita carbonatito com dolomita, definida por Lagler *et al.* (2016), que também descreveram nessa unidade monticellita e anfibólio fibro-radiado. Dolomita foi identificada por MEV em uma das amostras, porém não foi possível por petrografia estimar a frequência com a qual esse mineral ocorre nesses litotipos.

Observa-se nessas rochas que a magnetita e a monticellita formaram-se a partir do carbonato, ou em interstícios formando frentes de cristalização, o que indica que foram cristalizados posteriormente. O fato de estarem cristalizados em espaços intersticiais seguindo uma direção preferencial, assim como a concentração de monticellita no interior de estruturas circundadas por magnetita, sugere participação de magmas residuais ou fluidos na cristalização desses minerais. Essa hipótese foi investigada a partir de análise isotópica de carbono e oxigênio no interior e exterior dessas estruturas. Riebeckita e apatita, por ocorrerem intersticialmente, também foram cristalizadas provavelmente após o carbonato; pirita, que ocorre sobre a magnetita, seria o último mineral a ser cristalizado.

O grupo do apatita carbonatito foi correlacionado a fácies apatita-calcita carbonatito definida por Lagler *et al.* (2016) devido à semelhança na mineralogia, à coloração rosa das amostras e às estruturas típicas de brechamento. Corresponde ao litotipo com a maior quantidade de apatita, que ocorre em interstícios e em cristais euédricos que sobrecreceram o carbonato, indicando sua cristalização posterior.

A alteração por óxido de ferro ocorre de maneira heterogênea e concentrada nessas rochas e, frequentemente, desenvolveu-se segundo uma direção preferencial, indicando participação de fluidos. Análises isotópicas foram realizadas nas regiões com muita e com pouca alteração e serão discutidas adiante neste trabalho. Observa-se que estruturas de brechamento caracterizam-se por fragmentos angulosos de carbonatito com carbonatização secundária e alteração por goethita, circundados por vênulas de carbonato prismático, límpido. Isso pode ser um indício de que o evento de carbonatização e alteração ocorreu anteriormente à colocação de vênulas carbonáticas. Quantidade significativa (10%) de quartzo intersticial em uma das amostras é sinal de silicificação.

Aegirina-augita-apatita carbonatito pode ser correlacionado a fácies de clinopiroxênio-calcita carbonatito definida por Lagler *et al.* (2016), que também descrevem carbonato prismático orientado e clinopiroxênios substituídos por anfibólio. A aegirina-augita e a apatita são intersticiais ao carbonato e concentradas em vênulas, assim foram cristalizadas posteriormente à calcita. Observa-se nessas vênulas que o clinopiroxênio apresenta inclusões de apatita concentradas em regiões restritas de seus cristais, mas as inclusões estão ausentes em outras regiões. Além disso, a foliação de fluxo formada por cristais orientados de apatita truncam a aegirina-augita mas, com menor frequência, também contorna esse mineral. Assim, a apatita teria começado a se cristalizar antes que o piroxênio, mas provavelmente, em determinado intervalo de tempo, esses dois minerais teriam se cristalizado juntos. A riebeckita e pirita foram os últimos minerais a se cristalizarem, por ocorrerem substituindo o piroxênio, no caso do primeiro, ou sobre o piroxênio, no caso do segundo.

A ocorrência de vênulas com alta proporção de apatita no aegirina-augita-apatita carbonatito pode estar relacionada a um protólito rico em apatita, que por processos intempéricos formaria posteriormente minério fosfático. Todavia essa hipótese necessita de investigação, principalmente de mapeamento que correlacione espacialmente as venulações com o minério.

A descrição das rochas vulcanoclásticas corresponde à dada por Chiquini (2011) em seu trabalho de formatura, que também descreveu tufos, lapilli-tufos e brechas, com mineralogia semelhante à das amostras estudadas nesse trabalho, com predominância de carbonatos e quantidades subordinadas de clorita, quartzo e opacos.

Nesses litotipos, a ocorrência de clastos líticos angulosos em formato triangular dão indícios de atividade vulcânica explosiva. Glóbulos de carbonato, por sua vez, indicam

presença de material fundido na formação dessas rochas. Além disso, clastos com cristais de quartzo arredondados, em uma matriz muito fina, assemelham-se a rochas sedimentares, indicando que a atividade vulcânica provavelmente ocorreu posteriormente à deposição de sedimentos quartzosos, os quais podem ou não estar relacionados às unidades sedimentares mapeadas na região (Formação Gorotire, Cubencranquém e Triunfo), interpretação que pode auxiliar em um posicionamento cronológico das rochas vulcanoclásticas. Há dúvidas em relação a gênese de determinadas estruturas encontradas nessas rochas, como os pseudomorfos orientados que circunscrevem os clastos, ou então os fragmentos que apresentam-se zonados.

Todas as fácies apresentam carbonato criptocristalino e turvo, intersticial. Além disso, há pseudomorfos de apatita carbonatizados, tanto intersticiais no aegirina-augita-apatita carbonatito, como em clastos de amostras vulcanoclásticas. Considerando que a apatita cristalizou-se após o carbonato nos carbonatitos, esses pseudomorfos, juntamente com o carbonato criptocristalino intersticial, seriam sinais de carbonatização posterior.

As vênulas de carbonato cristalino podem ter sido geradas tanto pela injeção de um magma de baixa viscosidade, típico de magma carbonatítico, quanto por ação de fluidos hidrotermais.

6.2. Variações isotópicas e processos hidrotermais

Considerando todas as amostras analisadas isotopicamente, há uma grande variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, de até 7,39‰, e uma menor variação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ correspondente a 4,30‰. Porém, considerando isoladamente cada grupo definido anteriormente, ou analisando grupos de um mesmo litotipo, é possível notar alguns padrões.

