

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

GEOLOGIA DOS CARBONATITOS EDIACARANOS DE
CAÇAPAVA DO SUL, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

TIARA CERVA-ALVES

Orientador - Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus.

Porto Alegre - 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

GEOLOGIA DOS CARBONATITOS EDIACARANOS DE
CAÇAPAVA DO SUL, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

TIARA CERVA-ALVES

Orientador - Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Léo Afrâneo Hartmann - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Excelso Ruberti - Universidade de São Paulo

Dissertação de mestrado apresentado como requisito
parcial para obtenção do título de mestre em
geociências

Porto Alegre - 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Alves, Tiara - Cerva

Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil. / Tiara Cerva Alves. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2017.

[86f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS-BR, 2017.

Orientador(es): Marcus Vinicius Dorneles Remus

1. Carbonatito. 2. Alvikito. 3. Beforsito. 4. Geoquímica.
I. Título.

CDU550.4

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB10/1113

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGeo/UFRGS) e a seus funcionários pelo suporte durante o desenvolvimento deste trabalho. Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus, pelo incentivo e apoio em todas as atividades realizadas, e também ao Prof. Dr. Léo A. Hartmann pelo suporte científico imprescindível ao desenvolvimento deste trabalho. Agradeço, ainda, ao prof. Gilberto Santos (CECO) pela paciência e por ter compartilhado seu enorme conhecimento sobre métodos laboratoriais de separação e identificação mineral, à prof. MSc. Andrea Sander (CPRM) pela extensa bibliografia fornecida e ensinamentos petrográficos e ao prof. Dr. Romalino Fragoso-Cesar pelos esclarecimentos sobre a Bacia do Camaquã.

Aos chefes MSc. Alexandre Rocha da Rocha, Nilson Dornelles e Marcelo Gindri, que permitiram a elaboração desta dissertação através da autorização de coleta de amostras dos testemunhos de sondagem, e amigos e colegas de trabalho Juliana M. Vargas, Francisco Benetti e Jhonny de la Cerda, que estiveram, junto comigo, diretamente envolvidos com a pesquisa do carbonatito na empresa Mining Ventures Brazil Group. Agradeço, também, às amigas MSc. Ana Carolina Nowatzki (consultora) e Dra. Karen Pires (DNPM) pela revisão desta dissertação.

Finalmente, à minha querida família pelo amor, carinho, dedicação e compreensão.

RESUMO

A avaliação integrada de dados de geoquímica do solo, aerogamaespectrometria (eTh), mapeamento geológico e estrutural associado à descrição de furos de sondagem e afloramentos da região de Caçapava do Sul, sul do Brasil, levou à descoberta de dois corpos de carbonatitos. Estes corpos estão localizados próximos aos limites sudeste e leste do Granito Caçapava, intrudindo o Complexo Passo Feio. O sistema é composto por alvikitos de coloração rosada seguidos por beforsitos brancos tardios, ambos na forma de corpos tabulares deformados concordantes com a xistosidade e dobras das rochas encaixantes. Análises petrográficas e avaliações utilizando microscópio eletrônico de varredura demonstraram que a calcita é o mineral predominante nos alvikitos, sendo os seguintes minerais acessórios e traço: apatita, magnetita, ilmenita, biotita, badeleita, zircão, rutilo, minerais do grupo do pirocloro e minerais de elementos terras raras (ETR). O beforsito, caracterizado pela presença abundante de dolomita, possui os mesmos minerais acessórios e traço observados nos alvikitos. A metodologia utilizada para geocronologia foi U-Pb em zircões via *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry* (LA-ICP-MS), executada em uma amostra de beforsito. A idade de cristalização fornecida pelo método foi de $603,2 \pm 4,5$ Ma, colocando a intrusão em um contexto de ambiente pós-colisional ediacarano, com tectonismo transpressivo predominante e atividade vulcânica marcada por características shoshoníticas.

Palavras - chave: carbonatito, alvikito, beforsito, Caçapava, geoquímica, geocronologia

ABSTRACT

The integrated evaluation of soil geochemistry, aerogammaspectrometry (eTh), geological and structural mapping associated with description of boreholes and outcrops of Caçapava do Sul region, southernmost Brazil, led to the discovery of two carbonatite bodies. They are located near to the east and southeast of Caçapava Granite, intruding the Passo Feio Complex. The system is composed by early alvikite pink-colored rock followed by late white beforosite dikes in deformed tabular units concordant with the host rock schistosity and folds. Petrographic and scanning electron microscopy show that the alvikites are dominantly by calcite with subordinate apatite, magnetite, ilmenite, biotite, baddeleyite, zircon, rutile, pyrochlore-like and rare earth element minerals. Beforsites have the same minor and accessory minerals of the alvikites. U-Pb zircon geochronology via laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was performed on a beforosite sample, yielding a 603.2 ± 4.5 Ma crystallization age, in an Ediacaran post-collisional environment with transpressive tectonism and volcanic activity marked by initial shoshonitic characteristics.

Keywords: carbonatite, alvikite, beforosite, Caçapava, geochemistry, geochronology

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Classificação química para carbonatitos com $\text{SiO}_2 < 20\%$ (% em peso de óxidos). Modificado de Woolley & Kempe (1989).....3
- Figura 2. Representação esquemática do ciclo geodinâmico do carbono. Modificado de Hammouda & Keshav, 20156
- Figura 3. Formas de ocorrência do carbono em função da fugacidade de oxigênio e profundidade no manto, com pressão e temperatura calculados em um sistema adiabático. *FMQ = Faialita-Magnetita-Quartzo ($3 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2$). Modificado de Hammouda & Keshav, 2015 e referências.....6
- Figura 4. Mapa de localização dos afloramentos de carbonatito conhecidos no Rio Grande do Sul. Fonte da imagem: Google Earth (Figura obtida em 2014).....8
- Figura 5. Mapa geológico simplificado da porção sudoeste do Brasil e Uruguai (modificado de Lena *et al.*, 2014; Philipp *et al.*, 2016 e referências).....10
- Figura 6. Mapa geológico esquemático do escudo Sul-Riograndense, com destaque para o terreno São Gabriel (modificado de Lena *et al.*, 2014; Hartmann *et al.*, 2016). C = Granito Caçapava, J = Granito Jaguari, L = Granito Lavras, SA = Granito Santo Afonso, SR = Granito Santa Rita, SS = Granito São Sepé.....12
- Figura 7. (a) Mapa de contorno radiométrico, canal eTh (Fonte: CPRM, 2010); (b) Mapa geológico local, com indicação dos afloramentos de carbonatito (c) Picada dos Tocos e (d) Passo Feio. Mapa em coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator), *Datum* SAD69, Zona 22S.....14
- Figura 8. (a) Fotografia do afloramento de carbonatito indicado no mapa da figura 7c, ilustrando o contato entre a camada de carbonatito e a rocha fenitizada (Fonte: Rocha *et al.*, 2013); (b) fotografia de alvikito brechado (stockwork) com fraturas e vênulas preenchidas por clorita e hematita; (c) fragmento de testemunho de sondagem mostrando a relação de contato entre alvikito (rosa) e beforsito (branco); (d) fragmento de testemunho de sondagem
-
- Cerva-Alves, T. (2017) Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil

mostrando alvikito brechado (rosa) devido à intrusão do beforsito (branco), e fraturas preenchidas por clorita e magnetita.....15

Figura 9. (a) Fotografia do afloramento de carbonatito da ocorrência Passo Feio; (b) fotografia da amostra de granada-titanita hornblenda granofels albitizado (fenitização sódica), coletado próximo ao contato com o carbonatito (amostra TA1320); (c) fotografia da amostra de carbonatito coletada para análise petrográfica e química (amostra PF). Fonte: Cerva-Alves *et al.*, 2016.....16

Figura 10. (a) Fotografia de testemunho de sondagem ilustrando as relações entre alvikito (rosa), beforsito (branco) e a encaixante (biotita anfíbolito verde escuro); (b) amostra de biotita anfíbolito (rocha encaixante) obtida junto ao contato de base (saindo da zona afetada pela intrusão do carbonatito), com presença de grossulária17

Figura 11. Seção geológica esquemática W-E da ocorrência de carbonatito Picada dos Tocos, ilustrando os locais onde as amostras foram coletadas, incluindo (a) o furo F1 e (b) os furos F2 e F3.....20

LISTA DE FIGURAS - ARTIGO

Fig 1. Carbonatite and alkaline rock occurrences in Brazil, including the presently described bodies. (1) Rio de La Plata Craton, (2) Luiz Alves Craton, (3) São Francisco Craton, (4) São Luís Craton, (5) Amazonas Craton. Modified from: Alkmim, 2004; CPRM, 2015; Giovanini, 2013; Issler *et al.*, 1975; Silva *et al.*, 1988.....39

Fig. 2. Geological units of the São Gabriel terrane, Precambrian Sul-Riograndense Shield, southern Brazil, showing the main geotectonic units and carbonatite bodies. CCF = Cerro dos Cabritos fault zone, AF = Andrade fault zone, CMF = Camaquã Mine fault zone, CS = Caçapava shear zone, IL = Ibaré lineament. Modified from Remus *et al.* (2000).....41

Fig. 3. (a) Radiometric contour map of Th in ppm (CPRM, 2010); (b) geological map of the Caçapava Region, including the (c) Picada dos Tocos and (d) Passo Feio bodies, showing bedding and foliation. Map coordinates are in meters, Datum SAD69, Zone 22S.....43

Fig. 4. Diamond drill cores showing (a) bands of with pink alvikite interbedded with dark biotite amphibolite, with a globular beforsite xenolith; (b) beforsite and coarse biotite amphibolite interval; (c) foliated biotite amphibolite and pink alvikite, and white beforsite vein showing abrupt concordant contact; (d) interbedded and folded white beforsite and pink alvikite; (e) abrupt concordant contact between beforsite and alvikite; (f) dark biotite amphibolite and pink alvikite interbedded with a quartzo-feldspathic fragment. Ba - biotite amphibolite, Cc - alvikite, Mc - beforsite, Qf- quartz-feldspar xenolith rock.....46

Fig. 5. Selected textural characteristics of Passo Feio and Picada dos Tocos carbonatites: (a) beforsite showing dolomitic matrix and levels with apatite concentration in cross-polarized light (XPL); (b) mylonitic calc-silicate band with aligned biotite, magnetite and apatite grains, all affected by intense carbonation in plane-polarized light (PPL); (c) carbonate porphyry in a carbonate matrix, showing mortar texture (XPL); (d) apatite showing zircon inclusion and cracks filled with monazite in backscattered electron images (BSE); (e) euhedral crystals of thorium-rich pyrochlore-like minerals from alvikite sample (PPL); (f) fragmented pyrochlore-like minerals associated with ferrocolumbite in a calcite matrix (BSE). Ap - apatite, Bt - biotite, Cb - ferrocolumbite, Dol - dolomite, Mag - magnetite, Mnz - monazite, Pcl - pyrochlore-like mineral, Zrn - zircon.....52

Fig. 6. Selected textural characteristics of Passo Feio and Picada dos Tocos carbonatites: (a) pyrochlore-like minerals with oscillatory composition altered to bastnaesite in backscattered electron images (BSE); (b) baddeleyite grain with zircon overgrowth (BSE); (c) baddeleyite inclusions in pyrochlore and thorite aggregates (BSE); (d) zoned bipyramidal zircon crystals and monazite dispersed in a dolomitic matrix (BSE), dated sample TA-19; (e) biotite grains substituted by titanite, magnetite and ilmenite in a matrix composed of calcite and apatite in plane-polarized light (PPL); (f) pyrochlore-like minerals and ilmenite inclusions in zoned titanite with subtle variable Fe content associated with biotite (BSE). Ap - apatite, Bd - baddeleyite, Bt - biotite, Cal - calcite, Dol - dolomite, Ilm - ilmenite, Mag - magnetite, Mnz - monazite, Pcl - pyrochlore-like mineral, Th - thorite, Ttn - titanite, Zrn - zircon.....54

Fig. 7. Selected textural characteristics of Passo Feio and Picada dos Tocos carbonatites: (a) titanite with pyrochlore-like minerals inclusions (replacement?) in backscattered electron images (BSE); (b) rounded albite grain with thermal erosional boundary and substituted by calcite dispersed in a carbonate matrix in cross-polarized light (XPL); (c) textural relationship between beforosite xenolith and foliated alvikite, in plane-polarized light (PPL); (d) ilmenite, rutile and ilmenorutile intergrowth with barite inclusions in dolomitic matrix, and calcite veinlets; (e) biotite showing king bands and alteration to chlorite (PPL); (f) graphic texture in a rutile/ilmenite grain close to xenolith border. Ab - albite, Ap - apatite, Brt - barite, Bt - biotite, Cal - calcite, Chl - chlorite, Dol - dolomite, Ilm - ilmenite, Ilmrt - ilmenorutile, Pcl - pyrochlore-like mineral, Py - pyrite, Rt - rutile, Ttn - titanite.....56

Fig. 8. Selected textural characteristics of Picada dos Tocos biotite amphibolite (a) and (b), and Passo Feio titanite hornblende granofels (c) to (f): (a) polycrystalline ilmenite/ilmenorutile aggregate, e.g. sigmoid in backscattered electron images (BSE); (b) detail of Figure 8a showing overgrowth of ilmenite and ilmenorutile with monazite inclusions, and apatite growth mainly bordering ilmenite/ilmenorutile grains (BSE); (c) titanite hornblende granofels sample showing nematoblastic hornblende replaced by garnet and titanite, in hand sample; (d) sample close to the carbonatite contact, showing needle-shaped hornblende replaced by garnet and titanite intergrowth, strong albitization and levels with epidotization, hand sample; (e) titanite and garnet replacing hornblende in plane-polarized light (PPL); (f) albite replacing titanite and garnet intergrowth in cross-polarized light (XPL). Ab - albite, Act - actinolite, Ap - apatite, Bt - biotite, Cal - calcite, Ep - epidote, Grt - garnet, Hbl - hornblende, Ilm - ilmenite, Ilmrt - ilmenorutile, Mnz - monazite, Ttn - titanite.....59

Fig. 9. Carbonatite ternary CaO - MgO - FeO(t) + MnO discrimination diagram after Woolley and Kempe (1989) for Caçapava samples. The carbonatite plots between the fields of calciocarbonatite and magnesiocarbonatite. FeO(t) = total iron.....64

Fig. 10. Average composition of beforosite, alvikite, biotite amphibolite and titanite hornblende granofels.....64

Fig. 11. Correlation of selected major element oxides and trace elements of Caçapava carbonatite samples.....66

Fig 12. Chondrite normalized REE diagram (McDonough and Sun, 1995) for the studied carbonatites and mafic rocks.....67

Fig. 13. Zircon cathodoluminescence (CL) images for the studied samples. The circles show LA-ICP-MS dating spots and corresponding U-Pb ages (in Ma).....70

Fig. 14. (a) Isotopic analyses of zircon crystals displayed in a Tera-Wasserburg Concordia diagram; (b) error bar graph of the weighted average of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages. Error in 1σ70

LISTA DE TABELAS - ARTIGO

Table 1. Representative bulk-chemical analyses of Caçapava carbonatites. Major and trace elements in wt% and ppm, respectively. Rock abbreviations: alvikite (Cc), beforsite (Mc), biotite amphibolite (Ba) and titanite hornblende granofels (Thg).....62

Table 2. 193 nm laser ablation ICP-MS U-Pb analyses of selected zircon.....69

SUMÁRIO

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE FIGURAS - ARTIGO	vi
LISTA DE TABELAS - ARTIGO	ix
SUMÁRIO	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
1.2. Carbonatitos	2
1.3. Localização	8
2. GEOLOGIA	9
2.1. Geologia Regional	9
2.2. Geologia Local	12
3. METODOLOGIA E TÉCNICAS ANALÍTICAS	19
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
5. ARTIGO - Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava alvikite and beforsite intrusions: a new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil	34
Abstract	35
1. Introduction	36
2. Geological context	38
3. Local geology	42
4. Material and methods	47
5. Results	49

5. 1. Petrography and mineral chemistry	49
5.1.1. Carbonatites	50
5.1.2. Biotite amphibolites	55
5.1.3. Titanite-hornblende granofels	58
5.1.4. Mineral geochemistry	60
5.2. Whole-rock geochemistry	60
5.3. Geochronology	67
6. Tectonic setting	71
7. Discussion	72
8. Conclusions	74
Acknowledgments	75
References	76

1. INTRODUÇÃO

As rochas ígneas alcalinas, em particular as variedades ricas em carbonatos, são muito importantes, tanto do ponto de vista econômico quanto científico, apesar de terem abundância volumétrica bastante restrita. Os carbonatitos extraídos no mundo todo fornecem substâncias como metais raros, fosfatos, dentre outros minerais industriais (Mariano, 1989). Embora sua origem seja controversa, é amplamente aceito que a geração de carbonatitos possa ocorrer através da fusão parcial de um pequeno volume do manto, em domínios enriquecidos com elementos traço e voláteis. Em função da profundidade da fonte e pela rápida colocação dos magmas, por vezes violenta, as rochas alcalinas geralmente são portadoras de xenólitos do manto. Desta forma, estudos diretos a partir de materiais mantélicos são possíveis, ampliando nossa compreensão sobre os processos de geração desses magmas, e sobre a composição das camadas mais internas da Terra.

Complexos carbonatíticos são reconhecidos em todos os continentes, desde o Pré-cambriano até o presente. Embora existam rochas alcalinas em diversos ambientes geotectônicos (Woolley & Kempe, 1989), o estudo destas rochas, particularmente dos carbonatitos, concentrou-se desproporcionalmente em ambientes de rifte continental (Woodard & Heterington, 2014). Devido ao pouco volume e elevada reatividade destes magmas, aceita-se que um ambiente tectônico extensional é necessário para a sua colocação na crosta superior (Woodard, 2010). Nas configurações extencionais pós-colisionais, as rochas alcalinas têm potencial para fornecer informações a respeito dos efeitos dos processos tectônicos convergentes sobre a evolução geoquímica do manto. A determinação da idade de intrusão dessas rochas também pode ser usada para contextualizar, temporalmente, os eventos tectônicos.

No sul do Brasil, quatro intrusões de corpos de carbonatitos foram descobertos durante pesquisas desenvolvidas pela Companhia Brasileira do Cobre (CBC), pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e pelo Grupo Mining Ventures Brazil (MVB). Duas áreas com a presença de corpos de carbonatitos tabulares e foliados, denominados de ocorrências Picada dos Tocos e Passo Feio, foram identificadas na região de Caçapava do Sul - RS, e são alvo do presente trabalho. Os estudos desenvolvidos incluem a descrição das relações de campo, petrografia, geoquímica e datação. As interpretações dos dados levaram à conclusão de que tratam-se de carbonatitos originados no manto em uma sequência de intrusões envolvendo pelo menos dois

eventos, iniciando com a intrusão de alvikitos seguidos por beforritos, datados em $603,2 \pm 4,5$ milhões de anos.

1.1. Objetivos

O projeto teve como principal objetivo a caracterização geológica, com ênfase no estudo petrológico envolvendo os principais aspectos da petrografia e geoquímica das ocorrências de carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio, localizados em Caçapava do Sul. A obtenção da idade de cristalização destas intrusões também fizeram parte do escopo do projeto. Levando-se em conta a velocidade de colocação na crosta superior, considerou-se neste estudo que as idades de intrusão e cristalização sejam similares.

Para a caracterização petrográfica das rochas carbonatíticas foram utilizadas diferentes técnicas, tais como microscopia ótica convencional e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises químicas de rocha total foram obtidas pelos métodos de análise de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), para elementos maiores e traço, e espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), para determinação dos elementos terras raras. Já a datação foi elaborada com base nas composições isotópicas U-Pb obtidas em zircões, a partir de análises de ablação com laser acoplado à espectrometria de massa indutivamente acoplado (LA-ICP-MS).

Os resultados desta pesquisa são apresentados na forma de um artigo que foi submetido à revista *Ore Geology Reviews* em janeiro de 2017, e pode ser visualizado no Capítulo 5.

1.2. Carbonatitos

Conforme convenção da *International Union of Geological Sciences* (IUGS), os carbonatitos compreendem rochas ígneas intrusivas ou extrusivas que contém mais de 50% em volume (modal) de minerais carbonáticos. Podem ser classificados quanto à composição do carbonato dominante, sendo reconhecidos quatro grupos principais: (1) carbonatitos calcíticos, compostos essencialmente por calcita, sendo também chamados de sovitos, quando possuem granulação grossa, e alvikitos, quando a granulação varia de média à fina; (2)

carbonatitos dolomíticos, também chamados beforsitos, compostos por dolomita; (3) carbonatitos ferríferos, ou ferrocarbonatitos, compostos por carbonatos ricos em ferro; e (4) carbonatitos alcalinos, também conhecidos como natrocarbonatitos, constituídos por carbonatos ricos em potássio e sódio (Wernick, 2004). A única ocorrência de carbonatito alcalino conhecida até o momento é proveniente de lavas do vulcão ativo Oldoinyo Legai, no Norte da Tanzânia. Para a classificação dos carbonatitos, é utilizado o gráfico proposto por Woolley & Kempe (1989), que leva em consideração a composição química de rocha total (Figura 1).

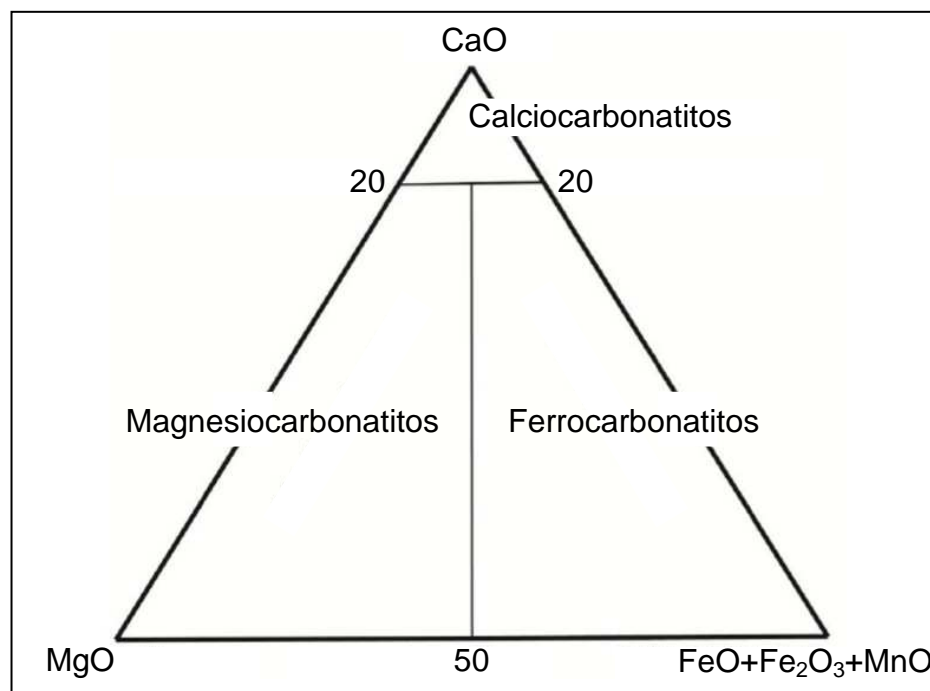


Figura 1. Classificação química para carbonatitos com $\text{SiO}_2 < 20\%$ (% em peso de óxidos). Modificado de Woolley & Kempe (1989).

Complexos carbonatíticos com diferentes minerais carbonáticos podem constituir uma série evolutiva relacionada com o processo de cristalização (Le Bas, 1989). Além dos minerais de carbonato principais, são comuns os acessórios fluorapatita, magnetita, flogopita, titanita, hematita, pirocloro, piroxênio e anfibólio (Hogarth, 1989; Mariano, 1989). Quimicamente, os carbonatitos são caracterizados por enriquecimento extremo em elementos traço, incluindo minerais contendo elementos incompatíveis do grupo HFSE (*High Field Strength Elements*), tais como nióbio, tântalo e lantanídeos do grupo dos elementos terras raras (Woolley & Kempe, 1989).

Geralmente os carbonatitos ocorrem como pequenos plugues intrusivos, diques, sills, veios, brechas ou como intrusões plutônicas na forma de anéis. Quando as intrusões possuem características arredondadas ou anelares são denominadas "Tipo Central", e quando os corpos são alongados, com geometria longitudinal e/ou encaixados em falhas são chamados de "Tipo Lineares" (Lapin *et al.*, 1999). São associados a uma diversidade de rochas alcalinas silicáticas como nefelinito, fonólito, sienitos nefeliníticos, ijolitos, urtidos, melilitolitos, piroxenitos, peridotitos, kimberlitos e lamprófiros (Barker, 1989; Woolley & Kempe, 1989; Mitchel, 2005; Winter, 2010). Alguns autores admitem que possam ocorrer carbonatitos sem associação com rochas silicáticas. Neste caso, os carbonatitos tendem a ser dolomíticos (Woolley, 2003; Winter, 2010; Hammouda & Keshav, 2015). Porém, para outros pesquisadores (Garson, 1965; Mitchel, 2005), a ausência de rochas silicáticas associadas é explicada pela não exposição das porções profundas do complexo plutônico parental. Segundo Mitchel (1995; 2005) e Woolley *et al.* (1996), a avaliação do espectro de rochas exóticas (insaturadas), modalmente diversas, mas geneticamente relacionadas, pode ser utilizada para uma classificação mineralógica-genética dos carbonatitos, uma vez que provavelmente tenham sido geradas a partir de um único tipo de magma.

Embora a maioria dos carbonatitos conhecidos sejam encontrados em ambiente de rifte ou próximo a riftes, também podem ocorrer em configurações cratônicas, em locais de suturas orogênicas ou colisionais, em falhas extensionais geradas em regimes de *back-arc* ou em zonas de colapso orogênico (Hou *et al.*, 2006; Chakmouradian *et al.*, 2008; Woolley & Kjarsgaard, 2008; Woodard, 2010; Kim *et al.*, 2016). Os magmas carbonatíticos são altamente reativos, e existem diversas barreiras físico-químicas durante a sua colocação na crosta superior (Woodard & Hetherington, 2014; Hammouda & Keshav, 2015). Por esta razão, é necessário que existam condutos estruturais, presentes em ambientes extensionais, ligando a fonte do manto à crosta superior, para permitir a rápida colocação destes materiais (Woodard, 2010). Restrições termais na geração do material fundido também podem contribuir para o domínio relativo das ocorrências de carbonatitos em ambientes rifte ou próximo a riftes (Woodard & Hetherington, 2014).

A forma com que o carbono está presente no manto depende da pressão, da temperatura e da fugacidade de oxigênio, que são controlados pela profundidade e concentração de ferro no manto (Luth, 1999; Frost & Wood, 1997; Hammouda & Keshav, 2015). No manto superior, espera-se que o carbono esteja presente na forma oxidada de CO₂

(exceto sob crátons onde o carbono é reduzido a grafite ou diamante); já na astenosfera, entre 60 e 90 km de profundidade, a forma oxidada do carbono é o carbonato, mineral ou *melt*, dependendo do regime termal (Hammouda & Keshav, 2015). Em profundidades superiores a aproximadamente 150 km, o manto astenosférico é muito reduzido para que o carbono permaneça na sua forma oxidada, e somente o diamante está presente, a menos que haja hidrogênio suficiente para formar fluidos C-H reduzidos (Hammouda & Keshav, 2015). Portanto, a região localizada entre as profundidades de 60-90 km a 150 km, onde o carbono é oxidado e age como fundente no manto, corresponde às zonas onde os *melts* carbonatíticos são produzidos e metassomatizam o manto circundante. Erupções de magmas carbonáticos e a presença de inclusões de minerais de carbonato em diamantes fornecem evidências de que esses limites podem ser invadidos em alguns casos. Como todo o CO₂ envolvido em fusões do manto é de origem superficial, o envolvimento de outras litologias se faz necessário para o fornecimento de carbono ao manto (Sakamaki *et al.*, 2009; Hammouda & Keshav, 2015). O aporte de material é possível devido à tectônica de placas, em zonas de subducção e convecção do manto. A figura 2 mostra uma representação simplificada do ciclo geodinâmico do carbono.

