

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

**MULTIGERAÇÕES DE APATITAS NO CARBONATITO TRÊS ESTRADAS, SUL
DO BRASIL: SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO E IMPLICAÇÕES PARA A
QUALIDADE DO MINÉRIO FOSFÁTICO**

HENRIQUE DE MAMAN ANZOLIN

ORIENTADOR: Prof. Dr. Norberto Dani

Volume I

Porto Alegre - 2018

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

**MULTIGERAÇÕES DE APATITAS NO CARBONATITO TRES ESTRADAS, SUL
DO BRASIL: SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO E IMPLICAÇÕES PARA A
QUALIDADE DO MINÉRIO FOSFÁTICO**

HENRIQUE DE MAMAN ANZOLIN

ORIENTADOR: Prof. Dr. Norberto Dani

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Cristina Motta De Toledo – Instituto de Geciências,
Universidade de são Paulo

Profa. Dra. Maria Lidia Vignol - Instituto de Geciências, Universidade Federal
do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira Instituto de Geciências, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Dissertação de mestrado apresentado como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Geociências.

Porto Alegre, 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Anzolin, Henrique De Maman
MULTIGERAÇÕES DE APATITAS NO CARBONATITO TRÊS
ESTRADAS, SUL DO BRASIL: SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO
E IMPLICAÇÕES PARA A QUALIDADE DO MINÉRIO FOSFÁTICO /
Henrique De Maman Anzolin. -- 2018.
89 f.
Orientador: Norberto Dani.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto
Alegre, BR-RS, 2018.

1. Carbonatito. 2. Geoquímica. 3. Fosfato. 4.
Apatita. I. Dani, Norberto, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

A todos os fatos, experiências e vivências que formaram o que eu sou hoje, dedico este trabalho.

[..] este mundo, quiseram os otimistas adaptá-lo ao seu sistema, e apresentá-lo a priori como o melhor dos mundos possíveis. O absurdo é evidente. —Dizem-me para abrir os olhos e fitá-los na beleza do mundo que o Sol ilumina, admirar-lhe as montanhas, os vales, as torrentes, as plantas, os animais, que sei eu! Então o mundo é uma lanterna mágica? Certamente que o espetáculo é esplêndido à vista, mas representar aí um papel, é outra coisa. **Arthur Schopenhauer – Dores do Mundo**

RESUMO

As recentes descobertas de corpos carbonatíticos no estado geram interesse sobre o potencial econômico destas rochas. Associada ao Complexo Granulítico Santa Maria Chico, o carbonatito Três Estradas apresenta um elevado teor de apatita torna-o um alvo para a implantação de um empreendimento de produção de fosfato, importante para a produção de insumos na indústria agrícola. Neste projeto procurou-se examinar este mineral associado ao carbonatito Três Estradas no estado do Rio Grande do Sul, bem como no perfil de alteração intempérica gerado sobre estas rochas. Foi realizado um estudo detalhado das ocorrências deste mineral associado a este corpo carbonatítico que mostrou a presença de diferentes gerações de apatita ao longo do perfil de alteração intempérica, evidenciando processos de dissolução parcial, substituições químicas e precipitação. Confirmada a existência de apatitas de diferentes gerações, o estudo foi direcionado para caracterizar as populações de apatitas e o ambiente geoquímico associado. Dentre os métodos que foram utilizados cita-se a análise química das amostras por espectrometria de fluorescência de raios-X, microsonda eletrônica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia micro Raman, análise mineralógica através da difratometria de raios X e análise petrográfica e dos elementos texturais por microscopia ótica complementada pela microscopia eletrônica de varredura. Com os resultados obtidos foi possível compreender as variações na composição química das apatitas proveniente do carbonatito e no perfil de alteração destas rochas, identificando distintos tipos de ocorrência deste mineral e caracterizando-os quimicamente, além de especular sobre as condições supergênicas que propiciaram a formação de gerações tardias do mineral elevando consideravelmente as concentrações de fosfato.

Palavras-Chave: Carbonatito. Geoquímica. Fosfato. Apatita.

ABSTRACT

Recent discoveries of carbonatite bodies in the state of Rio Grande do Sul created interest about the economic potential of these rocks. Associated with the granulitic complex Santa Maria Chico, the Três Estradas carbonatite presents a high content of apatite, making it a target to the implementation of an adventure for the production of phosphate, an important mineral for the production of inputs for the agricultural industry. In this project, this mineral was examined, as well as the weathering profile occurring in these rocks. A detailed study of the occurrence of this mineral associated with this carbonatite body was elaborated and revealed the presence of different generations of apatite along the weathering profile, evidencing processes of partial dissolution, chemical substitutions and precipitation. Once confirmed the existence of apatite of different generations, the study was directed to characterizing the populations and the geochemical environment associated with each one. Among the methods applied were the chemical analysis of the samples by x-ray fluorescence spectroscopy, electronic microprobe, Fourier-Transform infrared spectroscopy and micro Raman spectroscopy, the mineralogic analysis by x-ray diffraction, and the petrographic and textural analysis by optic microscopy complemented by scanning electron microscope. With the results obtained it was possible to comprehend the variations in the chemical composition of the apatite from the carbonatite and in the weathering profile of these rocks, allowing the identification of different types of occurrence and its chemical characteristics, as well as speculate about the supergenic condition that favored the formation of late generations of the mineral, what elevates considerably the phosphate concentration.

Keywords: Carbonatite. Geochemistry. Phosphate. Apatite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização dos carbonatitos identificados até então no estado do Rio Grande do Sul. Base cartográfica dos limites dos municípios modificada de Hasenack e Weber (2010).....	8
Figura 2. Classificação química para carbonatitos com $\text{SiO}_2 < 20\%$. Usando porcentagem em peso dos óxidos. Modificado de Woolley & Kempe (1989).....	12
Figura 3: A) Localização do estado do Rio Grande do Sul no Brasil. B) Posição do Escudo Sul-riograndense no estado e a posição dos blocos São Gabriel e Taquarembó na porção oeste do escudo. C) Mapa mostrando o contexto geológico em que está inserido o carbonatito (CTE) dentro do Complexo Granulítico Santa Maria Chico ao SW do Lineamento Ibaré, que limita os blocos São Gabriel e Taquarembó e próximo da estrutura que compõe a zona de falha Cerro dos Cabritos. Modificado de CPRM – 2006 e Gastal & Ferreira – 2013.	15
Figura 4: A) Mapa mostrando a disposição do carbonatito Três Estradas e litologias associadas em superfície, na forma de corpos alongados SW-NE B) Perfil vertical aproximadamente ortogonal a charneira da dobra na área de estudos da jazida Três Estradas posicionado na figura 1, salientando a disposição dos corpos de carbonatito mergulhante. C) Disposição do furo de sondagem utilizado neste estudo e a posição da amostra utilizada. Modificado de Aguiar Resources Limited – 2015 e 2017 e Esri – 2009.	16
Figura 5: Estrutura da fluorapatita projetada no plano (001). O paralelogramo tracejado marca os limites da cela unitária (Klein & Dutrow, 2012).....	18
Figura 7: Foto da trincheira amostrada	20
Figura 8: Detalhe do flanco amostrado da trincheira	20
Figura 9: croqui do perfil vertical presente na trincheira amostrada. Modificado de Anzolin - 2015	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Substituições identificadas em cada sítio cristalográfico do mineral apatita (Toledo & Pereira, 2001).	18
--	----

LISTA DE SIGLAS

CPGq – Centro de Pesquisa em Geoquímica
CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CTE – Carbonatito Três Estradas
DRX – Difractometria de Raios X
EPMA – *Electron probe micro-analyser*
ETR – Elementos Terras Raras
FRX – Fluorescência de Raios X
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HFSE – *High-Field-Strength-Elements*
IUGS – *International Union of Geological Sciences*
MEV – Microscópio eletrônico de Varredura
NPK – Nitrogênio, Fósforo e Potássio
SUREG-PA – Superintendência Regional de Porto Alegre
RS – Rio Grande Do Sul

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	7
1. INTRODUÇÃO	8
1.2. Caracterização Do Problema E Objetivos	9
1.3. Estrutura Da Dissertação	10
2. ESTADO DA ARTE	10
2.1. Aspectos Gerais Sobre Os Carbonatitos	10
2.2. O Intemperismo Em Carbonatitos	13
2.3. O Carbonatito Três Estradas	13
2.4. Apatitas Em Carbonatitos	17
3. METODOLOGIA	19
3.1. Pesquisa Bibliográfica	19
3.2. Coleta De Amostras	19
3.3. Métodos De Análise	21
3.3.1. Microscopia Ótica	22
3.3.2. Difratomia De Raios X	22
3.3.3. Espectrometria De Fluorescência De Raios X	23
3.3.4. Microssonda Eletrônica	25
3.3.5. Microscopia Eletrônica De Varredura	26
3.3.6. Espectroscopia De Infravermelho Por Transformada De Fourier	26
3.3.7. Espectroscopia Micro-Raman	27
4. REFERÊNCIAS	29
CAPÍTULO II: ARTIGO CIENTÍFICO	35
COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO CIENTÍFICO	36
Apatite multi generations in the Três Estradas Carbonatite, South of Brazil: physical-chemistry meaning and implications to phosphate ore quality	1
1. APÊNDICES	72

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

As recentes descobertas de ocorrências de carbonatitos no Rio Grande do Sul atraíram o interesse da comunidade científica para estas litologias. Atribuída ao Projeto Agrominerais do RS (CPRM-SUREG PA), a descoberta dos primeiros corpos no estado identificou os carbonatitos Três Estradas e Joca Tavares. Posteriormente, foram identificados outros dois carbonatitos no município de Caçapava do Sul, chamados de Passo Feio e Picada dos Tocos (Cerva-Alves, Remus, Dani & Basei – 2017, Rocha *et al.*, 2013) (Figura 1).

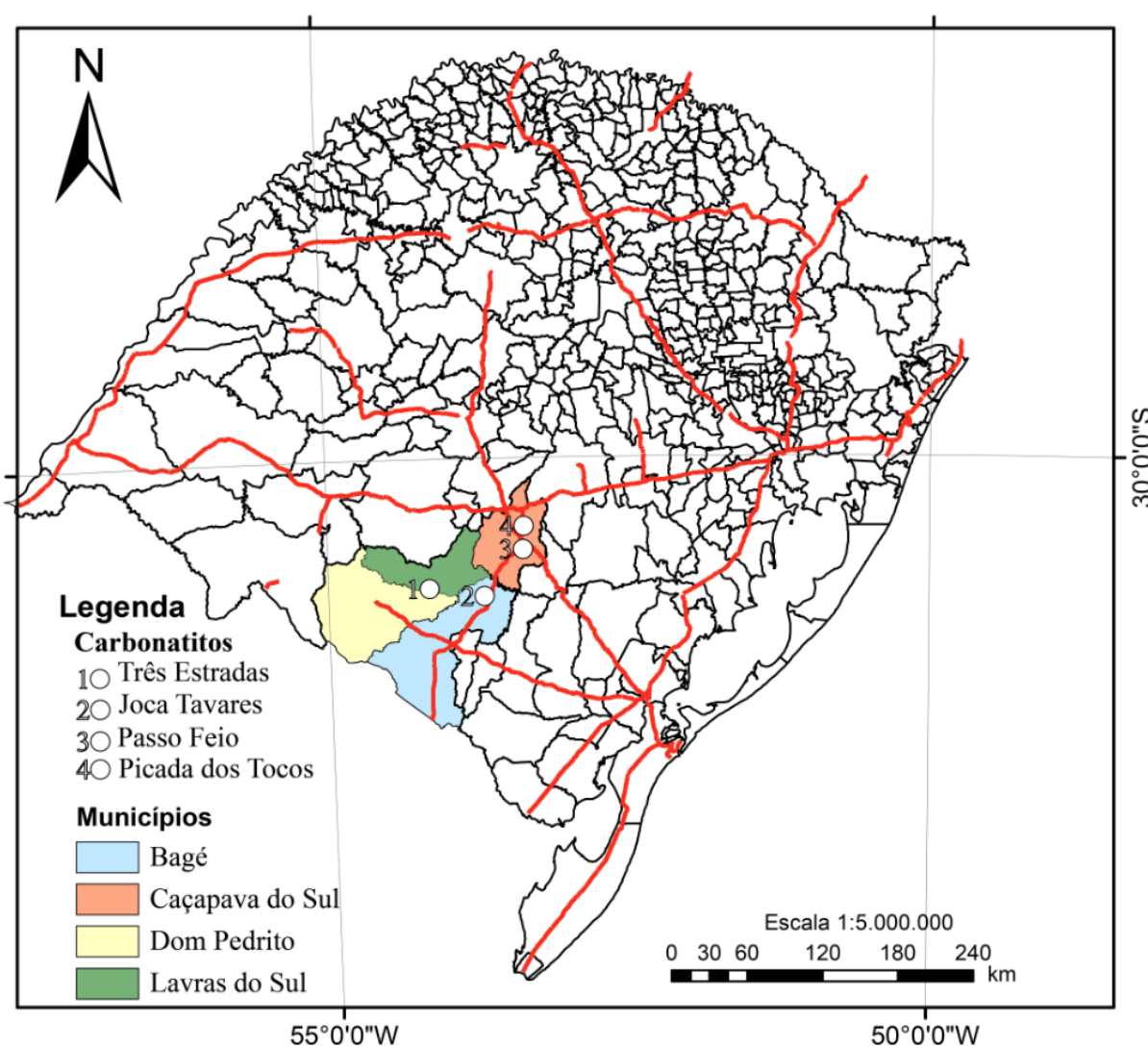


Figura 1: Localização dos carbonatitos identificados até então no estado do Rio Grande do Sul. Base cartográfica dos limites dos municípios modificada de Hasenack e Weber (2010).

Os carbonatitos no Rio Grande do Sul têm despertado a atenção de empresas interessadas na exploração destas rochas e dos materiais relacionados a estas, principalmente para produção de fosfato e ETR (Elementos Terras Raras), importantes para a tecnologia de ponta e relativamente comuns nestas rochas. Dentre estas empresas, podemos citar a multinacional Águia Metais, que estuda o potencial do carbonatito Três Estradas para exploração de fosfatos, obtendo resultados promissores. As amostras utilizadas neste trabalho provêm parcialmente de furos de sondagem realizados por essa empresa que gentilmente permitiu o acesso a jazida e a coleta das amostras.

O Brasil e especialmente o Rio Grande do Sul são grandes consumidores de fosfato na indústria agrícola. Por isso, a necessidade de mercado em aumentar a sua produção, já que este é importado de vários países. Outro fato significativo é que possuímos solos naturalmente pobres em macro nutrientes (NPK – Nitrogênio, Fósforo e Potássio), tornando o Brasil o quarto maior importador de fertilizantes e o segundo maior importador de produtos fosfatados (Lapido-Loureiro 2008, Monte e Nascimento, 2008). Isso torna a prospecção de novos depósitos fosfáticos uma necessidade nacional. Embora haja significativa produção de fosfato apatítico, a descoberta de novas ocorrências destas rochas gera um grande interesse por parte da indústria de fertilizantes, sendo necessários estudos geoquímicos e mineralógicos detalhados para determinar a potencialidade econômica destas ocorrências.

1.2. Caracterização Do Problema E Objetivos

O objetivo deste trabalho é identificar e caracterizar as multigerações do mineral apatita que ocorrem relacionado ao CTE e seu produto intempérico, utilizando principalmente as técnicas analíticas disponíveis no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A apatita associada ao carbonatito Três Estradas é forte candidata ao nível de minério para produção de insumos fosfáticos, o que desperta o interesse para a melhor compreensão dos processos geoquímicos relacionados à gênese deste mineral bem como da sua composição química. Além disso, este trabalho espera fornecer à comunidade acadêmica informações importantes sobre a ocorrência do carbonatito Três Estradas, ainda pouco estudado.

1.3. Estrutura Da Dissertação

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de artigo científico conforme especifica a Norma 103 – Submissão de Teses e Dissertações do Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGeo) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Consequentemente, sua organização compreende as seguintes partes principais:

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados os objetivos e a filosofia de pesquisa desenvolvida e o estado da arte sobre o tema de pesquisa e metodologia empregada.
- b) Comprovante submissão do artigo para a revista científica: *Brazilian Journal of Geology*.
- c) Artigo submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes, escrito pelo autor durante o desenvolvimento de seu mestrado sob o título: *Apatite multi generations in the Três Estradas Carbonatite, South of Brazil: physical-chemistry meaning and implications to phosphate ore quality*.
- d) Apêndice, contendo tabela com os resultados analíticos completos sintetizados no artigo.