Observa-se na Figura 20 que os valores isotópicos dos Grupos II e III, ambos correspondentes ao Magnetita-Monticellita Carbonatito, estão relativamente bem concentrados no gráfico, considerando cada grupo isoladamente. O Grupo II apresenta para $\delta^{13}\text{C}$ uma variação de 0,96‰ entre as análises, enquanto para $\delta^{18}\text{O}$, uma variação de 0,95‰; para o Grupo III a diferença entre as análises é ainda menor, de 0,42‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e de 0,75‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Porém, comparando o Grupo II e III entre si, nota-se valores bem distintos de $\delta^{13}\text{C}$, com uma diferença de no mínimo 2,74‰ entre eles, sendo o III, referente ao carbonato da área com concentração de magnetita e monticellita, mais positivo. Assim, é possível correlacionar maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ com o processo que gerou concentração desses minerais, o qual provavelmente envolveu a participação de fluidos enriquecidos em ^{13}C .

Para o Apatita Carbonatito, Grupos IV e V, observa-se uma grande dispersão dos dados na Figura 20, consequência de valores bem distintos de $\delta^{18}\text{O}$, tanto considerando análises dentro de um só grupo, quanto comparando os dados entre ambos. O Grupo IV apresenta variação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de até 2,25‰, enquanto o Grupo V apresenta

variação de até 3,88 ‰. Em relação aos isótopos de carbono, a variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ é relativamente pequena: 0,61 ‰ para o Grupo IV, e 1,52 ‰ para o V. Comparando esses dois grupos entre si, nota-se que os dados do Grupo IV, referente ao carbonato da região pouco alterada, estão relativamente mais concentrados do que os do Grupo V, referente ao carbonato com muita alteração. Além disso, o Grupo V apresenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ relativamente mais positivos, fato que torna possível a correlação entre a alteração dessas rochas e o envolvimento de fluidos isotopicamente mais pesados enriquecidos em ^{18}O , embora seja necessário um maior número de análises para confirmação dessa hipótese.

O Grupo VI, correspondente às rochas vulcanoclásticas, apresenta grande variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, de até 4,67 ‰, e uma menor variação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$, de 1,09 ‰. Considerando apenas as duas análises feitas na mesma amostra, os valores diferem pouco entre si, com o valor $\delta^{13}\text{C}$ variando em 0,94 ‰, e $\delta^{18}\text{O}$ em 0,28 ‰. Para o Grupo VIII as duas análises feitas também forneceram resultados bastante distintos, variando 1,72 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e 1,42 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Alta dispersão dos dados para os Grupos VI e VIII já era esperada, visto que, no caso das vulcanoclásticas, a textura e estrutura das rochas são muito distintas, provavelmente relacionadas a diferentes processos; o mesmo ocorre com as vênulas, relacionadas a processos tardios que provavelmente não tem relação entre si.

Com o objetivo de comparar os dados obtidos nas rochas carbonatíticas e vulcanoclásticas desse estudo com carbonatitos ao redor do mundo, os resultados das análises foram plotados no gráfico modificado de Bell e Simonetti (2010) (Figura 21).

Observa-se que as calcitas analisadas plotam fora do campo de carbonatitos primários, por serem enriquecidas em ^{13}C e ^{18}O . Com exceção do clasto de vulcanoclástica e de uma das vênulas, os dados mais próximos daqueles referentes a carbonatitos primários, e dentro do campo de carbonatitos, são os referentes ao aegirina-augita apatita carbonatito e ao magnetita-monticellita carbonatito, considerando-se apenas a calcita da região com pouca monticellita e magnetita. Além disso, é notável que o restante das análises não corresponde aos valores dos carbonatitos reconhecidos mundialmente, principalmente devido aos valores muito altos de $\delta^{13}\text{C}$. Assim, pode-se afirmar que o argirina-augita-apatita carbonatito e o magnetita-monticellita carbonatito são as fácies relativamente mais primitivas dentre as estudadas.