Outro parâmetro que possibilita a fusão na presença de carbono no manto é a fugacidade de oxigênio (Figura 3). O equilíbrio grafite-CO₂ (+/-H₂O) foi estudado por diversos autores, que executaram experimentos a diferentes pressões (Ulmer & Luth, 1991; La Tourrette & Holloway, 1994; Frost & Wood, 1995 e 1997). As formas reduzidas do carbono são grafite, a baixa pressão, e diamante, a alta pressão. Quando oxidado, o carbono pode ocorrer na forma de minerais de carbonato (magnesita), em profundidades elevadas, ou como carbonatos fundidos e vapor (carbonatito ou CO₂ dissolvido em fusões silicáticas), em profundidades mais rasas (Hammouda & Keshav, 2015).

Sob altas pressões, os minerais de silicato reagem com o vapor de CO₂ para formar carbonatos (Kushiro *et al.*, 1975; Brey *et al.*, 1983; Luth, 1995; Knoche *et al.*, 1999; Martin & Hammouda, 2011). Estudos experimentais envolvendo fusão de silicatos na presença de carbono indicam que, em sistemas ultrabásicos (peridotíticos), é possível a produção de fusões silicáticas e carbonatitos (Wyllie, 1989; Wyllie & Lee, 1998). Os *melts* carbonatíticos em equilíbrio com o manto peridotítico têm composições dolomíticas (valores aproximadamente iguais de Ca e Mg) com uma tendência geral de se tornarem mais magnesianas com o aumento da pressão (Hammouda & Keshav, 2015). Porém, composições

calcíticas são possíveis na ausência de clinopiroxênios em baixas pressões (Dalton & Wood, 1993).

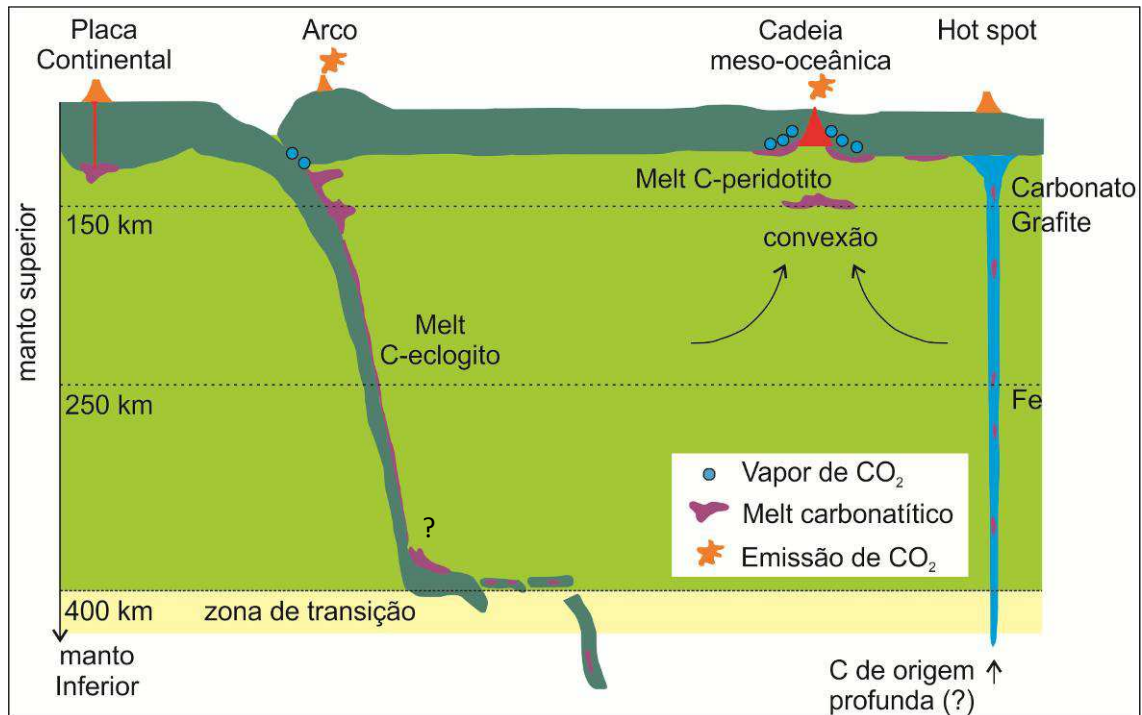


Figura 2. Representação esquemática do ciclo geodinâmico do carbono. Modificado de Hammouda & Keshav, 2015.

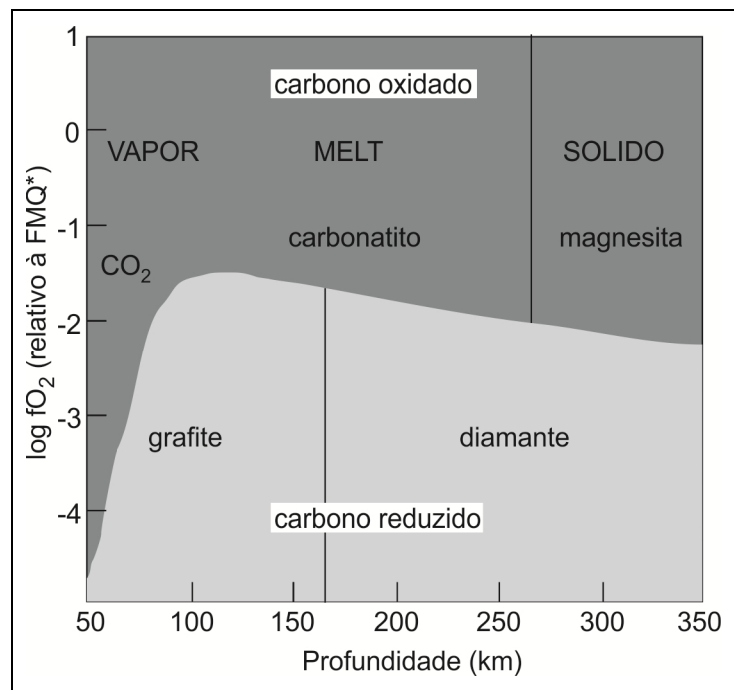


Figura 3. Formas de ocorrência do carbono em função da fugacidade de oxigênio e profundidade no manto, com pressão e temperatura calculados em um sistema adiabático. *FMQ = Faialita-Magnetita-Quartzo ($3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2$). Modificado de Hammouda & Keshav, 2015 e referências.

Os sistemas carbonatados básicos (eclogíticos) são mais complexos do que os sistemas peridotíticos em função do forte controle da composição total dos silicatos nas temperaturas de fusão (reciclagem de carbonatos), e conseqüentemente, composição do material fundido, no contexto da subducção (Doucelance *et al.*, 2010; Hoernle *et al.*, 2002). Em eclogitos carbonatados, o efeito da composição em massa está relacionado com a supersaturação em sílica, ou falta dela. Em alguns casos, fusões enriquecidas com cálcio (>80% mol% CaCO₃) podem ser produzidas em eclogitos carbonatados, justificando a gênese de calcio-carbonatitos no manto da Terra (Hammouda & Keshav, 2015).

Em regimes de subducção de altas temperaturas (tipo Cascadiano), os carbonatos transportados pela placa oceânica atingem profundidades de até 200 km, onde ocorre a fusão do eclogito, independentemente da saturação em sílica (Hammouda & Keshav, 2015). Por outro lado, em caso de regimes térmicos mais frios (tipo Honshu), os carbonatos subductados podem ser estáveis em grandes profundidades, porém, dependem da composição em massa (Hammouda & Keshav, 2015). Experimentos realizados por diversos autores obtiveram líquidos tanto de composição calcítica (Hammouda, 2003; Kiseeva *et al.*, 2012), quanto magnésiana (Dasgupta *et al.*, 2004; Yaxley & Brey, 2004), ressaltando a importância das composições iniciais nos resultados dos experimentos e também na natureza. Além disto, ensaios a altas pressões mostram evidências de geração de líquidos carbonatíticos, kimberlíticos, melilíticos e basálticos com o aumento do grau de fusão de peridotitos carbonatados, e imiscibilidade de líquidos a pressões menores que 3 GPa (Canil & Scarfe, 1990; Dalton & Presnall, 1998a e 1998b; Moore & Wood, 1998; Keshav & Gudfinnsson, 2013; Novella *et al.*, 2014). Estes líquidos não foram documentados no caso de fusões carbonatadas de eclogitos. No entanto, em sistemas que incluem a subducção de sedimentos carbonatados, podem ser gerados fusões graníticas ricas em K (anidro) e riodacíticas (com H₂O) sob baixas pressões (Thomsen & Schmidt, 2008; Tsuno & Dasgupta, 2011 e 2012), fusões fonolíticas a pressões de 5 GPa (Thomsen & Schmidt, 2008), e *melts* carbonatíticos a pressões superiores a 8 GPa (Grassi & Schmidt, 2011 a e b). As principais características observadas em sistemas que envolvem a subducção de seqüências de rochas sedimentares carbonatadas em comparação aos sistemas de rochas básicas e ultrabásicas descritas acima é a adição de potássio (K), com enriquecimento de sódio (Na) e cálcio (Ca) no líquido (Hammouda & Keshav, 2015).

1.3. Localização

A descoberta de carbonatitos no escudo Sul-riograndese é relativamente recente, e sua distribuição temporal ainda é pouco conhecida. As ocorrências de carbonatitos descritas no Rio Grande do Sul incluem os corpos Picada dos Tocos e Passo Feio, no município de Caçapava do Sul, o carbonatito Três Estradas, em Lavras do Sul e a ocorrência Joca Tavares, em Bagé (Figura 4). Os estudos apresentados nesta dissertação se referem às ocorrências localizadas em Caçapava do Sul.

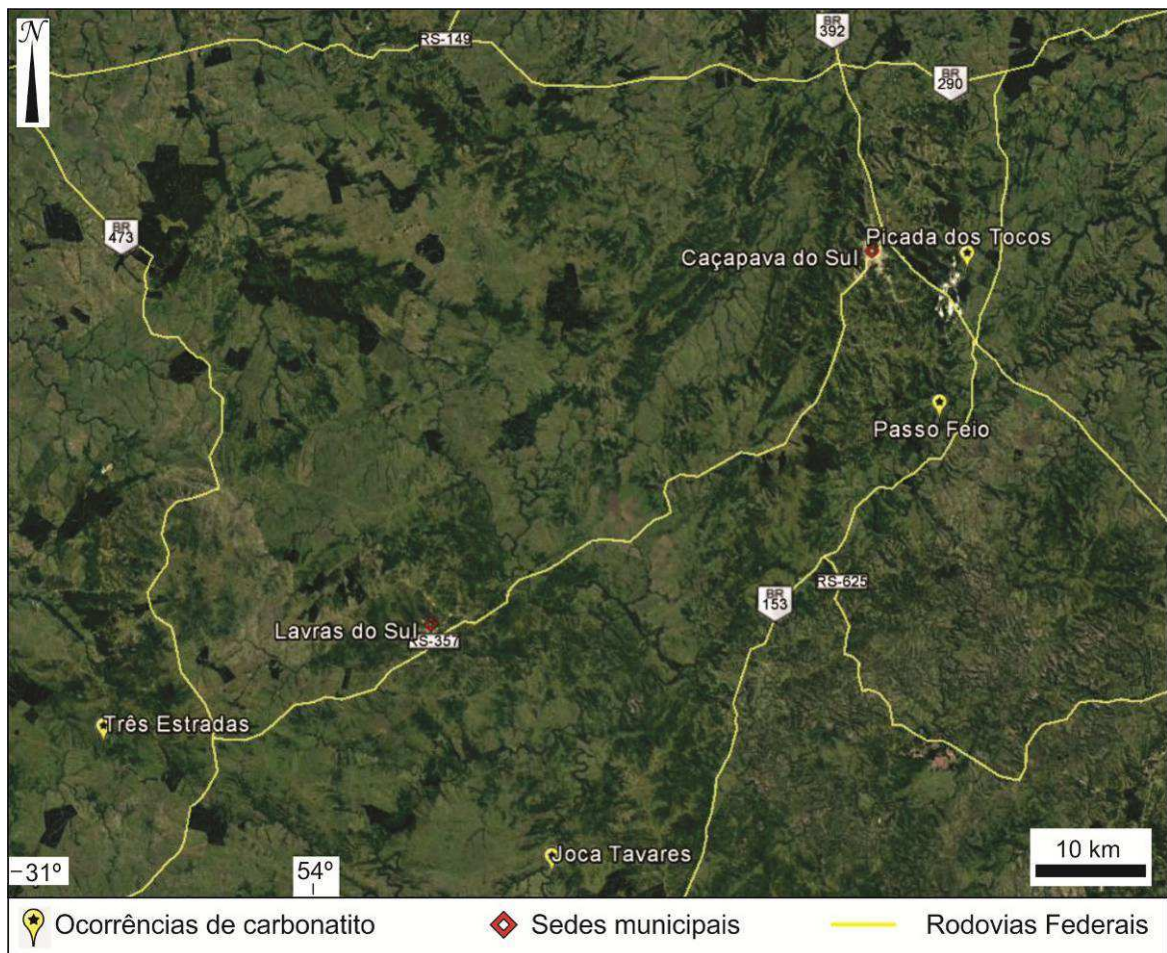


Figura 4. Mapa de localização dos afloramentos de carbonatitos conhecidos no Rio Grande do Sul. Fonte da imagem: Google Earth (imagem obtida em 2014).

2. GEOLOGIA

2.1. Geologia Regional

O escudo brasileiro inclui crátons Arqueanos a Proterozóicos e cinturões móveis (Orogenia Brasileira), sendo encoberto por bacias sedimentares Fanerozóicas (Almeida, 1967; Almeida *et al.*, 1981; Cordani & Brito-Neves, 1982; CPRM, 2015). Rochas do Arqueano ao Proterozóico Inferior são encontradas nos crátons Amazônico e do São Francisco, assim como em fragmentos cratônicos menores como Rio de La Plata, São Luis e Luiz Alves (Fuck *et al.*, 2008).

Do Neoproterozóico Inferior ao Cretáceo Superior, a porção centro-sudeste do Escudo Brasileiro fazia parte do supercontinente Gondwana (Riccomini *et al.*, 2005; Veevers, 2007), sendo representado atualmente pelo sistema orogênico Mantiqueira, que compreende os cinturões Dom Feliciano (Uruguai e Sul do Brasil), Ribeira (Paraná, São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro) e Araçuaí (Espírito Santo, leste de Minas Gerais e sul da Bahia). As unidades pertencentes ao cinturão Dom Feliciano (Figura 5) foram geradas durante três eventos principais: (1) Fase de acreção crustal com magmatismo juvenil, entre 900 e 850 milhões de anos, (2) magmatismo de arco continental e acreção, entre 770 e 680 milhões de anos, e (3) eventos colisionais, incluindo metamorfismo, entre 650 e 620 milhões de anos, e uma fase magmática, entre 650 e 550 milhões de anos, com intensa anatexia crustal (Saalman *et al.*, 2010; Philipp *et al.*, 2016). Reativações tectônicas ao longo das zonas de cisalhamento e outras descontinuidades transcrustais controlaram a distribuição das atividades magmáticas (Riccomini *et al.*, 2005).

Muitos tipos de complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos, com diferentes idades, estão disseminados na porção sul-sudeste do Brasil, e ocorrem associados a zonas fraturadas e de flexão (Biondi, 2005). Os principais complexos alcalino-carbonatíticos econômicos apresentam idades do Permiano-Triássico ao Cretáceo, e ocorrem ao longo de cinturões móveis (Ciclo Brasileiro) e nas bordas da Bacia do Paraná (Riccomini *et al.*, 2005; Gomes & Comin-Chiaramonti, 2005). Alguns raros exemplos de carbonatitos Pré-cambrianos brasileiros incluem as ocorrências Angico dos Dias (Bahia), Maicuru e Mutum (Pará) (Lemos

& Costa, 1987; Gomes *et al.*, 1990; Costa *et al.*, 1991; Angélica & Costa, 1993; Lapin *et al.*, 1999; Antonini *et al.*, 2003).

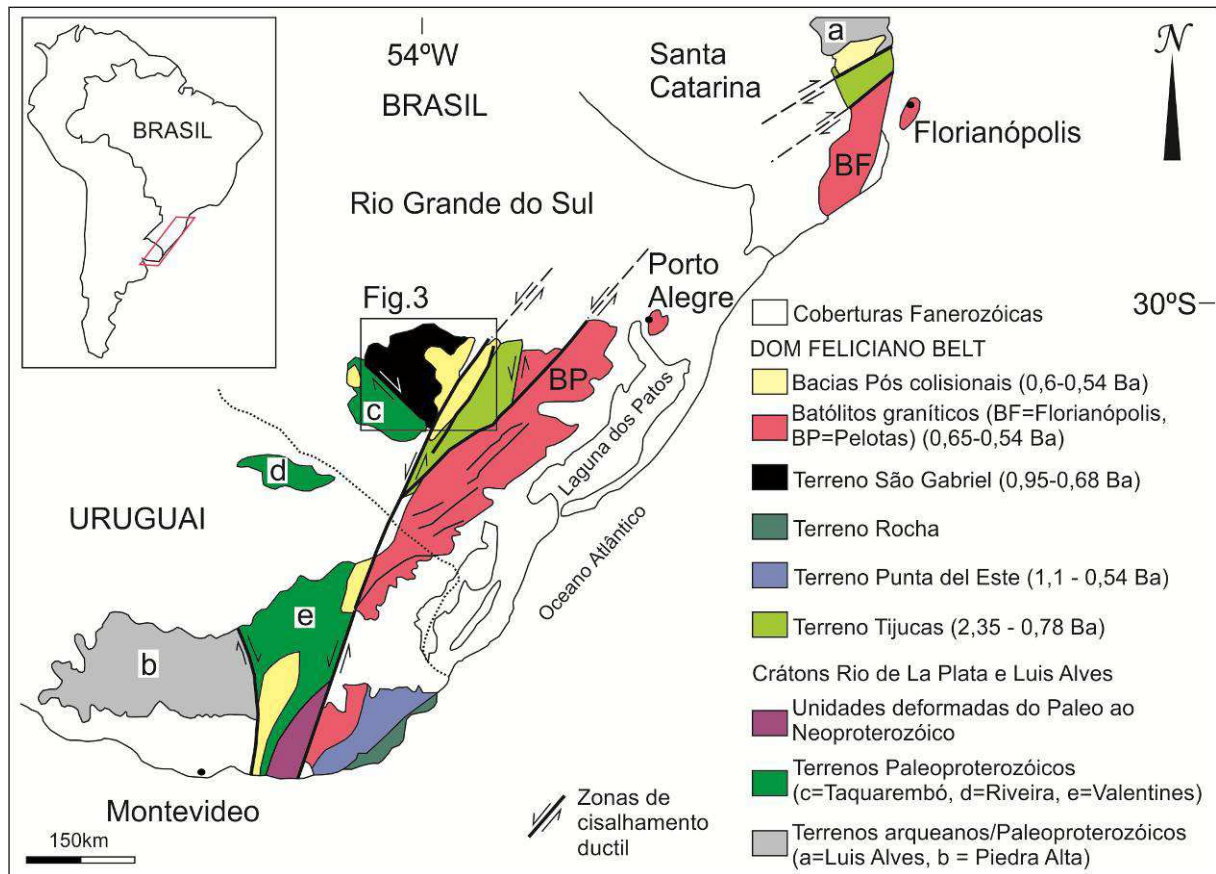


Figura 5. Mapa geológico simplificado da porção sudoeste do Brasil e Uruguai (modificado de Lena *et al.*, 2014; Philipp *et al.*, 2016 e referências).

No sul do Brasil, as rochas silicáticas alcalinas são representadas por sienitos, fonolitos, kimberlitos, lamprófiros e picritos, localizadas, principalmente, na porção centro-oriental do escudo Sul-riograndense. Estas rochas intrudem tanto as coberturas Fanerozoicas que se limitam aos basaltos continentais da Bacia do Paraná, quanto as unidades do embasamento Pré-cambriano (Burger *et al.*, 1988; Svisero & Chierigati, 1991; Tedesco & Robaina, 1991; Caldasso & Sander, 1994; Philipp *et al.*, 2006; Adrião, 2015). O magmatismo tardio a pós-colisional inclui magmas alcalinos saturados a supersaturados, com idades entre 610 e 560 milhões de anos (Silva *et al.*, 2005; Bittencourt *et al.*, 2015), e rochas alcalinas isoladas com 613 a 549 milhões de anos (Veevers, 2007 e referências). Rochas vulcânicas e plutônicas com afinidade shoshonítica e sódica alcalina saturada presentes no escudo Sul-

riograndense foram geradas no intervalo de 600 - 587 milhões de anos (Liz *et al.*, 2005; Sommer *et al.*, 2006; Gastal *et al.*, 2006).

As quatro intrusões de carbonatitos conhecidas no Rio Grande do Sul ocorrem em fraturas de segunda e terceira ordem, com orientações NS, NE e NW, em três compartimentos geotectônicos distintos, sendo: (1) carbonatito Três Estradas, que compreende corpos bandados intrusivos em rochas granulíticas e anfibolíticas de 2,1 - 2,5 Ga, pertencentes ao Cráton Rio de La Plata; (2) ocorrências Picada dos Tocos e Passo Feio, no Município de Caçapava do Sul, sendo constituído por corpos bandados e dobrados, intrusivos em rochas neoproterozóicas metamorfisadas do Complexo Passo Feio, do Cinturão Dom Feliciano, interpretadas como tendo sido geradas em ambientes de arco de ilhas e margem continental; e (3) Joca Tavares, uma ocorrência aparentemente maciça, com geometria anelar típica de carbonatitos do Cretáceo, que intrudem rochas sedimentares cambrianas pertencentes ao Grupo Guaritas, da Bacia do Camaquã (Rocha *et al.*, 2013; Toniolo *et al.*, 2013; Maciel, 2016).

A região de Caçapava do Sul está inserida no domínio do Terreno São Gabriel (Chemale Jr., 2000), com derivação mantélica juvenil vinculada à Orogenia Brasileira extensiva da América do Sul (Saalman *et al.*, 2005; Lena *et al.*, 2014). O terreno é delimitado por duas estruturas principais: a zona de cisalhamento transpressivo NW (Lineamento de Ibaré) no sul/sudoeste, e a Zona de Cisalhamento Caçapava do Sul, à leste/sudoeste (Figura 6) (Silva *et al.*, 2005; Lena *et al.*, 2014; Hartmann *et al.*, 2016). A origem das associações de rochas neoproterozóicas do Terreno São Gabriel tem sido relacionada à evolução de uma bacia do tipo *back-arc* (Silva filho, 1984), e a um sistema de arcos (Remus *et al.*, 1999; Hartmann *et al.*, 2000) formados durante a evolução inicial do cinturão Dom Feliciano, como resultado da convergência de placas e fechamento do Oceano Adamastor (Lopes *et al.*, 2015, Philipp *et al.*, 2016).

A geologia do Complexo Passo Feio (Ribeiro *et al.*, 1966; Bitencort, 1983; Remus *et al.*, 2000), onde os corpos carbonatíticos estão encaixados, compreende uma associação supracrustal composta principalmente por rochas metassedimentares (ardósias, filitos, mica xistos, mármore, quartzitos, gnaisses, rochas cálcio silicáticas) e rochas ortoderivadas (anfíbolitos, talco/tremolita xistos e rochas metavulcânica/metavulcanoclásticas). O metamorfismo regional varia da fácies xisto verde a anfíbolito (Hartmann *et al.*, 1990; Remus

et al., 2000). A presença de uma crosta antiga (Arqueana), e a geração de uma bacia continental de retroarco por volta de 760 e 780 milhões de anos correspondem à idades obtidas por análises de U-Pb por SHRIMP em zircões provenientes de metassedimentos da Formação Passo Feio (Remus *et al.*, 2000). O fechamento desta bacia e a deformação destas rochas (M1 e D1) iniciaram por volta de 700 milhões de anos, e o metamorfismo M2 e deformação D2 são correlacionadas à intrusão do granito sintectônico Caçapava, por volta de 562 milhões de anos (Bitencourt, 1983; Remus, 2000).

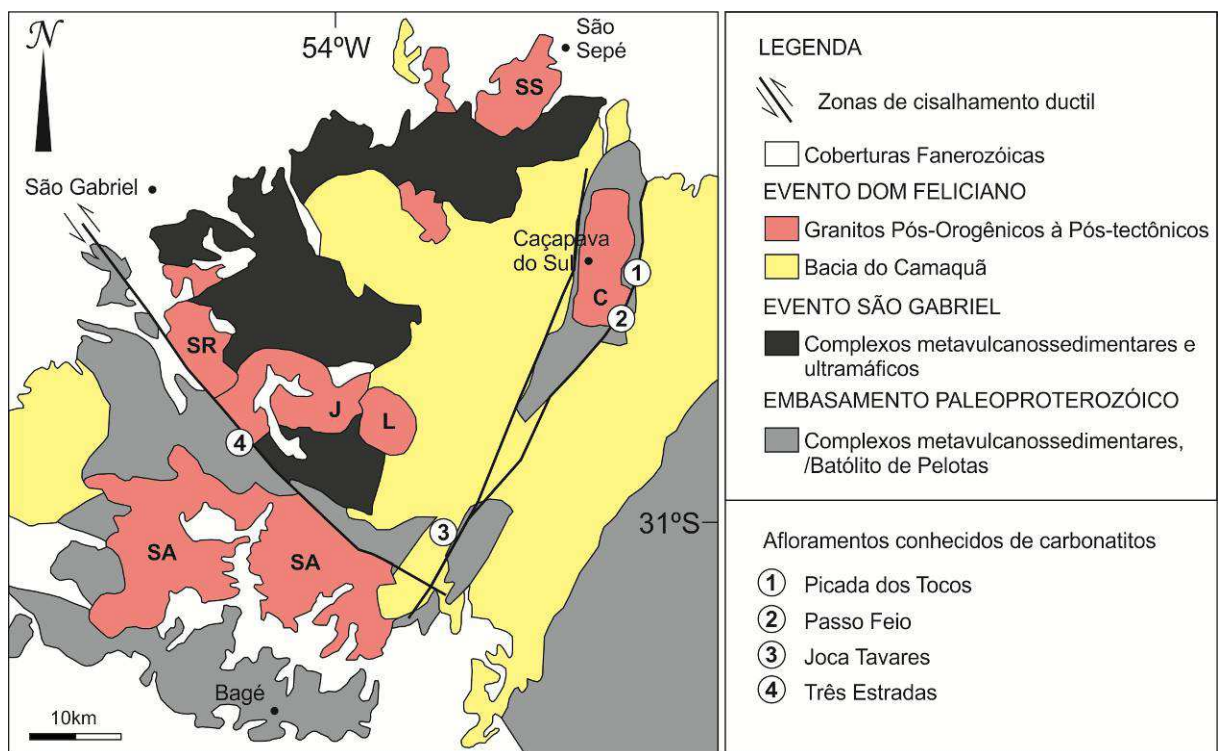


Figura 6. Mapa geológico esquemático do escudo Sul-Riograndense, com destaque para o terreno São Gabriel (modificado de Lena *et al.*, 2014; Hartmann *et al.*, 2016). C = Granito Caçapava, J = Granito Jaguari, L = Granito Lavras, SA = Granito Santo Afonso, SR = Granito Santa Rita, SS = Granito São Sepé.

2.1. Geologia Local

Os principais aspectos e controles geológicos dos corpos de carbonatitos estudados neste trabalho, incluem a geometria das intrusões, as estruturas internas, as texturas, as associações e paragêneses minerais e suas relações com a rocha encaixante. Na área estudada, os carbonatitos intrudem as rochas Pré-Cambrianas do Complexo Passo Feio. Toda a região é

marcada por falhamentos NW e NE, com destaque para uma falha normal NS que define o contato entre rochas do Complexo Passo Feio e rochas vulcanosedimentares do Grupo Bom Jardim, da Bacia do Camaquã (Remus *et al.*, 1999; Paim *et al.*, 2000) (Figura 7). Diversos diques ou *sills* de carbonatito ocorrem posicionados paralelamente à xistosidade da rocha hospedeira anfibolítica. Aparentemente, o carbonatito Picada dos Tocos é controlado por falhamento NS, enquanto a ocorrência Passo Feio, compreende corpos controlados por falhamentos NE e NW.