2. ESTADO DA ARTE

Para a montagem do projeto foi realizada uma ampla revisão bibliográfica sobre os temas em estudo, conforme apresentado a seguir.

2.1. Aspectos Gerais Sobre Os Carbonatitos

Carbonatitos são classificados como rochas ígneas subsaturadas em sílica cuja ocorrência poderá ser intrusiva, extrusiva ou hipoabissal, geralmente associado a complexos ígneos alcalinos em regiões intra-placa relativamente estáveis (Modreski, Armbrustmacher & Hoover, 1995), na forma de *plugs* centrais, diques, *sills*, brechas e veios, além de ocorrerem também em cinturões móveis, ilhas

oceânicas e no assoalho oceânico (Lapin, Woldemariwanüch & Ploshko, 1999). A principal característica dos carbonatitos é a composição predominantemente carbonática (normalmente calcita em mais de 50% dos carbonatitos). Magmas com essas características são bastante incomuns, representando menos de 1% da crosta. Apesar de se apresentarem como corpos de tamanhos reduzidos, os carbonatitos possuem um grande potencial econômico, já que é comum a presença de apatita, minerais de ETR e de nióbio associados a estas rochas. Além destes elementos também podem conter concentrações anômalas de urânio, tório, cobre, ferro, titânio, bário, flúor, zircônio e outros elementos raros ou incompatíveis (Modreski, Armbrustmacher & Hoover, 1995). Outros minerais comuns em carbonatitos são a barita, magnetita, fluorita e pirocloro (Best, 2003).

Nem todos os carbonatitos são enriquecidos em apatita, tornando aqueles que possuem este mineral em quantidades que permitam a exploração econômica alvos de mineradoras. Globalmente também são importantes na produção dos chamados elementos terras raras, estratégicos devido a sua larga utilização tecnológica.

A classificação proposta pela IUGS (Le Maitre, 2002), é baseada no tipo de carbonato, conforme segue:

- Carbonatitos Calcíticos: Aqueles que possuem principalmente calcita, como os sövitos (granulometria grossa) e os Alvikitos, quando a granulometria é fina a média.
- Carbonatitos Dolomíticos: Têm como principal carbonato a dolomita, como os beforsitos e os rauhaugitos (Modreski, Armbrustmacher & Hoover, 1995).
- Carbonatitos Ricos em Ferro ou Ferríferos: Predominam carbonatos de ferro como os siderita carbonatitos ou ankerita carbonatitos.
- Natrocarbonatitos ou Carbonatitos Alcalinos: Possuem principalmente carbonatos ricos em metais alcalinos, como potássio e sódio. Um exemplo bastante conhecido é o carbonatito de Oldoinyo Lengai na Tanzânia, que é o único caso conhecido de lavas de composição natrocarbonatítica.

Quando o tamanho de grão é muito pequeno a classificação do carbonatito através da identificação dos carbonatos por técnicas mais comuns como a

microscopia óptica se torna difícil. Neste caso é recomendado o uso de uma classificação química (Figura 2) baseada nas proporções dos óxidos de Ca-Mg-Fe (Woolley & Kempe, 1989). Quando a quantidade de SiO_2 é maior que 20%, os carbonatitos podem ser classificados como silicocarbonatitos (Le Maitre, 2002).

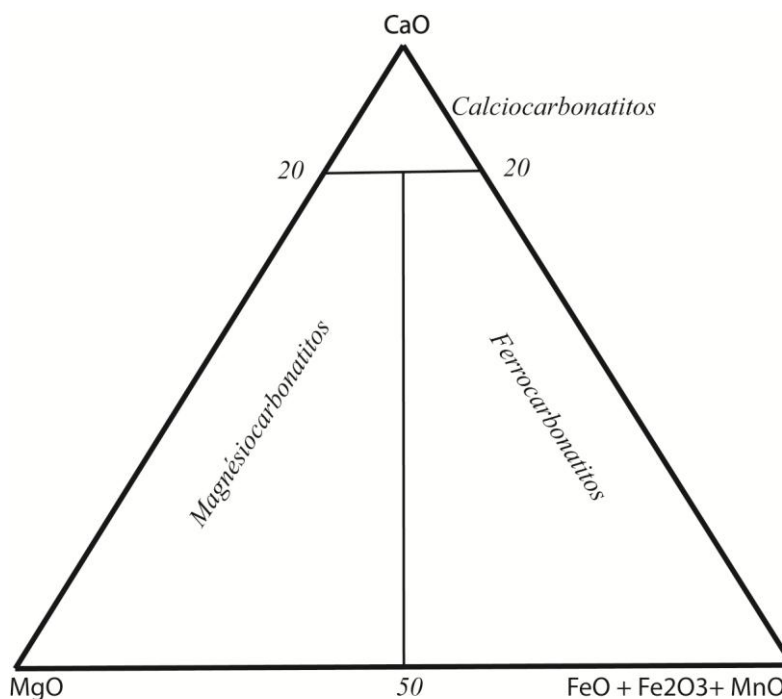


Figura 2. Classificação química para carbonatitos com $\text{SiO}_2 < 20\%$. Usando porcentagem em peso dos óxidos. Modificado de Woolley & Kempe (1989).

Considerando o posicionamento geológico e a geoquímica dos elementos traços, Chakhmouradian (2009) classifica os carbonatitos em dois grupos: (1) carbonatitos localizados em riftes e estruturas extensionais de menor escala desenvolvidos em crátons arqueanos estáveis ou cinturões paleo-orogênicos e (2) carbonatitos localizados em sistemas colisionais pós-orogênicos. Em ambos os casos predominam os carbonatitos calcíticos ou sövitos. Os carbonatitos tipo 1 se diferenciam quimicamente dos carbonatitos do tipo 2 por apresentarem grande abundância de elementos do tipo HFSE (*high-field-strength-elements*, elementos de elevado potencial iônico), como o Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, além de U, Rb e V, porém apresentam baixas concentrações de Sr, Ba, Sb, ETR, F e S.

2.2. O Intemperismo Em Carbonatitos

O intemperismo nos carbonatitos é capaz de produzir espessos perfis de alteração principalmente em regiões tropicais a subtropicais onde as condições climáticas são favoráveis. Esse fenômeno é descrito, por exemplo, no carbonatito Juquiá (Walter *et al.*, 1995) e no complexo carbonatítico Catalão I (Oliveira & Imbernon, 1998), ambos carbonatitos localizados no Brasil. A alteração química nestes ambientes promove a dissolução preferencial dos carbonatos, sem deixar resíduos. O ambiente torna-se então empobrecido em cálcio, proporcionando uma diminuição do pH a ponto de desestabilizar a apatita, que é preservada da alteração enquanto o carbonato está presente (Altschuler, 1973). O fósforo é então liberado da apatita para participar de atividades biológicas de superfície ou formar novas fases minerais como apatitas secundárias (Toledo *et al.*, 2004), além de alumino-fosfatos ricos em ETR, como os minerais do grupo da crandalita $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Lapido-Loureiro *et al.* 2005).

A apatita é um dos minerais de minério constituinte dos depósitos fosfáticos explorado no mundo para uso na indústria química e agrícola. Por ser um mineral geralmente resistente ao intemperismo, pode enriquecer significativamente nos produtos de alteração intempérica, formando depósitos de acumulação laterítica, com exemplos no Brasil, África e Austrália. Estes depósitos podem ocorrer por *acumulação relativa*, quando o minério é concentrado como mineral residual, e por *acumulação absoluta*, quando ocorre precipitação de apatita supérgena decorrente das soluções de percolação (Toledo e Pereira, 2001).

2.3. O Carbonatito Três Estradas

No Rio Grande do Sul, o carbonatito Três Estradas (CTE) está localizado entre os municípios de Lavras do Sul, Ibaré e Dom Pedrito (Figura 1). Pertence ao conjunto de litologias do Terreno Taquarembó (Nardi & Hartmann, 1979, Hartmann, 1998; Chemale, 2000), associado a rochas Neoarqueanas do CGSMC e a estruturas tectônicas como a zona de falhas Cerro dos Cabritos e o Lineamento Ibaré (Iglesias, 2000; Goulart, 2014; Philipp *et al.*, 2017; Ruppel, 2018) que define no oeste do Escudo Sul-riograndense uma extensa zona de cisalhamento de evolução complexa

e marcada por vários episódios de reativação (Luzardo e Fernandes, 1990; Fernandes et al., 1992; Laux, 2017) (figura 3 A, B e C).

Durante a etapa de pesquisa realizada pela empresa Águia Metais para a exploração de fosfatos do carbonatito Três Estradas e seu material de alteração, identificou-se que o corpo ocorre na forma de uma dobra sinclinal, intercalada com anfibolitos e fenitos (Figura 4 A, B e C). Em superfície, a unidade ocorre na forma de corpos alongados na direção NE-SW, representando os flancos da dobra (Figura 4 A).

As primeiras descrições mostram que o carbonatito é formado por minerais com grãos finos a médios com carbonato (75% a 90%), apatita (10% a 30%), flogopita (10%), minerais opacos (<5%) e raros grãos de anfibólio. As análises realizadas até o momento indicam a influência do metamorfismo, estando intercalado com anfibolitos e metagranitóides (Toniolo *et al.*, 2011 e 2013). As análises químicas preliminares possibilitaram verificar a existência de significativos teores de fósforo e ETR (Grazia *et al.*, 2011).

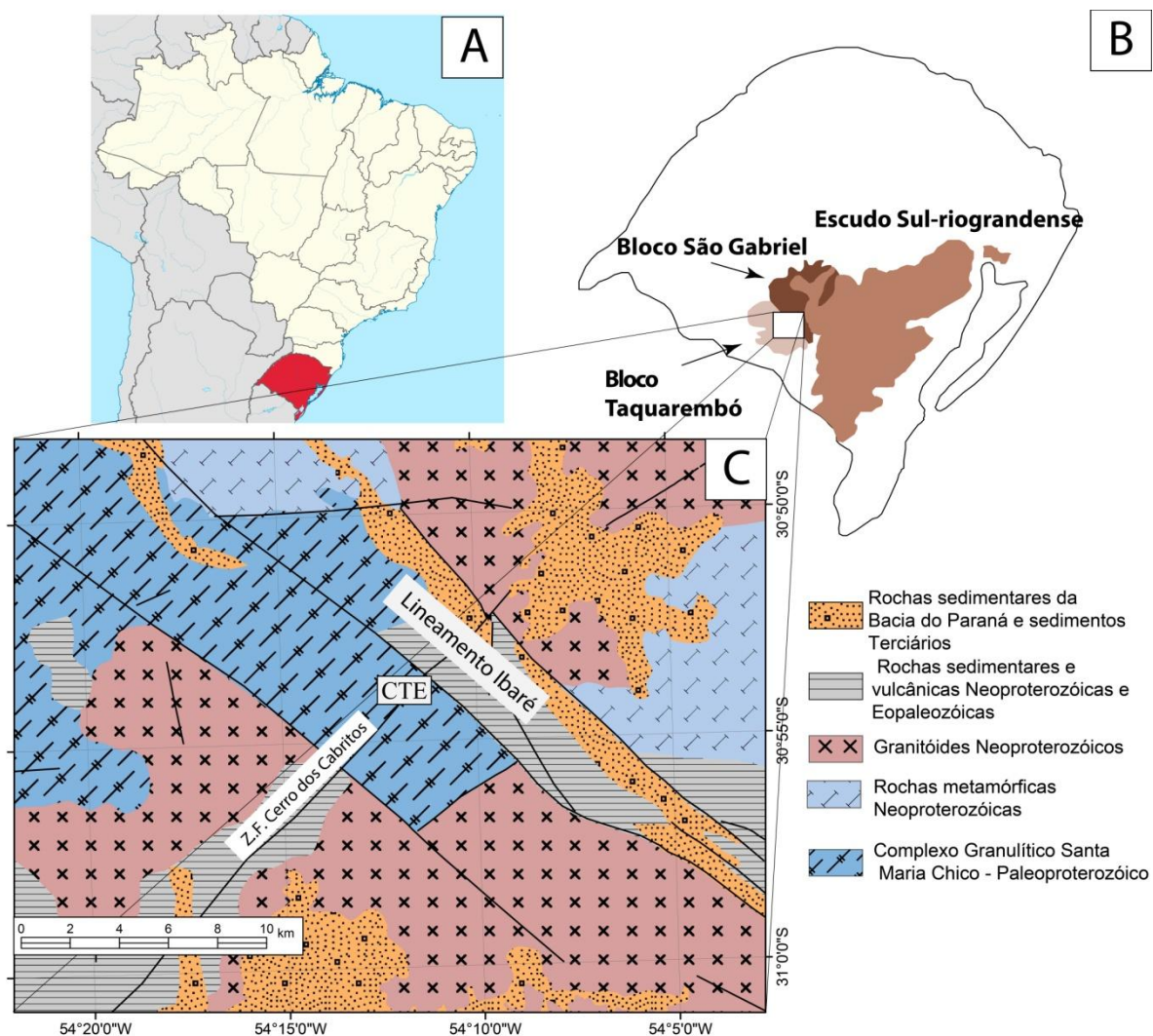


Figura 3: A) Localização do estado do Rio Grande do Sul no Brasil. B) Posição do Escudo Sul-riograndense no estado e a posição dos blocos São Gabriel e Taquarembó na porção oeste do escudo. C) Mapa mostrando o contexto geológico em que está inserido o carbonatito (CTE) dentro do Complexo Granulítico Santa Maria Chico ao SW do Lineamento Ibaré, que limita os blocos São Gabriel e Taquarembó e próximo da estrutura que compõe a zona de falha Cerro dos Cabritos. Modificado de CPRM – 2006 e Gastal & Ferreira – 2013.

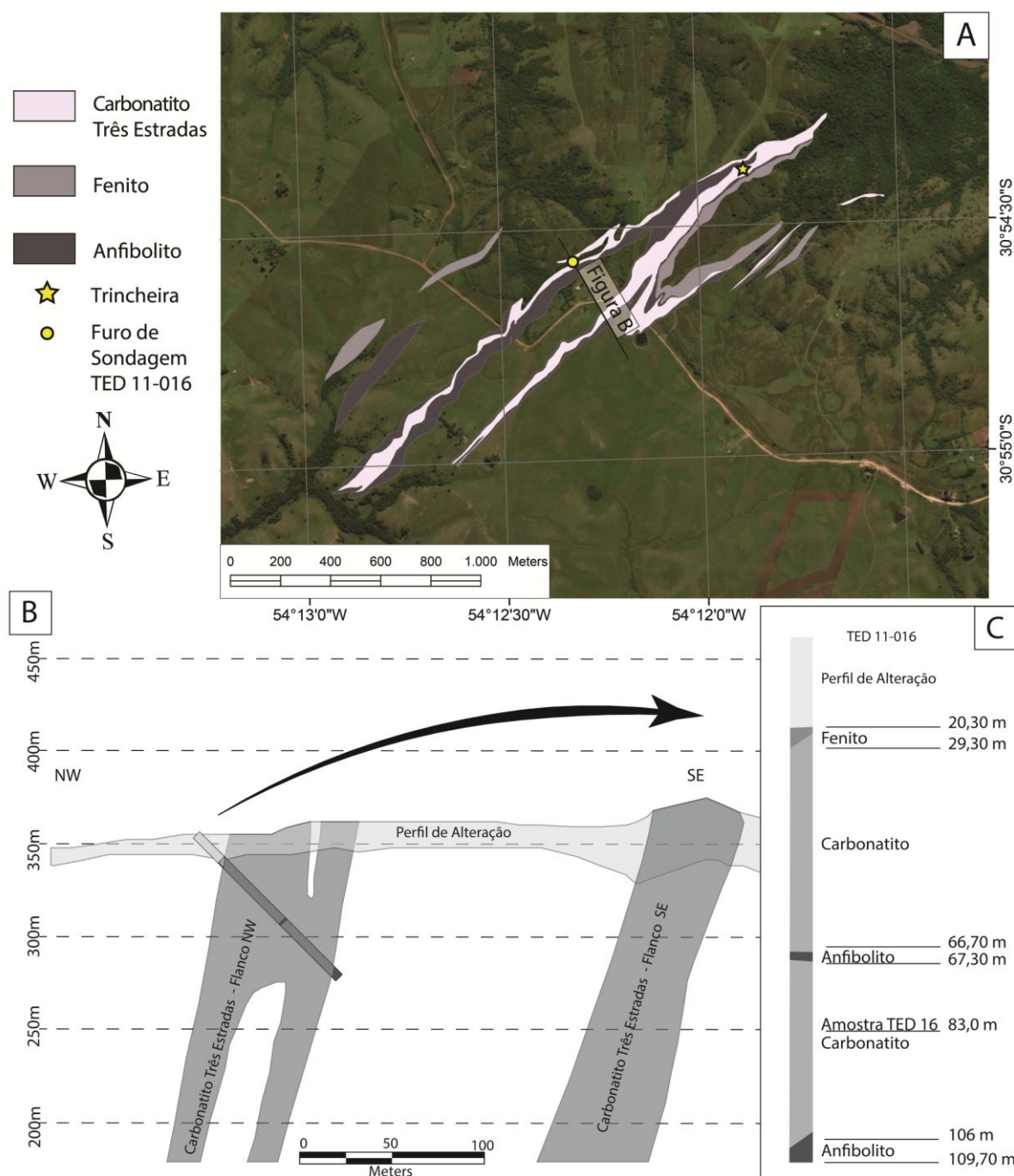


Figura 4: A) Mapa mostrando a disposição do carbonatito Três Estradas e litologias associadas em superfície, na forma de corpos alongados SW-NE B) Perfil vertical aproximadamente ortogonal a charneira da dobra na área de estudos da jazida Três Estradas posicionado na figura 1, salientando a disposição dos corpos de carbonatito mergulhante. C) Disposição do furo de sondagem utilizado neste estudo e a posição da amostra utilizada. Modificado de Aguiar Resources Limited – 2015 e 2017 e Esri – 2009.