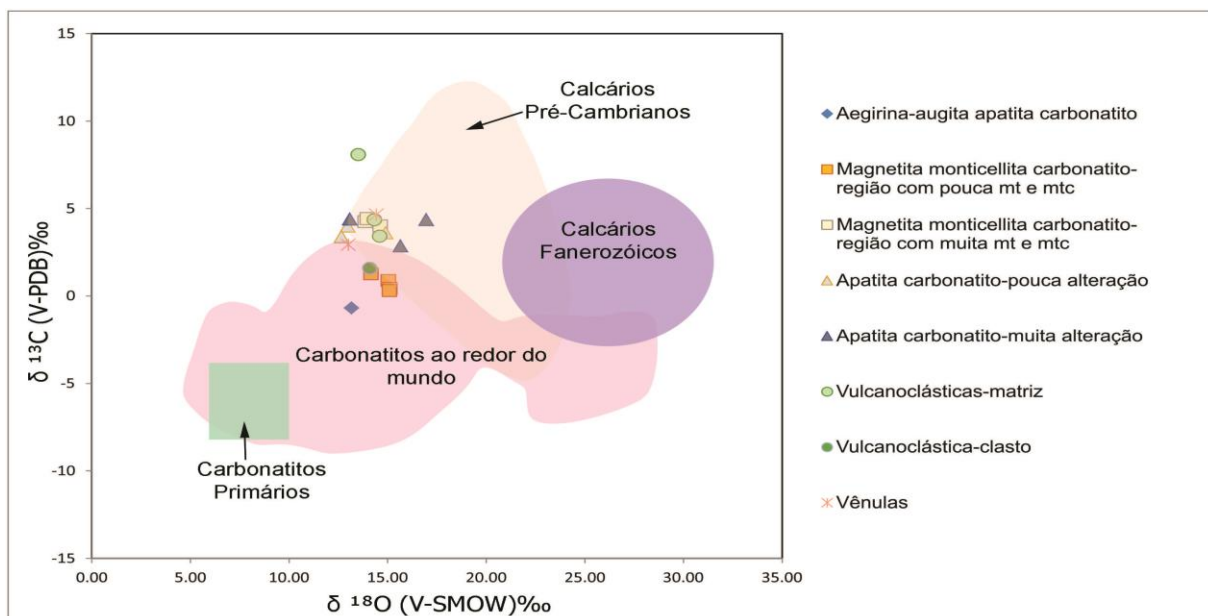


Figura 21: Valores de $\delta^{18}\text{O}$ -SMOW (‰) e $\delta^{13}\text{C}$ -PDB(‰) de ocorrências de carbonatitos ao redor do mundo (campo rosa), comparado com valores de carbonatitos primários, calcários fanerozóicos e calcários pré-cambrianos, modificado de Bell e Simonetti (2010). No gráfico foram plotados os valores isotópicos das análises feitas neste estudo, indicando valores de $\delta^{13}\text{C}$ bem acima da média.

Com o objetivo de avaliar quais são os processos de fracionamento possíveis para as análises, os dados foram plotados em um gráfico $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$, de Ray e Ramesh (2006), com *trends* de evolução isotópica referentes a diferentes processos (Figura 22).

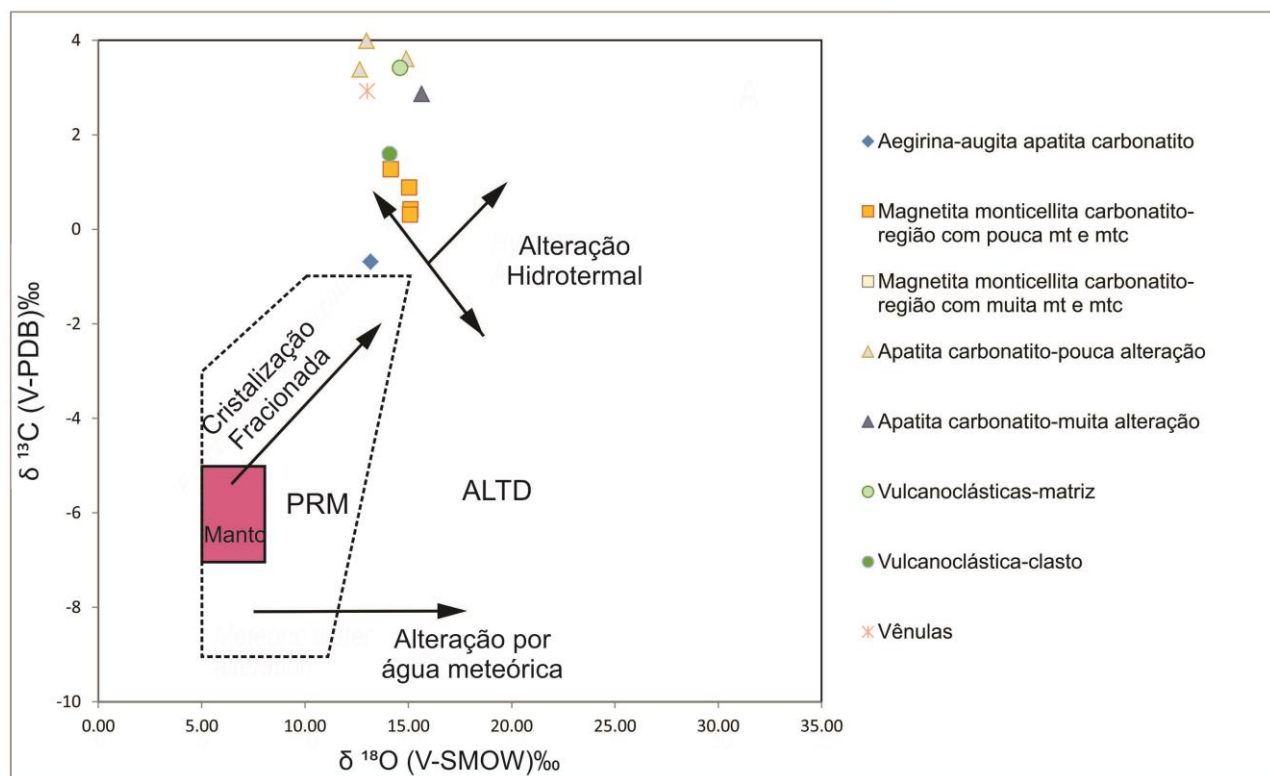


Figura 22: Valores de $\delta^{18}\text{O}$ -SMOW (‰) e $\delta^{13}\text{C}$ -PDB(‰) referentes às análises das fácies mais primitivas desse estudo. Também estão indicados trends de diferentes tipos de processos de fracionamento

isotópico, indicados pelas setas, e o campo de carbonatitos primários (PRM) e de carbonatitos alterados (ALTD). (Ray e Ramesh, 2006)

De acordo com Ray e Ramesh (2000) há dois tipos de carbonatitos não alterados: o primeiro é referente aos carbonatitos que não apresentam grandes variações nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$, indicando que não houve fracionamento isotópico significativo durante a cristalização do magma. O segundo tipo é referente aos carbonatitos que mostram variação correlacionada nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, os quais consistem predominantemente de calcita carbonatitos, e que provavelmente adquiriram seus valores isotópicos durante a cristalização fracionada a partir de um magma carbonatítico rico em CO_2 .