Na ocorrência Picada dos Tocos (Figura 7c), os carbonatitos possuem forma tabular e estão deformados juntamente com a encaixante. São corpos com aproximadamente 2,2 km de comprimento por 80 m de largura, mergulhando para sudeste (N110° / 40° a 60°), concordantes com a xistosidade regional (Rocha *et al.*, 2013). Estes carbonatitos são compostos por duas fases principais, sendo a primeira composta por alvikitos, e a segunda, beforsitos. Os alvikitos são de coloração rósea, com predomínio de calcita, tendo como minerais acessórios e traço: apatita, magnetita, ilmenita, rutilo, zircão, badeleita, barita, torita, pirocloro e minerais de elementos terras raras. Pirita, calcopirita, clorita, hematita, quartzo e biotita também estão presentes em diferentes proporções, na matriz ou como *stockwork* (Figura 8). As fases portadoras de elementos terras raras identificadas incluem monazita, pirocloro rico em Nb e Th, bastnaesita e alanita. O beforsito foi observado somente nos testemunhos de sondagem. Esta rocha é esbranquiçada, composta por aproximadamente 80% de dolomita e possui os mesmos minerais acessórios e traço descritos nos alvikitos.

A ocorrência Passo Feio (Figuras 7d e 9) foi mapeada em detalhe, porém, possui exposição limitada de afloramentos rochosos e nenhuma campanha de sondagem disponível. Associados aos corpos de carbonatito ocorrem rochas denominadas titanita hornblenda granofels, com assinatura geofísica (eTh) similar à ocorrência Picada dos Tocos, inserida na mesma Formação Passo Feio. Um pequeno afloramento de alvikito, localizado na porção norte desta ocorrência, mostra rochas bandadas com calcita, apatita ilmenita e magnetita, além de níveis enriquecidos em tremolita. As estruturas sugerem a presença de um corpo mergulhando 30° para NW. O segundo corpo de alvikito desta ocorrência foi definido com base em amostras de carbonatitos rolados no terreno e abundância de minerais pesados no solo (principalmente apatita, monazita e ilmenita).

Nas bandas máficas descritas dentro dos pacotes de carbonatitos, predomina uma matriz composta por biotita, anfibólio (actinolita > cumingtonita) e cristais reliquias de

diopsídio. Estão presentes, em menor proporção, calcita, magnetita, ilmenita, rutilo, apatita, pirita e calcopirita. Estas rochas encontram-se milonitizadas e hidrotermalizadas, conforme indicado pela presença frequente de veios e *stockworks* de calcita, clorita especularita e pirita/calcopirita e quartzo, principalmente próximo à falhas NW. As bandas máficas foram interpretadas como pertencentes à rocha encaixante. Na Figura 10 é possível visualizar as relações de contato entre alvikitos, beforsitos e a rocha encaixante.

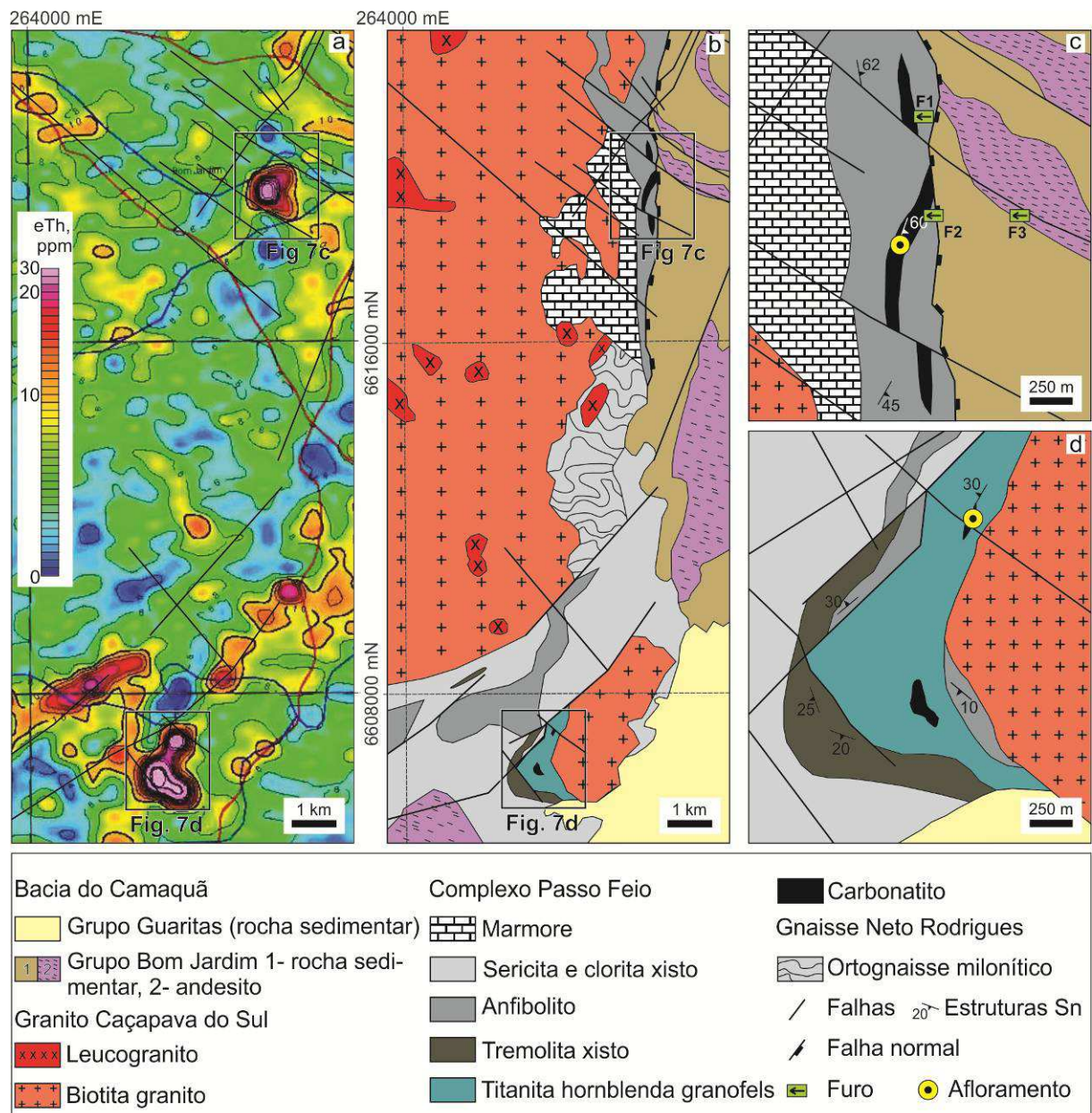


Figura 7. (a) Mapa de contorno radiométrico, canal eTh (Fonte: CPRM, 2010); (b) Mapa geológico local, com indicação dos afloramentos de carbonatito (c) Picada dos Tocos e (d) Passo Feio. Mapa em coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator), Datum SAD69, Zona 22S.

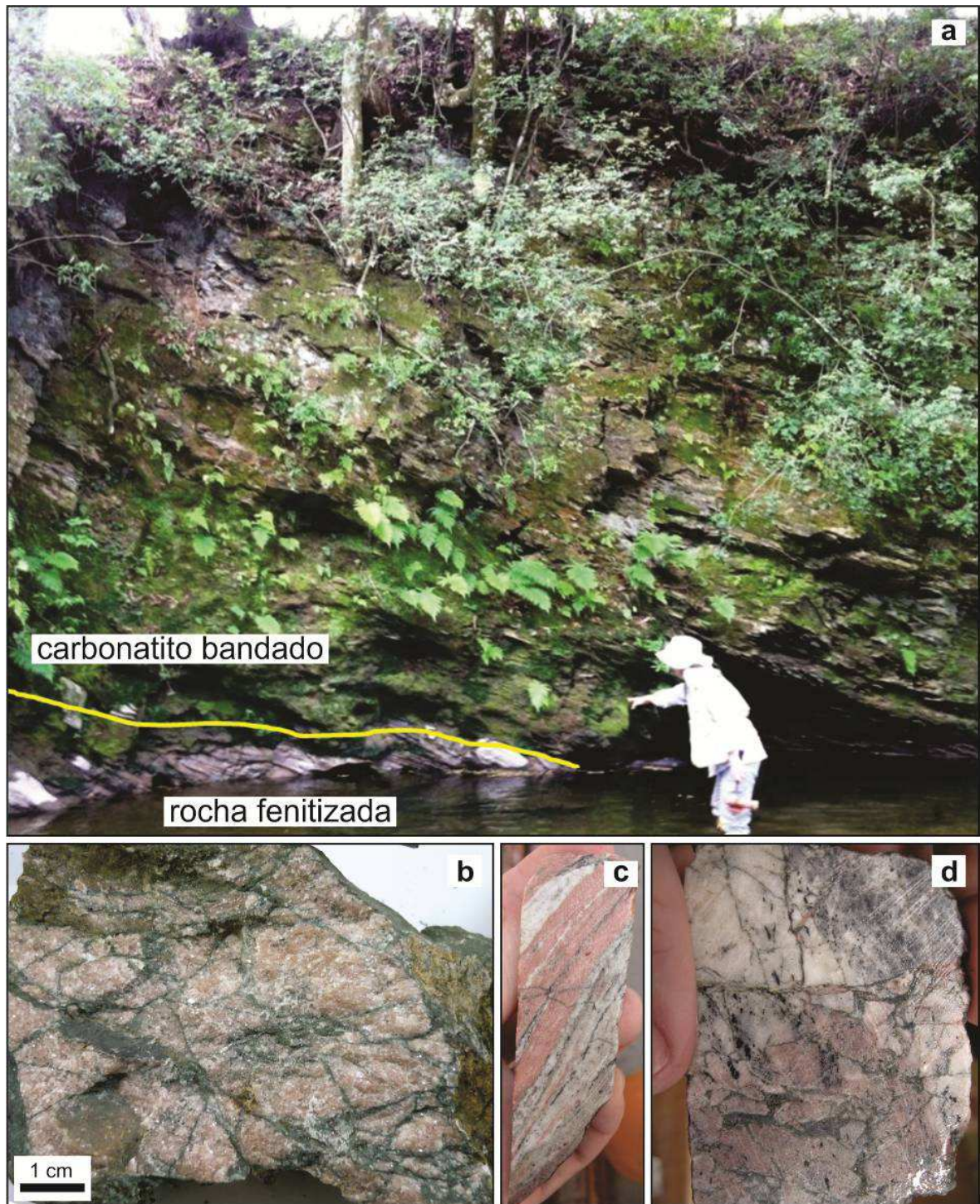


Figura 8. (a) Fotografia do afloramento de carbonatito indicado no mapa da figura 7c, ilustrando o contato entre a camada de carbonatito e a rocha fenitizada (Fonte: Rocha et al., 2013); (b) fotografia de alvikito brechado (stockwork) com fraturas e vênulas preenchidas por clorita e hematita; (c) fragmento de testemunho de sondagem mostrando a relação de contato entre alvikito (rosa) e beforsito (branco); (d) fragmento de testemunho de sondagem mostrando alvikito brechado (rosa) devido à intrusão do beforsito (branco), e fraturas preenchidas por clorita e magnetita.



Figura 9. (a) Fotografia do afloramento de carbonatito da ocorrência Passo Feio; (b) fotografia da amostra de granada-titanita hornblenda granofels albitizado (fenitização sódica), coletado próximo ao contato com o carbonatito (amostra TA1320); (c) fotografia da amostra de carbonatito coletada para análise petrográfica e química (amostra PF). Fonte: Cerva-Alves et al., 2016.

Nos furos de sondagem realizados na área da ocorrência Picada dos Tocos, se observou que a rocha encaixante classificada como biotita anfibolito, ocorre intensamente hidrotermalizada (fenitizada), com carbonatação da matriz e aumento significativo de apatita e magnetita. No topo, o contato brechado entre as rochas hidrotermalizadas com os sedimentos da Bacia do Camaquã ocorre abruptamente, sem evidências de atividade hidrotermal nas rochas sedimentares. A transição para a sequência basal é marcada por níveis

de grossulária na rocha encaixante, com redução drástica dos minerais de carbonato, apatita e magnetita na matriz (Figura 10b).

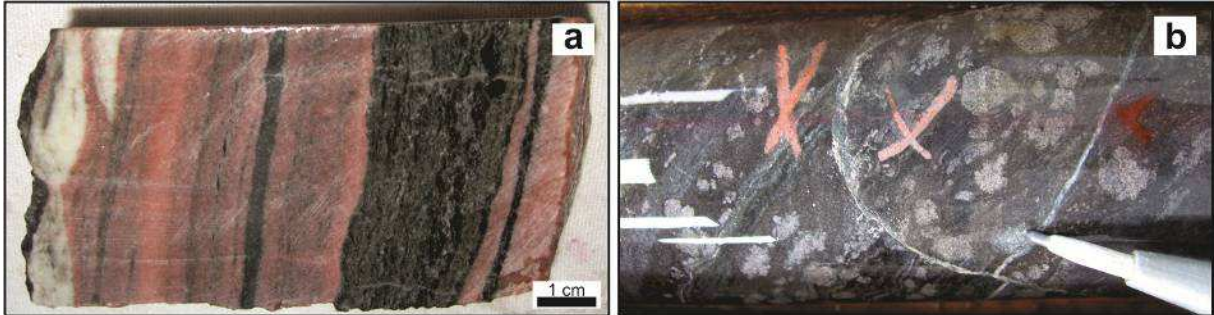


Figura 10. (a) Fotografia de testemunho de sondagem ilustrando as relações entre alvikito (rosa), beforito (branco) e a encaixante (biotita anfibolito verde escuro); (b) amostra de biotita anfibolito (rocha encaixante) obtida junto ao contato de base (saindo da zona afetada pela intrusão do carbonatito), com presença de grossulária.

Fragmentos centimétricos de rochas quartzo-feldspáticas foram observados nos intervalos de alvikitos, nos 3 furos de sondagem descritos. Os xenólitos são constituídos basicamente por grãos com granulometria muito fina, subarredondados, de quartzo (85%), feldspato (7%), óxido de ferro (7%) e opacos (1%), com sutil bandamento (ou xistosidade?). Estas características são similares às observadas tanto em rochas pertencentes à fácies do Grupo Bom Jardim, da Bacia do Camaquã, quanto a filonitos de baixo grau metamórfico do Complexo Passo Feio (Fragoso-Cesar, 1991). Estudos futuros poderão definir a qual Formação estes xenólitos pertencem.

Na ocorrência Passo Feio, a rocha encaixante classificada como titanita hornblenda granofels são homogêneas, de coloração esverdeada, com textura fanerítica média, ocasionalmente grossa, e localmente porfírica, com megacristais centimétricos de hornblenda e titanita. Próximo ao contato com os carbonatitos foram encontrados fragmentos rolados de granada titanita hornblenda granofels, ricos em albita (finitização sódica).

A geologia local indica que a geometria dos corpos de carbonatito é controlada pelo tipo e permeabilidade das rochas encaixantes, e pelo tectonismo na área. O tamanho de grão fino dos carbonatitos sugere que tenham sido intrusões rasas. Até o momento, não foram descritas na área de estudos rochas silicáticas associadas aos carbonatitos. Porém, a idade

obtida para o carbonatito Picada dos Tocos o enquadra em um evento mundial magmático alcalino pós-colisional estudado por Veevers (2004 e 2007), entre 650 e 500 Ma. Veevers (2004 e 2007) descreveu, para este período, associações entre carbonatitos, granitos tipo A e nefelina sienitos relacionados a ARCs, em ambientes de riftes extencionais. No Rio Grande do Sul, eventos magmáticos pós colisionais incluem magmatismo alcalino saturado (sienitos) a supersaturados (granitóides e alcali-gnaisses), e rochas alcalinas isoladas (granitos tipo A a sienogranitos) (Silva *et al.*, 2005; Bitencourt *et al.*, 2015, Veevers, 2017). Poderia haver, portanto, alguma relação genética entre os carbonatitos descritos e as rochas alcalinas citadas acima.

Diversos autores (Liz *et al.*, 2005; Sommer *et al.*, 2006; Gastal *et al.*, 2006, Phillipp *et al.*, 2016) descrevem a colisão entre os microcontinentes Rio de La Plata e Encantadas durante o Ediacarano, seguido por tectonismo transpressivo e atividades vulcânicas com características shoshoníticas. Experimentos desenvolvidos por Thomsen e Schmidt (2008), utilizando um complexo sistema representando a subducção de pelitos carbonáticos, obtiveram fusões de carbonatito e silicato potássico. Assim, a fusão parcial do manto enriquecido pela subducção poderia produzir *melts* silicáticos ultrapotássicos ou shoshoníticos associados a carbonatitos imiscíveis, como por exemplo na ocorrência Naantali, na Finlândia (Woodard e Hetherington, 2014). No Rio Grande do Sul, Hartmann *et al.* (2011) apresentam dados geocronológicos e isotópicos indicando um período de subducção compreendido entre 900 e 700 Ma, que resultou no fechamento de um oceano e consumo da placa litosférica oceânica. Apesar da possibilidade desta placa oceânica subductada ter fornecido CO₂ e H₂O para o metassomatismo do manto e consequente geração de *melt* carbonatítico, estudos aprofundados deverão ser desenvolvidos para comprovar essa hipótese.

3. METODOLOGIA E TÉCNICAS ANALÍTICAS

A metodologia adotada para a elaboração desta dissertação incluiu análise de imagens de satélite, fotografias aéreas, gamaespectrometria (canal do Th), mapeamento geológico e estrutural associado à descrição de afloramentos e testemunhos de sondagem. Foram feitas, ainda, análises petrográficas com microscópio convencional e utilização de microscópio eletrônico de varredura. As análises de rocha total de elementos maiores e traço foram executadas pela empresa ALS Minerals (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil), enquanto que a datação em zircões, pelo método de *Laser Ablation*, foi obtida no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Para a análise petrográfica foram coletadas 25 amostras de furos de sondagem e 6 amostras de afloramentos. Todas as amostras de furos de sondagem foram fornecidas pela empresa Mining Ventures Brazil. O critério de amostragem adotado levou em consideração a sanidade das rochas e a representatividade dentro do pacote sondado. Em função da pequena dimensão de área exposta em superfície, considerou-se que as amostras coletadas são representativas dos carbonatitos estudados. A localização dos furos e dos afloramentos amostrados, bem como as profundidades das amostras nos furos são apresentadas no mapa da Figura 7c e 7d, e seções longitudinais da Figura 11a e 11b.

Os minerais foram caracterizados com o auxílio de microscópio ótico LEICA, de luz polarizada transmitida e refletida, modelo DM4500, junto ao laboratório de Petrologia Metamórfica do Instituto de Geociências, IGeo/UFRGS, permitindo a identificação dos constituintes minerais e características texturais. Principalmente em função do reduzido tamanho dos grãos e associações minerais, diversos cristais não puderam ser identificados com este microscópio. Por esta razão, um estudo detalhado foi executado utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura convencional Zeiss EVO MA10, equipado com filamentos de tungstênio, operando a voltagens de 0,2 kV a 20 kV, junto aos laboratórios do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do IGeo/UFRGS. O microscópio conta ainda com uma câmera de detecção de elétrons secundários, detector de elétrons *backscattered* (BSE) acoplado com detector de espectrometria de dispersão de energia (EDS), calibrado com amostras padrão naturais e sintéticas.

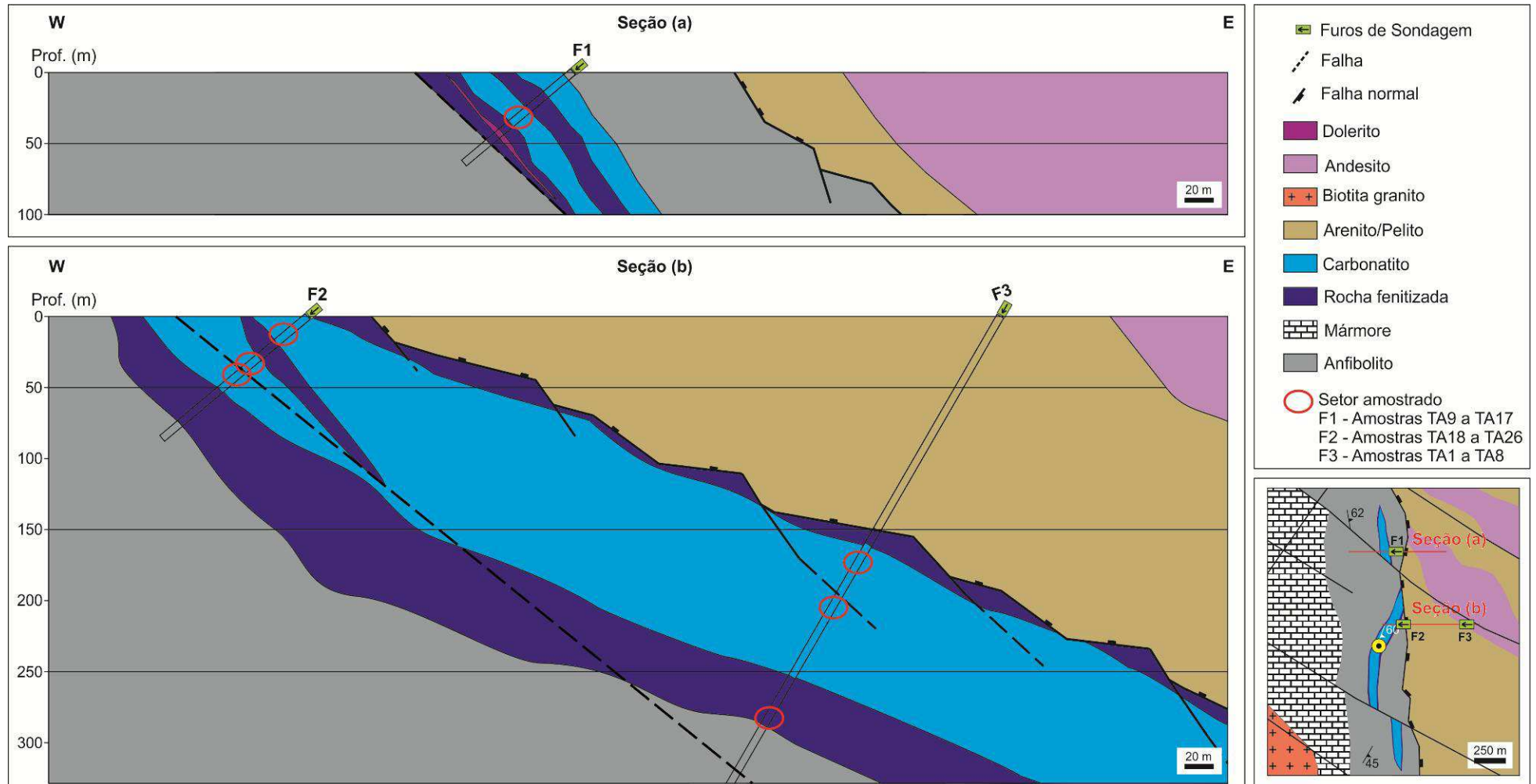


Figura 11. Seção geológica esquemática W-E da ocorrência de carbonatito Picada dos Tocos, ilustrando os locais onde as amostras foram coletadas, incluindo (a) o furo F1 e (b) os furos F2 e F3.

Quanto à amostragem para análise química, foram selecionadas 18 amostras da ocorrência Picada dos Tocos, sendo 10 amostras de alvikito, 5 amostras de beforsito e 3 amostras das rochas encaixantes. Já na ocorrência Passo Feio foram feitas 3 coletas, sendo as amostras TA1320 e PF1 de afloramentos de titanita hornblenda granofels, e a amostra PF do afloramento de alvikito. Em função do bandamento, por vezes centimétrico, dos materiais amostrados, e pequena quantidade necessária para a análise química, optou-se por fazer uma coleta seletiva, ou seja, de uma mesma amostra (fragmento de testemunho) foram retirados materiais tanto de alvikito quanto de beforsito e biotita anfibolito. Por exemplo, a amostra ilustrada na figura 6a forneceu material de alvikito (TA25), cuidadosamente retirado da faixa rosada, e biotita anfibolito (amostra TA24), extraído do centro da banda máfica. As amostras foram trituradas e pulverizadas no laboratório de preparação de amostras do CPGq - IGeo/UFRGS, e enviadas à ALS *Minerals*, em Belo Horizonte. O programa analítico compreende as técnicas de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para análise de elementos maiores e traço, e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) para determinação dos elementos terras raras.

Os dados químicos e petrográficos auxiliaram na determinação da abundância e qualidade dos zircões. Desta forma, uma amostra de beforsito com 1.460 ppm de Zr foi selecionada para a obtenção da idade do carbonatito, a amostra TA19 (Figura 8c). Apesar de terem sido detectados cristais de zircão em todas as amostras descritas, em diferentes proporções, descartou-se a datação em zircões de alvikitos por dois motivos: (1) tamanho reduzido dos grãos de zircão (o tamanho mínimo ideal do grão de zircão para datação utilizando-se a técnica adotada neste estudo é de pelo menos 40 μm , no entanto, os zircões observados nos alvikitos são inferiores a 30 μm); e (2) elevada possibilidade de assimilação de zircões da encaixante, por ter sido a primeira fase de intrusão. Em função do pequeno volume de rocha disponível, a banda de beforsito da amostra TA19 foi extraída manualmente, sendo totalmente dissolvida em uma solução de HCl 100% para eliminar a matriz carbonática. Os minerais pesados foram separados por procedimentos convencionais magnéticos e com líquidos densos, e posteriormente os zircões foram catados manualmente. Todos os minerais foram analisados por BSE para determinar as estruturas internas e fases de cristalização. Cristais com imperfeições, fraturas ou inclusões foram descartados. Vinte cristais de zircão foram

selecionados e colados com resina epoxy em uma pastilha, sendo posteriormente polido para expor uma face do mineral.

As composições isotópicas U-Pb foram obtidas pela técnica de ablação com laser indutivamente acoplado à espectrometria de massa (LA-ICP-MS), na Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado inclui o Laser *Ablation* modelo UP-213A/1f da *New Wave*, que conta com um amostrador por ablação a laser acoplado a um espectrômetro de massa com analisador quadrupolo, que trabalhou com laser de Nd-YAG no comprimento de onda de 193 nm. O feixe de saída foi máximo (7 mJ/pulso) para uma taxa de recepção de 6 Hz de pulso, com tamanho da cratera gerada de aproximadamente 32 µm. Cada amostra e padrão sofreram ablação por 40 s de aquisição de dados. Os métodos analíticos, limites de detecção, parâmetros operacionais, forma de processamento de dados, acuracidade, precisão e outros detalhes técnicos, de instrumentação ou procedimentos foram executados de acordo com Andrade *et al.* (2014). Nesta etapa, somente 8 cristais foram considerados aptos para datação, sendo considerada a idade obtida em 4 cristais.