Senhorinho (2012) definiu, do ponto de vista estrutural e tectônico, a gênese do carbonatito em duas interpretações: (1) na forma de lentes dentro da rocha gnáissica hospedeira, e (2) disposto dentro de uma faixa limitada, que coincide com uma zona de cisalhamento ou com “extremos paralelos ao bandamento gnáissico da rocha hospedeira”. Morfologicamente, classificou como sendo do Tipo Linear, pois apresenta disposição concordante com as das rochas encaixantes, estendendo-se paralelamente à estruturação regional geral (Lapin, Woldemariwanüch & Ploshko, 1999).

2.4. Apatitas Em Carbonatitos

A apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})]$ é um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta, podendo ser de origem magmática, como os presentes em complexos alcalino-carbonatíticos, sedimentar, como os fosforitos marinhos ou de acumulação orgânica (Toledo e Pereira, 2001). A estrutura química da apatita está ilustrada na figura 5. Este mineral exibe soluções sólidas tanto em relação aos ânions quanto aos cátions (Tabela 1). O ânion PO_4 pode ser substituído por AsO_4 ou por VO_4 , podendo também ser substituído por CO_3 , gerando carbonatoapatitas. Pequenas quantidades de SiO_4 e de SO_4 também podem estar presentes. Para manter a neutralidade elétrica, essas substituições devem acompanhar pela substituição de outros cátions na apatita. O F pode ser substituído por OH ou por Cl, produzindo hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, e cloroapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Mn^{+2} e Sr^{+2} podem ocorrer substituindo o Ca (Klein & Dutrow, 2012).

A apatita nos carbonatitos, além de cristalizar nas fases precoces, também pode ocorrer como um mineral tardio, sob a forma de fluorapatita ou carbonato-fluorapatita, rica em ETR e Sr. As variedades de apatita dos carbonatitos normalmente são zonadas, havendo comumente um enriquecimento de ETR e Na no anel periférico e de Sr e F no núcleo (Lapido-Loureiro, Castro e Silva, 2005).

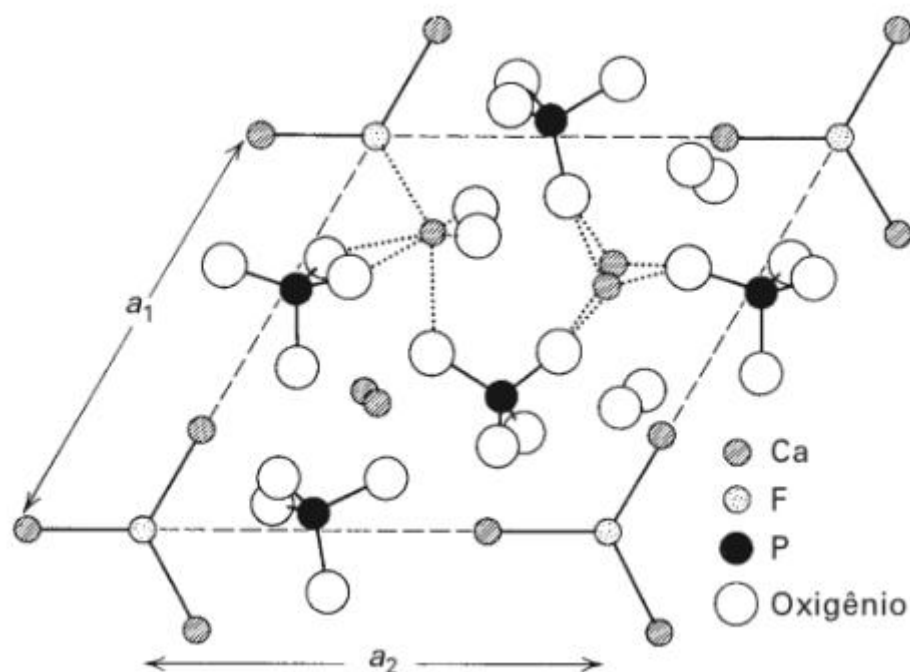


Figura 5: Estrutura da fluorapatita projetada no plano (001). O paralelogramo tracejado marca os limites da célula unitária (Klein & Dutrow, 2012).

Tabela 1: Substituições identificadas em cada sítio cristaloquímico do mineral apatita (Toledo & Pereira, 2001).

Sítio A (Ca^{2+})	Sítio X (PO_4^{3-})	Canais (F-)
Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ag^+ , U^{4+} , U^{6+} , Cd^{2+} , ETR $^{2+}$, ETR $^{3+}$, Y^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sc^{3+} e Bo^{3+}	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AlO_2^- , mais raramente ânions de Nb, Ge, Se e Zr	OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Br^- e I^-

Os ETR possuem um importante papel nas apatitas de carbonatitos, ocorrendo substituição por estes elementos em alguns sítios refletindo a composição do magma e sua evolução. Segundo Hoggarth (1989), a concentração de ETR em apatitas oriundas de carbonatitos varia de menos de 1% a mais de 8% em peso dos óxidos dos ETR. Porém as apatitas supérgenas geradas devido à alteração da apatita primária de rochas alcalino-carbonatíticas apresentam teores bem menores

de ETR, mostrando que estes elementos são lixiviados durante a alteração (Toledo e Pereira, 2001).

3. METODOLOGIA

A metodologia deste projeto procurou ter como produto final resultados que definam claramente as características químicas, morfológicas e cristalográficas das apatias encontradas nos carbonatitos Três Estradas e associada a ele no perfil de alteração intempérica.

3.1. Pesquisa Bibliográfica

Envolveu a reunião da bibliografia específica sobre o assunto estudado, na forma de livros, artigos, publicações e apresentações em congressos. Foram pesquisadas informações sobre os carbonatitos, bem como suas ocorrências, composições e bens minerais associados, além de informações sobre o mineral apatita e sua ocorrência em carbonatitos, bem como características geoquímicas deste mineral nestas ocorrências. Também foi estudado como obter os melhores resultados com os métodos de análise disponíveis no CPGq.

3.2. Coleta De Amostras

Foram utilizadas amostras do carbonatito Três Estradas proveniente de furo de sondagem e de uma trincheira previamente aberta na área de ocorrência do carbonatito Três Estradas, com o objetivo de amostrar o perfil intempérico desta rocha. A amostra TED 16 provém do furo de sondagem realizado pela empresa Água Metais, que estuda o potencial do carbonatito Três Estradas para exploração de fosfato. O furo atravessa o flanco norte da dobra que compõe o carbonatito, bem como o anfíbolito e fenito que ocorrem intercalados (Figura 4B). A amostra foi coletada em uma profundidade de 83 metros, priorizando uma região do furo de

sondagem em que o carbonatito se encontrava inalterado e sem sinais de interação com as litologias associadas (Figura 4C).

As amostras TED 01T e TED 02T foram coletadas em trabalho de campo realizado na área de ocorrência do carbonatito (Figura 7 e 8). A trincheira amostrada foi aberta na década de 60 durante campanha para prospecção de ouro na região. Possui cerca de 3m de comprimento por 2 de altura, representando parte do perfil de alteração do carbonatito. As amostras TED 1T e TED 02T foram coletadas na base da trincheira, onde o alterito se mostrava mais coeso (Figura 9).



Figura 6: Foto da trincheira amostrada



Figura 7: Detalhe do flanco amostrado da trincheira

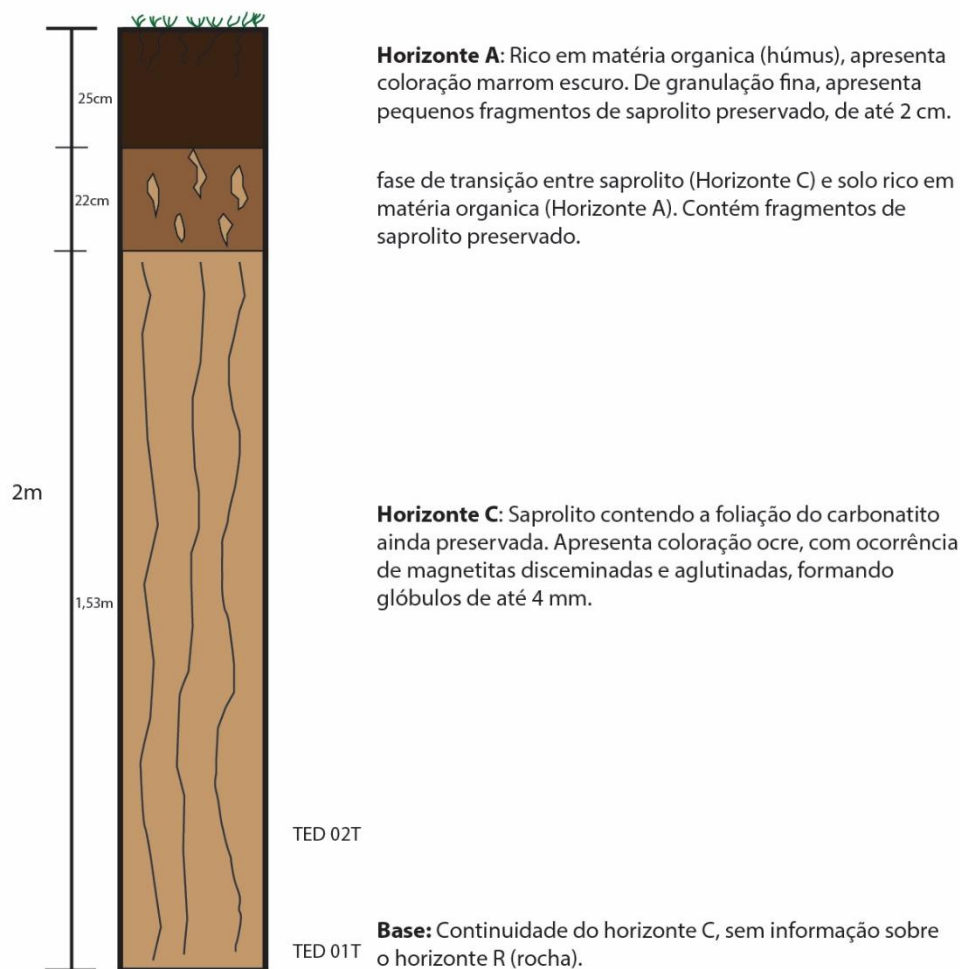


Figura 8: croqui do perfil vertical presente na trincheira amostrada. Modificado de Anzolin - 2015

3.3. Métodos De Análise

Neste projeto se propôs utilizar principalmente disponíveis no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para tanto, foi realizado a análise preliminar das amostras na forma de lâmina delgada em microscópio ótico para primeira visualização dos cristais de apatita. As amostras também foram

analisadas mineralogicamente utilizando o método de Difractometria de Raios X - DRX. Para identificar a composição química das amostras foi realizada a análise por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raios X - FRX.

Uma melhor caracterização dos tipos de apatita identificados foi realizada utilizando a técnica de microsonda eletrônica (EPMA), analisando apatitas dispostas em um *mount* e em lâminas delgadas com objetivo de detalhar a química mineral. Como complemento a essa técnica foi utilizado também a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia micro-Raman, que permitiram avaliar semi-quantitativamente o composto CO_3^{2-} e qualitativamente o íon OH^- ocorrentes nas diferentes fases de apatita identificadas. Por fim, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), através do método de elétrons secundários, para melhor visualização dos cristais de apatita de tamanho micrométrico e suas relações com o meio, além de identificação de alumino-fosfatos por EDS.

3.3.1. Microscopia Ótica

O microscópio ótico, ferramenta básica na geologia, foi utilizado para analisar o hábito, formas de ocorrências, texturas e distribuição das apatitas presentes nas amostras estudadas, além de identificar a mineralogia associada. O método também foi utilizado para encontrar pontos de interesse para análise em outras técnicas, como a EPMA e a espectroscopia por micro-Raman. Foi utilizado um microscópio Leitz Aristomet, realizando a análise petrográfica em lâminas delgadas das amostras TED 16 e TED 01T.

3.3.2. Difractometria De Raios X

A difratometria de raios X utiliza a Lei de Bragg. O método se baseia na difração sofrida por um feixe de raios X ao atingir uma amostra devido à interação deste com os átomos presentes, em duas direções principais. Essas direções correspondem ao prolongamento do feixe incidente e à reflexão pelo plano. Qualquer plano no cristal correspondente a uma face (hkl) pode ser considerado. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas

de difração, é uma propriedade física fundamental da substância cristalina, servindo para a identificação e estudo da estrutura dos minerais analisados (Formoso, 1984).

O equipamento utilizado no Laboratório de Difractometria de Raios X pertencente ao CPGq é um difratômetro da marca SIEMENS, modelo BRUKER-AXS D5000, com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. Neste trabalho foi utilizada a técnica do pó total, onde cerca de 10g de amostra são pulverizadas e condicionadas em um sulco em uma lâmina de vidro privilegiando a desorientação das partículas, permitindo uma análise da mineralogia geral da amostra.

3.3.3. Espectrometria De Fluorescência De Raios X

A Espectrometria Fluorescência de Raios X é uma técnica de análise química qualitativa e quantitativa não destrutiva, que permite analisar a maioria dos elementos com massa atômica maior que 12. Possui algumas vantagens, como a ampla capacidade de detecção, a grande versatilidade analítica, permitindo análises de amostras na forma líquida, sólida ou sob a forma de pó, em geral com baixo custo de preparação e rapidez (Dutra e Gomes, 1984).

A técnica consiste na irradiação da amostra por um feixe de raios X, o que ioniza os níveis internos dos átomos constituintes por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, este pode liberar o excesso de energia através da emissão de raios X fluorescente, cujo comprimento de onda é característico para cada elemento. Estes raios X são difratados por um cristal analisador e contados em um contador. Cada cristal apresenta características que permitem analisar os comprimentos de onda de determinados elementos. Logo, em uma análise é usado mais de um cristal analisador, obtendo-se contagens simultâneas dos vários elementos presentes na amostra. Os raios X característicos passam por um detector que tem a função básica de converter a energia dos fótons de raios X absorvidos em pulsos elétricos, permitindo assim a construção de um espectro de raios X *versus* intensidade dos picos, em contagens por segundo (Cps). O resultado final é convertido em porcentagem de óxidos de cada elemento analisado. Uma análise de rocha é considerada aceitável exibe como resultado final

valores entre 98% e 102%, quando acrescentado aos valores dos óxidos a perda ao fogo, ou seja, a porcentagem de diferença de massa da amostra quando aquecida a 1000 °C, representando a perda de H₂O, OH e CO₃, sendo assim aceito uma variação de 2% no resultado final.

A preparação de amostras de material rochoso para análise por FRX pode ser feita seguindo duas metodologias distintas: amostras prensadas e amostras fundidas. Neste trabalho foi utilizado apenas o método de preparação das amostras na forma de amostras fundidas, com o interesse de analisar apenas os elementos com concentração superior a 0,1%.