Segundo a caracterização por MEV nesse estudo e de acordo com Lagler *et al.* (2016), os carbonatitos analisados correspondem a calcita carbonatitos. Assim, espera-se que processos de cristalização fracionada tenham gerado dados de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ correlacionados nessas rochas (Ray e Ramesh, 2000; Deines, 1989).

Observa-se pela Figura 22 que todos as análises obtidas nesse estudo plotam fora do campo resultante de processos de cristalização fracionada a partir de uma magma carbonatítico. Todavia, o aegirina-augita-apatita carbonatito encontra-se próximo desse campo e seguindo o *trend* referente a esse processo. Dessa forma, é possível que esse carbonatito esteja inalterado e tenha resultado de um processo bastante avançado de cristalização fracionada que resultou em sua assinatura isotópica relativamente enriquecida em ^{13}C e ^{18}O . Por sua vez, o magnetita-monticellita carbonatito, que representaria a segunda fácies mais primitiva, está mais distante do campo de cristalização fracionada, embora também siga esse *trend*. Essa fácies, nas regiões com concentração de magnetita e monticellita, apresentou dados de $\delta^{13}\text{C}$ consideravelmente mais elevados. Logo é possível afirmar que o magnetita-monticellita carbonatito também tenha passado por um processo que resultou em enriquecimento de ^{13}C juntamente com o restante dos carbonatitos, os quais muito provavelmente sofreram outros processos que elevaram os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em relação aos de $\delta^{18}\text{O}$.

Poucos estudos mostram valores tão elevados de $\delta^{13}\text{C}$ como os deste trabalho, com amostras caindo no campo de calcários pré-cambrianos, que refletem maiores incursões positivas de carbono (Figura 21). No trabalho desenvolvido por Ray e Ramesh (2006) há compilação de dados isotópicos de diversos carbonatitos indianos. Entre eles, há o carbonatito Samalpatti que possui algumas amostras com $\delta^{13}\text{C}$ acima de 2‰, e valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ com pouca correlação. Ray e Ramesh (2006) explicam esses valores pela interação dessas rochas com fluidos hidrotermais de diferentes razões $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, sendo que quanto maior essa razão, maior seria os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em relação aos de $\delta^{18}\text{O}$.

Dessa forma, é possível propor a hipótese de que as amostras estudadas tenham sofrido hidrotermalismo com envolvimento de fluidos que previamente interagiram com

alguma fonte de carbono pesado, com alto valor $\delta^{13}\text{C}$. Na figura Figura 23 (Hoefs, 2009) é possível observar diversas fontes possíveis de carbono. As fontes com valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$, além de carbonatitos, correspondem a diamantes, mármore e calcários. Considerando a raridade de diamantes, apenas mármore e calcários seriam fontes plausíveis para carbono tão pesado.

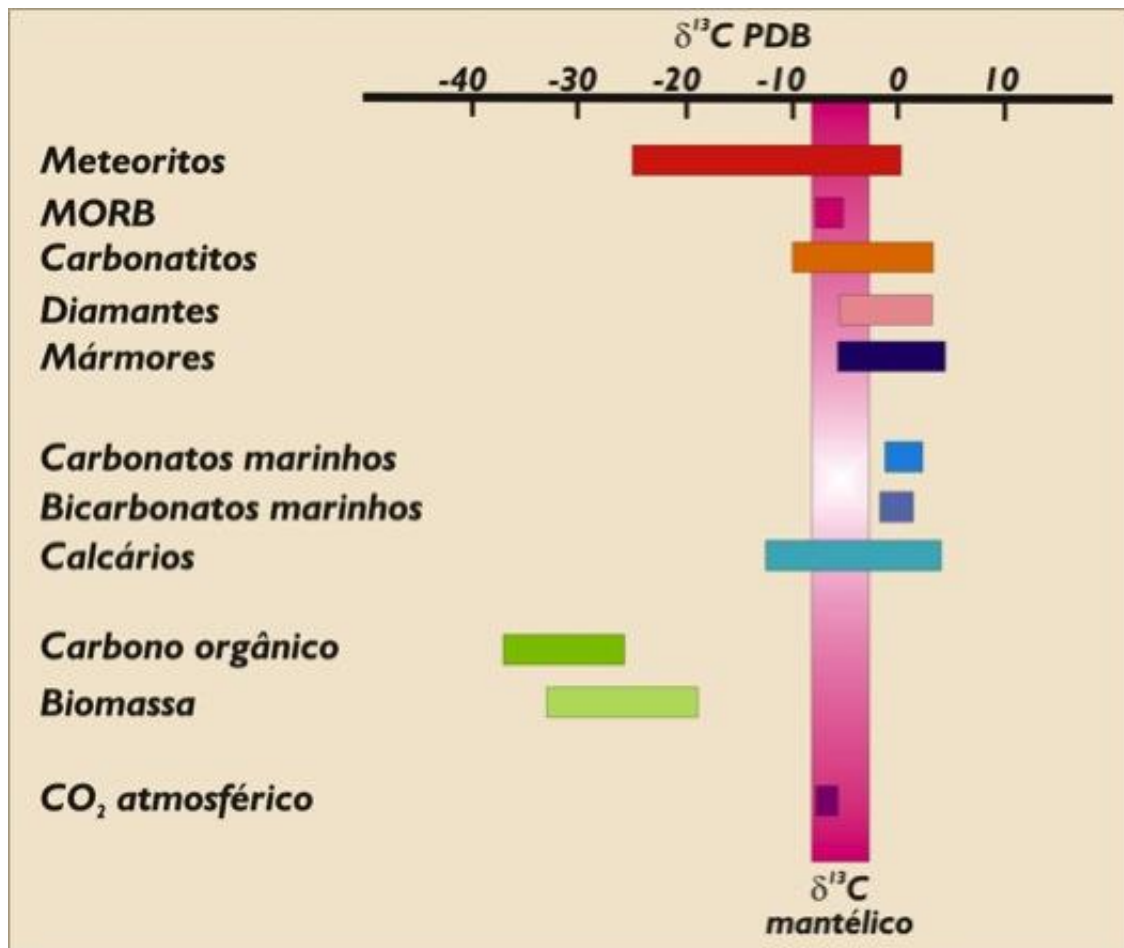


Figura 23: Possíveis fonte de carbono e seus respectivos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Hoefs, 2009)