A utilização integrada das técnicas citadas acima permitiu a descoberta e caracterização dos carbonatitos de Caçapava do Sul. Os resultados obtidos são apresentados na forma de artigo, no Capítulo 5.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adrião, A.B. 2015. *Heterogeneidade mantélica na fonte da província magmática Paraná: nova evidência de 128 Ma da província kimberlítica Rosário do Sul, Brasil*. Porto Alegre, 45p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Almeida, F.F.M. 1967. *Origem e evolução da Plataforma Brasileira*. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia. Departamento Nacional de Produção Mineral. v. 241, 36p.
- Andrade, S., Ulbrich, H.H., Gomes, C.B., Martins, L. 2014. Methodology for the Determination of Trace and Minor Elements in Minerals and Fused Rock Glasses with Laser Ablation Associated with Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-Q-ICPMS). *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 701-721.
- Angélica, R.S. & Costa, M.L. 1993. Geochemistry of rare-earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Pará, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 47, 165-182.
- Antonini, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Riffel, B.F., Yamamoto, E. 2003. The Early Proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia State, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for a enriched mantle origin. *Mineralogical Magazine*, 67 (5), 1039-1057.
- Barker, D.S. & Nixon, P.G. 1989. High-Ca, low alkali carbonatite volcanism at Fort Portal, Uganda. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103, 166-177.
- Biondi, J.C. 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes. In: Comin-Chiaramonti, P. & Gomes, C.B. (Eds). *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, p. 707-755.
- Bitencourt, M.F. 1983. *Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS*. Porto Alegre, 161p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Bitencourt, M.F., Florisbal, L.M., Sbaraini, S., Rivera, C.B. 2015. Idades U-Pb e a duração do magmatismo ultrapotássico do Maciço Sienítico Piquiri. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 9, 2015, Florianópolis. Anais... Florianópolis, SBG, Boletim de Resumos.*
- Brey, G., Brice, W.R., Ellis, D.R., Green, D.H., Harris, K.L., Ryabchikov, I.D. 1983. Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 63-74.
- Burger Jr., C.; Ribeiro, M. & Gerhardt, A.L.B. 1988. On the alkaline rocks of Piratini, Rio Grande do Sul, Brazil. *Paula-Coutiana*, 2, 81-112.
- Caldasso, A.L. & Sander, A. 1994. Diatrema de Canguçu e Rochas Alcalinas Associadas. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, 1994, Balneário Camboriú. Anais... Balneário Camboriú, SBG, Boletim de Resumos, p.59-60.*
- Canil, D. & Scarfe, C.M. 1990. Phase relations in peridotite + CO₂ systems to 12 GPa: implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research*, 95, 15805-15816.
- Cerva-Alves, T., Remus, M.V.D., Dani, N., Gamalho, B. 2016. Petrografia e geoquímica dos carbonatitos de Caçapava do Sul. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 48, 2016, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, SBG, Boletim de Resumos e Seção Pôster.*
- Chakmouradian, A.R., Mumin, A.H., Demény, A., Elliott, B. 2008. Postorogenic carbonatites at Eden Lake, Trans-Hudson Orogen (northern Manitoba, Canada): Geological setting, mineralogy and geochemistry. *Lithos*, 103, 503-526.
- Chemale Jr. 2000. A Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds), *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, UFRGS, p. 13-52.
- Cordani, U.G. & Brito-Neves, B.B. 1982. The geologic evolution of South America during the Archean and Early Proterozoic. *Revista Brasileira de Geociências*, 12 (1-3), 78-88.
- Costa, M.L., Fonseca, L.R., Angélica, R.S., Lemos, V.P., Lemos, R.L. 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 40, 193-204.

- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2015. *Mapa Geológico Simplificado do Brasil*. Porto Alegre, DGEO - Departamento de Geologia, DIGEOP - Divisão de Geoprocessamento, DIARMI - Divisão de Avaliação de Recursos Minerais. Escala 1:6.000.000.
- Dalton, J.A. & Wood, B.J. 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 119, 511-525.
- Dalton, J.D. & Presnall, D.C. 1998a. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131, 123-135.
- Dalton, J.D. & Presnall, D.C. 1998b. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ at 6 GPa. *Journal of Petrology*, 39, 1953-1964.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M. & Dellas, N. 2004. The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 149, 288-305.
- Doucelance, R., Hammouda, T., Moreira, M., Martins, J.C. 2010. Geochemical constraints on depth of origin of oceanic carbonatites: the Cape Verde case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 7261-7282.
- Fragoso-Cesar, R. 1991. *Tectônica de Placas no Ciclo Brasileiro: as orogenias dos cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul*. São Paulo, 366p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Frost, D.J. & Wood, B.W. 1995. Experimental measurements of the graphite C-O equilibrium and CO₂ fugacities at high temperature and pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121, 303-308.
- Frost, D.J. & Wood, B.W. 1997. Experimental measurements of the fugacity of CO₂ and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1565-1574.
- Fuck, E.A., Brito-Neves, B.B. & Schobbenhaus, C. 2008. Rodinia descendants in South America. *Precambrian Research*, 160, 108-126.

- Garson, M.S. 1965. Carbonatites in southern Malawi. *Malawi Geological Survey Department. Bulletin*, 15, 128p.
- Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., Ferreira, J.F.F., Magro, J.F.U., Remus, M.V.D., Sommer, C.A. 2006. Reinterpretação do Complexo Intrusivo Lavras do Sul, RS, de acordo com os sistemas vulcano-plutônicos de subsidência. Parte 1: geologia, geofísica e geocronologia ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). *Revista Brasileira de Geociências*, 36 (1), 109-124.
- Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P., 2005. An introduction to the alkaline and alkaline-carbonatitic magmatism in and around the Paraná Basin. *In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds). Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, p. 21-29.
- Gomes, C.B., Ruberti, E. & Morbidelli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: A Review. *Journal of South American Earth Science*, 3 (1), 51-63.
- Grassi, D. & Schmidt, M.W. 2011a. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *Journal of Petrology*, 52, 765-789.
- Grassi, D & Schmidt, M.W. 2011b. Melting of carbonated pelites at 8-13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162, 169-191.
- Grazia, C.A., Toniolo, J.A., Parisi, G., Muller, E.L., Dressler, V.L. 2011. Prospecção hidrogeoquímica no carbonatito Três Estradas, RS. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA*, 13, 2011, Gramado. Anais... Gramado, SBGq, p. 1769-1772.
- Hammouda, T. 2003. High pressure melting of carbonated eclogites experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 357-368.
- Hammouda, T. & Keshav, S. 2015. Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. *Chemical Geology*, 418, 171-188.
- Hartmann, L. A. & Remus, M. V. D. 2000. Origem e evolução das rochas ultramáficas do Rio Grande do Sul desde o Arqueano até o Cambriano. *In: Holz, M. & De Ros, L. F. (Eds). Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CIGO/UFRGS, p. 53-78.

- Hartmann, L.A., Lopes, W. & Savian, J. 2016. Integrated evaluation of the geology, aerogamaspectrometry and aeromagnetometry of the Sul-Riograndense Shield, southernmost Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 88, v.1, 75 - 92.
- Hartmann, L.A., Philipp, R.P., Santos, J.C., McNaughton, N.J. 2011. Time frame of 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazil. *Gondwana Research*, 19, 84-99.
- Hartmann, L.A., Tindle, A. & Bitencourt, M.F. 1990. O metamorfismo de fácies anfibolito no Complexo Passo Feio, RS com base em química dos minerais. *Pesquisas*, 17 (12), 62-71.
- Hoernle, K., Tilton, G., Le Bas, M.J., Duggen, S., Garbe-Schönberg, D. 2002. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142, 520-542.
- Hogarth, D.D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell, K. (Ed.). *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, Unwin Hyman, p. 149-176.
- Hou, Z., Tian, S., Yuan, Z., Xie, Y., Yin, S., Yi, L., Fei, H., Yang, Z. 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth and Planetary Science Letters*, 244, 234-250.
- Keshav, S. & Gudfinnsson, G.H. 2013. Silicate liquid-carbonatite liquid transition along the melting curve of model, vapor-saturated peridotite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 1.1 to 2 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 118 (7), 3341-3353.
- Kim, N., Cheong, A.C., Yi, K., Jeong, Y.-J., Koh, S.M. 2016. Post-collisional carbonatites-hosted rare earth element mineralization in the Hongcheon area, central Gyeonggi massif, Korea: Ion microprobe monazite U-Th-Pb geochronology and Nd-Sr isotope geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 79, 78-87.
- Kiseeva, E.S., Yaxley, G.M., Hermann, J., Litasov, K.D., Rosenthal, A., Kamanetsky, V.S. 2012. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5-5.5 GPa - implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle. *Journal of Petrology*, 53, 727-759.

- Knoche, R., Sweeney, R.J. & Luth, R.W. 1999. Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135, 332-339.
- Kushiro, I., Satake, H. & Akimoto, S. 1975. Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 28, 116-120.
- La Tourrette, T. & Holloway, J.R. 1994. Oxygen fugacity of the diamond + C-O fluid assemblage and CO₂ fugacity at 8GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 128, 439-451.
- Lapin, A.V., Iwanüch, W. & Ploshko, V.V.V. 1999. Carbonatitos Lineares de Cinturões Móveis: uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*, 29 (4), 483-490.
- Le Bas, M.J. 1989. Diversification of carbonatite. In: Bell, K. (Ed.). *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, Unwin Hyman, p. 428-447.
- Lemos, V.P., Costa, M.L., 1987. Partição dos Terras Raras nos Lateritos Fosfáticos de Maicuru - PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1, 1987, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, SBGq, v.1, p. 83-102.
- Lena, L.O.F., Pimentel, M.M., Philipp, R.P., Armstrong, R., Sato, K. 2014. The evolution of the Neoproterozoic São Gabriel juvenile terrane, southern Brazil based on high spatial resolution U-Pb ages and $\delta^{18}\text{O}$ data from detrital zircons. *Precambrian Research*, 247, 126-138.
- Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Sommer, C.A., Saldanha, D.L., Pierosan, R., Alexandre, F.M., 2005. Caracterização geológica e petrologia das rochas monzoníticas da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (RS). In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 3, 2005, CABO FRIO. Anais... Cabo Frio, SBG, CD-ROM.
- Lopes, C.G., Pimentel, M.M., Philipp, R.P., Gruber, L, Armstrong, R., Junges, S. 2015. Provenance of the Passo Feio complex, Dom Feliciano Belt: Implications for the age of supracrustal rocks of São Gabriel Arc, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 58, 9-17.
- Luth, R.W., 1995. Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO₂ to 6 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 122, 152-158.

- Luth, R.W. 1999. Carbon and carbonates in the mantle. *In: Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation. A Tribute to Francis (Joe) Boyd. Geochemistry Society Special Publication. 6, p. 297-316.*
- Maciel, L.A.C., 2016. Rochas alcalinas no Rio Grande do Sul: controles tectônicos e mineralizações associadas. *In: SIMEXMIN, Ouro Preto. Anais... Ouro Preto, ADIMB, Boletim de Resumos.*
- Mariano, A.N. 1989. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. *In: Bell, K. (Ed.). Carbonatites: Genesis and Evolution. London, Unwin Hyman, p. 149-176.*
- Martin, A.M. & Hammouda, T. 2011. Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite + coesite between 4.25 and 6 GPa - a potential mechanism for diamond formation during subduction. *European Journal of Mineralogy, 23, 5-16.*
- Mitchel, R.H. 1995. *Kimberlites, Orangeites and Related Rocks*. Plenum Press, New York, N.Y. 410p.
- Mitchell, R.H. 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist, 43, 2049-2068.*
- Moore, K.R. & Wood, B.J. 1998. The transition from carbonate to silicate melt in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂. *Journal of Petrology, 39, 1943-1951.*
- Novella, D., Keshav, S., Gudfinnsson, G.H. Ghosg, S. 2014. Melting phase relations of model carbonated peridotite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 2 to 3 GPa and further indication of possible unmixing between carbonatite and silicate liquids. *Journal of petrology, 119, 2780-2800.*
- Paim, P.S.G., Chemale Jr., F. & Lopes, R.C. 2000. A Bacia do Camaquã. *In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds). Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, CIGO/UFRGS, p. 231-274.*
- Parisi, G.N., Toniolo, J.A.; Grazia, C.A., Pinto, L.G.R., 2010. Prospecção de fosfato no Rio Grande do Sul. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 2000, Belém do Pará. Anais... Belém do Pará, SBG, Boletim de Resumos.*

- Philipp, R.P., Pimentel, M.M. & Chemale Jr., F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, 46 (suppl 1), 83-104.
- Philipp, R.P., Vieiro, A.P. Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B. 2006. Mesozoic Alkaline Rocks of Rio Grande do Sul. *In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds). Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, p. 573-590.
- Remus, M.D.V., Hartmann, L.A., McNaughton, M.J., Fletcher, I.R. 1999. Shrimp U-Pb zircon ages of volcanism from São Gabriel Block, southern Brazil. *In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS*, 1, 1999, Gramado. Anais... Gramado, SBG, Boletim de Resumos, p.83.
- Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, M.J., Groves, D.I. Reischl, J.L. 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research*, 3 (2), 155-174.
- Ribeiro, M., Bocchi, P.R., Figueiredo Filho, P.M., Tessari, R.I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM*, p. 127-232.
- Riccomini, C., Velázquez, V.F., Gomes, C.B. 2005. Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the central-southeastern Brazil Platform. *In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds). Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, p. 31-56.
- Rocha, A.M.R., Dorneles, N.T., Gindri, M.D., Vargas, F.M., Cerva-Alves, T., Benetti, F.A., 2013. Descoberta dos carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio e o potencial para fosfato e ETRs, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *In: BRAZILIAN SYMPOSIUM OF METALLOGENY*, 3, *The New Brazilian Mineral Deposits*, 3, 2013, Gramado. Boletim de Resumos, Gramado, SBG.
- Saalmann, K., Hartmann, L.A. & Remus, M.V.D. 2005. Tectonic evolution of two contrasting shist belts in southernmost Brazil: a plate tectonic model for the Brasiliano Orogeny. *International Geology Review*, 47, 1234-1259.

- Saalmann K., Gerdes A., Lahaye Y., Hartmann L.A., Remus M.V.D., Laufer A. 2010. Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de La Plata craton, the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences*, 100, 355-378.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., Katayama, Y. 2009. Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 293-297.
- Silva, L.C., McNaughton, N.J., Armstrong, R., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R. 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections: a zircon-based U–Pb geochronologic subdivision for the Brasiliano/Pan-African system of orogens. *Precambrian Research*, 136, 203–240.
- Silva Filho, B.C. 1984. Geology of the polyphase deformed Precambrian Terrane of the Vila Nova region, State of Rio Grande do Sul, southern Brazil, Part I: Petrogenesis. *Acta Geológica Leopoldensia*, 17, 35-152.
- Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waichel, B.L. 2006. The evolution of Neoproterozoic magmatism in Southernmost Brazil: shoshonitic, high-K tholeiitic and silica-saturated, sodic alkaline volcanism in post-collisional basins. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 78 (3), 573-589.
- Svisero, D.P. & Chierigati, L.A. 1991. Contexto geológico de kimberlitos, lamproítos e ocorrências diamantíferas do Brasil. *Boletim IG-USP (Série Científica)*, 9(9), 75-81.
- Tedesco, M.A. & Robaina, L.E.S. 1991. Caracterização geoquímica de piroxênios e granadas da brecha kimberlítica de São Vicente, RS. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA*, 3, 1991, São Paulo. Anais..., São Paulo, SBGq, v.1, p. 707-710.
- Thomsen, T.B. & Schmidt, M.W. 2008. Melting of carbonated pelites at 2.5-5.0 GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 267, 17-31.
- Toniolo, J.A.; Parisi, G.N.; Grazia, C.A.; Reischl, J.L., 2010. Prospecção de fosfato na área de Três Estradas, Lavras do Sul, RS. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EXPLORAÇÃO MINERAL*, 4, 2010, Ouro Preto. Anais..., Ouro Preto, ADIMB.

- Toniolo, J.A.; Remus, M.V.D.; Parisi, G.N.; Dani, N. 2013. Dois eventos carbonatíticos temporalmente distintos no RS: tipos linear e central. VIII Simpósio Sulbrasileiro de Geologia, FIERGS, 21-24 de julho de 2013. Porto Alegre, RS, Resumos.
- Tsuno, K & Dasgupta, R. 2011. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5-3.0 GPa and deep cycling of sedimentary carbon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 743-763.
- Tsuno, K & Dasgupta, R. 2012. The effect of carbonates on near-solidus melting of pelite at 3 GPa: relative efficiency of H₂O and CO₂ subduction. *Earth and Planetary Science Letters*. 319-320, 185-196.
- Ulmer, P., Luth, R.W. 1991. The graphite–COH fluid equilibrium in P, T, fO₂ space. An experimental determination to 30 kbar and 1600 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106, 265-272.
- Veevers, J.J. 2007. Pan-Gondwanaland post-collisional extension marked by 650-500 Ma alkaline rocks and carbonatites and related detrital zircons: A review. *Earth-Science Reviews*, 83, 1-47.
- Wernick, E. 2004. Rochas magmáticas, conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica. Editora UNESP, São Paulo, 655 p.
- Winter, J.D., 2010. Principles of igneous and metamorphic petrology. Second edition. Prentice Hall Ed., 720 p.
- Woodard, J. 2010. *Genesis and emplacement of carbonatites and lamprophyres in the Svecofennian Domain*. Finlândia, 50p. Tese de Doutorado, University of Turku.
- Woodard, J. & Hetherington, C.J. 2014. Carbonatite in a post-collisional tectonic setting: Geochronology and emplacement conditions at Naantali, SW Finland. *Precambrian Research*, 240, 94-107.
- Woolley, A.R. 2003: Igneous silicate rocks associated with carbonatites: their diversity, relative abundances and implications for carbonatite genesis. *Periodico di Mineralogia*. 72, 9-17.
- Woolley, A.R., Bergman, S.C., Edgar, A.D., Le Bas, M.J., Mitchel, R.H., Rock, N.M.S., Scott Smith, B.H. 1996. Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilitic, melilitic, and leucitic rocks. *The Canadian Mineralogist*, 34, 175-186.

- Woolley, A.R. & Kempe, D.R.C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. *In: Bell, K. (Ed.). Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, Unwin Hyman, p. 1-14.
- Woolley, A.R. & Kjarsgaard, B.A. 2008. Carbonatite occurrences of the world: map and database. *Geological Survey of Canada, Open File 5796*. 28p.
- Wyllie, P.J. 1989. Origin of carbonatites: evidence from phase equilibrium studies. *In: Bell, K. (Ed.). Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, Unwin Hyman, p. 500-545.
- Wyllie, P.J. & Lee, W.-J. 1998. Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle. *Journal of Petrology*, 39, 1885-1893.
- Yaxley, G.M. & Brey, G.P. 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146, 606-619.

5. ARTIGO

Submission ORGEO_2017_10 received by Ore Geology Reviews

Ore Geology Reviews <Evisesupport@elsevier.com>
Responder a: oregeo@elsevier.com
Para: tiara.geologia@gmail.com

6 de janeiro de 2017 16:21

This message was sent automatically. Please do not reply.

Ref: ORGEO_2017_10

Title: Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava alvikite and beforosite intrusions: a new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil

Journal: Ore Geology Reviews

Dear Mrs. Cerva-Alves,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Ore Geology Reviews. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at: http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=ORGEO and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Ore Geology Reviews

Have questions or need assistance?

For further assistance, please visit our [Customer Support](#) site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISE® via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

Copyright © 2017 Elsevier B.V. | [Privacy Policy](#)

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156677.

Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava alvikite and beforosite intrusions: a new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil

Tiara Cerva-Alves¹, Marcus Vinicius Dorneles Remus¹, Norberto Dani¹, Miguel Angelo Stipp Basei²

¹Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

²CPGeo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago 562 Cidade Universitária, 05508-080 São Paulo, Brazil

Corresponding author. E-mail address: tiara.geologia@gmail.com

Número de palavras: 12.126

Total de Figuras: 14

Total de Tabelas: 2

Abstract

The integrated evaluation of soil geochemistry, aerogammaspectrometry (eTh), geological and structural mapping associated with the description of boreholes and outcrops in Caçapava do Sul region, southernmost Brazil, led to the discovery of two carbonatite bodies. They are located near to the east and southeast border of Caçapava Granite, which intrude the Passo Feio Complex. The system is composed of early alvikite pink-colored rock followed by late white beforosite dikes hosted in deformed tabular units concordant with the host rock schistosity and folds. Petrographic and scanning electron microscopy studies show that the alvikites are dominantly composed

of calcite with subordinate apatite, magnetite, ilmenite, biotite, baddeleyite, zircon, rutile, pyrochlore-like and rare earth element minerals. Beforsite is composed of dolomite and has the same minor and accessory minerals of the alvikite. U-Pb zircon geochronology via laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was performed on a beforsite sample, yielding a 603.2 ± 4.5 Ma crystallization age, which places it in an Ediacaran post-collisional environment with transpressive tectonism and volcanic activity marked by initial shoshonitic affinity.

Keywords: carbonatite, alvikite, beforsite, Caçapava, geochemistry, geochronology

1. Introduction

The study of carbonatites is relevant from both economic and scientific viewpoints. Carbonatites can be important sources of economically strategic mineral deposits of Nb, U, Th, Ti, Ba, Sr, rare earth elements (REE) and industrial minerals such as apatite and magnetite (Hogarth, 1989; Mariano, 1989). These special rock originate in the mantle, but lot of details about their genesis is still under debate. According to Jones et al. (2013, and references therein), the accepted theories for the carbonatites origin include "(1) residual melt of fractionated carbonated nepheline or melilite; (2) immiscible melt fractions of CO₂-saturated silicate melts and (3) primary mantle melts generated through partial melting of CO₂-bearing peridotite".

Usually carbonatites occur in relatively small intrusive plugs, dikes, sills, breccias, veins or as composite plutonic ring complexes in association with a diversity of alkaline silicate rocks such as nephelinites, phonolites, nephelite syenites, ijolites, urtites, melilitolites, pyroxenites, peridotites, kimberlites and lamprophyres (Barker, 1989; Woolley and Kempe, 1989; Winter, 2010). They can also occur without associated

coeval silicate rocks. In this case, these carbonatites tend to be rich in dolomite (Woolley, 2003; Winter, 2010; Hammouda & Keshav, 2015).

In the southernmost region of Brazil, four carbonatite intrusions were discovered by the Companhia Brasileira do Cobre - CBC, Geological Survey of Brazil - CPRM and Mining Ventures Brazil Group - MVB (Parisi et al., 2010; Toniolo et al., 2010; Grazia et al., 2011; Rocha et al., 2013). The ages of the carbonatites remain undetermined. The Três Estradas body was the first carbonatite body discovered by a consultant geologist of the Companhia Brasileira do Cobre from borehole chemical and petrographical data during the development of a gold project. The Joca Tavares carbonatite was found by the Geological Survey of Brazil - CPRM through aerogammaspectrometry and field examination. The Caçapava carbonatites, main targets of this work, comprise two reported occurrences called Picada dos Tocos and Passo Feio, and were discovered by follow-up of geochemical anomalies from a soil survey by Mining Ventures Brazil Group.

The Caçapava carbonatites are a recent discovery, so a description on the field relationships, petrography, geochemistry and age of the bodies is required. The techniques used include geological mapping of the carbonatites, analyses of drill cores and outcrop samples using petrographic conventional microscopy and scanning electron microscope techniques. Total rock chemical analyses for major, minor and trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) are also additional techniques. Zircon crystals were dated with laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). The interpretation of the data led to the conclusion that the carbonatites originated in the mantle in a sequence of at least two events, starting with an alvikite intrusion into Neoproterozoic host rocks followed by a

before intrusion at ca. 603.2 ± 4.5 Ma. The multi-analytical approach led to the description of these newly-discovered carbonatite bodies.

2. Geological context

The Brazilian Shield (Fig. 1) includes Archean and Proterozoic cratons, and mobile belts (Brasiliano/Pan African mobile belts) covered by Phanerozoic sedimentary basins (Almeida, 1967; Almeida et al., 1981; Cordani and Brito-Neves, 1982; CPRM, 2015). Archean to Early Proterozoic rocks are found in the large Amazonian and São Francisco cratons as well as in the smaller Rio de La Plata, São Luís and Luiz Alves cratonic fragments (Fuck et al., 2008).

From Late Neoproterozoic to Early Cretaceous, the central-southeastern part of the Brazilian Shield was within Gondwanaland (Riccomini et al., 2005; Veevers, 2007), which is represented by the Mantiqueira orogenic system, comprising the Dom Feliciano (Uruguay and southern Brazil), Ribeira (Paraná, São Paulo, Minas Gerais and Rio de Janeiro states) and Araçuaí belts (Espírito Santo, eastern Minas Gerais and southern Bahia states). The Dom Feliciano belt units developed during three major events: (1) crustal accretion phase with juvenile magmatism between ca. 900-850 Ma, (2) continental arc magmatism and accretion between 770-680 Ma, and (3) collisional event including metamorphism between 650-620 Ma and a main magmatic phase between ca. 650-550 Ma, with intense crustal anatexis (Saalman et al., 2010; Philipp et al., 2016). Tectonic reactivations along shear zones and other discontinuities in the basement rocks have played a major role in the distribution of magmatic activity (Riccomini et al., 2005).

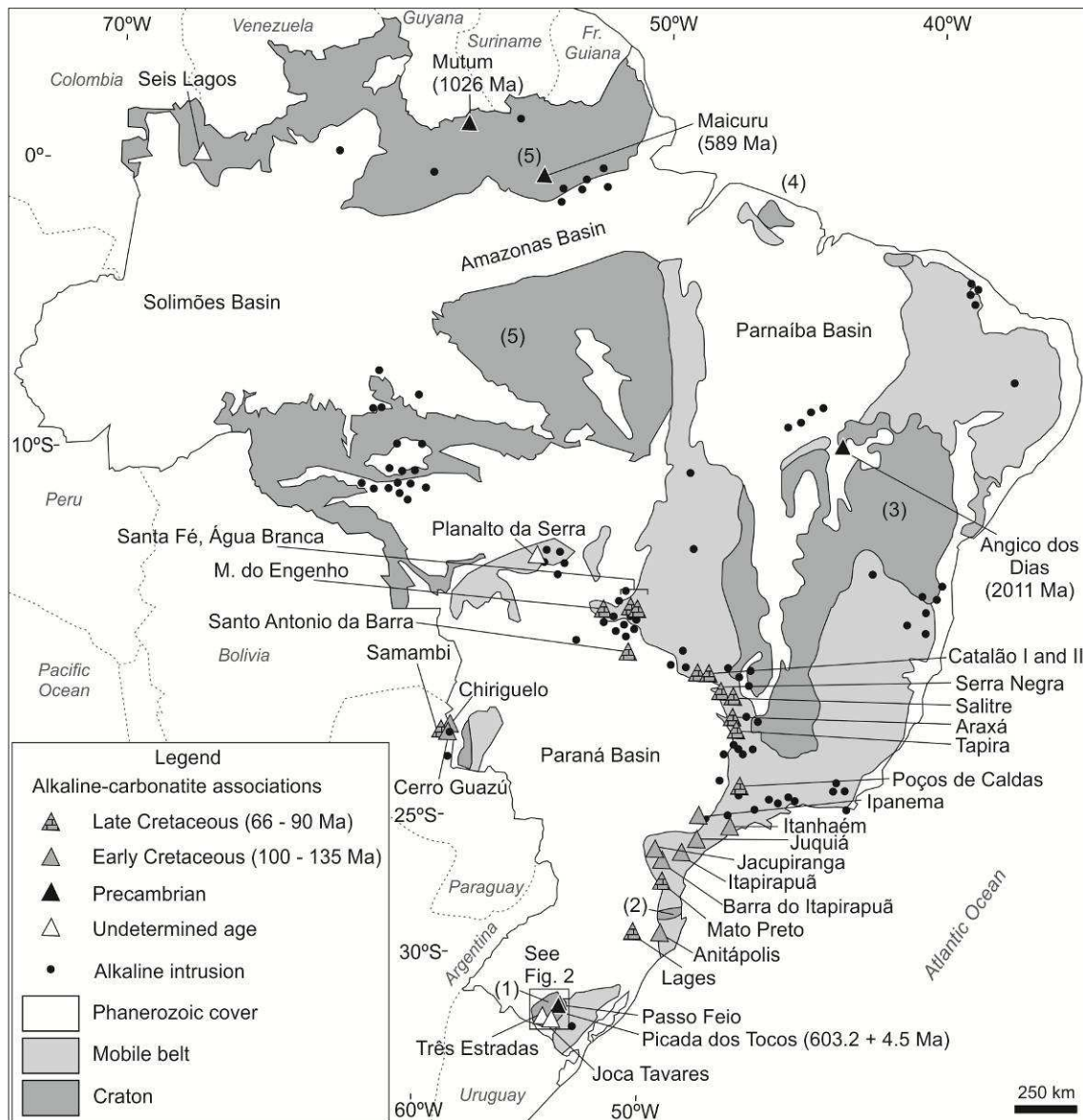


Fig 1. Carbonatite and alkaline rock occurrences in Brazil, including the presently described bodies. (1) Rio de La Plata Craton, (2) Luiz Alves Craton, (3) São Francisco Craton, (4) São Luís Craton, (5) Amazonas Craton. Modified from: Alkmim, 2004; CPRM, 2015; Giovanini, 2013; Issler et al., 1975; Silva et al., 1988.