A fusão da amostra é realizada junto com um fundente, normalmente bórax (tetraborato de sódio), porém as amostras utilizando tetraborato de lítio apresentam resultados mais satisfatórios devido ao baixo número atômico dos elementos envolvidos em comparação com o tetraborato de sódio e, se usado junto com carbonato de lítio, na proporção de 6:1, este apresenta um ponto de fusão menor que o do bórax (Buhrke; Jenkis; Smith, 1998). Outro fator importante é a base sobre a qual se realizará a fusão. Este pode ser feito com cadinhos de platina, níquel, carbono ou sílica. Cada um destes possui certas vantagens a oferecer, porém todos apresentam a desvantagem do material fundido aderir ao cadinho, o que impossibilita uma total recuperação da mistura fundida. O uso de cadinhos de platina com 3% de ouro apresenta os melhores resultados. Esta liga sofre pouca aderência do material fundido com boratos e a limpeza é muito mais simples (Buhrke; Jenkis; Smith, 1998). Este método fornece resultados mais precisos, porém apenas para elementos maiores devido à diluição da amostra com a adição de fundente. Como a amostra é fundida e resfriada rapidamente, o produto final é um vidro de composição homogênea, sem apresentar o efeito matriz existente na amostra preparada com a técnica da pastilha prensada.

Neste trabalho foi utilizado o tetraborato de lítio (LiBO₂) como fundente na proporção de 7,000g para 1,000g de amostra moída a 200 mesh. A pastilha foi fundida em forno PANalytical, modelo Eagon 2. A obtenção dos dados foi feita em um equipamento da marca Rigaku, modelo RIX 2000, utilizando método de curvas de calibração obtidas a partir de conjunto de padrões de rocha com certificação internacional.

3.3.4. Microsonda Eletrônica

O método de análise por EPMA é bastante semelhante ao já citado método da Fluorescência de raios X. A principal diferença é a fonte de energia utilizada: enquanto a fluorescência utiliza um feixe de raios X, a Microsonda Eletrônica utiliza um feixe de elétrons, de maior energia. Assim, como o método anterior, a análise por microsonda eletrônica visa à identificação das linhas do espectro característico de raios X originados a partir do bombardeamento da amostra por um feixe de elétrons. O resultado pode ser qualitativo ou quantitativo quando é realizada a comparação da intensidade da radiação detectada com aquela emanada por uma substância de composição química conhecida tomada como padrão (Gomes, 1984). A análise é feita tanto pontualmente, obtendo-se, assim a composição de um ponto da amostra com cerca de 1 μm de raio (variável dependendo das condições de análise e do elemento analisado), permitindo a identificação da composição química de determinado mineral ou de certa parte dele, como no caso de cristais zonados.

As amostras a serem analisadas na microsonda eletrônica são basicamente lâminas delgadas ou seções polidas, sendo que ambas devem passar por um processo de polimento metalização com material condutor elétrico.

Segundo Gomes (1984), o método possui diversas vantagens:

- Alta resolução espacial, permitindo a análise de partículas da ordem de poucos microns;
- O material pode ser visualizado no momento da análise, permitindo que se faça uma correlação entre a composição química e a morfologia do mineral;
- O material é analisado *in situ*, na forma de lâminas delgada ou seções polidas. Dessa forma, o equipamento conta com um sistema de iluminação, permitindo a observação da amostra em luz transmitida, refletida ou polarizada;
- Pode ser considerado um método não destrutivo;
- Possui grande eficiência, permitindo a obtenção de resultados sobre a composição química em um curto intervalo de tempo.

O uso da microsonda eletrônica seguiu a metodologia estabelecida por Ferrari, (2000) e Walter et. al, (1995) que analisaram apatitas de carbonatitos e de

produtos de alteração. Foi empregado o equipamento Cameca ® SXfive, nas condições de 15keV, 15nA e diâmetro do feixe de 5µm para a análise dos elementos Na, Si, Mg, Al, P, Cl, Ca, Ba, K, Mn, Fe e Sr. O flúor foi determinado na etapa inicial da análise utilizando um feixe de 25µm, minimizando a volatilização do elemento quando excitado pelo feixe de elétrons. Já o Ce e La foram analisados por último devido a necessidade de uma condição com maior energia (15 keV, 40 nA, feixe de 5µm). As linhas medidas no mineral e nos padrões foram convertidas em concentrações utilizando-se correções ZAF e nesta técnica a quantidade de OH das apatitas foi estimada por estequiometria.

3.3.5. Microscopia Eletrônica De Varredura

O MEV possui um funcionamento muito semelhante à da Microsonda Eletrônica. As amostras, na forma de lâminas delgadas, pequenos fragmentos ou *mounts* devem também ser metalizadas antes de serem analisadas. Como resultado final, apresenta, além da composição química qualitativa da amostra, a capacidade de registrar imagens com aumento teórico de até 300.000 vezes. O equipamento utilizado foi o Jeol JSM-6610, produzindo imagens de elétrons secundários (SEI) e análises EDS pontuais. As imagens foram obtidas a partir de fragmentos das amostras do alterito metalizados com carbono e ouro.

3.3.6. Espectroscopia De Infravermelho Por Transformada De Fourier

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier permite a análise estrutural e composicional de materiais inorgânicos e orgânicos. A técnica baseia-se na absorção de energia de diferentes comprimentos de onda de um feixe de raios infravermelhos, fazendo com que determinados grupos moleculares e ligações químicas reajam gerando movimentos vibracionais e rotacionais. Os resultados dessas interações do feixe de raios infravermelhos com o material analisado são plotados em um gráfico intensidade de absorção *versus* número de onda (Griffiths & Haseth, 2007).

As análises por espectrometria do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com um espectrômetro Shimadzu IRprestige 21, equipado

com uma fonte de infravermelho. As amostras foram preparadas na forma de discos de KBr, nos quais 0,0070g de amostra (apatita) foi prensada junto com 0,100g de KBr, ambos macerados até formar um pó homogêneo. As condições de pressão foram de 15kgf durante 4 minutos, 20kgf por 3 minutos e 30kgf nos últimos 3 minutos, totalizando 10 minutos de prensagem. Os espectros de FTIR foram obtidos após a secagem das pastilhas por 12 horas em estufa na temperatura de 110°C. Importante ressaltar que, para remover o *background* presente na análise, é analisado uma pastilha constituída apenas de KBr, cujo resultado é subtraído das análises subsequentes.

Neste trabalho, o FTIR foi utilizado para identificar a presença de OH e do CO₃ que ocorre substituindo o PO₄ na estrutura da apatita. Grunewald *et. al.*, 2014 faz uma relação entre a área dos picos ν_1 e ν_3 do PO₄, na região entre 1230 e 900 cm⁻¹ e o pico ν_3 do CO₃ na região entre 1530 e 1330 cm⁻¹. A partir da razão entre a área definida pela integral da curva gerada pelos picos do PO₄ e do CO₃, os autores propõem uma quantificação aproximada do CO₃ presente em apatitas, utilizando uma equação gerada a partir da análise de diferentes padrões sintéticos e naturais com variada quantidade de CO₃:

$$r_{C/P} = \frac{[area \nu_3(CO_3)]}{[area \nu_1\nu_3(PO_4)]} \quad (1)$$

$$wt\%CO_3 = 28,62 * r_{C/P} + 0,0843 \quad (2)$$

3.3.7. Espectroscopia Micro-Raman

O efeito Raman, que leva o nome do seu descobridor, Sir C. V. Raman, é uma alteração da cor da luz refletida por moléculas ou estruturas cristalinas, imperceptível ao olho nu. A interação da luz com a amostra pode ocorrer em dois

níveis: ou o fóton incidente possui energia suficiente para excitar um nível eletrônico e gerar fluorescência, ou o fóton não tem energia suficiente para alcançar o nível eletrônico, mas gera vibrações características da estrutura do material excitado. O fóton incidente aumenta a energia interna do sistema. O fóton espalhado possui energia menor. A diferença de energia entre os dois estados aparece como energia vibracional, rotacional ou eletrônica. Os comprimentos de onda dos fótons espalhados são registrados por um espectrômetro, e a diferença entre a energia da luz incidente com a da luz espalhada é transformada em número de onda. O número de fótons que teve sua energia alterada é mostrado em relação ao número de onda, dando origem ao espectro Raman (Hinrichs e Vasconcellos, 2014).

Na análise de apatitas, a espectroscopia micro-Raman constitui uma importante ferramenta, pois permite a análise qualitativa pontual do composto OH^- , não analisado na microsonda eletrônica. A análise foi realizada no intervalo entre 580 e 1760 cm^{-1} , região onde se encontram as linhas principais do PO_4 e CO_3 principalmente, e no intervalo entre 2983 e 3780 cm^{-1} , região em que ocorre a linha do OH. Foi utilizado um espectrômetro Horiba iHR320, com detector do tipo CCD (*charged coupled device*) Symphony refrigerado a nitrogênio líquido. O laser utilizado para excitação das amostras é do tipo HeNe, com comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 10 mW, focalizado em uma região com diâmetro de aproximadamente 3 μm , e tempo de aquisição de 20 a 30 segundos.

4. REFERÊNCIAS

Agua Resources Limited 2015. *Agua Provides Drill Program Update For Três Estradas Project, Brazil.* Disponível Em: <<https://www.asx.com.au/asxpdf/20170508/pdf/43j38xfm2r5gq0.pdf>>. Acesso Em: 11 Out. 2017.

Agua Resources Limited 2017. *Drilling Of Southeast Zone At Três Estradas Continues To Return Impactful Results.* Disponível Em: <<https://www.asx.com.au/asxpdf/20170508/pdf/43j38xfm2r5gq0.pdf>>. Acesso Em: 10 Jan. 2018.

Altschuler, Z.S. 1973. *The Weathering Of Phosphate Deposits. Geochemical And Environmental Aspects*, Eds. Griffith, E.J., Beeton, A., Spencer, J.M. And Mitchell, D.T., Pp. 33±96. Wiley, New York, USA.

Anzolin, H. M. 2015. Mineralogia e Geoquímica do Perfil de Intemperismo do Carbonatito Três Estradas. 116 f. Monografia - Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

Best, M. G. 2003. *Igneous And Metamorphic Petrology*. 2 Ed. Brigham Young University: Blackwell Publishing. 758 P.

Buhrke, V. E., Jenkis, R.; Smith, D. K. 1998. *A Practical Guide For The Preparation Of Specimens For X-Ray Fluorescence And X-Ray Diffraction Analysis*. Nova York: Willy-Vch. 360 P.

Cerva-Alves, T., Remus, M. V. D., Dani, N., Basei, A. S. L. *Integrated Field, Mineralogical And Geochemical Characteristics Of Caçapava Do Sul Alvikite And Beforsite Intrusions: A New Ediacaran Carbonatite Complex In Southernmost Brazil*. Ore Geology Reviews, [S.L.], V. 88, P.352-369, Ago. 2017.

Chakhmouradian, A. 2009. *The Geochemistry Of Carbonatites Revisited: Two Major Types Of Continental Carbonatites And Their Trace-Element Signatures*. Geophysical Research Abstracts, Winnipeg, Canadá, V. 11, EGU2009-10806.

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.

CPRM – Serviço Geológico Do Brasil. *Mapa Geológico Do Rio Grande Do Sul: Porto Alegre*, 2006. Mapa, Color., 72cm X 85,5cm. Escala: 1:750.000. Programa Geologia Brasil.

Dutra, C. V.; Gomes, C. B.1984. A Fluorescência De Raios X Na Geologia. In: Formoso, M. L. L. et al. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas À Geologia*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, Cap. 3. P. 84-120.

ESRI.2009 "World Imagery" [Basemap]. Scale Not Given. "World Imagery". December 12, 2009. [Http://Www.Arcgis.Com/Home/Item.Html?Id=10df2279f9684e4a9f6a7f08febac2a9](http://www.Arcgis.Com/Home/Item.Html?Id=10df2279f9684e4a9f6a7f08febac2a9) (Feb, 25, 2018).

Fernandes, L.A.D., Tommasi, A., Porcher, C.C. 1992. *Deformation Patterns In The Saouthern Brazilian Branch Of The Dom Feliciano Belt: A Reappraisal*. Journal Of South American Earth Sciences, 5: 77-96.

Ferrari, V.C., 2000. *Fosfatos Primários E Secundários Nos Perfis De Intemperismo Sobre Os Maciços Alcalino-Carbonatíticos De Juquiá (SP), Anitápolis (SC) E Tapira (MG)*. 2000. 241 F. Tese (Doutorado) - Curso De Geologia, Instituto De Geociências, Universidade De São Paulo, São Paulo,

Formoso, M. L. L.1984. Difractometria De Raios-X.In: Formoso, M. L. L. et al., *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas À Geologia*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, Cap. 1. P. 2-42.

Gastal M C G, Ferreira F J F 2013. Discussão dos processos de construção do complexo granítico São Sepé, RS: feições geológicas e petrográficas. *Pesquisas em Geociências*, 40(3): 233-257

Gomes, C. B.1984. Microsonda Eletrônica: Princípios E Aplicações Na Geologia. In: Formoso, M. L. L. et al. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas À Geologia*.Secretaria De Estado Da Indústria, Comércio, Ciência E Tecnologia, São Paulo: Edgar Blücher Ltda, Cap. 5. P. 159-208.

Goulart, A.R. 2014. *Geologia E Petrografia Do Picrito Do Boqueirão E Sua Correlação Com Outras Rochas Máficas Ultramáficas No SW Do Escudo Sul-Riograndense*. Porto Alegre, 84p. Monografia De Conclusão De Curso, Curso De Geologia, Instituto De Geociências, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul.

Grazia, C. A.; Toniolo, J. A.; Parisi, G.; Muller, E. I. & Dressler, V. L. 2011. *Prospecção Hidrogeoquímica No Carbonatito Três Estradas, RS*. In: Congresso Brasileiro De Geoquímica, 13, Outubro De 2011, Gramado. *Anais...* Gramado, Sbgq, P. 1769-1772.

Griffiths, Peter R.; De Hasseth, James A. 2007. *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd Ed.). Wiley-Blackwell.

Grunenwald, A. et al. *Revisiting Carbonate Quantification In Apatite (Bio)Minerals: A Validated FTIR Methodology*. Journal Of Archaeological Science, [S.L.], V. 49, P.134-141, Set. 2014. Elsevier BV.

Hartmann, L.A. 1998. *Deepest Exposed Crust Of Brazil- Geochemistry Of Paleoproterozoic Depleted Santa Maria Chico Granulites*. Gondwana Research, 1: 331-341.

Hasenack, H.; Weber, E. (Org) *Base Cartográfica Vetorial Do Rio Grande Do Sul - Escala 1:50.000*. Porto Alegre, UFRGS-IB-Centro De Ecologia. 2010. 1 DVD-ROM (Série Geoprocessamento,3)

Hinrichs, Ruth; Vasconcellos, Marcos Antonio Zen. Espectroscopia Micro-Raman. In: Hinrichs, Ruth. *Técnicas Instrumentais Não Destrutivas Aplicadas A Gemas Do Rio Grande Do Sul*. Porto Alegre: Xx, 2014. Cap. 10. P. 145-157.

Hoggarth, D. D. 1989. *Pyrochlore, Apatite And Amphibole: Distinctive Minerals In Carbonatite*. In: Bell, K. (Ed.) *Carbonatites - Genesis And Evolution*. Unwin Hyman Ltd., London, P. 105-148p.

Iglesias, C.M.F. 2000. *Análise Integrada De Dados Geológicos E Estruturais Para A Prospecção De Ouro Na Região De Torquato Severo (RS)*. Porto Alegre, 101p. Dissertação De Mestrado, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia De Minas, Metalúrgica E De Materiais, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul.

Klein, Cornelis; Dutrow, Barbara. *Manual De Ciência Dos Minerais*. 23. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 716 P.

Lapin, A. V.; Woldemariwanüch & Ploshko, V. V. 1999. *Carbonatitos Lineares De Cinturões Móveis: Uma Síntese*. Revista Brasileira De Geociências, 29(4):483-490.

Laux, J.H. 2017. *Geologia E Recursos Minerais Da Folha Lagoa Da Meia Lua - SH. 21-Z-B-VI, Escala 1:100.000, Estado Do Rio Grande Do Sul*. Porto Alegre, CPRM, 255p.