Porém, considerando os altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentados neste trabalho, acima de 4‰, com um dado de até 8‰, é provável que essa fonte de carbono tenha valores isotópicos ainda mais elevados que esses, o que corresponderia a um calcário Pré-Cambriano, como é possível observar na Figura 21. No Brasil, por exemplo, a Formação Fecho do Funil, Minas Gerais, constituída por calcários datadas pelo método Pb-Pb em rocha total em $2,11 \pm 0.1$ Ga por Babinski *et al.* (1995), tem valores de $\delta^{13}\text{C}$ de 6,4‰ até 7,1‰, tendo registrado o evento denominado Lomagundi (Sial *et al.*, 2000).

O evento Lomagundi representa a maior incursão positiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (até 17‰) em rochas carbonáticas sedimentares na história da Terra (Figura 24, Kah *et al.*, 2004), sendo parte de uma série de eventos que ocorreram na transição entre o Arqueano e o Paleoproterozoico (Melezhic *et al.*, 2007). O evento Lomagundi, que ocorreu no período de

2,33 a 2,06 Ga, foi gerado por uma explosão de estromatólitos (Melezhik et al., 1997) e foi seguido por outros picos positivos de $\delta^{13}\text{C}$ correspondentes a glaciações entre 0,75 e 0,58 Ga (Sial et al., 2000), quando grande quantidade de matéria orgânica, enriquecida em ^{12}C foi soterrada, tornando a composição dos oceanos mais enriquecida em ^{13}C .

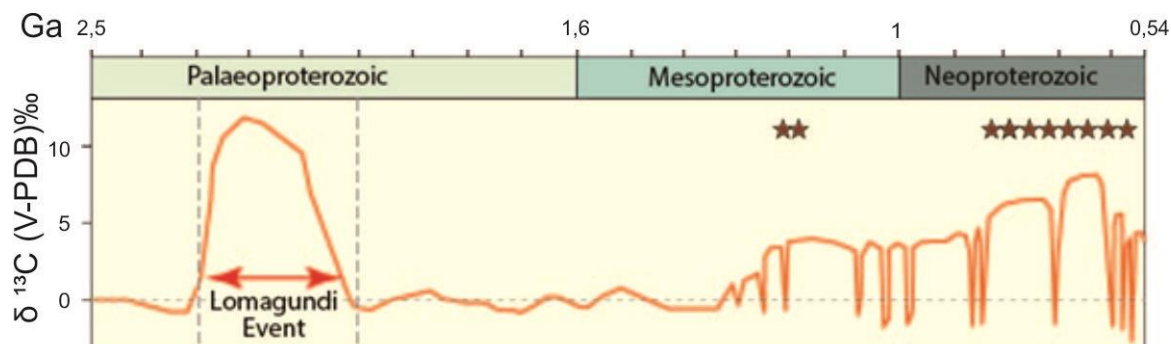


Figura 24: Evolução dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do Pré-Cambriano (Kah et al., 2004)

Assim, uma das hipóteses para os altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nas amostras deste estudo é que fluidos que interagiram previamente com calcários paleoproterozóicos tenham alterado hidrotermalmente as rochas do Carbonatito Santana. Os calcários, nesse caso, não necessariamente estariam temporalmente ou espacialmente associados ao carbonatito, já que os fluidos poderiam ter lixiviado e transportado o carbono de locais distantes e em qualquer momento após a colocação dessas rochas. O mesmo não ocorre com a hipótese de contaminação por rochas hospedeiras, como a proposta para o Carbonatito de Mato Preto que possui $\delta^{13}\text{C}$ de até 0,8‰ (Santos e Clayton, 1995), já que para esse caso o calcário e o carbonatito deveriam estar próximos, o que não foi observado com o mapeamento feito na região até o momento, embora sejam mencionados calcioarenitos que teriam retrabalhado as rochas carbonatíticas (Lagler et al., 2016).

Além disso, todas as rochas analisadas até o momento apresentam, em diferentes graus, indícios de alteração por hidrotermalismo. As rochas vulcanoclásticas sofreram carbonatização posterior, indicada por pseudomorfos de apatita e de feldspato substituídos por carbonato criptocristalino. No caso da amostra 2 (131,7 a 132), cujo valor de $\delta^{13}\text{C}$ para a matriz é de 8,08‰, a matriz apresenta-se totalmente crisptocristalina, com carbonato turvo, que pode ter resultado de alteração secundária. No caso do Apatita Carbonatito, Magnetita-Monticellita Carbonatito e Aegirina Augita Carbonatito, é frequente carbonato criptocristalino intersticial, envolvendo cristais maiores de carbonato ou predominante na rocha, além de venulações.