Many types of alkaline and alkaline-carbonatitic complexes with different ages are widespread in the southern region in Brazil in association with flexure and fractured zones (Biondi, 2005). The Angico dos Dias, Mutum and Maicuru are examples of rare Precambrian carbonatites occurrences in Brazil (Lemos and Costa, 1987; Gomes et al., 1990; Costa et al., 1991; Angélica and Costa, 1993; Lapin et al., 1999; Antonini et al.,

2003). The main known economic carbonatite complexes and alkaline associated rocks are Permian-Triassic to Paleogene in age and occur along mobile belts (Brasiliano Cycle) and at the Paraná Basin borders (Riccomini et al., 2005; Gomes and Comin-Chiaramonti, 2005).

In southernmost Brazil, alkaline silicate rocks are represented by syenites, phonolites, kimberlites, lamprophyres and picrites located in the central-eastern area of the Sul-Riograndense Shield. These rocks intrude both the Phanerozoic cover around the Paraná Continental Flood Basalts and the Precambrian basement (Burger et al., 1988; Svisero and Chierigati, 1991; Tedesco and Robaina, 1991; Caldasso and Sander, 1994; Philipp et al., 2006; Adrião, 2015). Late- to post-collisional magmas, including saturated alkaline magmatism (syenites) to supersaturated (granitoids and alkaline gneiss) are dated as 610-560 Ma (Silva et al., 2005; Bitencourt et al., 2015), and isolated alkaline rocks (A-type granite to syenogranite) range in age from 613 Ma to 549 Ma (Veevers, 2007 and references therein). Volcanic and plutonic rocks with shoshonitic affinity and sodic alkaline silica saturated in the Rio Grande do Sul Shield were formed in the interval of 600-587 Ma (Liz et al., 2005; Sommer et al., 2006; Gastal et al., 2006).

The four recently-discovered carbonatite bodies occur near second (and third) order fractures oriented NW and NE (Fig. 2), in three distinct geotectonic compartments: (1) Três Estradas carbonatite, intrusive into 2.1- 2.5 Ga granulitic and amphibolitic rocks from the Rio de La Plata Craton, (2) Passo Feio and Picada dos Tocos occurrences in Caçapava do Sul, intrusive into Neoproterozoic metamorphic rocks from the Passo Feio Complex, Dom Feliciano Belt, interpreted as island arc and continental margin, and (3) Joca Tavares body in an intracontinental rift context, intruding fluvial and eolian Cambrian sediments from the Guaritas Group, Camaquã post-collisional Basin (Rocha

et al., 2013; Toniolo et al., 2013; Maciel, 2016). Contemporaneous silicate alkaline rocks have not been described in association to the carbonatite occurrence.

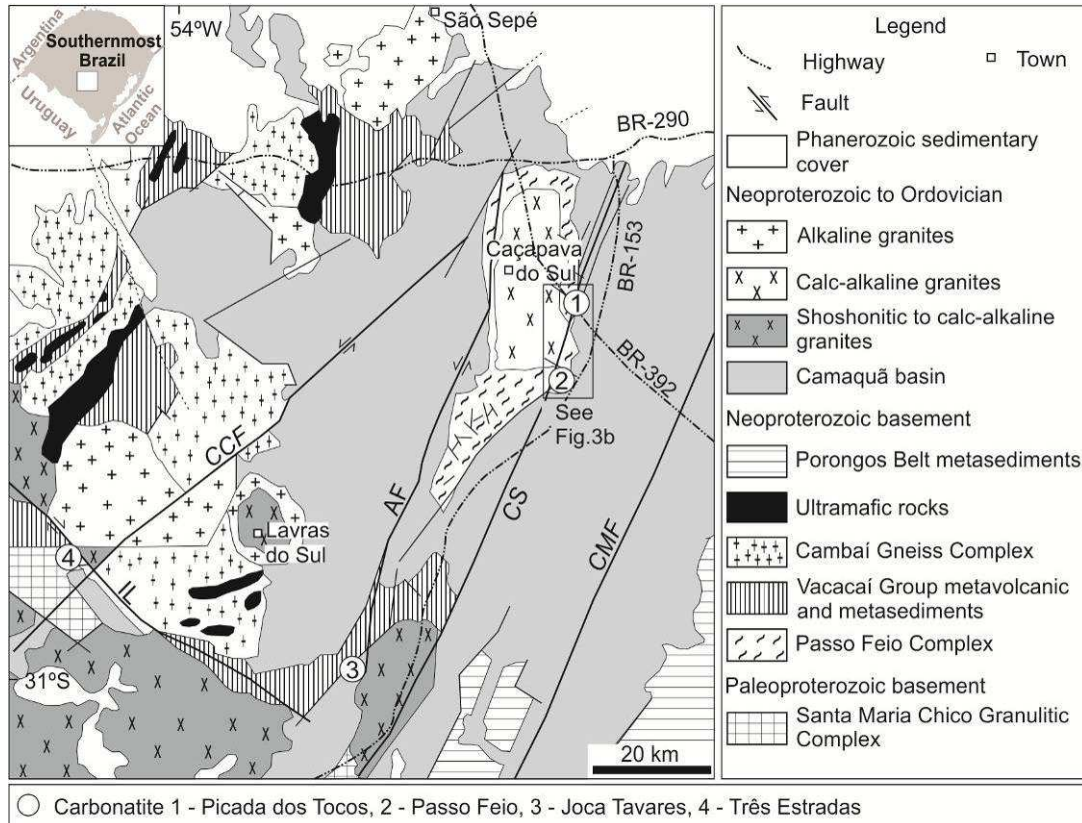


Fig. 2. Geological units of the São Gabriel terrane, Precambrian Sul-Riograndense Shield, southern Brazil, showing the main geotectonic units and carbonatite bodies. CCF = Cerro dos Cabritos fault zone, AF = Andrade fault zone, CMF = Camaquã Mine fault zone, CS = Caçapava shear zone, IL = Ibaré lineament. Modified from Remus et al. (2000).

The Caçapava region is part of the São Gabriel Terrane (Chemale Jr., 2000), a mantle-derived juvenile section of the extensive Brasiliano Orogen of South America. The terrane is delimited by two principal structures: the NW trending transpressive shear zone (Ibaré Lineament) in the south/southwest and the Caçapava shear zone in the east/southeast (Silva et al., 2005). The origin of Neoproterozoic rock associations of the São Gabriel Terrane has been related to the evolution of a back-arc basin (Silva Filho, 1984) or an arc system (Remus et al., 1999; Hartmann et al., 2000) formed during the

early evolution of the Dom Feliciano Belt, as a result of plate convergence and closure of the Adamastor Ocean (Lopes et al., 2015; Philipp et al., 2016).

The geology of the Passo Feio Complex (Ribeiro et al., 1966; Bitencourt, 1983; Remus et al., 2000), that hosts the Caçapava carbonatites, comprises a supracrustal sequence composed mainly of metasedimentary rocks (slate, phyllite, mica schist, marble, quartzite, gneiss, and calc-silicate rocks) and orthoderived rocks (amphibolite, talc/tremolite schist and metavolcanic/metavolcanoclastics rocks). Regional metamorphism varies from greenschist facies - chlorite zone to amphibolite facies - staurolite zone (Hartmann et al., 1990; Hartmann and Remus, 2000, Remus et al., 2000). The presence of an old crust (Archean) and the generation of a retroarc continental basin around 760-780 Ma was dated by zircon U-Pb SHRIMP analyses from Passo Feio metasediments (Remus et al., 2000). The closure of this basin, and the initial deformation of the rock sequence (M1 and D1) started at 700 Ma. M2 metamorphism and D2 deformation are related with the Caçapava granite syntectonic intrusion, at about 562 Ma (Bitencourt, 1983; Remus, 2000). The sequence has centripetal strike dipping 20°, exposed around the Caçapava granite, contemporaneous with the NE strike-slip related fault system that overprints the Bom Jardim Group, a volcanosedimentar Ediacaran unit from the Camaquã Basin. Field evidences indicate that the Caçapava carbonatites suffered the same deformation events of the associated Ediacaran country rocks, becoming significant to date the described carbonatite.

3. Local geology

The main geological controls of the two carbonatite bodies of the Caçapava region, including size and geometry of the intrusions, internal structures, their mineral assemblage and host rocks contact relationships, is presented. The study areas (Fig. 3)

are underlain by the Precambrian Passo Feio Complex, controlled by NW, NE and N-S faults systems. The N-S normal fault, in Picada dos Tocos occurrence, defines the tectonic contact between the Passo Feio Complex and the younger Bom Jardim Group, composed of a volcanosedimentary sequence of clastic sedimentary rocks and andesites (Remus et al., 1999; Paim et al., 2000).

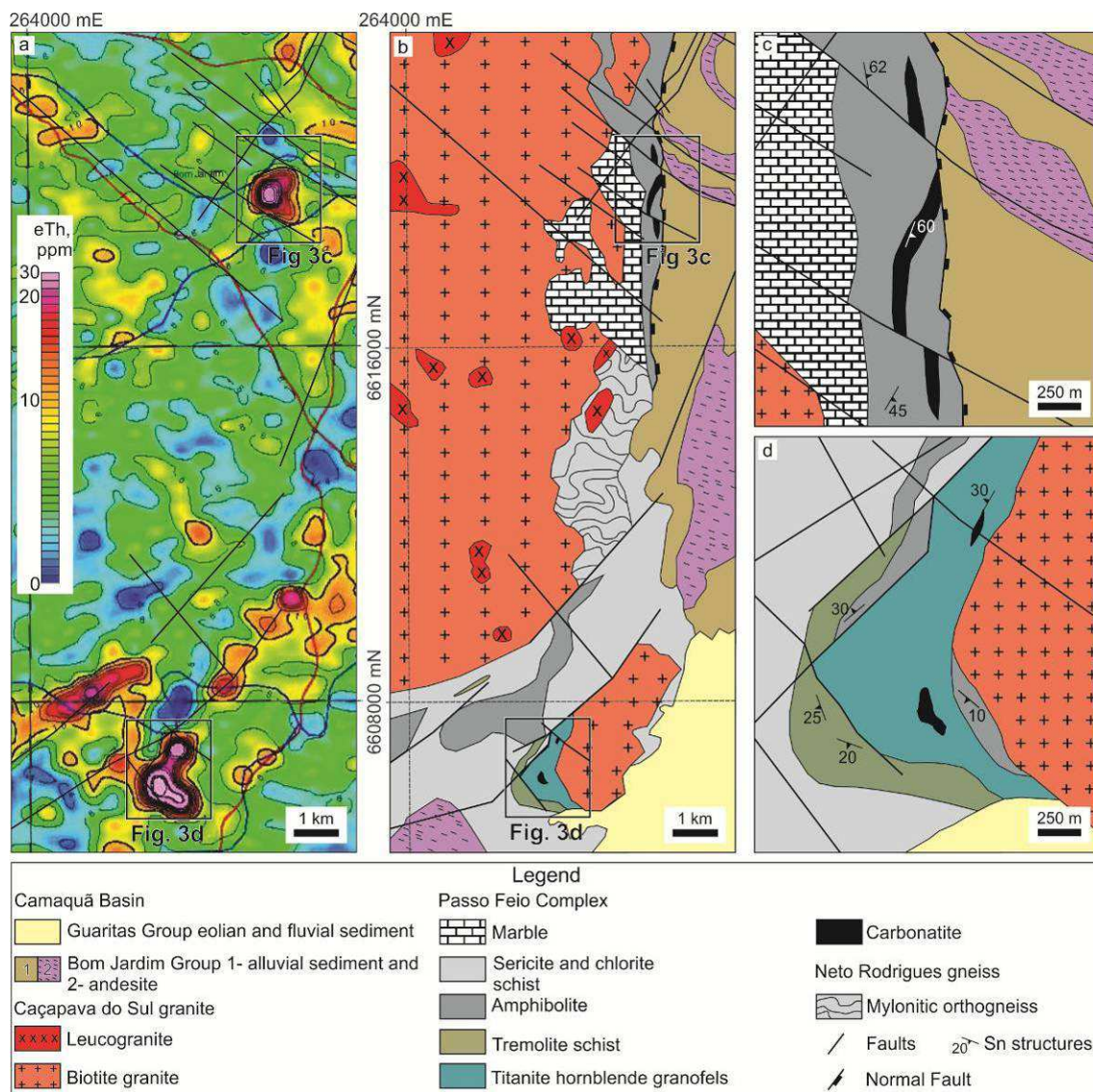


Fig. 3. (a) Radiometric contour map of Th in ppm (CPRM, 2010); (b) geological map of the Caçapava Region, including the (c) Picada dos Tocos and (d) Passo Feio bodies, showing bedding and foliation. Map coordinates are in meters, Datum SAD69, Zone 22S.

Several carbonatite dikes or sill-like intrusions lie parallel to the bedding and schistosity (So/S1) of the metasedimentary host rocks from Passo Feio Complex. In the Picada dos Tocos occurrence, the carbonatite bodies appear to follow a major NS-trending fault. In the Passo Feio occurrence, the carbonatites are controlled by NE-NW faults.

The Picada dos Tocos bodies (Fig. 3c) comprise a deformed tabular 2.2 km long and ca. 80 m wide unit, dipping to the southeast (N110°/40° to 60°), concordant with the host rock schistosity and folds (Rocha et al., 2013). The drill holes exploration campaign conducted by Mining Ventures Brazil Group confirmed a carbonatite system to at least 290 m depth. In the northwest, transcurrent ruptile faults imprint sinistral displacement in the body (about 100 m horizontal). The carbonatite comprises two main phases: an early alvikite and a later beforsite. They occur as a centimeter to a meter pink alvikite bands and white beforsite dikes/veins placed along concordant, interleaved with thick to thin mafic layers. The pink alvikite has mainly calcite with accessory minerals apatite, magnetite, ilmenite, rutile, zircon, baddeleyite, barite, thorite, pyrochlore-like and rare earth element (REE) minerals. Pyrite, chalcopyrite, chlorite, quartz and biotite are also present in different proportions. The beforsite was identified only in drill cores. It has around 80 vol.% dolomite, with the same minor and accessory minerals of the alvikite. Variation within the carbonatite system was defined from drill core samples, with the carbonatite showing different degrees of alteration, contact relationships (including sharp and gradational), grain size and recrystallization. REE-bearing phases identified include fine-grained monazite, pyrochlore-like minerals that are rich in Nb, Th and REE, bastnaesite and allanite.

The Passo Feio carbonatite has limited outcrop exposure and no drill cores (Fig. 3d). Abundant titanite-hornblende granofels occurs associated to the carbonatite body with

similar geophysical signature to the Picada dos Tocos occurrence. A small alvikite outcrop in the north of this area shows a banded rock with layers of abundant calcite, apatite, ilmenite and magnetite intergrowth, with enriched layers of tremolite, where structures suggest the presence of a body dipping 30° NW. A second alvikite boundary was defined based on float samples and heavy mineral trace abundance in soil (mainly apatite and monazite).

Thick mafic lenses observed between the layers of carbonatites, are composed by biotite and amphibole (actinolite, hornblende and cummingtonite), with remains of diopside, in a matrix comprised of calcite, magnetite, ilmenite, rutile, apatite and pyrite. These rocks were strongly mylonitized, metasomatized and affected by hydrothermal fluids, as shown by stockworks and the veining of calcite, chlorite, hematite, chalcopyrite/pyrite and quartz, frequently close to the NW faults. Some macroscopic relationships are shown in Figure 4.

As noted in drill core descriptions, the occurrence of hydrothermalized rocks with carbonation of the matrix and increase of apatite and magnetite minerals by the carbonatite intrusion is restricted to the envelope of Passo Feio unit amphibolites. At the top, the brecciated contact of hydrothermalized rocks with pelites and sandstones from the Camaquã Basin occurs abruptly, without evidence of hydrothermal activity on the Basin. The basal transitional zone is marked by bands with grossular in the hosted rock, with decrease of carbonates, magnetite and apatite minerals in the matrix rock.

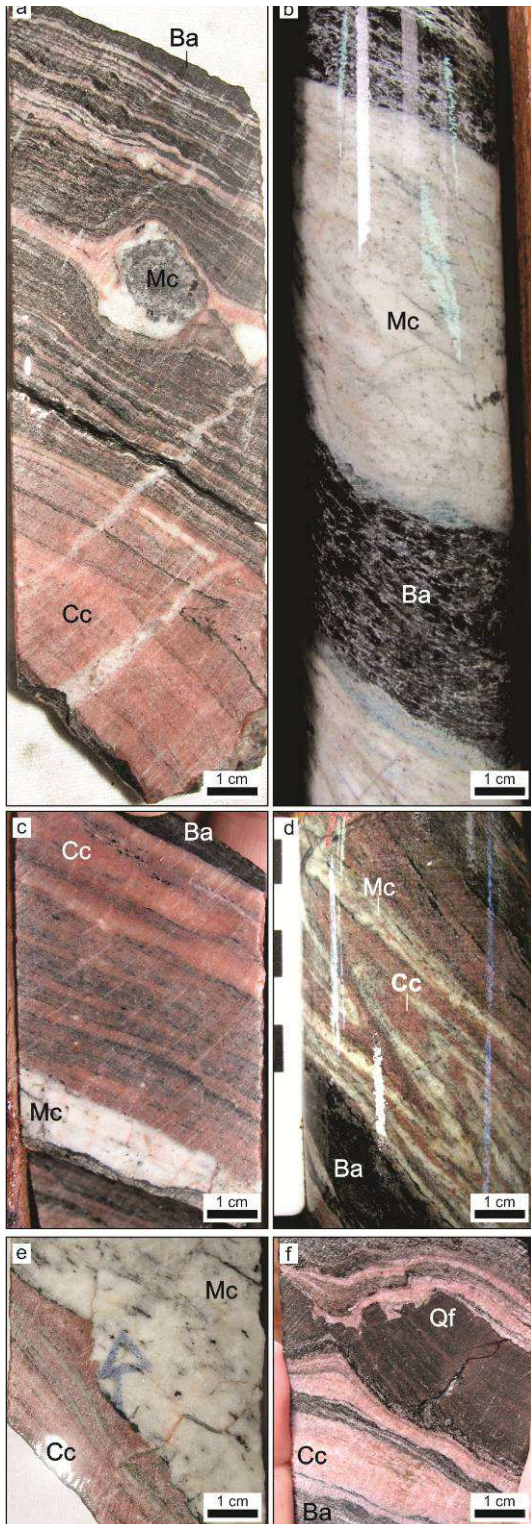


Fig. 4. Diamond drill cores showing (a) bands of with pink alvikite interbedded with dark biotite amphibolite, with a globular beforsite xenolith; (b) beforsite and coarse biotite amphibolite interval; (c) foliated biotite amphibolite and pink alvikite, and white beforsite vein showing abrupt concordant contact;(d) interbedded and folded white beforsite and pink alvikite; (e) abrupt concordant contact between beforsite and alvikite; (f) dark biotite amphibolite and pink alvikite interbedded with a quartzo-feldspathic fragment. Ba - biotite amphibolite, Cc - alvikite, Mc - beforsite, Qf- quartz-feldspar xenolith rock.

In the Passo Feio occurrence, the host rock are homogeneous, green-colored, with phaneritic texture which is usually medium-grained, occasionally coarse-grained and

locally porphyritic due to centimetric megacrysts of titanite. Close to the contact, there is a garnet-titanite hornblende granofels rich in albite (sodic fenitization).

The local geology indicates therefore that the geometry of the carbonatite bodies is controlled by the type, permeability and density of host rock and the tectonism. The fine grain size suggests that the studied carbonatite bodies are a shallow level intrusion.

4. Material and methods

The varied methodology included the study of satellite images, aerial photographs, aerogammaspectrometry (eTh), geological and structural mapping associated with the description of drill cores and outcrops. The petrographic analysis and scanning electron microprobe were carried out using 31 thin sections. Major and trace elements of 21 whole-rock samples were analyzed at ALS Minerals (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil). Eight zircon crystals were obtained from a zircon-rich borehole sample, and were studied using LA-ICP-MS geochronology technique at the Universidade de São Paulo.

The investigated samples are mainly from drill cores provided by Mining Ventures Brazil Group, which are part of a geochemical exploration program at Picada dos Tocos occurrence. Surface samples were collected at both Picada dos Tocos and Passo Feio intrusions. In spite of the small area covered, the available samples are considered representative of the carbonatites and host rocks.

Twenty-one samples from three different boreholes and outcrops were investigated in detail. They were ground in an agata mill and sent to ALS MINERALS, Belo Horizonte, Brazil. The analytical program comprised inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) analyses for major and trace elements, and inductive coupled plasma techniques (ICP-MS) for REE determinations.

Mineral analyses were carried out in the labs of the Instituto de Geociências (IGeo), from Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), using a LEICA optical microscopy, model DM4500, in transmitted polarized and reflected light to identify their major constituent minerals and textural characteristics. A few minerals could not be identified with optical microscopy due to their small grain size or intimate association with other minerals. Therefore, a detailed study was done using a ZEISS EVO MA10 conventional scanning electron microscope fitted with tungsten filament, operating at voltages of 0.2 kV to 20 kV. The ZEISS microscope is equipped with a secondary electron detector camera; a backscattered electron detector (BSE) coupled with energy dispersive X-ray spectrometry detector (EDS); and calibrated with natural and synthetic standards. More than 2,000 points were obtained.

Geochemical and petrographical data helps to determine zircon abundance and quality, so one sample of beforite was selected for the characterization of the carbonatite age (sample TA-19). Alvikite zircons were discarded because they are too small for dating, and because of the high possibility of assimilation from the host rock. Beforite zircon grains were concentrated from drill core samples with high Zr value (1,460 ppm); and the presence of zircon was also identified in thin section. Because of the small volume of rock available, the sample was dissolved in HCl 100% solution to eliminate the carbonate matrix. Heavy minerals were separated by conventional magnetic and heavy liquid procedures, and the final selection was carried out by hand picking. Zircons were mounted in epoxy resin, polished using diamond paste to expose their inner parts. Sample preparation was made at IGeo laboratories. Imaging was made by backscattered electrons (BSE) to determine the internal structures of zircon and crystallization phases. Only clear zircon grains free of imperfections, fractures and mineral inclusions were selected for isotopic analysis.

U-Pb isotopic compositions were performed with a laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) at Universidade de São Paulo, Brazil. The equipment includes a New Wave UP-213A/F, with a laser ablation sampler coupled to a mass spectrometer with quadrupole analyzer, working with Nd-YAG laser in the 193 nm wavelength. The powder of the output beam is maximum (7 mJ/pulse) for a 6 Hz reception rate of pulse, and the crater size is about 32 μm . Each sample and standard was ablated for 40 seconds of data acquisition. The analytical methods, limits of detection, operational parameters, forms of data processing, accuracy, precision and other details of the technique, instrumentation and procedures of this equipment are described in Andrade et al. (2014). The use of these integrated techniques resulted in the discovery of the Caçapava carbonatites and their characterization.

5. Results

5. 1. Petrography and mineral chemistry

Relationships between beforosite and alvikite are complex and their contacts in outcrops and drill cores is too variable. The carbonatite system and host rocks show evidence of post-magmatic activities related to ductile-brittle tectonism, including folding, brecciation, recrystallization and grain-boundary migration and intergranular foliation with alignment of elongate carbonate, apatite and biotite crystals. Some domains of carbonatite bodies show consistent veinlet patterns cross cutting foliation, filled by calcite and chlorite (generation 1), quartz and chlorite (generation 2), pervasive pyrite and chalcopyrite and fracture filling (generation 3) and hematite fracture filling (generation 4).

Zones with minerals resistant to ductile deformation contain grains of mechanically-twinned calcite, dolomite and biotite with some bent cleavage. Considering the textural

and compositional aspects observed in the hand specimens, thin sections and BSE imaging, these rocks can be considered as metacarbonatites.

5.1.1. Carbonatites

Calcite and dolomite are the dominant minerals in the Picada dos Tocos and Passo Feio carbonatites, and constitute up to 80 vol % of the rock. Biotite xenocrysts and hydrothermalized xenoliths of the biotite amphibolitic host rocks are abundant.

The beforite layers are fine-grained and typically exhibit an inequigranular banded texture due to the discontinuously aligned layers, laminae and lenses of elongate apatite crystals. They also contain minor, but variable proportions of ilmenite, magnetite, zircon, baddeleyite, REE and Nb minerals sandwiched between dolomite grains (Fig. 5a).

The alvikite portion displays good orientation, evidenced by elongated calcite aggregates, biotite and apatite grains; it is also strongly marked by millimetric actinolite-biotite-chlorite mylonitic calc-silicate band, perhaps host rock xenoliths, affected by intense carbonation (Fig. 5b). Both carbonatite types have similar accessory minerals and grain size. Their contacts are abrupt and concordant, locally diffuse.

Calcite and dolomite are anhedral with straight or serrated boundaries, ranging in size from a few tens of micrometers to several millimeters. They also form porphyry in a fine matrix (Fig. 5c). They have moderate to strong undulose extinction, are stretched in the mylonitic foliation and cataclased. In alvikite and calc-silicate mylonitic bands, calcite largely replaces actinolite, biotite and apatite.

Apatite, magnetite, ilmenite and ilmenorutile (intergrowth with ilmenite) are common accessory minerals; zircon, pyrite, rutile and pyrochlore-like minerals are less common. In addition, chalcopyrite, barite, thorite and celestine were also identified.

Apatite occurs as anhedral or subhedral crystals less than 0.8 mm in size, with moderate to strong undulose extinction, stretching out the protomylonitic foliation and showing some cracks filled with recrystallized calcite and monazite (Fig. 5d). Multiple crystals of magnetite, ilmenite and ilmenorutile are common, typically anhedral, 5-10 mm in size and rarely >1 cm in width. These crystals may be concentrated to form larger aggregates. In Passo Feio alvikite samples, ilmenite is common as lamellae in magnetite and as discrete platy crystals <0.5 mm in length. All observed rutile forms very fine-grained aggregates, probably developed at the expense of ilmenite.

The most important Nb mineral recognized belongs to a pyrochlore group, in different alteration stages, here called pyrochlore-like mineral. They form disseminated fine to coarse-grained elongate to anhedral crystals ranging from yellow to dark red (Fig. 5e). The crystals occur disseminated in the carbonate matrix along the foliation and can form aggregates with ferrocolumbite (Fig. 5f), or incomplete pseudomorphs of barite and bastnaesite (Fig. 6a). Other minerals with some Nb concentrations are found in Ti and Fe phases, which for the most part are confined to oxide minerals (ilmenite, rutile, ilmenorutile). Among rock-forming minerals, ilmenite and rutile are the only significant Nb hosts. Columbite was found in just one alvikite sample. Carbonates and phosphates are essentially devoid of detectable Nb using EDS analysis.

Minerals containing REE are present in all carbonatite units and include monazite, pyrochlore-like minerals, bastnaesite, allanite and rontgenite. Monazite occurs as isolated crystals in carbonate matrix or included in minerals such as apatite, ilmenite, ilmenorutile and biotite, sometimes filling fractures in apatite and biotite. Less commonly, there is bastnaesite, allanite and rontgenite replacing pyrochlore-like minerals.