Lapido-Loureiro, F. E. L., Castro, N. F., Silva, R. E. C., 2005. Brasil: Recursos Minerais E A Produção De Fosfatos, *Fosfatos, Minerales Para La Agricultura Em Latinoamérica*. P.53- 72. 19

Lapido-Loureiro, Francisco Eduardo L. 2008. *Agrominerais – Fosfatos, Rochas E Minerais Industriais – CETEM, 2ª Edição*.

Luzardo, R. & Fernandes, L.A.D. 1990. *Análise Estrutural Do Lineamento De Ibaré Parte I: Filitos De Ibaré - Greenstone Belt Ou Cobertura Cratônica Deformada?*. Acta Geológica Leopoldensia, 13: 25-36.

Maitre, R. W. Le. 2002. *Igneous Rocks: A Classification And Glossary Of Terms*. 2. Ed. Cambridge: Cambridge University Press. 236 P.

Modreski, P. J. Armbrustmacher, T. J.; Hoover, D. B. 1986 *Carbonatite Deposits*. Model10. Singer.

Nardi, L.V.S. & Hartmann, L.A. 1979. *O Complexo Granulítico Santa Maria Chico Do Escudo Sul-Riograndense*. Acta Geológica Leopoldensia, 6: 45-75.

Oliveira, S. M. B.; Imbernon, R. A. L. 1998. *Weathering Alteration And Related REE Concentration In The Catalão I Carbonatite Complex, Central Brazil*. Journal Of South American Earth Sciences, [S.L.], V. 11, N. 4, P.379-388, Jul. 1998. Elsevier BV.

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. Anaisellipsis 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 J. Geol. 46 (Suppl. 1), 83–104.

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.

Ruppel K M V, Dani N, Remus M V D, Ronchi L H, Gomes M E B, Senhorinho E, 2018. *Temperature And Pressure In Environment Of Epithermal Alteration – A Case Study At The Ibaré Lineament – RS, Brazil*. Brazilian Journal Of Geology (In Press).

Senhorinho, Eliel Martins. 2012. *Controle Estrutural Dos Carbonatitos No Rio Grande Do Sul: Análise De Produtos De Sensoriamento Remoto E Aerogeofísicos*. 2012. 162 F. TCC (Graduação) - Curso De Geologia, Departamento De Geociências, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre.

Toledo, M. C. M. et al. *The Compositional Evolution Of Apatite In The Weathering Profile Of The Catalão I Alkaline-Carbonatitic Complex, Goiás, Brazil*. The Canadian Mineralogist, Xx, V. 42, P.1139-1158, 2004.

Toledo, M. C. M., Pereira, V. P., 2001. *A Variabilidade De Composição Da Apatita Associada A Carbonatitos*. Revista Do Instituto Geológico, São Paulo, V. 22, N. 1, P.27-64, 2001.

Toniolo, J.A., Grazia, C.A., Parisi, G.N., Pinto, L.G.R, Et Al.2011. *Carbonatitos Do Rio Grande Do Sul, Brasil*, Poster, In V Simpósio De Vulcanismo E Ambientes, Cidade De Goiás, Brasil.

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

Walter, A. V. et al. 1995. *Behaviour Of Major And Trace Elements And Fractionation Of REE Under Tropical Weathering Of A Typical Apatite-Rich Carbonatite From Brazil*. Earth And Planetary Science Letters, V. 136, P.591-602.

Woolley AR & Kempe DRC. ,1989. *Carbonatites: Nomenclature, Average Chemical Compositions, And Element Distribution*. In: Bell, K. (Ed.) *Carbonatites: Genesis And Evolution*. Unwin Hyman Ltd. London P.1-14

CAPÍTULO II: ARTIGO CIENTÍFICO

COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO CIENTÍFICO

Brazilian Journal of Geology - Manuscript ID BJGEO-2018-0092

Tatiana Alonso <onbehalf@manuscriptcentral.com>

Hoje, 10:38

Você;

henriqueanzolin@hotmail.com;

mais 5

21-Aug-2018

Dear Mr. Anzolin:

Your manuscript entitled "Apatite multi generations in the Três Estradas Carbonatite, South of Brazil: physical-chemistry meaning and implications to phosphate ore quality" has been received by the Editorial Office of the Brazilian Journal of Geology.

Please note that this message is not a confirmation of submission, which will only be given once your manuscript is considered to be within the scope and of interest to the journal.

Your manuscript ID is BJGEO-2018-0092.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at <https://mc04.manuscriptcentral.com/bjgeo-scielo> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc04.manuscriptcentral.com/bjgeo-scielo>.

Thank you for submitting your manuscript to the Brazilian Journal of Geology.

Sincerely,

Brazilian Journal of Geology Editorial Office

Apatite multi generations in the Três Estradas Carbonatite, South of Brazil: physical-chemistry meaning and implications to phosphate ore quality

Henrique de M. ANZOLIN¹, Norberto DANI², Marcus Vinícius D. REMUS², Rafael Da Rocha RIBEIRO², Alfredo Rossetto NUNES³, Kelvyn Mikael Vaccari RUPPEL¹

^[1] Postgraduate Program in Geoscience, Institute of Geoscience, Federal University of Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, CEP 91.540-000, RS, Brazil. E-mail: henriqueanzolin@hotmail.com, kelvynruppel@gmail.com, Telephone: +5551-98191-2921

^[2] Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: norberto.dani@ufrgs.br, marcus.remus@ufrgs.br, r.ribeiro@ufrgs.br

^[3] Águia Fertilizantes S.A. R. Antonio de Albuquerque, 156, sala 1510, Belo Horizonte, CEP 30.112-010, MG, Brazil. E-mail: anunes@aguiafertilizantes.com.br

ABSTRACT

Recently carbonatites rocks were discovered in South of Brazil, increasing the interest to evaluate the economic potential of these uncommon rocks, especially in the Três Estradas Carbonatite. Carbonates are the dominant minerals of the fresh rock followed by apatite, but weathering process makes the relative amount of apatite abundant. In this work, the focus is to characterize the apatite from the carbonatite using techniques as conventional petrography and electronic microscopy associated with microprobe, micro Raman and FTIR. Regarding the apatites, the results demonstrate the existence of four types. The primary type is associated with the crystallization of the rock and the subsequent three others types are associated to weathering processes. The alteration mechanism was favorable to an initial carbonate leaching and to subsequent relative increase of phosphate with late precipitation of three new apatites generations. The deduced model involves a long exposure time subjected to polycyclic climate changes, intercalating periods of warm dry with humid. The types of apatite differ chemically and morphologically and have distinctive characteristics suitable to be used to differentiate them. These properties should be considered in future planes of industrial process that should transform apatite into Single Superphosphate, a basic input for fertilizers production.

Keywords: Carbonatite, Geochemistry, Phosphate, Apatite

1. Introduction

The recent identification of carbonatites in the Sul-riograndense Shield increased the South Brazil potentiality to take investments directed to production of agricultural raw material (fertilizers) or for application in high technology using elements normally enriched in these rocks as the rare earth (REE). To define these possibilities of carbonatite, it is important to obtain mineralogy and chemistry data as presented in this work. The objective of this project is to study the apatite, a mineral that concentrates phosphates in the rock and in the weathering profile. Apatite constitutes the target mineral to industrial use of Três Estradas Carbonatite.

In Sul-riograndense Shield the first evidences used to demonstrate the existence of rocks from the carbonatite group were established after the application of airborne geophysics and surface geochemical survey (stream sediments and soils analysis), implemented by Companhia Brasileira do Cobre (CBC) and Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais - CPRM (Parisi et al. 2010; Toniolo et al. 2010; Grazia et al. 2011; Toniolo et al. 2013). After this discovery, news insights about carbonatites were identified in other sectors of Sul-riograndense Shield, as in the region of Caçapava do Sul (Picada dos Tocos Carbonatite), distant about 70 km from the Carbonatite Três Estradas (Rocha et al. 2013, Cerva-Alves et al. 2017) which delineates with Joca Tavares occurrence a new carbonatite province in Brazil. Três Estradas Carbonatite (TEC) is associated to old gneiss of the Granulite Complex Santa Maria Chico (GCSMC), a rock unit formed by Neoproterozoic to Neoproterozoic rocks and inserted to Rio de La Plata Craton (Nardi and Hartmann 1979; Almeida 1967, Almeida et al. 1981; Cordani and Brito-Neves 1982; Hartmann 1998; Hartmann et al 2000; Philipp et al. 2016). Moreover the TEC occurrence has evidences of processes of deformation and metamorphism (Toniolo et al., 2010, Toniolo et al. 2013, Água Resources Limited – 2015 and 2017), the geological relationship with the GCSMC continues to be uncertain, as the relationship with the Alkaline Province Passo da Capela (Burger, Ribeiro and Gerhardt 1988). It is important to make reference to a recent work involving Picada dos Tocos Carbonatite (Caçapava do Sul) that shows an U-Pb

crystallization age of 603.2 ± 4.5 My (Cerva-Alves et al., 2017). The applicability of this same age to the context of TEC with the present data is only a possibility reinforced by observed field and rock features similarities, but the final correlation will depend on a further detailed work with these rocks.

Carbonatite is usually considered a proto ore by means of its unusual composition. Particularly the TEC weathering produced a highly enriched product, with a typical phosphate ore grade. The exposition of these rocks to periods of favorable climates, such as those in tropical and subtropical wet regions of South of Brazil during the major part of the Cenozoic, provided the formation of a thick weathering profile (Walter et al. 1995; Oliveira and Imbernon 1998). The local rocks weathering with an uncommon composition such as carbonatites promotes the preferential carbonate mineral dissolution, removing the magnesium and calcium from the rocks and gradually acidifying the percolating solutions, a condition that destabilizes the apatite of, providing phosphorus directly to the biologic cycle or to form new mineral phases such as secondary apatites or aluminum-phosphates (Altschuler 1973; Toledo et al. 2004; Lapido-Loureiro et al. 2005). The history of this long transformation process of TEC with the weathering is studied in this research using the characteristics observed on the four identified generations of apatite. Apatite is the major mineral of the studies of the economic exploitation of TEC.

2. Localization and geologic framework of the area

Três Estradas area is located in Rio Grande do Sul State, at approximately 30 km southwest of the city of Lavras do Sul, South of Brazil (Figure 1 A). Geologically TEC occurs associated to a set of lithologies individualized as an old terrain inside the Sul-riograndense Shield named Taquarembó Block, characterized by Neorqueans rocks of the GCSMC (Figure 1B). In the TEC domain important regional structures occur such as Cerro dos Cabritos Fault Zone and Ibaré Lineament (Jost and Hartmann 1984; Naumann et al. 1984; Iglesias 2000; Goulart 2014; Phillipp et al. 2017; Ruppel 2018) marked by a complex evolution and reactivations episodes (Luzardo and

Fernandes 1990; Fernandes, Tommasi and Porcher 1992; Laux 2017). Ibaré Lineament is defined as a shear zone that separates in the west of Sulriograndense Shield large structural units as the Taquarembó and São Gabriel blocks) (Figure 1 C) (Hartmann 1998; Chemale 2000, Philipp et al. 2017).

Carbonatite outcrops in the region of Três Estradas is very rare, usually observed as small occurrences in drainages or in crest when associated to quartz veins. The best visualization of carbonatite distribution and its relations to enclosed rocks was facilitated after the implement of a drilling program in the area by the company Água Resources Limited. The resulting subsurface model disposes carbonatite as elongated lens with a NE-SW direction, forming a synform folded structure associated to fenites and amphibolite (Figure 2 A) (Água Resources Limited – 2015 and 2017). In average, the observed weathering mantle has a thickness estimated in 15 meters and is formed by high grade phosphates composed by residual and supergene apatite (Anzolin 2015). Detailed drilling investigations defined in the study area two flanks highly dipping to NW direction following the general gneisses disposal (Figure 2B). Each flank of carbonatite has a thickness of 50 meters, often intercalated with amphibolite. Identification of fenite strongly suggests an intrusive process of carbonatite in GCSMC rocks and must be considered in a further detailed survey of these rocks (Figure 2B and C).

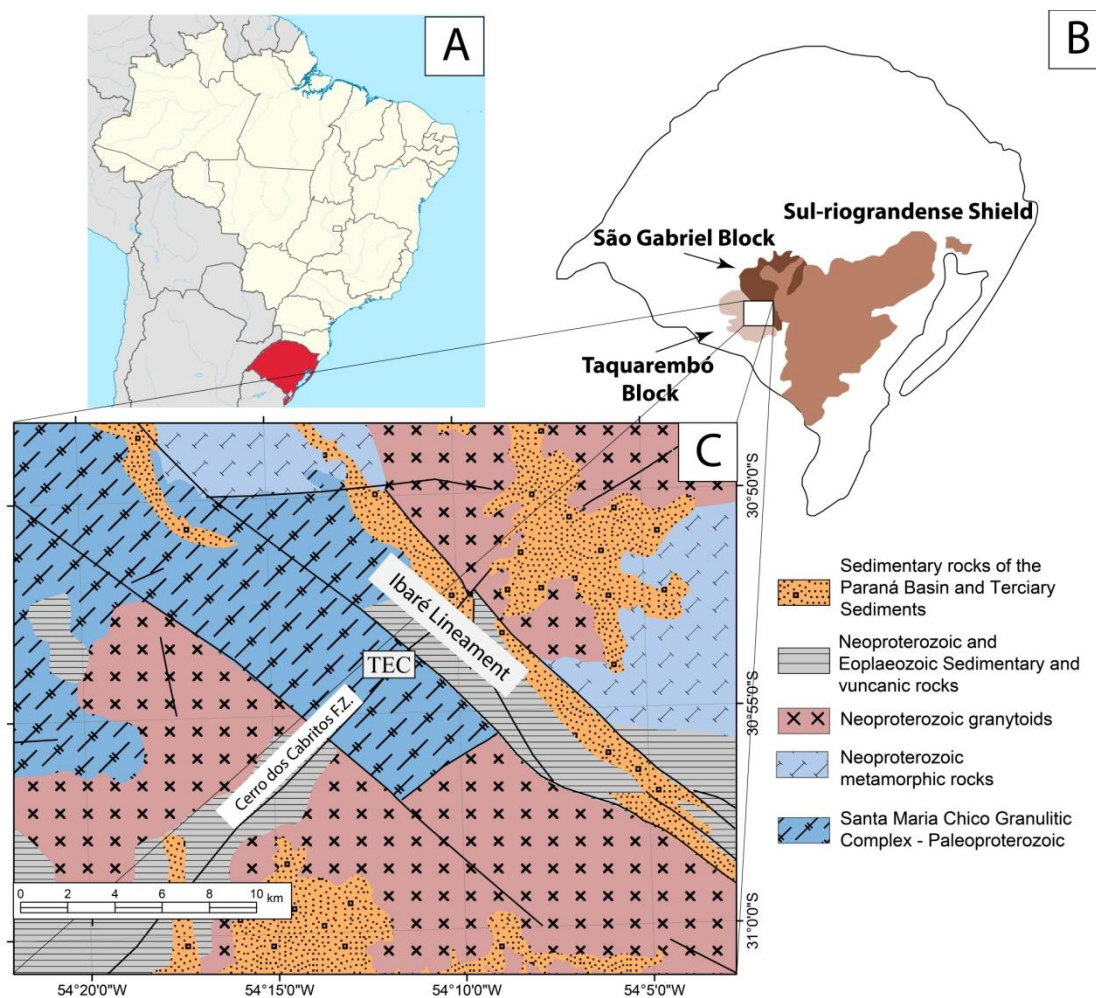


Figure 1: A) Map of South America showing Brazil and Rio Grande do Sul State. B) Localization of the Sul-riogradense Shield in Rio Grande do Sul State, showing the São Gabriel and Taquarembó Blocks on the west side. C) Geological map of the region of Três Estradas carbonatite, inserted in the GCSMC and delimited by the Ibaré Lineament – which limits the São Gabriel and Taquarembó Blocks - and Cerro dos Cabritos fail zone. (Modified from CPRM – 2006 and Gastal & Ferreira, 2013).