Assim, considerando o conjunto de análises, todas as amostras teriam interagido com um fluido com grande quantidade de ^{13}C e alta razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. A exceção seria o aegirina-augita-apatita carbonatito, cuja evolução isotópica pode ter sido resultante apenas de cristalização fracionada, embora seja mais provável a interação dessas rochas com

fluidos hidrotermias, já que seus valores isotópicos são também elevados. Nesse sentido, o Aegirina-Augita Carbonatito representaria o litotipo mais primitivo, seguida pelo Magnetita-Monticellita Carbonatito. Adicionalmente, aspectos distintos dentro de um mesmo litotipo sugerem diferentes eventos de alteração hidrotermal.

Como já citado, no Magnetita-Monticellita Carbonatito ocorre cristalização de magnetita e monticellita de maneira heterogênea, com esses minerais concentrados em determinadas regiões da rocha formando estruturas concêntricas e de veios, com magnetita predominando na parte externa dessas estruturas, e monticellita na parte interna; esses dois minerais também estão cristalizados por cima do carbonato, por vezes cristalizados em uma mesma direção. Essas feições sugerem participação de fluidos na cristalização desses minerais. Observa-se pela Figura 20 que as análises da região onde esses minerais estão concentrados têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ significativamente maiores que as da região com carbonato predominante. Assim, é possível afirmar que fluidos que participaram da cristalização de magnetita e monticellita teriam valores elevados de $\delta^{13}\text{C}$ e, segundo os modelos de Ray e Ramesh (2006), teriam alta razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, já que os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ não são acompanhados por elevação de $\delta^{18}\text{O}$ se compararmos as regiões com carbonato predominante e aquelas com magnetita e monticellita predominantes.

Já para o Apatita-Carbonatito, não é tão evidente um padrão entre as análises com concentração de alteração por goethita e aquelas sem alteração, sendo necessário maior número de análises para esse litotipo. Nota-se, porém, que as rochas com alteração têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais elevados e não necessariamente um padrão distinto para $\delta^{13}\text{C}$. Assim, é provável que o fluido responsável pela alteração de goethita tenha pequena razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, podendo inclusive corresponder a um fluido de origem meteórica.

7. CONCLUSÕES

A descrição macroscópica, petrográfica e por MEV permitiram reconhecer quatro fácies de rochas carbonáticas: magnetita-monticellita carbonatito, apatita carbonatito, aegirina-augita-apatita carbonatito e rochas vulcanoclásticas carbonáticas.

De modo geral o carbonato primário, predominantemente calcítico, é o primeiro mineral a se cristalizar. Apatita, aegirina-augita, monticellita e magnetita cristalizam-se posteriormente, seguidos por riebeckita e pirita.

Fluidos atuam de diversas formas na gênese de feições secundárias nessas rochas e podem estar relacionados aos valores anômalos de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$. Ocorre carbonatização posterior na maior parte das amostras, marcada por carbonato criptocristalino intersticial. Alteração por óxido de ferro, provavelmente goethita, é observada nas amostras de apatita carbonatito segundo direções preferenciais. A cristalização de magnetita e monticellita, no

magnetita-monticellita carbonatito, posteriores ao carbonato e concentradas em determinadas regiões da rocha também indica participação de fluidos.

Por fim, ocorrem venulações de carbonato cristalino, que podem ter sido geradas por fluido hidrotermal ou por magma de baixa viscosidade, típico de carbonatitos; essas vênulas, por cortarem amostras com carbonatização e alteração por goethita, são consideradas posteriores a esses eventos de alteração.

Considerando os dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$, todas as amostras apresentaram valores elevados de $\delta^{18}\text{O}$, e principalmente de $\delta^{13}\text{C}$, se comparados com valores típicos de carbonatitos primários ($\delta^{13}\text{C}$ varia de -0,69‰ a 8,08‰, e $\delta^{18}\text{O}$ varia de 12,66 ‰ a 16,96‰).

O aegirina-augita-apatita carbonatito tem os valores mais próximos do campo de carbonatitos primários, sendo o carbonatito mais primitivo, e que, de maneira geral, segue o *trend* de cristalização fracionada. Assim, é possível que a evolução isotópica dessa fácies tenha ocorrido somente devido à cristalização fracionada, embora a hipótese mais provável seja a de que essas rochas sofreram processos pós-magmáticos de enriquecimento de ^{13}C .

As outras fácies apresentam valores muito elevados de $\delta^{13}\text{C}$ se comparados com os de $\delta^{18}\text{O}$, com dados de carbono e oxigênio pouco correlacionados. Conclui-se que essas rochas sofreram alteração pós-magmática por fluidos com elevadas razões de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, que previamente interagiram com uma fonte rica em ^{13}C .

Considerando-se as fontes de carbono possíveis para os fluidos hidrotermais, que resultariam em valores tão altos de $\delta^{13}\text{C}$ (que atingem 4 e até 8,08‰), e considerando que a maior parte dos dados caem no campo de calcários pré-cambrianos, é provável que essas rochas sedimentares tenham sido a fonte para o carbono pesado. Esses calcários pré-cambrianos seriam registros de eventos como o Lomagundi (2,33 a 2,06 Ga), que representa a maior incursão positiva de $\delta^{13}\text{C}$ em rochas sedimentares da história da Terra.

Correlacionando-se as feições de alteração secundária descritas nas amostras com os dados, pode-se concluir que a concentração de cristais de magnetita e monticellita, nos magnetita-monticellita carbonatitos, é resultante de processo hidrotermal que gerou enriquecimento de $\delta^{13}\text{C}$, já que a calcita coletada da região de concentração desses minerais apresentou dados significativamente mais elevados. Já a alteração por goethita, no apatita carbonatito, pode ter sido gerada por ação de um fluido mais aquoso, devido à valores mais elevados de $\delta^{18}\text{O}$ das regiões alteradas, embora esse padrão não seja tão evidente, indicando necessidade de um maior número de análises para essa fácies.