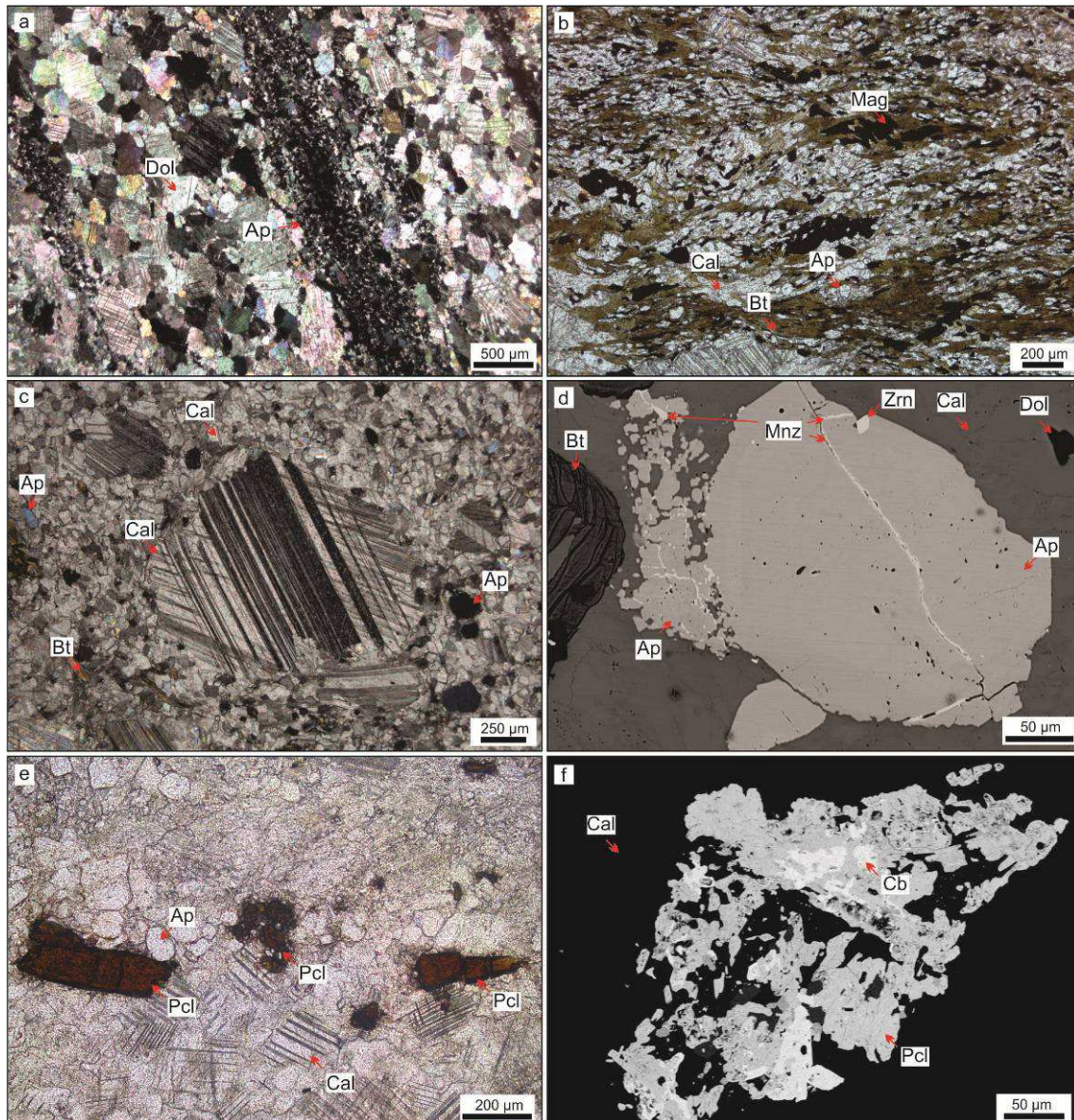


Fig. 5. Selected textural characteristics of Passo Feio and Picada dos Tocós carbonatites: (a) beprosite showing dolomitic matrix and levels with apatite concentration in cross-polarized light (XPL); (b) mylonitic calc-silicate band with aligned biotite, magnetite and apatite grains, all affected by intense carbonation in plane-polarized light (PPL); (c) carbonate porphyry in a carbonate matrix, showing mortar texture (XPL); (d) apatite showing zircon inclusion and cracks filled with monazite in backscattered electron images (BSE); (e) euhedral crystals of thorium-rich pyrochlore-like minerals from alvikite sample (PPL); (f) fragmented pyrochlore-like minerals associated with ferrocolumbite in a calcite matrix (BSE). Ap - apatite, Bt - biotite, Cb - ferrocolumbite, Dol - dolomite, Mag - magnetite, Mnz - monazite, Pcl - pyrochlore-like mineral, Zrn - zircon.

Baddeleyite occurs as crystals dispersed in the carbonate matrix, in places surrounded by a narrow zircon overgrowth (Fig. 6b), and also as inclusions in thorite

and pyrochlore-like mineral aggregates (Fig. 6c). Euhedral trace zircon is common as cumulate bipyramidal crystals in beforite (typical in alkaline rocks, as demonstrated by Corfu et al., 2003), zoned, up to 0.1 mm, associated with apatite and REE minerals (Fig. 6d). They are dispersed in the alvikite, with crystals up to 30 μm in size.

Titanite occurs as prismatic zoned crystals, in places rounded, with different Fe and Ti contents. Two types of titanite were found. The first has inclusions of ilmenite, ilmenorutile and pyrochlore-like minerals (Fig. 6e). The second one has a clean surface, growth along the biotite/chlorite cleavages (Fig. 6f) and can have pyrochlore-like minerals filling some fractures (Fig. 7a). Optically, both titanites are indistinguishable. It is likely that the titanite with inclusions is igneous, and the other one is metamorphic.

Biotite is interstitial or isolated in the carbonate matrix with lamellae following protomylonitic orientation. The size is less than 3.0 mm. The integrated use of texture, petrography and BSE features did not lead to the distinction between biotite from the carbonatite system and that from the host rock. The only evidence is the presence of inclusions of pyrochlore-like minerals and apatite in the magmatic biotite.

Other accessory minerals, including pyrite and chalcopyrite, are common pervasive or filling fractures. Chlorite grew replacing mainly biotite and actinolite as ripiform crystals aligned in the foliation and associated with biotite in mylonitic bands. Chlorite also occurs filling fractures and eventually surrounding plagioclase grains in calc-silicate layers consumed by carbonates (Fig. 7b).

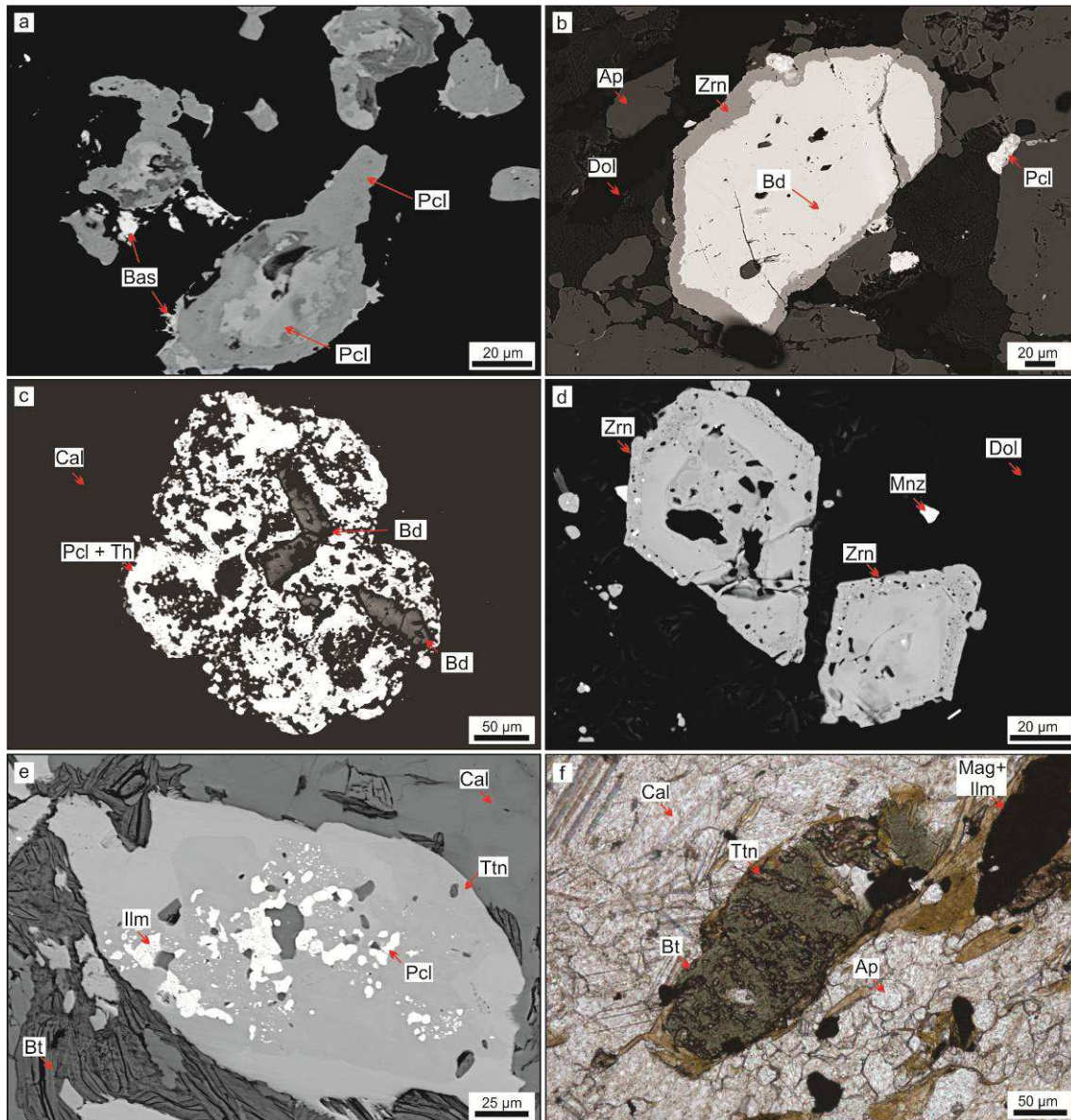


Fig. 6. Selected textural characteristics of Passo Feio and Picada dos Tocos carbonatites: (a) pyrochlore-like minerals with oscillatory composition altered to bastnaesite in backscattered electron images (BSE); (b) baddeleyite grain with zircon overgrowth (BSE); (c) baddeleyite inclusions in pyrochlore and thorite aggregates (BSE); (d) zoned bipyramidal zircon crystals and monazite dispersed in a dolomitic matrix (BSE), dated sample TA-19; (e) biotite grains substituted by titanite, magnetite and ilmenite in a matrix composed of calcite and apatite in plane-polarized light (PPL); (f) pyrochlore-like minerals and ilmenite inclusions in zoned titanite with subtle variable Fe content associated with biotite (BSE). Ap - apatite, Bd - baddeleyite, Bt - biotite, Cal - calcite, Dol - dolomite, Ilm - ilmenite, Mag - magnetite, Mnz - monazite, Pcl - pyrochlore-like mineral, Th - thorite, Ttn - titanite, Zrn - zircon.

One xenolith of globular beforosite into an alvikite sample (Fig. 7c) has abundant dolomite, biotite, intergrowths of ilmenite, rutile and ilmenorutile (Fig. 7d). Pyrochlore-like minerals and monazite are less present, with barite and thorite present as trace minerals. Kink bands and chloritization of biotite are present (Fig. 7e). Close to the border, graphic relations in ilmenite/rutile crystals can be observed (Fig. 7f). This xenolith may suggest more than two intrusive carbonatite events.

Throughout the intrusion, alvikite hosts numerous, partially digested xenoliths of silicate rocks, most of which are fine-grained, foliated biotite amphibolite described below. Very fine-grained quartz-feldspar centimetric xenoliths were also observed in alvikite portions, in all bore cores (Fig. 4f). These rocks are constituted by sub-rounded quartz, feldspar and iron oxides, apparently banded (or foliated). The characteristics are similar to those observed in facies of Bom Jardim Group, a part of the Camaquã Basin. They are also described to low-grade metamorphic phyllonites from Passo Feio Complex (Fragoso-Cesar, 1991). More studies are needed to define which Formation these xenoliths belong.

5.1.2. Biotite amphibolites

Biotite amphibolites enveloping carbonatites in the Picada dos Tocos occurrence exhibit a penetrative foliation and are composed of calcite, biotite, actinolite, hornblende, chlorite, apatite, magnetite, ilmenite, ilmenorutile, pyrite, chalcopyrite and minor plagioclase, pyrochlore, quartz, monazite, pyrite, zircon and titanite; locally, clinopyroxene (augite and diopside-hedenbergite) relics are present.

The mylonitic texture is evidenced mainly by strong stretching and alignment of calcite, biotite, amphiboles, chlorite, apatite and magnetite. The essentially ductile shear also caused boudinage of actinolite and apatite, which eventually have synthetic

fractures and pressure shadows with calcite. Subsequently, brittle tectonics caused fragmentation and brecciation of the rock, with cracks and fissures filled by biotite, calcite and chlorite, suggesting hydraulic fracturing.

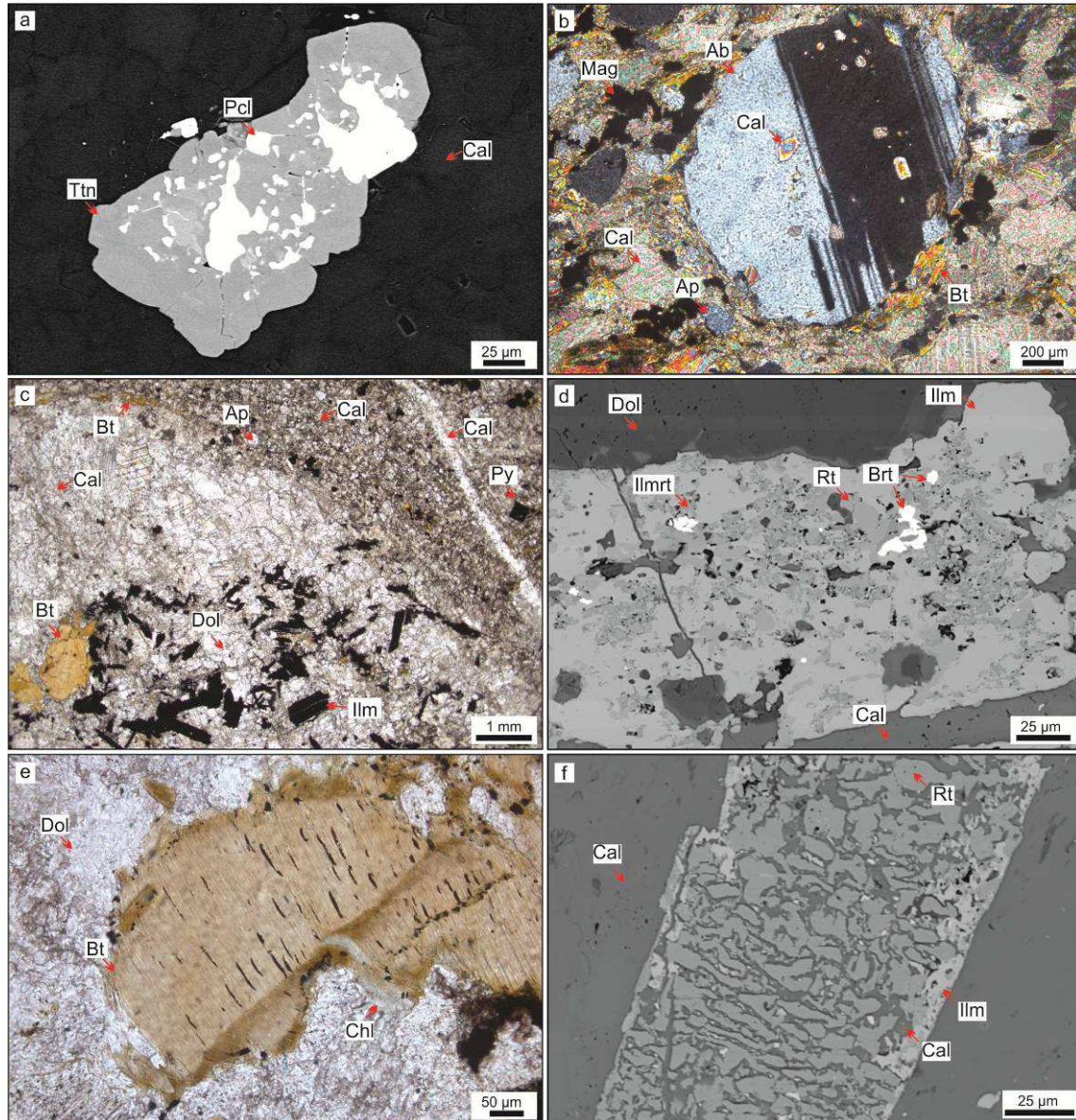


Fig. 7. Selected textural characteristics of Passo Feio and Picada dos Tocós carbonatites: (a) titanite with pyrochlore-like mineral inclusions (replacement?) in backscattered electron images (BSE); (b) rounded albite grain with thermal erosional boundary and substituted by calcite dispersed in a carbonate matrix in cross-polarized light (XPL); (c) textural relationship between beforite xenolith and foliated alvikite, in plane-polarized light (PPL); (d) ilmenite, rutile and ilmenorutile intergrowth with barite inclusions in dolomitic matrix, and calcite veinlets; (e) biotite showing king bands and alteration to chlorite (PPL); (f) graphic texture in a rutile/ilmenite grain close to xenolith border. Ab - albite, Ap - apatite, Brt - barite, Bt - biotite, Cal - calcite, Chl - chlorite, Dol - dolomite, Ilm - ilmenite, Ilmrt - ilmenorutile, Pcl - pyrochlore-like mineral, Py - pyrite, Rt - rutile, Ttn - titanite.

Calcite nematoblastic aggregates in aligned bands along the axial plane of micro and mesofolds developed in biotite aggregates. They replaced intensely biotite and actinolite, as well as apatite with the CO₂ infiltration under a predominantly ductile shear regime.

Biotite is lamellar and strongly oriented, showing tight bends slightly open with transposition flanks, kink bands and recrystallizing in the axial plane, with strong undulose extinction. The mineral is intensely replaced by chlorite, calcite, apatite, titanite and opaque minerals. Chlorite can be lamellar and fibrous, grown from biotite by replacement due to hydrothermalism, and also filling cracks.

The amphiboles (actinolite, hornblende) are ripiform, oriented in the mylonitic foliation, boudinaged and consumed by calcite and apatite. The plagioclase, with polysynthetic twinning and intense undulose extinction, occurs preferably in the biotitic layers, aligned to the foliation.

Opaque minerals are composed of magnetite, ilmenite, ilmenorutile, pyrite. Sometimes the pyrite is idiomorphic. They all show growth relationships from biotite, and mobilized forming aggregates along the fissures, associated with chlorite. Ilmenite and ilmenorutile aggregates exhibit patchy or speckled zoning due to extreme variations in Fe, Ti and Nb content (Fig. 8a and b). Titanite is idiomorphic, grew in biotite and actinolite, and occurs locally.

Close to the contact with sediments from the Bom Jardim Group, the rock displays cataclastic features with cracks filled by chlorite, opaque minerals, calcite and rarely quartz. Although there is a predominance of fragments relative to matrix, intense local cataclase occurred generating ultracataclasite.

The conditions for dynamic metamorphism are lower greenschist facies involving chlorite associated with calcite and opaque minerals under an essentially brittle system

affecting the protolith. Later, with the carbonatite intrusion, this package was affected by cataclase accompanied by CO₂ and H₂O infiltration, causing intense chloritization of amphibole and pyroxene and carbonation/saussuritization of plagioclase.

5.1.3. Titanite-hornblende granofels

The titanite-hornblende granofels from the Passo Feio occurrence are essentially medium-grained with granoblastic texture (Fig. 8c). They are composed of hornblende and titanite, with accessory phases observed including apatite, biotite, pargasite, ilmenite, actinolite, zircon and epidote. Hornblende aggregates are locally aligned, and interpreted as a sub-solidus tectonic structure. Close to the contact with carbonatites, coarse grained garnet and abundant albite are common (Fig. 8d).

The hornblende is anhedral to subhedral, needle-shaped, commonly showing scalloped to embayed grain boundaries sometimes with titanite aggregates exhibiting moderate to strong undulose extinction. The aligned aggregates suggest tectonic arrangement, being consumed by titanite, garnet and epidote (Fig. 8e) under conditions of amphibolite and lower/upper greenschist facies.

The titanite occurs usually as a millimetric to a centimetric aggregates, interstitial and also by coalescence, replacing hornblende grains. It frequently shows inclusions and intergrowth with garnet. The garnet was identified using EDS as grossular, and occurs in rocks close to the carbonatite contact, with grain size >1.0 mm. Textural observations show garnet growing by coalescence in atoll texture, surrounding hornblende and intergrown with titanite.

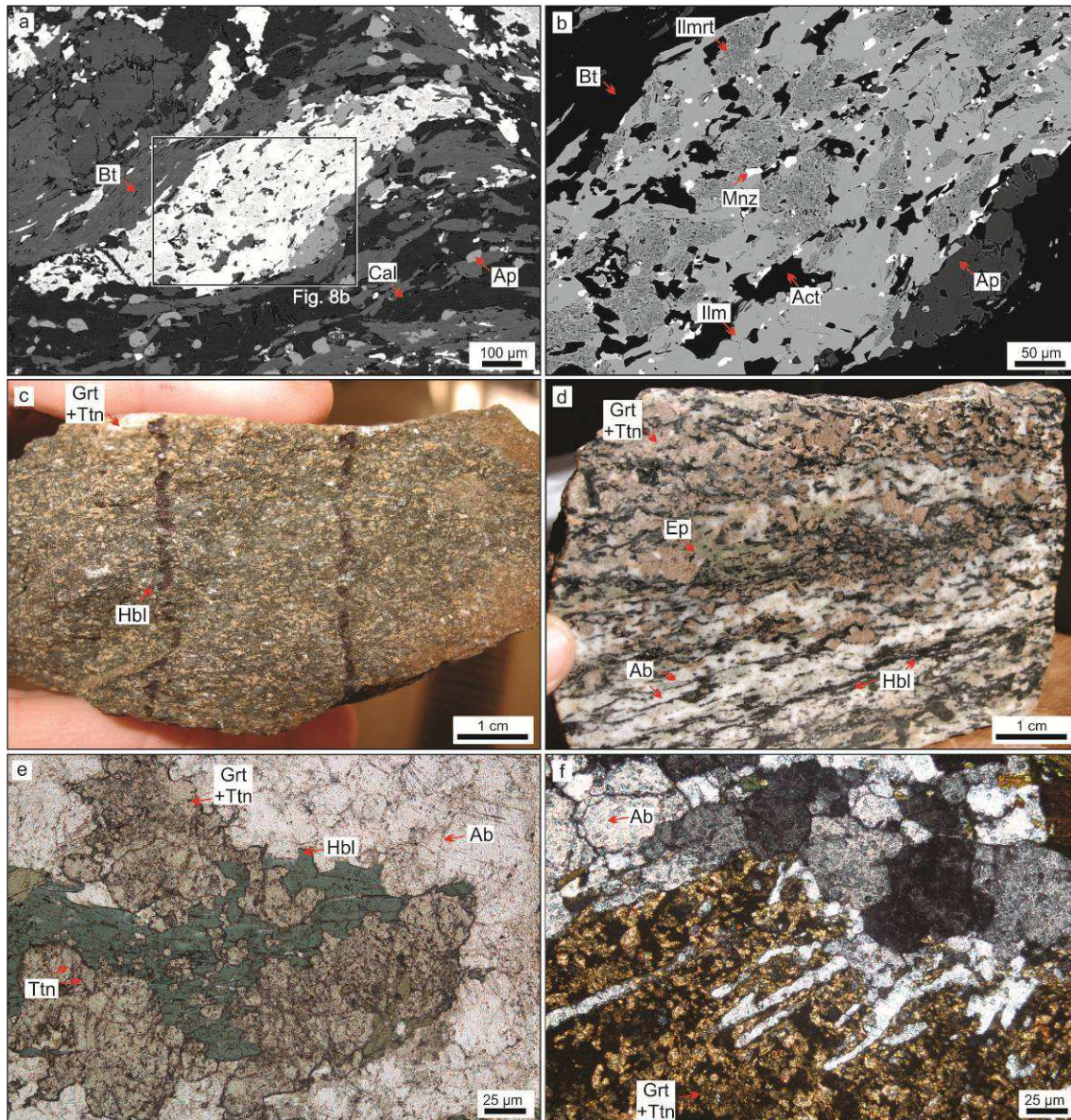


Fig. 8. Selected textural characteristics of Picada dos Tocos biotite amphibolite (a) and (b), and Passo Feio titanite hornblende granofels (c) to (f): (a) polycrystalline ilmenite/ilmenorutile aggregate, e.g. sigmoid in backscattered electron images (BSE); (b) detail of Figure 8a showing overgrowth of ilmenite and ilmenorutile with monazite inclusions, and apatite growth mainly bordering ilmenite/ilmenorutile grains (BSE); (c) titanite hornblende granofels sample showing nematoblastic hornblende replaced by garnet and titanite, in hand sample; (d) sample close to the carbonatite contact, showing needle-shaped hornblende replaced by garnet and titanite intergrowth, strong albitization and levels with epidotization, hand sample; (e) titanite and garnet replacing hornblende in plane-polarized light (PPL); (f) albitite replacing titanite and garnet intergrowth in cross-polarized light (XPL). Ab - albite, Act - actinolite, Ap - apatite, Bt - biotite, Cal - calcite, Ep - epidote, Grt - garnet, Hbl - hornblende, Ilm - ilmenite, Ilmrt - ilmenorutile, Mnz - monazite, Ttn - titanite.

Albite with polysynthetic twinning and intense undulose extinction is abundant close to the carbonatite contact, strongly replacing the garnet/titanite intergrowth (Fig. 8f). Apatite is anhedral, in a few cases subhedral, interstitial or forming aggregates. Biotite and pargasite are interstitial fine-grained, with heterogeneous distribution, but also occur as inclusions in hornblende. Zircon occurs as subhedral, fine-grained crystals included in titanite. Rare amorphous celestine grains occur isolated in the hornblende matrix. Epidote forms granoblastic aggregates elongated parallel to the foliation, resulting from partial hornblende replacement. Iron hydroxide occurs mainly filling fractures.

5.1.4. Mineral geochemistry

The mineral geochemistry was evaluated using discernible zoning in BSE images and the composition obtained by semiquantitative EDS. Carbonates and phosphates analyzed, contain Sr in their structures. The absence of Sr in some analyzed carbonate samples suggests a secondary mineral generation. Some carbonates and all apatite also contain F.

Pyrochlore-like minerals show compositional variation and discernible zoning in BSE, with variable contents of Nb, Ti, Th, Ca, Fe and REE. Mineral phases with Th and U are also present.

5.2. Whole-rock geochemistry

The representative whole-rock chemical analyses for major and trace elements of carbonatites, biotite amphibolites and titanite hornblendite are displayed in Table 1. Carbonatites data are plotted on the Woolley and Kempe (1989) classificatory diagram, shown in the figure 9. Overall, the Ca-carbonatites lie above the 80% CaO reference

line, and the Mg-carbonatites lie between 60% and 80% CaO, all less than 20% FeO_(t) (FeO_(t) = total iron). One sample plots in the Fe-carbonatite field because of the high magnetite and biotite contents, with no Fe carbonates present. Two samples plot between Mg- and Fe- carbonatites because of the mixture between alvikite, beforosite and biotite amphibolite in these samples.

Variations in the modal proportions of biotite, amphibole and apatite are reflected in the content of SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O and P₂O₅. Trace element characteristics of alvikite and beforosite are similar and share the same ranges of trace element abundances and trace element distribution patterns showing typical LREE enrichment (Table 1, Fig. 10 to 12).

Carbonatites and mafic rocks are distinguished on the basis of elemental distribution. The carbonatites have high levels of CaO, P₂O₅, Nb and Sr. Mafic host rocks, on the other hand, contain relatively high contents of SiO₂, Al₂O₃ and FeO_(t); notably they also have significant values of TiO₂, Rb, Nb and Sr, but erratic CaO, Na₂O, K₂O and MgO contents.

The relatively higher values of SiO₂ and FeO_(total) observed in alvikite when compared to beforosite suggest that alvikite silicate and iron-rich minerals crystallized during the early stages of carbonatite magmatic evolution. However, host rock assimilation could contribute significantly with these components. The contents of Al₂O₃, NaO and K₂O are very low. Although carbonatite melts are rich in K and Na (Woodard and Hölttä, 2005), Barker and Nixon (1989) report K- and Na-poor carbonatite magmas at Fort Portal, Uganda. The Caçapava carbonatites lack alkalis, but the enrichment in one Passo Feio fenite sample suggests that the carbonatite magma contained some Na but was relatively poor in K.