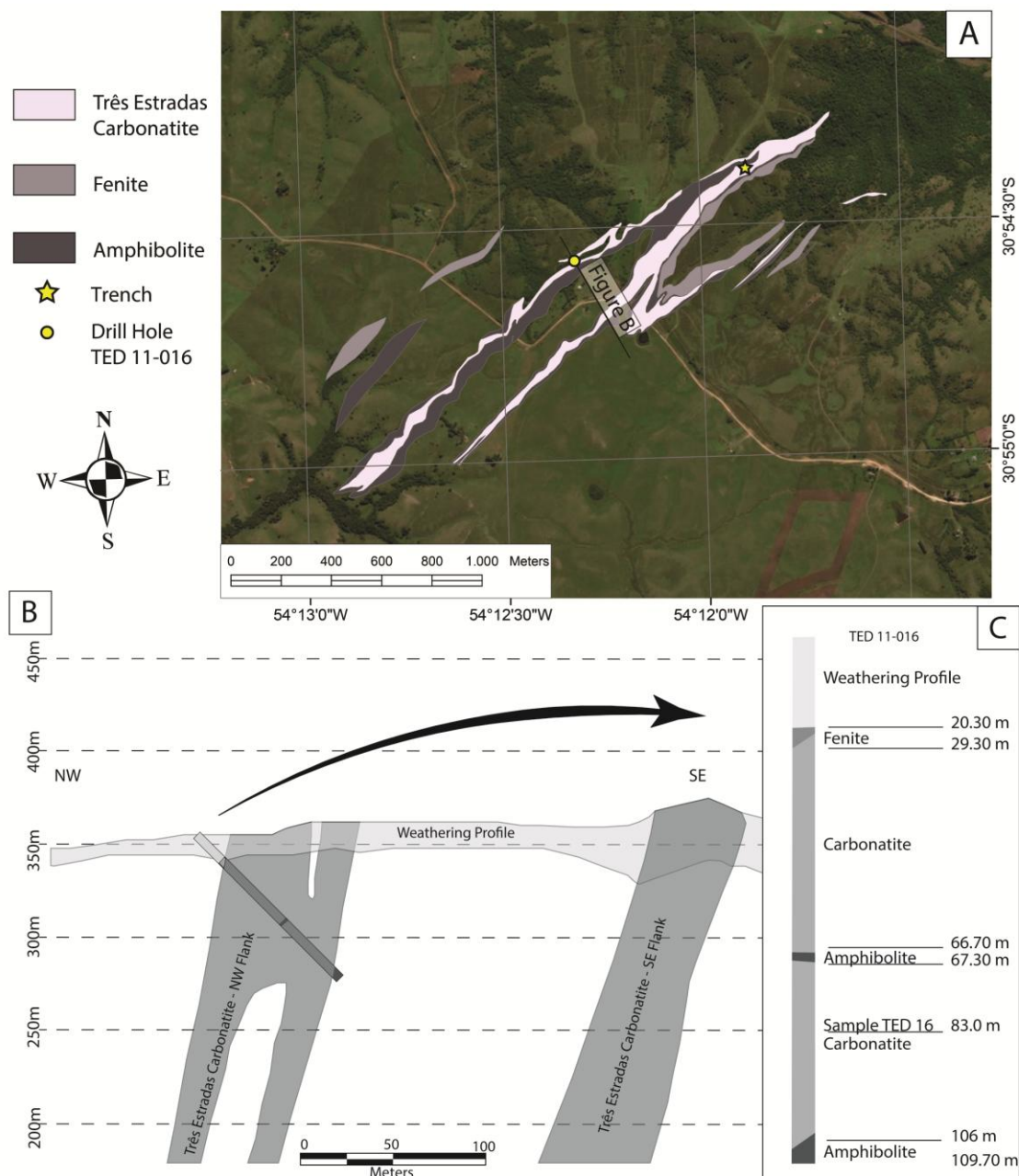


Figure 2: A) Disposition of the carbonatite in the form of a folded elongated body in the NE-SW direction interleaved with fenites and amphibolites and the points of sample collection, as well as the disposition of the profile showed in figure 2 B that contains the drill hole TED 11-016. B) Vertical profile approximately orthogonal to the fold hinge, showing the disposition of the dipping carbonatites bodies. C) Disposition of the drill role used in this study with the sampling position and the lithotypes observed on the profile and the fenitization zones (modified from Aguia Resources Limited– 2015 and 2017 & Esri – 2009).

3. Materials and Methods

In this work samples of fresh and weathered carbonatite have two origins: they were collected in drill holes and directly at the weathering profile. Subsurface sample of unaltered carbonatite (TED16) were collected from the directional drill hole TED 11-016 (figure 02C). Considering the inclination angle of the drill hole in relation to horizontal plane, fresh samples were collected at a depth of about 50 meters. Altered samples TED01T and TED02T were collected at the weathering profile of the TEC directly at the base of a trench opened in the terrain to investigate the profile.

Petrography was performed with a Leitz Aristomet microscope, using thin sections of the samples TED 16 and TED01T. Mineralogy was also determined through X-ray diffraction (XRD) applying the technique of total powder sample pulverized at 200 mesh, in a Siemens/Bruker equipment model D5000 with a goniometer θ - θ in energy conditions of 45kV and 40mA, with scanning in the range of 3° to 50° 2θ , step size of $0,04^\circ$ 2θ and step time of 3 seconds.

Chemical analysis of samples was carried out through the X-ray fluorescence spectrometry technique (XRF), using the vitreous discs method. Pulverized samples at a grain size of 200 mesh were fused with a proportion of 7.000g of lithium tetraborate (LiBO_2) to 1.000g of sample. The sample disc was fused in a PANalytical oven, Eagon 2 model. Data were obtained using a XRF spectrometer Rigaku, model RIX 2000, through the method of calibration curves obtained from a set of rock standards with international certification.

Minerals were analyzed by electron microprobe using a Cameca @SXfive equipment. Apatite analyses followed the methodology established by Walter et. al (1995) and Ferrari (2000). The concentration of Na, Si, Mg, Al, P, Cl, Ca, Ba, K, Mn, Fe and Sr were quantitatively determined in apatites using an energy level of 15keV, 15nA with a spot size of $5\mu\text{m}$. To minimize the volatilization by electron beam heating, fluorine was measured firstly using a spot size of $25\mu\text{m}$. The analyses of Ce and La were measured at the end and with a higher energy condition (15keV, 40nA with a spot size of $5\mu\text{m}$). The counts of elements lines found in apatites were calibrated using standards and measurements were

converted into concentrations using ZAF correction. The OH amount was estimated by stoichiometry.

The micro-Raman spectrometry was made using a Horiba iHR320 equipped with CCD detector (charged couple device) Symphony refrigerated with liquid nitrogen. The laser used for the excitation was a HeNe type, with a wave length of 632.8 nm and 10mW of power, during an acquisition time of 20 to 30 seconds and with a focus capacity with a diameter of approximately 3 μ m. Spectra were obtained in two energy intervals, between wave number 580 and 1760 cm^{-1} , a region where the main absorption of PO_4 and CO_3 groups is produced and in the interval of wave number between 2983 and 3780 cm^{-1} , related to OH absorption. The analysis by Fourier Transform infrared spectrometry (FTIR) was performed with a Shimadzu IRprestige 21 spectrometer. Samples were prepared in KBr discs, in which 0.0070 g of the sample (apatite) was pressed together with 0.100 g of Kbr, both macerated until forming a homogeneous powder. The pressure conditions were 15kgf during 4 minutes, 20kgf during 3 minutes and 30kgf in the last 3 minutes, totalizing 10 minutes of pressing to each sample. The FTIR acquisitions of pressed discs were made in the interval of wave number between 4000 and 400 cm^{-1} .

The scanning electron microscope (SEM) Jeol JSM-6610 was used to produce images of secondary electrons (SE) assisted by punctual EDS analysis. The images were obtained from small fragments of samples metalized with coats of carbon and gold.

4. Mineralogy and geochemistry of TEC and its weathering products

Mineral composition of non-altered TEC shows the predominance of carbonates (85%) and, in this group, dolomite is the main mineral followed by apatite (8%), opaque minerals (5%), especially magnetite, hematite and accessory minerals (2%) in which minor quantities of tremolite, talc, titanite and zircon are identified. The samples have carbonate bands intercalated with bands richer in opaque minerals, apatite and tremolite (Figure 6A e 6B). The minerals occur varying from anhedral to subhedral form, with apatites having

dimensions lower than 0.5mm, wavy extinction and frequently with fractures filled with carbonates. The X-ray diffraction reinforces the predominance of carbonate dolomite in relation to calcite (Figure 3). In a semi-quantitative way, the proportion of calcite to dolomite in TEC was evaluated by X-ray diffraction through the integration of the area of the 104 diffraction plane (3.035 Å for the calcite and 2.888 Å for the dolomite) allowing to estimate the participation of the calcite in a proportion lower than 5% of the total volume of the sample TED 016 (Figure 03).

TEC mineralogical and chemical composition presents similarities with Picada dos Tocos metacarbonatite, recently described in Caçapava do Sul region, especially with the beforosite type (Cerva-Alves et al. 2017), distinguishing the TEC by the high levels of MgO and P₂O₅ (Figure 04). Sodium and potassium were not detected by XRF analysis (Figure 05) and this absence or low concentration are not unusual in this rocks and they were observed in other occurrences of carbonatites (Barker and Nixon 1989; Ignacio et al. 2012; Cerva-Alves et al. 2017).

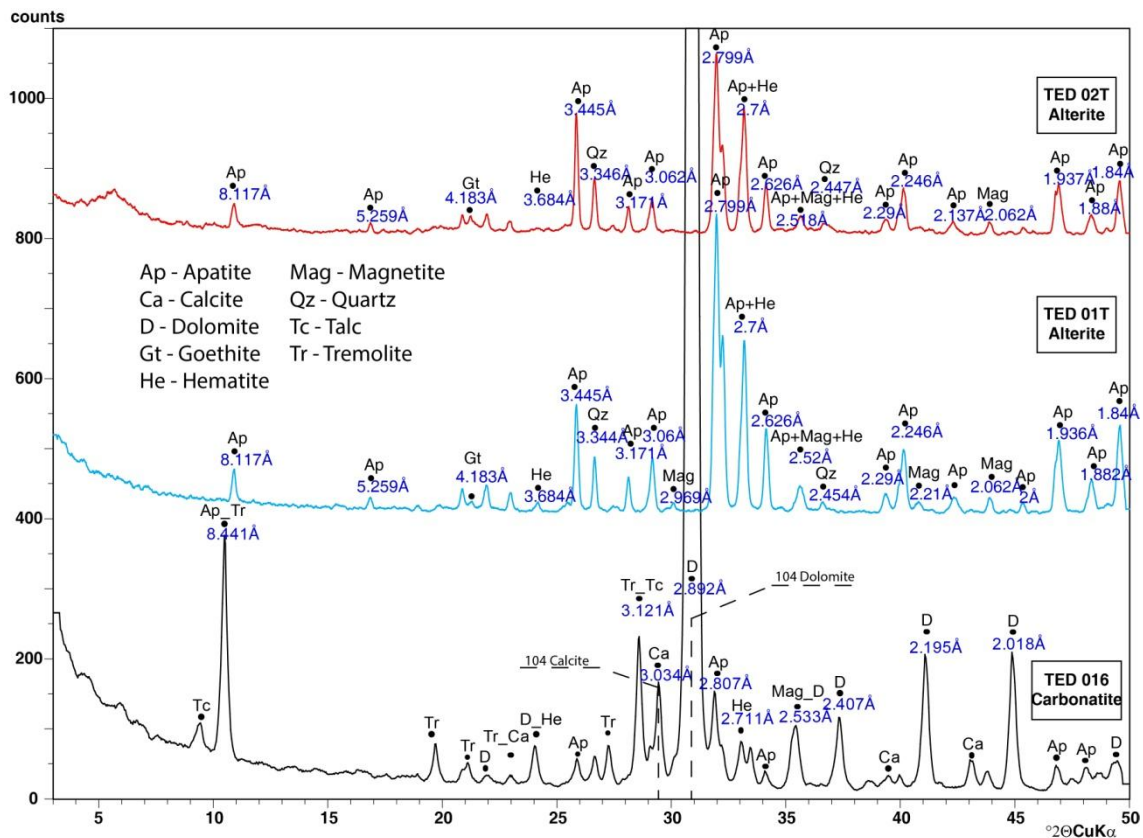


Figure 3: Diffractograms of TEC and its alterite (non-oriented powder samples). In the sample TED016 carbonates are identified, mainly dolomite, and, in a lesser extension talc, apatite, tremolite, magnetite and hematite. The samples of alterite TED01T and TED02T present a complete dissolution of the carbonates and a bigger participation of the apatite associated with iron oxides and hydroxides (hematite and goethite) and quartz.

On TEC the weathering profile as a whole is characterized by a sharp evolution from fresh to altered rock and the altered TEC samples are marked by intense carbonate dissolution. Magnesium and calcium originally related to carbonates are removed, while silica, manganese, iron, aluminum and titanium are accumulated (Figure 05). The general organization of the weathering profile presents, at the base, a large saprolite zone with brown colors and the preservation of the gneissic structure followed on the top by a thin organic soil horizon (Anzolin 2015).

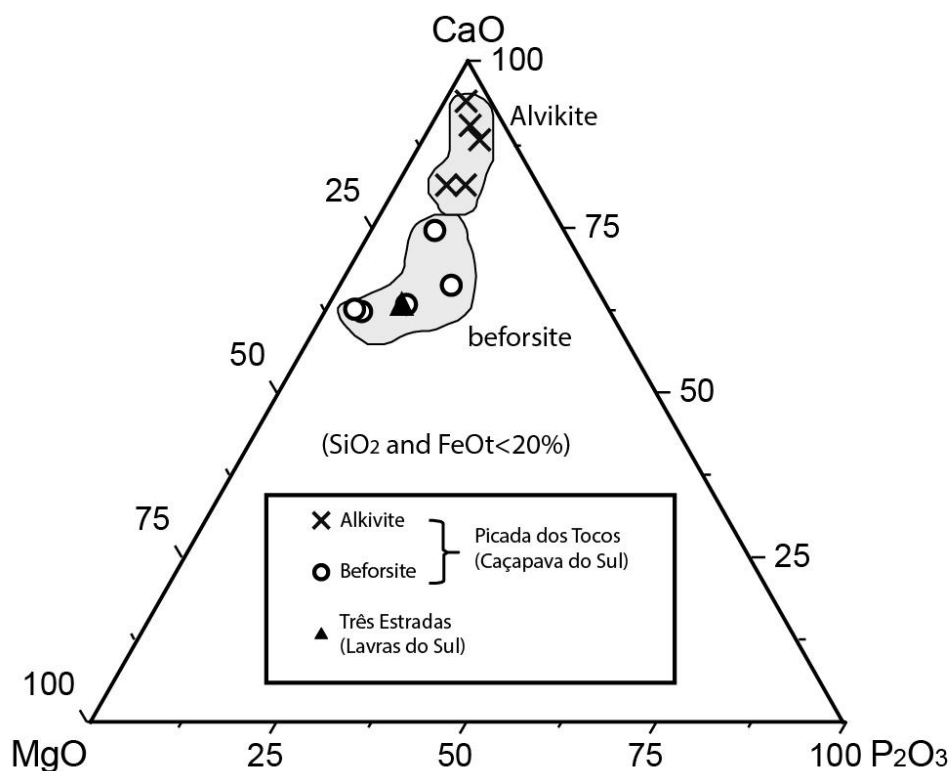


Figure 4: Ternary diagram of the composition (in wt%) of the CaO, MgO and P₂O₅ concentration of the sample TED016 (TEC) and the results obtained with Picada dos Tocos Carbonatite (Caçapava do Sul). Data from the Picada dos Tocos extracted from Cerva-Alves et al., 2017.

In the TEC weathering profile, due to preferential carbonate dissolution, apatite that originally has a proportion of 8% in the rock, is gradually concentrated and becomes the main mineral, followed by iron oxides and hydroxides like hematite and goethite and, in a minor proportion, silicates as clay minerals (Figure 03-TED 01T and TED 02T). Secondary iron minerals form indurated crusts and thin layers resulting in a hard framework that supports the entire profile despite the expressive number of voids generated by the carbonate dissolution. The increase participation of apatite in the altered rock is supported by petrography observations (Figure 06) and X-ray diffraction (Figure 03) analyses. When fresh carbonatite composition are compared to altered samples the notable enrichment in apatite with weathering is chemically marked by a pronounced increase of P₂O₅ (it evolves from 4 wt% in fresh rock to values as 25 wt% in altered carbonatite) and through the calcium stabilization. The Mg

concentration decrease reinforces the mineralogic changes observed in the samples characterizing the carbonate dissolution (mostly dolomite) in the rock (Figure 05).