A carbonatização posterior descrita nas amostras também pode estar relacionada ao enriquecimento em ^{13}C . Todavia, como todas as amostras estudadas tinham indícios desse tipo de alteração, não foi possível correlacionar a carbonatização com variações nos valores isotópicos.

Conclui-se que processos hidrotermais tiveram importante papel na evolução paragenética e evolução isotópica das rochas estudadas. É necessário, porém, maior número de análises que possa correlacionar feições hidrotermais com variação isotópica nas rochas associadas ao depósito de fosfato Serra da Capivara, visando também o entendimento da abrangência de atuação desses fluidos nas rochas da região.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. (1981). Brazilian Structural Provinces: An Introduction. *Earth-Science Reviews*, 17, 1-29.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Schmus, W.R.V. (1995). The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research*, 72, 235-245.
- Barbosa, A.A., Lafon, J.M. (1996). Geocronologia Pb-Pb e Rb-Sr de granitoides arqueanos da região de Redenção-Sul do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, 26(4), 255-264.
- Barbosa, O., Andrade Ramos, J.R., Gomes, F.A., Hembold, R. (1986). Geologia estratigráfica, estrutural e econômica da área do Projeto Araguaia. Monografia 19. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, 95p.
- Barros, M.A.S., Pimentel, M.M., Rocha, M.L.B.P, Silva, F.R., Padilha, R.A., Dantas, E.L., Moura, E.. (2011). A Suíte Intrusiva Rio Dourado-Um Granito Tipo A de 1,88 Ga-Sudeste do Craton Amazônico-Mato Grosso-Brasil. *Revista do Instituto de Geociências-USP*, 11(1), 75-93.
- Bell, K., Simonetti, A. (2010). Source of parental melts to carbonatites-critical isotopic constraints. *Miner Petrol*, v.98, 77-89.
- Brito Neves, B.B., Sá, J.M., Nilson, A.A., Botelho, N.F. (1995). A tafrogênese estateriana nos blocos paleoproterozóicos da América do Sul e processos subsequentes. *Geonomos*, 3(2), 1-21.
- Chiquini, A.P. (2011). *Estudo Geológico e Petrográfico das Vulcânicas e das Alterações Hidrotermais Associadas no Médio Rio Xingu*. Trabalho de Formatura. São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Cordani, U.G., Teixeira, W. (2007). Proterozoic accretionary belts in the Amazonian Craton. *Geological Society of America Memoirs*, 200, 297-320.
- Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Santos, R.V., Dantas, E.L., Oliveira, C.G., Barbosa, E.S.R. (2011). Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopes of carbonates as indicators of magmatic and post-magmatic processes of phoscorite-series rocks and carbonatites from Catalão I, Central Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(3), 451-464.
- Cunha, B.C.C., Potiguar, L.A.T., Lanhez, A.C., Bezerra, P.E.L., Pitthan, J.H.L., Souza Junior,

- J.J., Montalvão, R.M.G., Souza, A.M.R.H., Hildred, P.R., Tassinari, C.C.G.. (1980) *Projeto Radambrasil*. Brasil-Folha SC.22-Tocantins. Geologia. Rio de Janeiro: Ministério das Minas e Energia. Departamento Produção Mineral, 21-196.
- Deines, P. (1989). Stable Isotope Variations in Carbonatites. In: Bell, K (ed) *Carbonatites, Genesis and Evolution*, 301-359. London: Unwin Hyman.
- Deines, P. (2002). The Carbon Isotope Geochemistry of Mantle Xenoliths. *Earth-Science Reviews*, 58, 247-278.
- Faraco, M.T.L, Marinho, P.A.C, Vale, A.G., Costa, J.S., Ferreira, A.L., Valente, C.R., Lacerda Filho, J.V., Moreton, L.C., Camargo, L.C., Camargo, M.A., Frasca, A.A., Ribeiro, P.S.E, Vasconcelos, A.M., Oliveira, M., Oliveira, I.W.B., Abreu Filho, W., Gomes, I.P. (2004). *Folha SC.22-Tocantins*. Escala 1: 1.000.000. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S, Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B, Jesus, J.D.A de (eds.) *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo*, Sistema de Informações Geográficas, Programa Geologia do Brasil. Brasília, CPRM, 1CD-ROM.
- Fernandes, C.M.D. (2005). *Geologia, Geoquímica e Geocronologia das vulcânicas do Grupo Uatumã, região de São Félix do Xingu (PA), Província Mineral de Carajás*. Tese de Mestrado. Belém: Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará.
- Fernandes, C.M.D. (2009). *Estratigrafia e Petrogênese das Sequências Vulcânicas Paleoproterozóicas na Região de São Félix do Xingu (PA), Província Mineral de Carajás*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Haynes, E.A., Moecher, D.P., Spicuzza, M.J. (2003). Oxygen isotope composition of carbonates, silicates, and oxides in selected carbonatites: constraints on crystallization temperatures of carbonatite magmas. *Chemical Geology*, 193, 43-57.
- Hoefs, J. (2009). *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer.
- Hubberten, H.W., Katz-Lehnert, K., Keller, J. (1988). Carbon and oxygen isotope investigations in carbonatites and related rocks from the Kaiserstuhl, Germany. *Chemical Geology*, v. 70, 257-274.
- Juliani, C., Fernandes, C.M.D. (2010). Well-preserved Late Paleoproterozoic volcanic centers in the São Félix do Xingu region, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 191, 167-179.
- Kah, L.C., Lyons, T.W., Frank, T.D. (2004). Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature*, v. 431.
- Lagler, B. (2011). *Geologia e Geoquímica das sequências vulcânicas paleoproterozóicas do Grupo Uatumã na região de São Félix do Xingu (PA), Cráton Amazônico*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Lagler, B., Tedesco, M.A., Oliveira, A.S.D., Juliani, C., Waring, M.H. (2016). Geologia do