Table 1

Representative bulk-chemical analyses of Caçapava carbonatites. Major and trace elements in wt% and ppm, respectively. Rock abbreviations: alvikite (Cc), beforosite (Mc), biotite amphibolite (Ba) and titanite hornblende granofels (Thg).

Sample	TA1	TA2	TA3	TA5	TA8	TA9	TA9-10	TA10	TA11-12	TA16
Borehole/de pth(m)	2/199.8	2/234.7	2/235.1	2/237.2	2/239.4	4/45.0	4/45.05	4/45.1	4/45.3	4/51.5
Rock type	Cc	Mc	Mc	Cc	Cc	Mc	Cc	Ba	Cc	Cc
SiO ₂	4.45	0.71	2.01	1.44	9.26	0.79	0.83	30.40	0.77	7.23
TiO ₂	0.68	0.03	0.02	0.02	2.34	0.07	0.02	4.09	0.01	0.66
Al ₂ O ₃	1.26	0.13	0.15	0.15	3.16	0.23	0.26	9.61	0.18	2.02
FeO(t)*	4.02	2.40	3.33	2.30	6.07	2.64	2.70	12.05	0.53	4.62
MnO	0.20	0.43	0.42	0.54	0.43	0.43	0.20	0.22	0.16	0.18
MgO	2.38	17.50	14.50	5.50	5.80	17.15	2.40	8.82	1.90	2.98
CaO	47.9	33.0	34.7	46.9	38.7	31.8	50.3	14.4	52.4	45.3
Na ₂ O	0.05	0.02	0.03	0.02	0.07	0.03	0.02	2.25	0.03	0.55
K ₂ O	0.06	-	-	-	1.27	-	0.04	3.53	0.05	0.64
SrO	0.57	0.42	0.38	0.22	0.42	0.42	0.62	0.16	0.70	0.62
BaO	0.01	-	-	-	0.08	0.03	0.03	0.12	0.05	0.08
P ₂ O ₅	2.72	2.68	5.58	5.31	3.17	2.00	4.46	2.02	1.67	3.55
LOI	35.3	41.5	36.8	36.6	28.6	42.9	37.3	10.55	41.4	32.0
Total	99.61	98.83	98.18	99.00	99.37	98.49	99.18	98.23	99.85	100.43
V	121	27	72	72	249	18	46	398	14	140
Cr	30	10	10	10	10	10	20	100	10	10
Co	14	21	7	6	26	12	4	48	3	11
Ni	12	7	8	8	25	7	8	54	7	11
Cu	34	5	1	2	70	8	4	35	2	14
Zn	34	34	24	10	113	37	9	96	10	61
Rb	1.5	0.2	0.2	0.2	29	0.5	1.0	99.0	1.0	19.5
Y	56.9	42.8	45.7	52.2	94.8	33.4	85.8	47.2	85.9	78.5
Zr	134	30	106	117	253	26	221	384	111	220
Nb	543	1010	>2500	>2500	1015	448	162	384	158	127
La (ppm)	265.0	127.0	209.0	190.5	331.0	120.5	261.0	142.0	258.0	335.0
Ce	542	342	543	531	606	287	581	292	523	662
Pr	62.5	44.7	68.6	70.2	72.3	37.4	69.4	36.3	67.8	83.9
Nd	226.0	171.5	269.0	279.0	267.0	146.0	277.0	137.5	261.0	306.0
Sm	33.7	27.3	42.5	46.0	45.8	24.9	49.3	25.3	44.0	47.2
Eu	9.34	7.31	10.85	11.00	12.65	6.62	13.60	6.93	12.15	12.85
Gd	22.2	17.85	26.6	26.1	29.7	15.95	36.6	17.7	31.1	31.0
Tb	2.71	2.19	3.15	3.15	3.90	2.01	4.66	2.29	4.02	3.94
Dy	13.40	10.65	14.30	14.65	20.80	9.02	22.00	11.75	20.30	18.15
Ho	2.14	1.60	1.98	2.06	3.30	1.33	3.66	1.85	3.23	2.91
Er	5.03	3.90	4.27	4.42	8.35	2.84	8.20	4.25	7.68	6.78
Tm	0.63	0.43	0.47	0.47	1.08	0.32	0.99	0.52	1.00	0.80
Yb	3.45	2.29	1.98	2.56	6.79	1.80	5.33	2.60	5.62	4.13
Lu	0.44	0.28	0.28	0.30	0.94	0.22	0.73	0.33	0.73	0.53
Hf	2.8	0.4	1.1	1.1	6.3	0.4	1.7	8.7	1.1	3.7
Th	24.5	40.8	59.1	84.3	190.0	71.7	152.5	50.8	130.5	17.5
U	28.0	5.1	2.5	2.6	59.8	12.1	23.3	12.5	23.1	4.6
ΣREE	1188.5	758.9	1196.0	1181.4	1409.6	655.9	1333.5	681.3	1239.6	1515.2
La/Lu _(e)	62.51	47.08	77.48	65.91	36.55	56.85	37.11	44.66	36.68	65.61

FeO(t) = Total Iron; ΣREE = Total Rare Earth Elements, (-) Below detection limit (K₂O, BaO)

Table 1 (cont.)

Sample	TA18	TA19	TA20	TA21	TA23	TA24	TA25	TA26	PF	TA1320	PF1
Borehole/ depth (m)	5/21.0	5/52.35	5/54.25	5/54.3	5/54.4	5/64.37	5/64.41	5/67.25	Outcrop	Outcrop	Outcrop
Rock type	Cc	Mc	Mc	Ba	Cc	Ba	Cc	Cc	Cc	Thg	Thg
SiO ₂	1.15	1.88	6.71	35.90	2.43	20.20	2.25	11.30	5.48	46.50	36.30
TiO ₂	0.03	0.10	0.18	3.66	0.04	3.09	0.10	1.69	0.48	1.45	5.34
Al ₂ O ₃	0.17	0.27	0.61	10.50	0.94	4.16	0.56	3.66	0.41	16.50	9.89
FeO(t)*	3.77	2.55	3.32	12.95	7.17	10.05	3.08	6.22	9.25	9.84	17.15
MnO	0.25	0.51	0.32	0.15	0.20	0.35	0.24	0.30	0.35	0.17	0.32
MgO	3.43	9.59	10.70	9.83	3.13	14.85	3.94	6.92	3.60	2.23	5.98
CaO	48.60	41.50	36.90	11.45	45.80	19.80	46.60	37.20	44.70	13.00	18.75
Na ₂ O	0.04	0.02	0.02	1.58	0.09	0.44	0.14	0.10	0.17	5.01	1.79
K ₂ O	0.02	0.01	0.07	2.29	0.05	2.44	0.15	0.89	0.02	0.68	0.91
SrO	0.71	0.37	0.36	0.13	0.46	0.21	0.64	0.22	0.52	0.43	0.06
BaO	0.05	0.01	0.23	0.17	0.02	0.12	0.07	0.09	0.02	0.04	0.02
P ₂ O ₅	3.12	4.71	8.38	0.84	9.55	3.22	5.65	5.68	2.88	1.25	1.12
LOI	37.8	37.8	29.9	10.45	28.5	19.55	34.4	24.8	32.3	1.22	1.18
Total	99.14	99.33	97.70	99.95	98.38	98.49	97.82	99.07	100.10	98.30	98.82
V	76	43	70	373	72	257	60	192	227	358	640
Cr	30	20	20	370	10	10	10	20	10	10	60
Co	16	8	11	54	7	30	17	26	12	18	49
Ni	5	14	17	200	10	28	8	27	13	2	46
Cu	16	8	11	54	7	30	17	26	12	18	49
Zn	36	37	30	106	25	176	35	64	185	50	134
Rb	0.5	0.2	1.6	64.2	1.2	64.3	3.8	20.7	0.3	7.2	4.4
Y	91.6	190.0	82.4	36.5	91.0	63.6	106.0	86.6	58.5	34.0	80.2
Zr	32	1460	140	322	761	281	120	354	98	392	578
Nb	826.0	859.0	1530.0	184.0	85.4	1140.0	1845.0	1530.0	166.5	45.9	239.0
La (ppm)	269.0	552.0	259.0	84.0	300.0	284.0	322.0	222.0	229.0	40.0	90.5
Ce	580	1095	646	173	652	590	711	572	483	71.3	271
Pr	74.9	140.0	84.7	22.4	88.1	72.1	93.0	77.1	53.7	8.23	30.6
Nd	291.0	536.0	339.0	86.6	347.0	269.0	366.0	307.0	207.0	35.3	128.5
Sm	49.10	94.30	58.60	16.45	60.60	45.30	62.70	54.90	33.00	7.72	23.80
Eu	13.80	24.30	14.75	4.50	15.65	12.05	18.05	15.80	9.18	2.57	6.95
Gd	34.30	60.50	36.00	11.50	40.10	28.20	43.00	37.30	23.60	7.56	20.30
Tb	4.43	7.65	4.30	1.57	4.69	3.68	5.35	4.80	2.93	0.93	2.96
Dy	22.30	39.30	21.70	7.73	22.80	17.85	27.30	23.70	13.55	5.00	15.60
Ho	3.67	6.67	3.24	2.28	3.53	2.57	4.22	3.52	2.22	0.93	2.96
Er	8.94	18.95	7.55	3.02	7.87	5.68	9.70	8.01	5.08	2.72	7.51
Tm	1.15	2.80	0.91	0.40	0.96	0.75	1.21	0.91	0.62	0.41	0.96
Yb	6.02	18.02	5.20	2.32	4.76	3.80	6.94	5.08	3.53	2.59	5.89
Lu	0.80	2.80	0.68	0.31	0.68	0.44	0.91	0.61	0.42	0.37	0.82
Hf	0.6	16.2	2.0	7.5	8.2	6.8	1.8	6.0	1.7	5.9	12.8
Th	156.5	173.5	327.0	29.2	933.0	256.0	354.0	185.0	9.87	3.68	27.6
U	9.9	8.0	56.2	10.1	50.7	95.3	72.5	26.1	6.4	6.1	5.8
ΣREE	1359.4	2598.5	1481.6	415.1	1548.7	1335.7	1671.4	1332.7	1066.8	185.6	608.4
La/Lu _(a)	34.90	20.46	39.53	28.13	45.79	67.00	36.73	37.78	56.59	11.22	11.46

FeO(t) = Total Iron; ΣREE = Total Rare Earth Elements, (-) Below detection limit (K₂O, BaO)

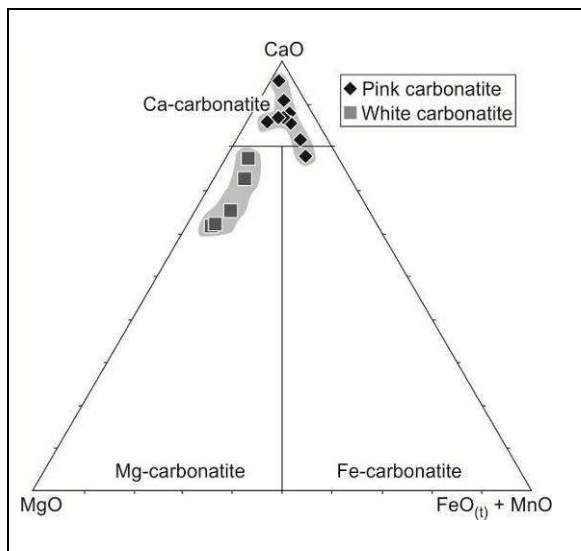


Fig. 9. Carbonatite ternary CaO - MgO - FeO(t) + MnO discrimination diagram after Woolley and Kempe (1989) for Caçapava samples. The carbonatite plots between the fields of calciocarbonatite and magnesiocarbonatite. FeO(t) = total iron.

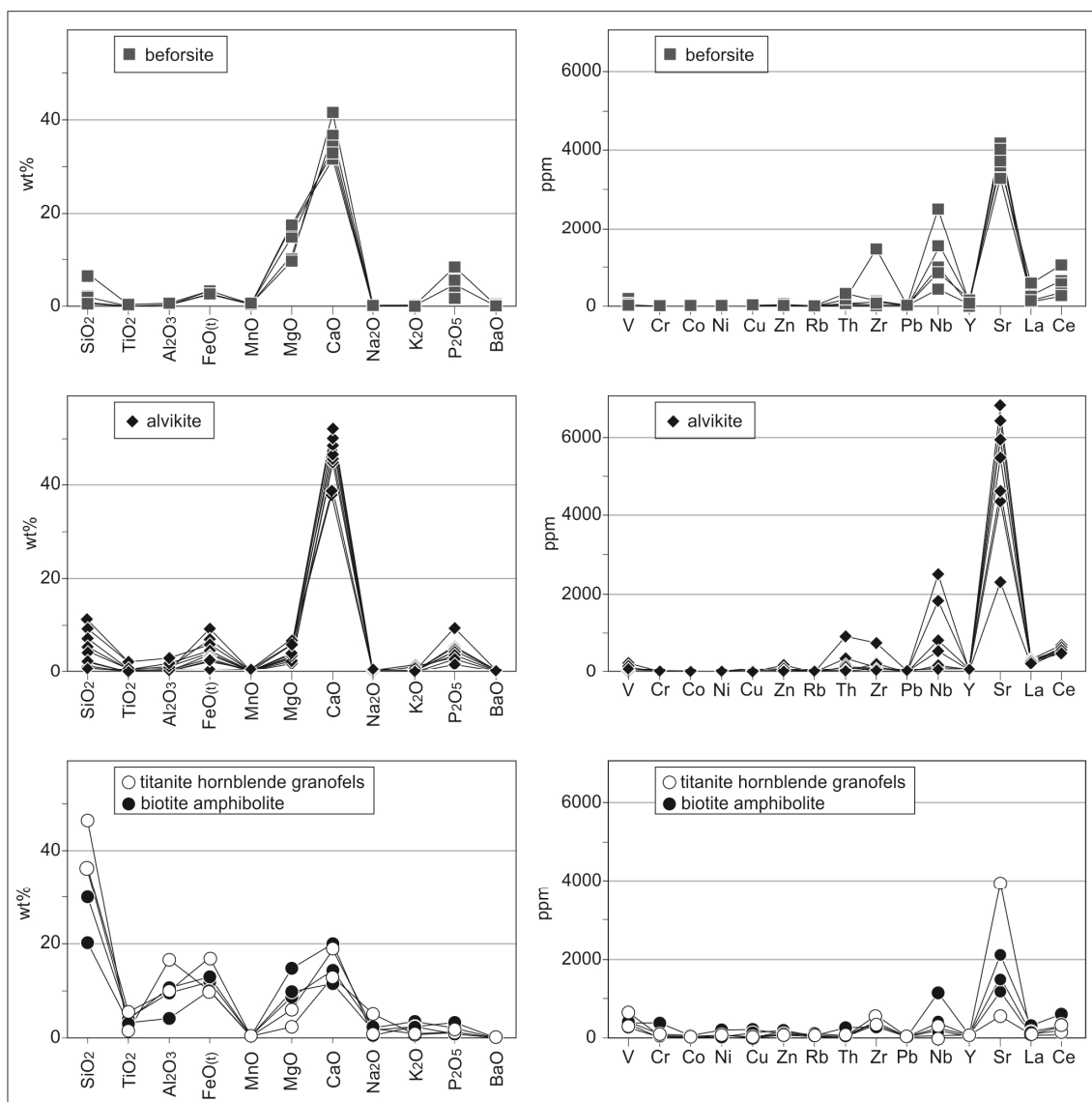


Fig. 10. Average composition of beforosite, alvikite, biotite amphibolite and titanite hornblende granofels.

Some relevant plots are shown in Figure 11 to evaluate the characteristics and evolution of both carbonatites. A negative correlation between CaO and SiO₂ is observed in alvikite samples, and similar behavior is seen between MgO and SiO₂ in beforosite samples, probably because silica minerals fractionated during carbonatite evolution. A positive correlation between TiO₂-SiO₂ and FeO_(total)-SiO₂ mainly in alvikites could also be explained by the abundant Ti-rich biotite in the host rocks and xenolith content. A positive correlation between CaO, P₂O₅ and ΣREE (Total Rare Earth Elements) and a negative correlation between MgO and ΣREE is restricted to beforosite samples, while the positive correlation between Ba and ΣREE is an exclusive alvikite characteristic. A negative correlation between CaO and MgO, which can be referred to as mineral ratio (e.g. calcite/dolomite in carbonatites), characterizes all studied carbonatites. Sr is variably enriched and shows erratic variation, the larger amounts found in alvikite, as suggested by the occurrence of celestine. In alvikites, Sr contents decrease when MgO increases, but opposite behavior is observed in beforosites. The analyzed samples have relatively lower Nb contents compared to carbonatites from the literature (cf. Woolley and Kempe, 1989): 85.4 to >2500 ppm for alvikites and 448 to >2500 for beforosites.

For alvikite and beforosite, ΣREE vary within the intervals 1067 - 1671 ppm and 275 - 2599 ppm, respectively (Table 1). Figure 11 shows the variation of the La and Ce contents whereas the early-formed beforosite is richer in LREE than the late-formed. This correlation is subtle in alvikites. The REE abundances were normalized to chondrite using the primitive mantle values of McDonough and Sun (1995), that represent CI (carbonaceous) chondrites, which contain carbon, water and other volatile elements. The values (Fig. 12) show a large enrichment when compared with other terrestrial rocks and a strong fractionation between light and heavy REE (LREE and

HREE). All samples are LREE-enriched with $\text{La}_{(n)}/\text{Lu}_{(n)}$ ratios of 20.46 to 77.48 for beforites and 34.90 to 65.91 for alvikites ($\text{La}_{(n)}/\text{Yb}_{(n)}$ beforite = 20.60 – 71.71 and $\text{La}_{(n)}/\text{Yb}_{(n)}$ alvikite = 29.69 – 55.10).

At the current stage of study, the magma evolution for the carbonatite is not clear. The observed chemical characteristics suggest an evolution of an early alvikite to a late beforite.

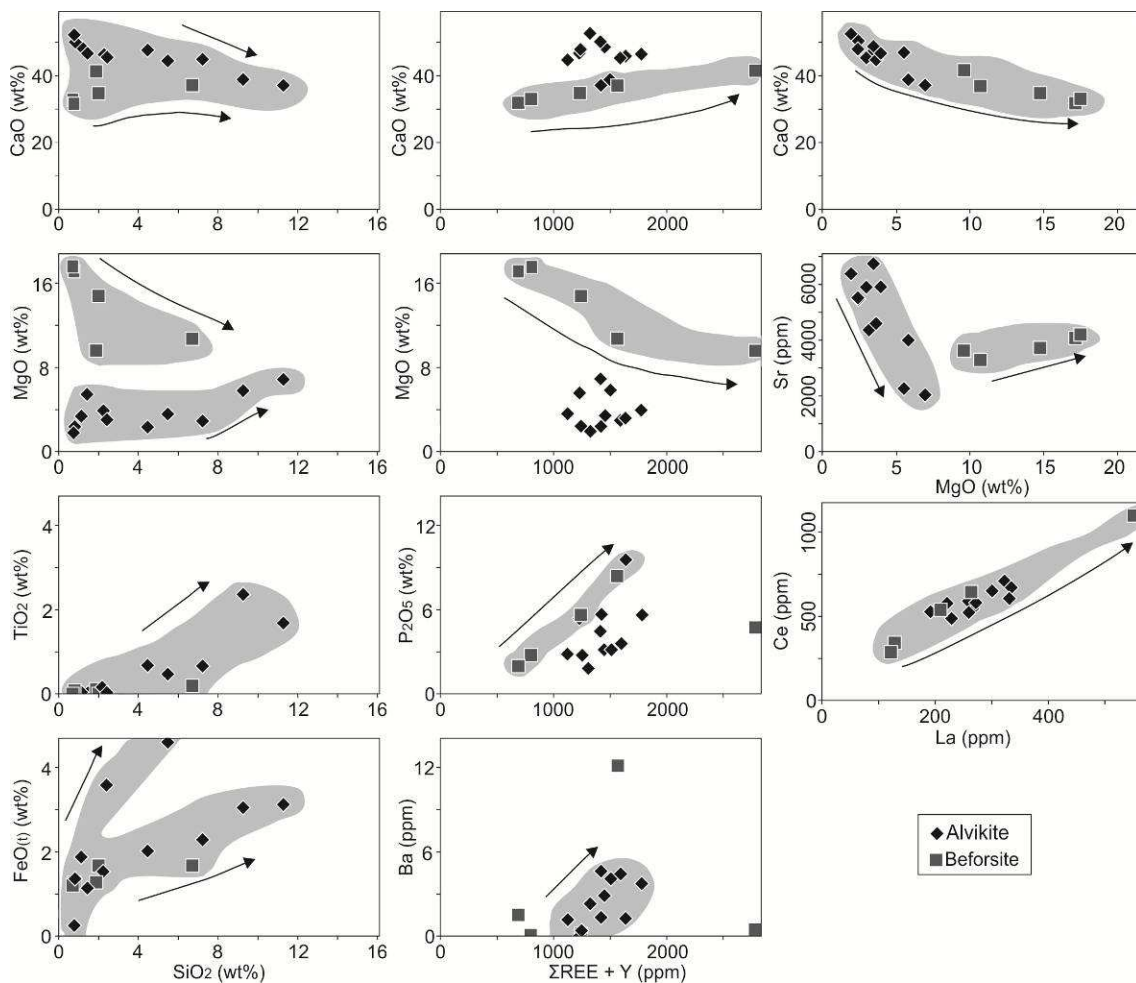


Fig. 11. Correlation of selected major element oxides and trace elements of Caçapava carbonatite samples.

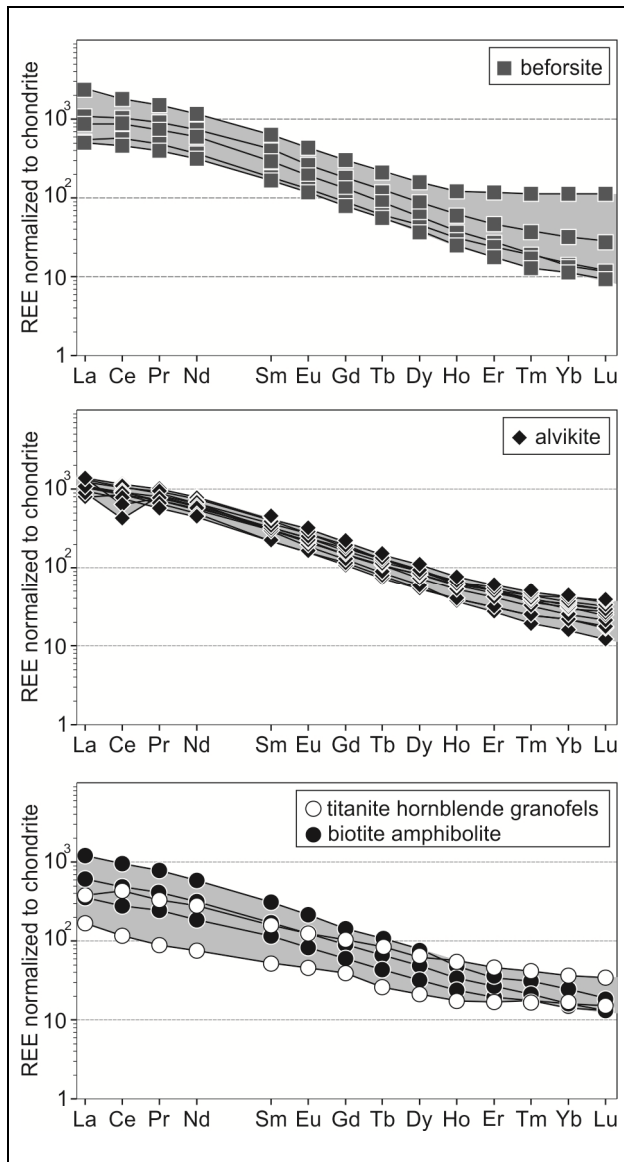


Fig 12. Chondrite normalized REE diagram (McDonough and Sun, 1995) for the studied carbonatites and mafic rocks.

5.3. Geochronology

Based on field relationships, the relative age of the carbonatite system is interpreted as older than the Caçapava granite intrusion and younger than rocks from the basis of Camaquã Basin. The LA-ICP-MS dating of zircon grains from one representative sample of beforsite yields significant information regarding the age of the rock, corroborating the field observation, and has established an absolute timeframe for the emplacement of the studied carbonatite. The analyzed zircons have short prismatic and bipyramidal habits and show a diameter of between 40 and 100 μm . Internal structures

observed in CL and BSE show concentric planar zonation indicating igneous origin for zircons (Corfu et al., 2003).

Eight zircon grains were analyzed, and four show LA-ICP-MS data with an anomalously high content of common-Pb resulting in a large uncertainty, so these samples were rejected for calculation of the age. However, four zircon spots have concordant U-Pb data and yield an age of 603 ± 4.5 Ma interpreted as the igneous crystallization age, as shown in Table 2, Figures 13 and 14.

This Caçapava carbonatite age is within the 650-500 Ma (Late Neoproterozoic-Cambrian) worldwide alkaline post-collisional magmatism described by Veevers (2004, 2007), that includes A-type granite, nepheline syenite and carbonatite associated of ARCs with rifts or extensional environments, denoting crustal extension. Furthermore, during the Ediacaran, a collision of the Rio de La Plata and Encantadas microcontinent is described followed by a transpressive tectonism and volcanic activity with shoshonitic, high-K calc-alkaline and tholeiitic characteristics (Saalman et al., 2010; Philipp et al., 2016 and references therein). Probably the carbonatite intrusion is related to one of these events.

Table 2*193 nm laser ablation ICP-MS U-Pb analyses of selected zircon.*

Sam.	Isotopic ratios ($\pm 1\sigma$ errors)			Age ($\pm 2\sigma$ errors), Ga			Pb total %	Pb rad Ppm	Th Ppm	U Ppm	Th/U	Conc. 206/238 207/235	Conc. 206/238 207/206
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$							
2.1	0.0975 (0.0014)	0.7556 (0.0422)	0.0562 (0.0035)	0.600 (0.008)	0.571 (0.025)	0.460 (0.145)	7,42	19	235	91	2,58	104	130
3.1	0.0964 (0.0023)	0.7537 (0.0763)	0.0567 (0.0066)	0.593 (0.013)	0,570 (0,044)	0,480 (0,150)	2,00	20	327	73	4,49	104	123
5.1	0.0972 (0.0013)	0.7558 (0.0376)	0.0564 (0.0031)	0.598 (0.008)	0.572 (0.021)	0.468 (0.119)	1,79	22	240	102	2,36	104	127
8.1	0.1012 (0.0016)	0.8114 (0.0496)	0.0582 (0.0039)	0.621 (0.009)	0.063 (0.028)	0.536 (0.141)	2,96	26	512	94	5,43	103	116
Zircons not used to age calculation													
1.1	0.0966 (0.0013)	0.7193 (0.0387)	0.0540 (0.0031)	0.595 (0.008)	0.550 (0.023)	0.371 (0.132)	20,84	16	193	92	2,10	108	160
4.1	0.0898 (0.0015)	0.7239 (0.0454)	0.0584 (0.0042)	0.555 (0.009)	0.553 (0.027)	0.546 (0.160)	6.51	16	233	70	3.33	100	101
6.1	0.1108 (0.0024)	0.8304 (0.0789)	0.0544 (0.0059)	0.677 (0.014)	0.614 (0.043)	0.387 (0.207)	6.62	15	231	49	4.75	110	175
7.1	0.0993 (0.0017)	0.7762 (0.0560)	0.0567 (0.0043)	0.610 (0.010)	0.583 (0.031)	0.479 (0.161)	9.52	19	277	83	3.36	104	127

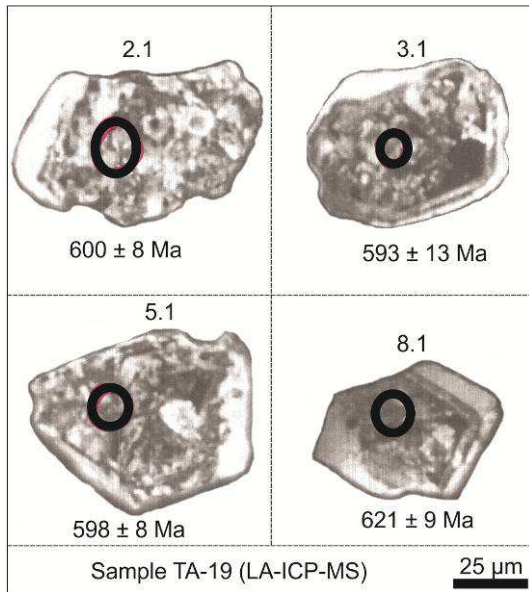


Fig. 13. Zircon cathodoluminescence (CL) images for the studied samples. The circles show LA-ICP-MS dating spots and corresponding U-Pb ages (in Ma).