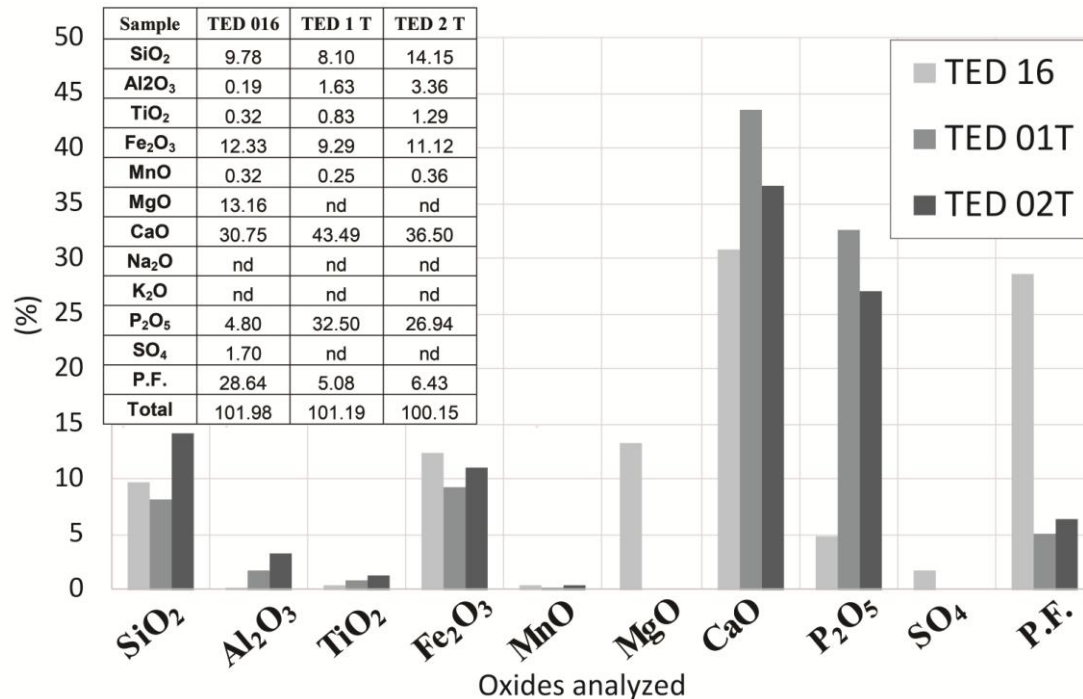


Figure 5: Variation of concentration of major chemical elements (wt%) in the unaltered sample (TED 16) and the weathering profile (TED 01T and TED 02T) of TEC. The enrichment in phosphate is related to the preservation of apatite in the weathering profile and the drastic decrease in magnesium concentration indicates the dolomite dissolution.

5. Apatite occurrence and texture

In this work, observations by optical microscopy complemented by scanning electron microscope (SEM) allow to identify four different types of apatites and their relations with others constituents. The first type originated with rock crystallization is found in the unaltered carbonatite, the primary apatites (*Type 1*) occur as an equigranular mineral with a subhedral to anhedral form, with individual grains with 1 mm size, concentrated in rock bands in association with opaque minerals or in fractures often filled by carbonates (Figures 6A and 6B). In weathered carbonatite apatite type 1 is gradually modified giving place to altered apatite (*Type 2*) evolved from a partial

alteration of primary apatite (type 1). The alteration process is characterized by the formation of a set of separated nuclei with dissolved edges, each up to 200 μm (Figures 6C, 6D and 6F). Associated to type 2 (altered apatite) a new generation of apatite is developed (*Type 3*) following the same crystallographic orientation of the previous type 2, forming euhedral crystals (Figures 6C, 6D, 6F and 7) that grow in continuity to type 2 (epitaxial growth). Characteristically type 3 apatites are marked by the presence of inclusions formed by iron oxides with a fringe disposal that marks the epitaxial growth (Figure 6D). The last apatite type identified in the weathering profile occurs in the form of tinny euhedral crystallites (*Type 4*) up to size of 50 μm , normally covering the type 3 apatite (Figures 6C, 6D, 6F and Figure 7), in radial aggregates (Figure 6E), in veins or filling voids generated by dissolved carbonates (Figure 6G and 6H). The last generation of phosphate phases were observed by detailed SEM analysis that allowed the identification of aluminum-phosphates, minerals typically associated to weathered phosphate rocks (Figure 7). The identification of P, Al, Ca and Ba (SEM-EDS analyses) shows a compatibility with minerals of crandalite mineral group (Figure 08). Induced by the natural low aluminum concentration in carbonatite (Figure 5), probably this kind of phosphates is an uncommon phase in the TEC weathering profile.

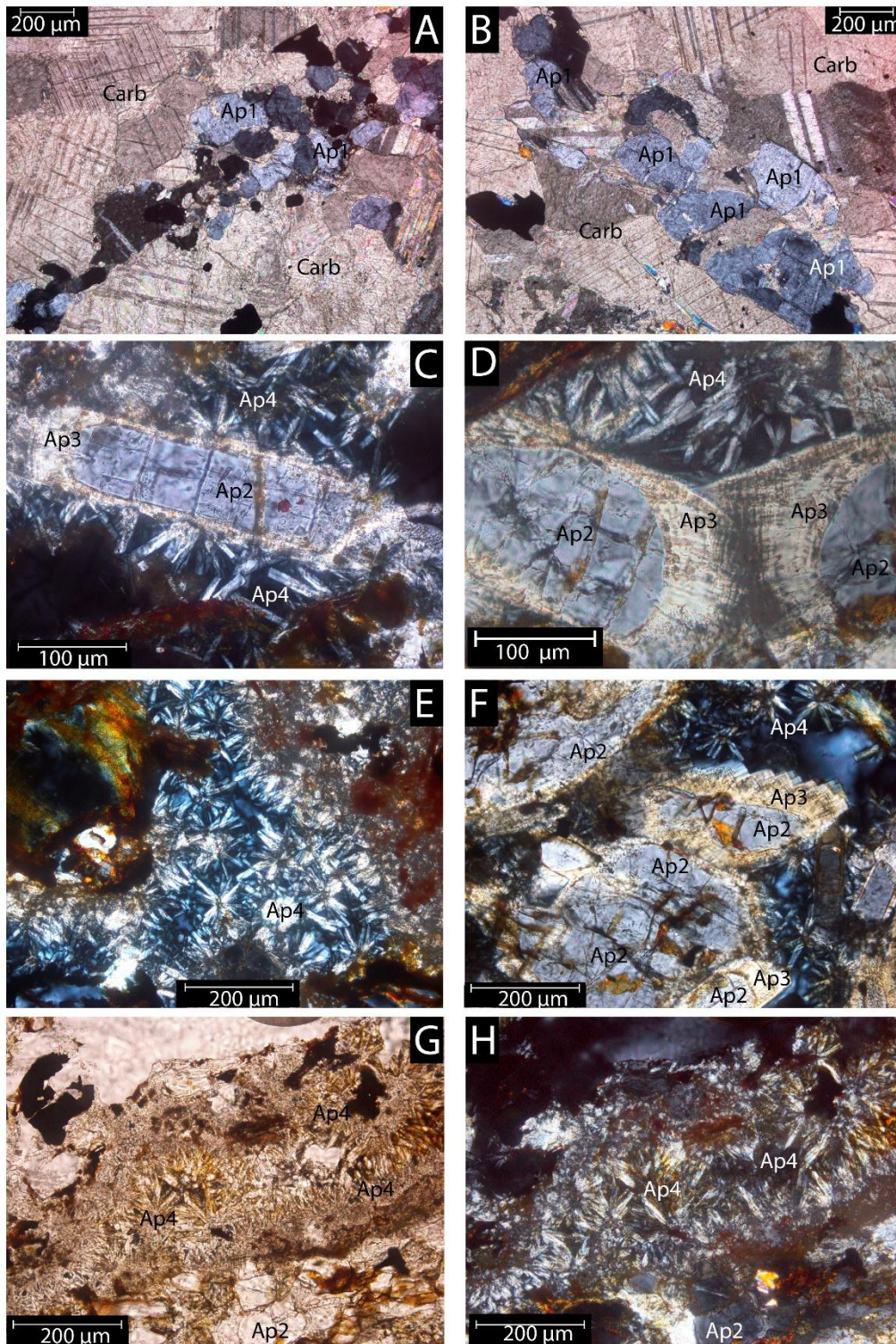


Figure 6: Images obtained by optical microscope. Images A and B exhibit type 1 apatite (Ap1), occurring concentrated in bands of the the carbonatite. Images C, D, E, F, G and H illustrate the other apatite types present in the weathering samples. It is observed that type 2 apatite (Ap2) exhibits dissolution edges. The epitaxial growth (Ap3) occurs covering the type 2 apatites, forming euhedral forms. Type 4 apatite (Ap4) occurs over the preexisting apatite crystal, as well as in the form of radial aggregates (Image E) and filling veins (Images G and H).

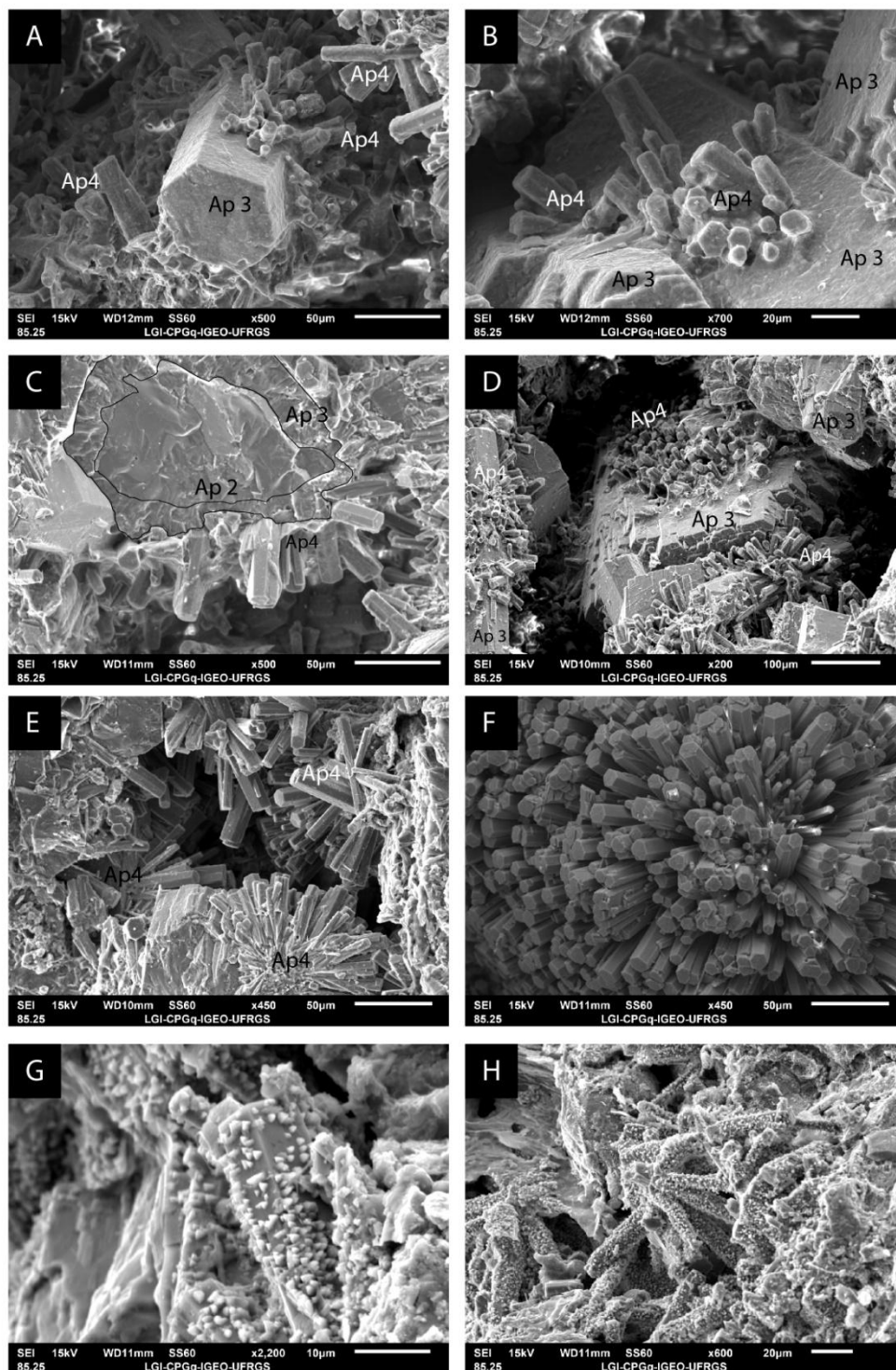


Figure 7: Secondary electron images obtained from the analysis of alterite fragments (samples TED 01T and 02T). Note the prismatic crystals of type 4 apatite partly covering the type 3 apatite on the images A, B, C, D and E. In Image C it is possible to see a nucleus formed by type 2 altered apatite, covered by epitaxial growth of type 3 apatite and finally the crystallites growing in a prismatic way on the mineral surface. Image F shows the type 4 apatite forming a radial aggregate. Images G and H show pyramidal crystals of aluminium-phosphate associated with weathering products.

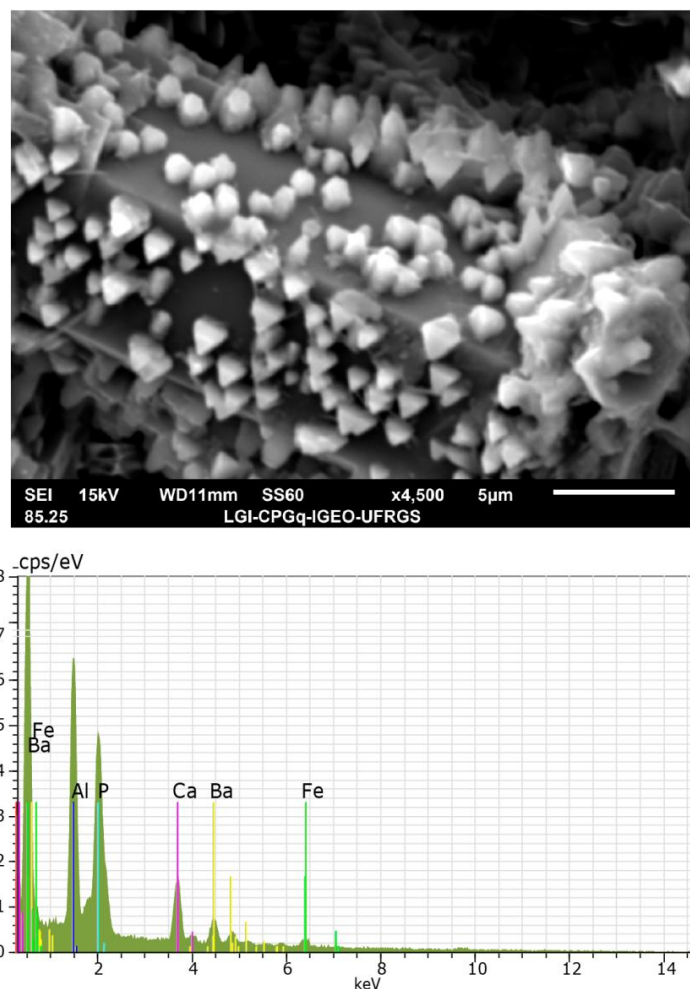


Figure 8: EDS analysis of the aluminium-phosphate with SEM. Note that the spectrum indicates a predominant composition of aluminium and phosphorus and a minor participation of barium, iron and calcium.