- depósito de fosfato Serra da Capivara, município de São Félix do Xingu, Pará. In: Abram, M.B., Bahiense, I.C., Almeida, R.C. *Projeto Fosfato Brasil Parte II*. Salvador: CPRM. 453-466. Série Insumos Minerais para Agricultura, nº 17.
- Macambira, E.M.B., Vale, A.G. (1997). Projeto especial mapas de recursos minerais, de solo e de vegetação para a área do Projeto Grande Carajás - sub-programa mapas metalogenéticos e de previsão de recursos minerais. Folha São Félix do Xingu Regular Folha SB-22-Y-B. CPRM, SUREG, Belém.
- Machado, N., Lindenmayer, Z., Krogh, T.E., Lindenmayer, D. (1991). U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, v. 49, 329-354.
- Melezhik, V.A., Fallick, A.E., Makharikhin, V., Lyubtsov, V.V. (1997). Links between Paleoproterozoic paleogeography and rise and decline of stromatolites: Fennoscandian Shield. *Precamb Res*, 82, 311:348.
- Melezhik, V.A., Huhma, H., Condon, D.J., Fallick, A.E., Whitehouse, M.J. (2007). Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event. *The Geological Society of America*, 35(7), 655-658.
- Nascimento, M.S., Oliveira, D.A. (2015). Ambiente deposicional e proveniência da Formação Gorotire, Província Carajás, sudeste do Cráton Amazônico. In: *Contribuições a Geologia da Amazônia* (v. 9).
- Pessoa, M.R., Santiago, A.F., Andrade, A.F., Nascimento, J.O., Santos, J.O.S., Oliveira, J.R., Lopes, R.C., Prazeres, W.V. (1977). Projeto Jamanxim. Manaus: DNPM/CPRM.
- Pinho, S.C.C., Fernandes, C.M.D., Teixeira, N.P., Paiva Júnior, A.L., Cruz, V.L., Lamarão, C.N., Moura, C.A.V. (2006). O Magmatismo Paleoproterozóico da Região de São Félix do Xingu, Província Estanífera do Sul do Pará: Petrografia e Geocronologia. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(4), 793-802.
- Ray, J.S., Ramesh, R. (2000). Rayleigh fractionation of stable isotopes from a multicomponent source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 299-306.
- Ray, J.S., Ramesh, R. (2006). Stable Carbon and Oxygen Isotopic Compositions of Indian Carbonatites. *International Geology Review*, 48, 17-45.
- Ray, J.S., Ramesh, R., Pande, K. (1999). Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: evidence for recycled inorganic carbon. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 205-214.
- Rizzoto, G.J. (2004). *Folha SC.21 Juruena*. Escala 1: 1.000.000. In: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S, Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B, Jesus, J.D.A de (eds.) Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas, Programa Geologia do Brasil. Brasília, CPRM, 1CD-ROM.
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P. (1998). Isotopic Compositions of the Elements (Technical

- Report). *Pure Appl Chem*, 70, 217-235.
- Santos, J.O.S. (2003). Geotectônica dos Escudos das Guianas e Brasil Central. In: Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H, *Geologia, Tectônica e Recursos minerais do Brasil* (169-226). Brasília: CPRM.
- Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Gaudette, H.E., Groves, D.I., Mcnaughton, N.J., Fletcher, I.R. (2000). A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. *Gondwana Research*, 3(4), 453–488.
- Santos, R.V., Clayton, R.N. (1995). Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1339-1352.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., de Almeida, A.R., Romano, A.W., Parente, C.V., Dacosta, M.L., Santos, V.H. (2000). Carbon Isotope fluctuations in Precambrian carbonate sequences of several localities in Brazil. *An. Acad. Bras*, 72(4).
- Silva, G.G., Lima, M.I.L., Andrade, A.F., Issler, R.S., Guimarães, G. (1974) Geologia. In: Projeto Radambrasil. Folha SB. 22 Araguaia e parte da folha SC. 22 Tocantins: Geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, DNPM, v. 4, 3-143.
- Tassinari, C.C.G.(1996). O mapa geocronológico do Cráton Amazônico no Brasil: Revisão dos dados isotópicos. São Paulo: Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo.
- Tassinari, C.C.G., Macambira, M.J. (1999). Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes: Newsmagazine of the International Union of Geological Sciences*, 22(3), 174-182.
- Tassinari, C.C.G., Teixeira, W., Siga Jr., O. (1978) Considerações cronoestratigráficas da região das Chapadas do Cachimbo e Dardanelos. *30° Cong. Bras. Geol.*, v. 1, 477-490. Recife: SBG.
- Taylor Jr., H.P., Frechen, J., Degens, E.T. (1967). Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher Sea District, West Germany and the Alnö District, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 407-480.
- Tichomirowa, M., Grosche, G., Götze, J., Belyatsky, B.V., Savva, E.V., Keller, J., Todt, W. (2006). The mineral isotope composition of two Precambrian carbonatite complexes from the Kola Alkaline Province - alteration versus primary magmatic signatures. *Lithos*, 91, 229-249.
- Vasquez, M.L, Rosa-Costa, L.T., Silva, C.M.G., Klein, E.L. (2008). Compartimentação Tectônica. In: Vasquez, M.L, Rosa-Costa, L.T. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará-Texto Explicativo do Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Pará*. Belém: CPRM.

Viladkar, S.G., Ramesh, R. (2014). Stable isotope geochemistry of some Indian Carbonatites: implications for magmatic processes and post-emplacement hydrothermal alteration. *Comunicações Geológicas*, 101(1), 55-62.