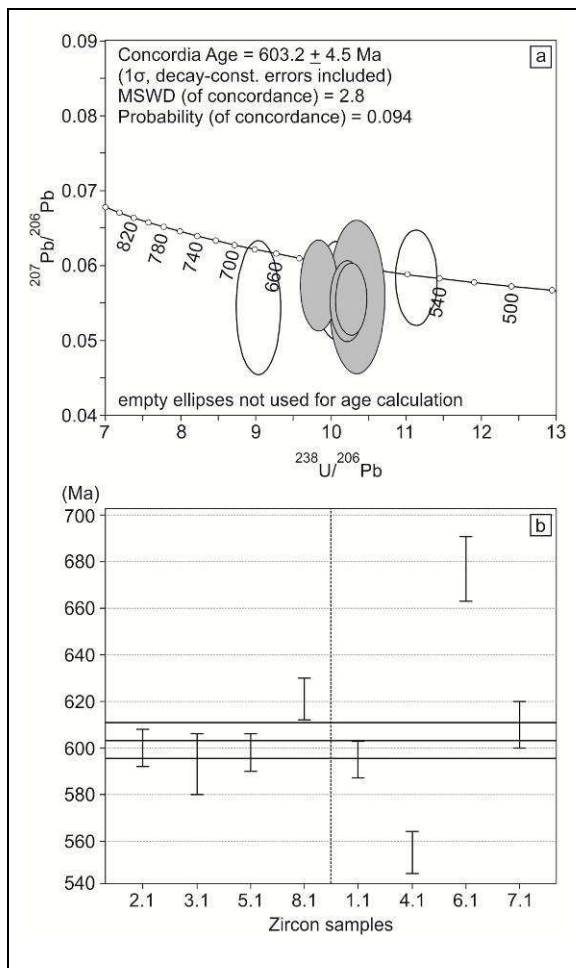


Fig. 14. (a) Isotopic analyses of zircon crystals displayed in a Tera-Wasserburg Concordia diagram; (b) error bar graph of the weighted average of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages. Error in 1σ .

6. Tectonic setting

Many studies have shown that primary carbonatite magmas can be generated from mantle peridotite, with invariably magnesian composition, and the reaction of the lherzolite to wehrlite mantle leading to the production of calciocarbonatite magmas (Wyllie, 1989; Wyllie and Lee, 1998; Dalton and Wood, 1993; Woodard and Hetherington, 2014). Other studies suggest carbonatites to be derived from the melting recycled carbonated oceanic crust (eclogite) (Doulcelance et al., 2010, Hammouda and Keshav, 2015, Hoernle et al., 2002). Experiments results of Hammouda (2003) and Kiseeva et al. (2012) suggest that naturally calcic carbonatites could be the result of direct melting of carbonated eclogite. However, experimental results of Dasgupta et al. (2004) and Yaxley and Brey (2004) obtained magnesian liquids, showing it strongly relies on the starting composition. Because of the low volume and high reactivity of carbonatite magmas, as well as physico-chemical barriers, an extensional tectonic environment is needed to allow for rapid emplacement in the upper crust. Experiments done by Thomsen and Schmidt (2008) using complex systems, representing subducted carbonated pelitic sediments, resulted in potassic silicate and carbonatite melts immiscible under upper mantle conditions. Thus, partial melting of a subduction-enriched mantle could produce ultrapotassic or shoshonitic silicate melts with associated immiscible carbonatite (Woodard and Hetherington, 2014). Examples of carbonatites from post-collisional tectonic settings include Naantali, SW Finland (Woodard and Hetherington, 2014 and therein references), Hongcheon area, South Korea (Kim et al., 2016), Maoniuping, Lizhuang and Dalucao, Sichuan, China (Hou et al., 2006) and Eden Lake, Manitoba, Canada (Chakmouradian, 2008).

Previous studies (e.g. Lima & Nardi, 1988; Paim et al., 2000; Sommer et al., 2006) show a shoshonitic to high-K calc-alkaline magmatic activity in Sul-Riograndense shield. It is represented by shoshonitic granitoids such as the Lavras do Sul and their volcanic equivalent Hilário andesites with associated lamprophyre dikes. These rocks are related to the same Cerva-Alves, T. (2017) *Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil*

period/event of carbonatite emplacement. Sommer et al. (2005) interpreted that the magmatism results from the melting of subducted rocks, whereas the high-Nb magmas display less influence of subduction-related metasomatism, and are closer to magmas produced from intraplate sources. Isotopic and geochronological data presented by Hartmann et al. (2011), indicate a subduction activity between 900 and 700 Ma, resulting in the closure of an ocean and consumption of the oceanic lithosphere. Lima and Nardi (1998), however, considered that the differentiation processes of the shoshonitic magmatism have negligible crustal involvement.

The age results obtained in this study fit with the Dom Feliciano Belt tectonic model, where emplacement in the upper crust was facilitated by the reactivation of pre-existing deep shear zones and associated structures (e.g. Caçapava shear zone) at the onset of tectonic extension. The Caçapava carbonatites intruded parallel to a normal fault, close to a shear zone, which likely acted as a conduit for the carbonatite magma. Despite the evidences, specific studies are needed to prove the genetic relationship between shoshonitic and carbonatitic magmatism in the Sul-Riograndense Shield.

7. Discussion

Calcite, dolomite, apatite, REE and Nb minerals, barite, strontianite and thorite are associated with different phases of carbonatite intrusion and consequent hydrothermal alteration. According to Mitchel (2005a), in primary partial-melting sequence of carbonatites, a partial melting progress is marked by an increase in the activity of silica in the melt. As SiO₂ essentially participates in silicates, it decrease with the evolution of the carbonatite magma and silicates mostly crystallizing during the early stages (Gomide et al., 2016). Applying this reasoning, added to the petrographic observations, we can interpret that the alvikite is more silicate enriched compared to beforsite and represents an early stage of the carbonatite magmatism. Nonetheless, the beforsite contains less Ba concentration than expected. The

Cerva-Alves, T. (2017) Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil

absence of sodic pyroxene, and rare fenitization processes may be related to the small dimension of bodies and primary magma chemistry.

Baddeleyite crystals enveloped by zircon, and thorite replacing pyrochlore-like minerals, indicate an increase in silica and thorium activity in the late evolution of the rock. The silica may be assimilated from metasedimentary silicate host rocks or can have a late hydrothermal origin. Petrography studies suggest that some biotite, titanite and amphibole are relics of the host rock, but titanite and biotite can also have an igneous origin related to carbonatite.

Low density and low viscosity characteristics of carbonatite magmas make cumulate processes and gravitational settling important aspects for the development of carbonatite complexes (Kjarsgaard and Hamilton, 1989; Le Bas, 1989; Constanzo et al., 2006; Woodard and Hetherington, 2014). The presence of compositional millimetric apatite banding supports our interpretation that the main foliation in the Caçapava carbonatites is primarily a magmatic feature linked to a syncinematic emplacement.

Post-magmatic tectonic events and late hydrothermal phases are evidenced by small scale folding of banding with minerals oriented with respect to the external regional foliation (host rocks), brecciation and presence of (1) chlorite filling fractures and pervasive calcite fracture filling, (2) associated veins filled by quartz and chlorite, (3) pyrite and less commonly chalcopyrite fracture filling and pervasive, and (4) hematite fracture filling and along the foliation. Furthermore, the brecciation is localized, observed close to faults, suggesting that the Caçapava carbonatite intrusion was not explosive.

During the low-temperature hydrothermal processes that produced carbonate-chlorite-quartz veins, hydrothermal carbonate replaced original magmatic carbonate in the carbonatite. These processes were unable to accommodate large cations such as Sr, and secondary carbonates formed without Sr. As a result, these elements preferentially partitioned into the hydrothermal fluid, which explains the occurrence of some free strontium carbonates in the matrix and veins. Following the indication of Mitchel (2005b), the significant presence of Nb, Cerva-Alves, T. (2017) Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil

Ti and P, and low REE, Sr and Ba concentrations suggests that the carbonatite would be associated with the melilitite clan, although no silicate rock associated were found.

There are no indications suggesting a parental relationship between the host mafic rocks and intruded carbonatites. The signature observed in aerogeophysics, especially in the Passo Feio occurrence, suggests that there is a much larger carbonatite system at depth than observed in outcrops. These bodies are probably interspersed with host rocks.

8. Conclusions

(1) The field relationships, mineralogy and geochemistry were used to study and characterize carbonate dikes in Caçapava do Sul, southernmost Brazil, as a first occurrence of carbonatite in the region.

(2) The discovery of carbonatite bodies in the Caçapava do Sul region, southern Brazilian Shield, led to the characterization of early alvikite, rich in host rock xenoliths, followed by late beforosite, in an intrusive sequence into the Passo Feio Complex.

(3) The shape of bodies observed in outcrops, drill cores and geophysical images indicate that they are tabular, possibly dikes or sills. Because of the shape of the bodies and no directly known igneous alkaline rocks association, were classified as linear carbonatites. In addition, the described porphyritic texture is indicative that there are shallow bodies. It would be a shallower expression of a larger body at depth.

(4) Calcite and dolomite followed by apatite are the dominant minerals in the Caçapava carbonatites, and constitute up to 80% of the rock. Biotite xenocrysts and hydrothermalized xenoliths of the biotite amphibolitic host rocks are abundant. Minerals containing REE are present in all carbonatite units and include monazite, pyrochlore-like minerals, bastnaesite, allanite and rontgenite. Zircon, baddeleyite, pyrite, rutile, chalcopryrite, barite, thorite and celestine are the other accessory minerals.

(5) The studied carbonatites have high levels of CaO, P₂O₅, Nb and Sr. Trace element characteristics of alvikite and beforosite are similar and share the same ranges of trace element abundances and trace element distribution patterns showing typical LREE enrichment.

(6) The Caçapava carbonatites lack alkalis, but the enrichment in one Passo Feio fenite suggests that the carbonatite magma contains some Na but was relatively poor in K.

(7) The U-Pb zircon dating yields an Ediacaran age for magmatism at ca. 603.2 ± 4.5 Ma, one of few carbonatites in the Precambrian Brazilian Shields, and the only dated carbonatite in southern Brazil related to the Pan-Gondwanaland (650-500 Ma) Arc activity described by Veevers (2004, 2007).

Acknowledgments

This study is part of the Master of Science dissertation of Tiara Cerva-Alves at Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. The investigation was supported financially through a grant to Marcus V. D. Remus by Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Exploração e Origem de Rochas Fosfáticas e Carbonáticas no RS: Novas Fontes de Insumos para a Agricultura e Indústria Mineral - Edital Universal 14/2012, Proc. 482500/2012-3) of Brazil. We acknowledge the contributions of Alexandre R. da Rocha, Nilson Torres, Marcelo Gindri, Juliana Vargas, Francisco Benetti and Johnny de La Cerda, from Mining Ventures Brazil, for carbonatite drill core samples, company data, field discussions and partnership, Gilberto Santos to guidance on laboratory procedures, Léo A. Hartmann and Karen Pires for incisive comments on this manuscript. We are grateful to three anonymous journal reviewers for their contribution to the improvement of the article.

References

- Adrião, A.B., 2015. Mantle heterogeneity on the source of Paraná continental flood basalt: new evidence from 128 Ma Rosário do Sul kimberlitic Province, Southern Brazil. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Master's Thesis (unpublished). 45p.
- Alkmim, F.F., 2004. O que faz de um cráton um cráton? O cráton do São Francisco e as revelações almedianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, São Paulo, pp. 17-35.
- Almeida, F.F.M., 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*. Departamento Nacional de Produção Mineral. 241, 36 p.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*. 17 (1-2), 1-29.
- Andrade, S., Ulbrich, H.H., Gomes, C.B., Martins, L., 2014. Methodology for the Determination of Trace and Minor Elements in Minerals and Fused Rock Glasses with Laser Ablation Associated with Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-Q-ICPMS). *American Journal of analytical Chemistry*. 5, 701-721.
- Angélica, R.S., Costa, M.L., 1993. Geochemistry of rare-earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Pará, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*. 47, 165-182.
- Antonini, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Riffel, B.F., Yamamoto, E., 2003. The Early Proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia State, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for a enriched mantle origin. *Mineralogical Magazine*. 67 (5), 1039-1057.
- Barker, D.S., 1989. Field relations of carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: genesis and evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 38-69.
-
- Cerva-Alves, T. (2017) *Geologia dos carbonatitos ediacaranos de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil*

- Barker, D.S., Nixon, P.G., 1989. High-Ca, low alkali carbonatite volcanism at Fort Portal, Uganda. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 103, 166-177.
- Biondi, J.C., 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes. In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds), *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, São Paulo, pp. 707-755.
- Bitencourt, M.F., 1983. Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região e Caçapava do Sul, RS. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Master's Thesis (unpublished), 161 p.
- Bitencourt, M.F., Florisbal, L.M., Sbaraini, S., Rivera, C.B., 2015. Idades U-Pb e a duração do magmatismo ultrapotássico do Maciço Sienítico Piquiri. *Boletim de Resumos. IX Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*. Florianópolis, SC. Brazil.
- Burger Jr., C.; Ribeiro, M., Gerhardt, A.L.B., 1988. On the alkaline rocks of Piratini, Rio Grande do Sul, Brazil. *Paula-Coutiana*. 2, 81-112.
- Caldasso, A.L., Sander, A., 1994. Diatrema de canguçu e Rochas Alcalinas Associadas. 38º Congresso Brasileiro de Geologia, Balneário Camburiú/SC. pp.59-60.
- Chakmouradian, A.R., Mumin, A.H., Demény, A., Elliott, B., 2008. Postorogenic carbonatites at Eden Lake, Trans-Hudson Orogen (northern Manitoba, Canada): Geological setting, mineralogy and geochemistry. *Lithos*. 103, 503-526.
- Chemale Jr., 2000. A Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds), *Geologia do Rio Grande do Sul*. UFRGS, Porto Alegre, pp. 13-52.
- Cordani, U.G., Brito-Neves, B.B., 1982. The geologic evolution of South America during the Archean and Early Proterozoic. *Revista Brasileira de Geociências*. 12 (1-3), 78-88.
- Corfu, F., Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., Kinny, P., 2003. Atlas of Zircon Textures. In: Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O (Eds), *Zircon. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 53, pp. 469-500.

- Costanzo, A., Moore, K.R., Wall, F., Feely, M., 2006. Fluid inclusions in apatite from Jacupiranga calcite carbonatites: evidence for a fluid-stratified carbonatite magma chamber. *Lithos*. 91, 208–228.
- Costa, M.L., Fonseca, L.R., Angélica, R.S., Lemos, V.P., Lemos, R.L., 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*. 40, 193-204.
- CPRM, 2010. Projeto Aerogeofísico Escudo do Rio Grande do Sul. LASA PROSPECÇÕES S.A./Geological Survey of Brazil, Technical Report, 260 p.
- CPRM, 2015. Mapa Geológico Simplificado do Brasil. Geological Survey of Brazil, DGEO - Departamento de Geologia, DIGEOP - Divisão de Geoprocessamento, DIARMI - Divisão de Avaliação de Recursos Minerais.
- Dalton, J.A., Wood, B.J., 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wall rock reaction in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*. 119, 511-525.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Dellas, N., 2004. The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 149, 288-305.
- Doucelance, R., Hammouda, T., Moreira, M., Martins, J.C., 2010. Geochemical constraints on depth of origin of oceanic carbonatites: the Cape Verde case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 7261-7282.
- Fragoso-Cesar, R. 1991. Tectônica de Placas no Ciclo Brasileiro: as orogenias dos cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Ph.D. Thesis. 366p.
- Fuck, E.A., Brito-Neves, B.B., Schobbenhaus, C., 2008. Rodinia descendants in South America. *Precambrian Research*. 160, 108-126.

- Gastal, M.C.P., Lafon, J.M., Ferreira, J.F.F., Magro, J.F.U., Remus, M.V.D., Sommer, C.A., 2006. Reinterpretação do Complexo Intrusivo Lavas do Sul, RS, de acordo com os sistemas vulcano-plutônicos de subsidência. Parte 1: geologia, geofísica e geocronologia ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). *Revista Brasileira de Geociências*. 36 (1), 109-124.
- Giovanini, A.L., 2013. Contribuição à geologia e geoquímica do carbonatito e da jazida (Nb, ETR) de Seis Lagos (Amazônia). Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Master's Thesis (unpublished), 128 p.
- Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P., 2005. An introduction to the alkaline and alkaline-carbonatitic magmatism in and around the Paraná Basin. In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds), *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, São Paulo, pp. 21-29.
- Gomes, C.B., Ruberti, E., Morbidelli, L., 1990. Carbonatite complexes from Brazil: A Review. *Journal of South American Earth Science*. 3 (1), 51-63.
- Gomide, C.S., Brod, J.A. Vieira, L.C., Junqueira-Brod, T.C., Petrinovic, I.A., Santos, R.V., Barbosa, E.S.R. Mancini, L.H., 2016. Stable (C, O, S) isotopes and whole-rock geochemistry of carbonatites from Alto Paranaíba Igneous Province, SE Brazil. *Brazilian Journal of Geology*. 46 (3), 351-376.
- Grazia, C.A., Toniolo, J.A., Parisi, G., Muller, E.L., Dressler, V.L., 2011. Prospecção hidrogeoquímica no carbonatito Três Estradas, RS. In: *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 13, Outubro, Gramado. Anais... Gramado, SBGq, pp. 1769-1772.
- Hammouda, T., 2003. High pressure melting of carbonated eclogites experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*. 214, 357-368.
- Hammouda, T., Keshav, S. 2015. Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. *Chemical Geology*. 418, 171-188.

- Hartmann, L.A., Leite, J.A.D., da Silva, L.C., Remus, M.V.D., Mc-Naughton, N.J., Groves, D.I., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution. *Australian Journal of Earth Sciences*. 47, 829-844.
- Hartmann L.A., Philipp R.P., Santos J.O.S., McNaughton N.J. 2011. Time frame of 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny, southern Brazil. *Gondwana Research*, 19, 84-99.
- Hartmann L. A., Remus M. V. D., 2000. Origem e evolução das rochas ultramáficas do Rio Grande do Sul desde o Arqueano até o Cambriano. In: Holz, M. and De Ros, L. F. (Eds), *Geologia do Rio Grande do Sul*. CIGO/UFRGS, Porto Alegre, pp. 53-78.
- Hartmann, L.A., Tindle, A., Bitencourt, M.F., 1990. O metamorfismo de fácies anfibolito no Complexo Passo Feio, RS com base em química dos minerais. *Pesquisas*. 17 (12), 62-71.
- Hoernle, K., Tilton, G., Le Bas, M.J., Duggen, S., Garbe-Schönberg, D., 2002. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 142, 520–542.
- Hogarth, D.D., 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 149-176.
- Hou, Z., Tian, S., Yuan, Z., Xie, Y., Yin, S., Yi, L., Fei, H., Yang, Z., 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth and Planetary Science Letters*. 244, 234-250.
- Issler, R.S., Lima, M.I.C., Montalvão, M.B.G., Silva, G.G., 1975. Intrusivas feldspatoididas no Craton Guianes. *Congresso Ibero-americano de Geologia Economica*. II: 363-82.
- Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., 2013. Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 75, 289-322.

- Kim, N., Cheong, A.C., Yi, K., Jeong, Y.-J., Koh, S.M., 2016. Post-collisional carbonatites-hosted rare earth element mineralization in the Hongcheon area, central Gyeonggi massif, Korea: Ion microprobe monazite U-Th-Pb geochronology and Nd-Sr isotope geochemistry. *Ore Geology Reviews*. 79, 78-87.
- Kiseeva, E.S., Yaxley, G.M., Hermann, J., Litasov, K.D., Rosenthal, A., Kamanetsky, V.S. 2012. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5-5.5 GPa - implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle. *Journal of Petrology*. 53, 727-759.
- Kjarsgaard, B.A., Hamilton, D.L., 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 388-404.
- Lapin, A.V., Iwanuch, W., Ploshko, V.V.V., 1999. Carbonatitos Lineares de Cinturões Móveis: uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*. 29 (4), 483-490.
- Le Bas, M.J., 1989. Diversification of carbonatite. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 428-447.
- Lemos, V.P., Costa, M.L., 1987. Partição dos Terras Raras nos Lateritos Fosfáticos de Maicuru - PA. 1º CBQq, 1, 83-102.
- Lima, E.F., Nardi, L.V.S., 1998. The Lavras do Sul Shoshonitic Association: implications for the origin and evolution of Neoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 11 (1), 67-77.
- Liz, J.D., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Sommer, C.A., Saldanha, D.L., Pierosan, R., Alexandre, F.M., 2005. Caracterização geológica e petrologia das rochas monzoníticas da Associação Shoshonítica de Lavas do Sul (RS). In: *Simpósio sobre vulcanismo e ambientes associados*. 3, Cabo Frio. Anais.

- Lopes, C.G., Pimentel, M.M., Philipp, R.P., Gruber, L., Armstrong, R., Junges, S., 2015. Provenance of the Passo Feio complex, Dom Feliciano Belt: Implications for the age of supracrustal rocks of São Gabriel Arc, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 58, 9-17.
- Maciel, L.A.C., 2016. Rochas alcalinas no Rio Grande do Sul: controles tectônicos e mineralizações associadas. In: SIMEXMIN, Boletim de Resumos. Ouro Preto.
- Mariano, A.N., 1989. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 149-176.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*. 67 (5), 1050–1056.
- Mitchell, R.H. 2005a. Mineralogical and Experimental Constraints on the Origin of Niobium Mineralization in Carbonatites. In: Linnen, R.L., Samson, I.M. (Eds.), *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits: Geological Association of Canada. GAC Short Course Notes*, 17, 201-215.
- Mitchell, R.H. 2005b. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. 43, 2049-2068.
- Paim, P.S.G., Chemale Jr., F., Lopes, R.C. 2000. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds), *Geologia do Rio Grande do Sul*. UFRGS, Porto Alegre, pp. 231-274.
- Parisi, G.N., Toniolo, J.A.; Grazia, C.A., Pinto, L.G.R., 2010. Prospecção de fosfato no Rio Grande do Sul. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 30, Belém do Pará. Anais... Belém do Pará, SBG, 236 pp.
- Philipp, R.P., Pimentel, M.M., Chemale Jr., F., 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*. 46 (suppl 1), 83-104.

- Philipp, R.P., Vieiro, A.P. Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., 2006. Mesozoic Alkaline Rocks of Rio Grande do Sul. In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds), Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform. Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, São Paulo, pp. 573-590.
- Remus, M.D.V., Hartmann, L.A., McNaughton, M.J., Fletcher, I.R., 1999. Shrimp U-Pb zircon ages of volcanism from São Gabriel Block, southern Brazil. In: Simpósio sobre vulcanismo e ambientes associados. 1. Boletim de Resumos. 83 pp.
- Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, M.J., Groves, D.I. Reischl, J.L., 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research*. 3 (2), 155-174.
- Riccomini, C., Velázquez, V.F., Gomes, C.B. 2005. Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the central-southeastern Brazil Platform. . In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds), Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform. Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, São Paulo, pp. 31-56.
- Ribeiro, M., Bocchi, P.R., Figueiredo Filho, P.M., Tessari, R.I., 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM, pp. 127-232.
- Rocha, A.M.R., Dorneles, N.T., Gindri, M.D., Vargas, F.M., Cerva-Alves, T., Benetti, F.A., 2013. Descoberta dos carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio e o potencial para fosfato e ETRs, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. In: III Brazilian Symposium of Metallogeny - The New Brazilian Mineral Deposits. Gramado/Rio Grande do Sul. Boletim de Resumos.
- Saalmann K., Gerdes A., Lahaye Y., Hartmann L.A., Remus M.V.D., Laufer A., 2010. Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de La Plata craton, the prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal Earth Sciences*. 100, 355-378.

- Silva, A.B., Liberal, G.S., Grossi Sad, J.H. Issa Filho, A., Rodrigues, C.S., Riffel, B.F., 1988. Geologia e petrologia do complexo Angico dos Dias (Bahia, Brasil), uma associação carbonatítica Precambriana. *Geochimica Brasiliensis*. 2, 81-108.
- Silva, L.C., McNaughton, N.J., Armstrong, R., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R., 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections: a zircon-based U–Pb geochronologic subdivision for the Brasiliano/Pan-African system of orogens. *Precambrian Research*. 136, 203–240.
- Silva Filho, B.C., 1984. Geology of the polyphase deformed Precambrian Terrane of the Vila Nova region, State of Rio Grande do Sul, southern Brazil, Part I: Petrogenesis. *Acta Geológica Leopoldensia*, 17, 35–152.
- Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Figueiredo, A.M.G., Pierosan, R., 2005. Potassic and low- and high-Ti mildly alkaline volcanism in the Neoproterozoic Ramada Plateau, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 18, 237–254.
- Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waichel, B.L., 2006. The evolution of Neoproterozoic magmatism in Southernmost Brazil: shoshonitic, high-K tholeiitic and silica-saturated, sodic alkaline volcanism in post-collisional basins. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 78 (3), 573-589.
- Svisero, D.P., Chierigati, L.A., 1991. Contexto geológico de kimberlitos, lamproítos e ocorrências diamantíferas do Brasil. *Boletim IG-USP (Série Científica)*. 9(9), 75-81.
- Tedesco, M.A., Robaina, L.E.S., 1991. Caracterização geoquímica de piroxênios e granadas da brecha kimberlítica de São Vicente, RS. In: *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 3; *Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 1, São Paulo. Brasil. *Anais*, 1, 707-710.
- Thomsen, T.B., Schmidt, M.W., 2008. Melting of carbonated pelites at 2.5-5.0 GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*. 267, 17-31.

- Toniolo, J.A.; Parisi, G.N.; Grazia, C.A.; Reischl, J.L., 2010. Prospecção de fosfato na área de Três Estradas, Lavras do Sul, RS. In: Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral, 4, Ouro Preto. Ouro Preto, ADIMB.
- Toniolo, J.A.; Remus, M.V.D.; Parisi, G.N.; Dani, N. 2013. Dois eventos carbonatíticos temporalmente distintos no RS: tipos linear e central. VIII Simpósio Sulbrasileiro de Geologia, FIERGS, 21-24 de julho de 2013. Porto Alegre, RS, Resumos.
- Veevers, J.J., 2004. Gondwanaland from 650-500 Ma assembly through 320 Ma merger in Pangea to 185-100 Ma breakup: supercontinental tectonics via stratigraphy and radiometric dating. *Earth-Science Reviews*. 68, 1-132.
- Veevers, J.J., 2007. Pan-Gondwanaland post-collisional extension marked by 650-500 Ma alkaline rocks and carbonatites and related detrital zircons: A review. *Earth-Science Reviews*. 83, 1-47.
- Winter, J.D., 2010. Principles of igneous and metamorphic petrology. Second edition. Prentice Hall Ed., 720 pp.
- Woodard, J., Hölttä, P., 2005. The Naantali alvikite vein-dikes: a new carbonatite in southwestern Finland. *Geological Survey of Finland, Special Paper* 38, 5-10.
- Woodard, J., Hetherington, C.J., 2014. Carbonatite in a post-collisional tectonic setting: Geochronology and emplacement conditions at Naantali, SW Finland. *Precambrian Research*. 240, 94-107.
- Woolley, A.R., Kempe, D.R.C., 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 1-14.
- Wyllie, P.J., 1989. Origin of carbonatite: evidence from phase equilibrium studies. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 500-545.

- Wyllie, P.J., Lee, W-J., 1998. Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from mantle. *Journal of Petrology*. 39, 1885-1893.
- Yaxley, G.M., Brey, G.P., 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 146, 606-619.