6. Chemical characterization of apatites types

Considering each type of previously observed apatite, from the primary one in the non-altered rock (*Type 1*) to the apatites originated during the TEC weathering process (*Types 2, 3 and 4*) differences are not only in morphology and mode of occurrence, but there are also particularities in their chemical composition. When possible, the facilities of EPMA were employed to determine the chemistry of different types of apatite, whose results are arranged in Table 1. Additionally to EMPA study, micro Raman and FTIR were employed to

elucidate the observed apatites composition. To facilitate comparisons, to each group of apatite the median composition (wt%) and chemical mineral formula were calculated (Table 2). The complete results of the analysis are available in the link <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.893030>

With weathering, primary apatite (type 1) changes in composition and is replaced by type 2 or altered apatite, that is characterized by an increase in Ce and La concentration (Figures 9A and 9C), decrease of Sr (Figure 9G) and a progressive replacement of F by OH (Figure 9H). Differently, apatite types 3 and 4 (epitaxial growth and crystallites respectively) are characterized by decrease in La and Ce (Figures 9A and 9C), strontium (Figure 9G), phosphorus (Figure 9F) and increase participation of OH that replaces F in type 2 apatite (Figure 9H). With advance of weathering the participation of F in the apatite composition increases, exemplified by the highest F observed in type 4 apatite (Figure 9B). In general, when apatites type 1 and type 2 from TEC are compared to apatites developed completely in weathering profile (type 3 and 4) analyses show a decrease in the quantity of phosphorus (figures 9B and 9D) lanthanum and cerium (Figures 9A and 9C). If the analyzed concentration of La and Ce are considered as representative of REE behavior as a whole, apatites types 1 and 2 retain REE and types 3 and 4 are impoverished in these elements.

Table 1: Median of the results obtained by the electron microprobe for the types of apatite identified, in wt%. * The CO₃ value was calculated from the FTIR results and added to the total. n = number of points analyzed.

		SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	Total calculated	CO ₃ *	Total with CO ₃
Primary n=40	Median	0.035	0.025	0.01	0.01	1.32	53.97	0.14	0	42.59	0.27	0.07	0	0	3.08	0.06	0.255	101.84	1.31	100.53		
	Min.	0	0	0	0	0.95	53.24	0.08	0	41.69	0.18	0.01	0	0	2.78	0.03	0.09	100.79	1.18	99.61		
	Max.	0.23	0.11	0.05	0.09	1.92	54.5	0.22	0	43.17	0.37	0.13	0.02	0.25	3.41	0.09	0.39	102.62	1.45	101.17		
Altered n=43	Median	0.19	0.02	0.01	0.01	0.54	54.17	0.14	0	42.41	0.41	0.11	0	0	2.05	0.03	0.76	100.84	0.87	99.97		
	Min.	0.04	0	0	0	0.36	53.52	0.07	0	40.64	0.23	0.05	0	0	1.83	0.01	0.47	98.47	0.78	97.69		
	Max.	0.32	0.41	0.08	0.03	0.64	54.65	0.21	0.01	42.75	0.57	0.17	0.02	0.05	2.54	0.05	0.88	101.47	1.08	100.39		
Epitaxial Growth n=39	Median	0.02	0.49	0	0.08	0.17	53.08	0.06	0	37.22	0.05	0.01	0.13	0.04	3.62	0	0	94.98	1.53	93.45	6.6	100.05
	Min.	0	0.31	0	0.04	0.12	49.78	0.02	0	36.2	0.01	0	0.06	0	3.28	0	0	92.49	1.38	91.11	6.5	97.61
	Max.	0.07	2.19	0.04	0.12	0.23	53.56	0.1	0.01	38.02	0.19	0.05	0.19	0.27	4.16	0.03	0	96.09	1.75	94.34	6.7	101.04
Cristallites n=47	Median	0.03	0.37	0.01	0.04	0.15	53.86	0.07	0	37.31	0.05	0	0.08	0.13	5.25	0	0	97.55	2.21	95.34	6.6	101.94
	Min.	0	0.2	0	0.02	0.09	51.7	0.03	0	36.29	0	0	0.04	0.02	4.77	0	0	96	2.01	93.99	6.5	100.49
	Max.	0.26	0.87	0.07	0.08	0.25	54.92	0.11	0.01	38.16	0.59	0.03	0.54	1.09	5.96	0.04	0	99	2.51	96.49	6.7	103.19

Table 2: Chemical formula calculated for the occurring apatites. using the results from electron microprobe and FTIR (number of O+F+OH+Cl=26)

		Ca	Na	Mn	Mg	Fe	La	Ce	Ba	Al	Sr	P	C	Si	Cl	F	OH
Primary n = 40	Median	9.70	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.13	6.05	0.00	0.01	0.02	1.63	0.29
	Min	9.60	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.09	5.99	0.00	0.00	0.01	1.49	0.10
	Max	9.80	0.07	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.05	0.19	6.09	0.00	0.04	0.03	1.81	0.44
Altered n = 43	Median	9.75	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.05	6.03	0.00	0.03	0.01	1.10	0.85
	Min	9.66	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	5.97	0.00	0.01	0.00	0.97	0.54
	Max	9.94	0.07	0.01	0.01	0.06	0.01	0.04	0.00	0.01	0.06	6.07	0.00	0.05	0.01	1.39	0.99
Epitaxial growth n = 39	Median	9.10	0.02	0.00	0.02	0.07	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	5.06	1.06	0.00	0.00	1.85	0.00
	Min	8.78	0.01	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	4.98	1.05	0.00	0.00	1.67	0.00
	Max	9.29	0.03	0.01	0.03	0.30	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02	5.12	1.09	0.01	0.01	2.09	0.00
Crystallites n=40	Median	9.06	0.02	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	4.95	1.04	0.00	0.00	2.60	0.00
	Min	8.73	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	4.85	1.02	0.00	0.00	2.38	0.00
	Max	9.25	0.03	0.01	0.02	0.11	0.00	0.03	0.03	0.20	0.02	5.04	1.05	0.04	0.01	2.91	0.00

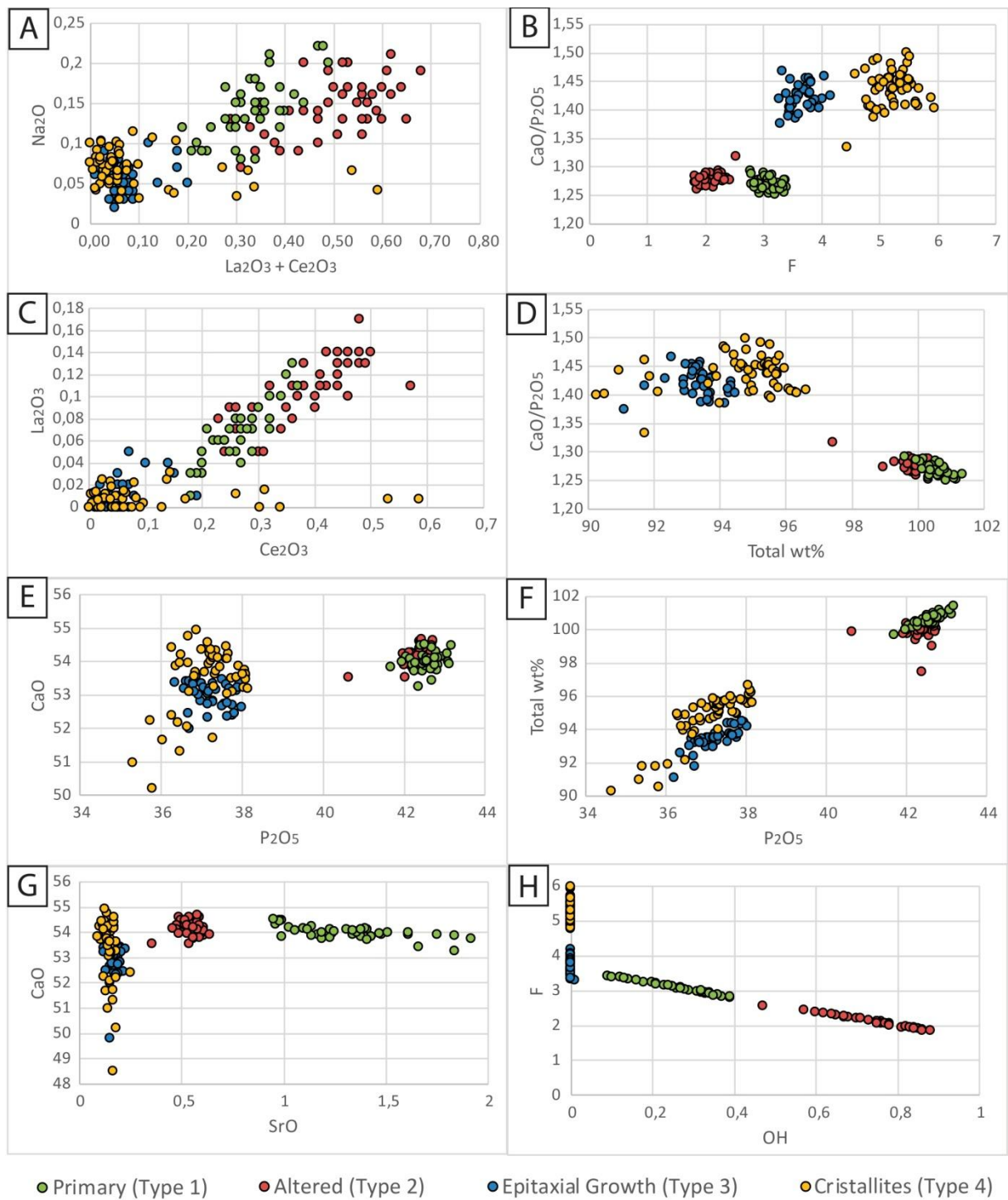


Figure 9: Behavior of the main chemical elements in the different types of apatite identified in TEC. Results obtained from EPMA analysis.

Apatites are minerals with general formula $A_5X_3Y_1$ where ideally $A=Ca^{2+}$; $X=PO_4^{3-}$ $Y=F^-$. A wide variety of substitutions are observed in every crystallographic site of the mineral. Especially in the Y site, F could be replaced by Cl or OH ions in different degrees forming a solid solution which forms the three final members of the apatite group in three varieties respectively identified as fluorapatite (F-Ap), chlorapatite (Cl-Ap) and hydroxyapatite (H-Ap). Substitutions and each kind of apatites produce differences in physical properties and mineral solubility influencing significantly in a lot of industrial applications (Kohn, Rakovan and Hughes 2002).

In practice, difficulties in the determination of apatite composition are related with the analytical limitations of EPMA, especially in relation to OH determination (Stormer, Pierson & Tacker 1993). These difficulties are evident in the compositional results obtained in this work by EPMA, and are easily observed by the sum of components of each chemical analysis, which varies from expected totals around 100% to results distant from the ideal total values with EPMA technique. It is specially observed with the apatites type 3 (epitaxial growth) and type 4 (crystallites) that systematically presented totals around 93% (Figure 9D), differently from totals obtained around 100% by apatites analyses type 1 and 2. Normally EMPA mineral analyses with totals outside the expected interval of 98% to 102% could be considered problematic and can be rejected. In this work these results were interpreted not as possible analyses errors, but they were related to problems concerning the non-analyzed compounds normally found in apatites such as CO_3^{2-} and OH^- . In contrast to the primary type 1 and 2 the apatites developed entirely in the weathering profile have a significant decrease in the total analyzed (Figure 9D) and P_2O_5 concentration (Figure 9E), a result also observed by Toledo et al. (2004) and interpreted as X site PO_4^{3-} substitution by CO_3^{2-} and the entrance at the Y site of OH replacing F. To correctly evaluate these kinds of substitutions Raman spectroscopy and FTIR techniques are more appropriate methods (Antonakos, Liarokapis and Leventouri 2007, Elliot 1994, Penel et al 1998) and were implemented in this work to characterize apatites observed in TEC. The application of these techniques permitted to complement the analytical data of EPMA improving the characterization of each apatite type.

To evaluate CO₃ associated to X site in the studied apatites the technique of Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) was used. Some types of apatites identified in the profile, such as the types 2 and 3, occur as continuous crystal (Figures 6C, 6D and 6F), turning impracticable to separate each apatite kind for the FTIR analysis using KBr pressed discs. Consequently, the obtained FTIR of these apatites represents the average composition of types 2 and 3. Typical absorption bands of CO₃ occur in the spectral interval between 1650 and 1300 cm⁻¹ (Rehman and Bonfield 1997). By FTIR, the methodology employed for the determination of CO₃ concentration was based in the work of Grunenwald et al. (2014) that used parameters as the area of the PO₄ v₃ and v₁ infrared absorption bands and the area of the CO₃ v₃ band (Figure 10). The concentration of carbonate present in the analyzed apatites was determined as follows:

$$r_{C/P} = \frac{[\text{area } v_3(\text{CO}_3)]}{[\text{area } v_1v_3(\text{PO}_4)]} \quad (1)$$

$$\text{wt}\% \text{CO}_3 = 28.62 * r_{C/P} + 0.0843 \quad (2)$$

Applying this methodology to apatites separated from sample TED 01T (Figure 9A):

$$[\text{area } v_3(\text{CO}_3)] = 24.05215$$

$$[\text{area } v_1v_3(\text{PO}_4)] = 107.25097$$

$$r_{C/P} = \frac{[24,05215]}{[107,25097]} = 0.2243 \quad (3)$$

$$\text{wt}\%CO_3 = 28.62 \times 0.2243 + 0.0843 \quad (4)$$

$$\text{wt}\%CO_3 = 6.5\%$$

Applying this methodology to apatites separated from sample TED02T (Figure 9B):

$$[\text{area } \nu_3(CO_3)] = 27.42087$$

$$[\text{area } \nu_1\nu_3(PO_4)] = 117.54013$$

$$r_{C/P} = \frac{[27.42087]}{[117.54013]} \quad (5)$$

$$\text{wt}\%CO_3 = 28.62 \times 0.2333 + 0.0843 \quad (6)$$

$$\text{wt}\%CO_3 = 6.7\%$$

Weathering Apatites

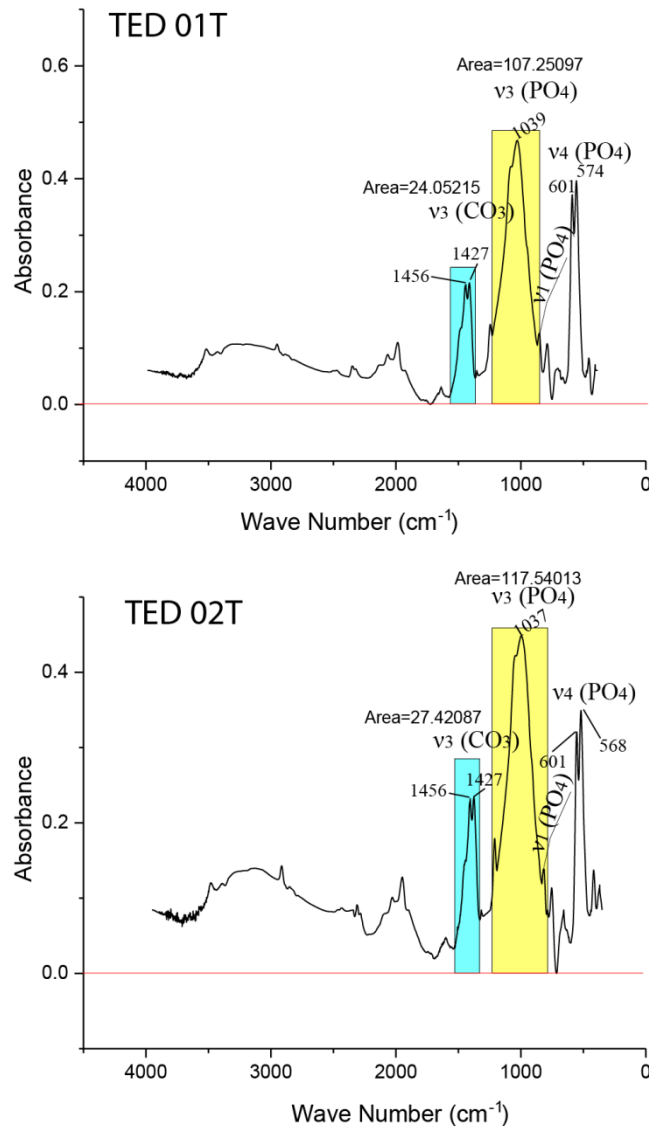


Figure 10: FTIR spectra obtained in the region between 4000 cm^{-1} and 400 cm^{-1} on the weathering apatites of the samples TED01T and TED02T. The absorption bands ν_1 , ν_3 of the PO_4^{3-} and ν_3 of the CO_3^{2-} were used for the determination of the parameters in the formula 01 and 02 (Grunewald et al., 2014).

It is noted that the apatites originated from the weathering TEC profile have a different behavior from the primary type (type 1). Results show that types 3 and 4 have an important participation of CO_3 in their composition while in the X site of apatite type 1 and CO_3 group is not detected.

Additionally, by EPMA the OH participation in the Y apatite site is not determined directly and a normal procedure is the quantification of this group through stoichiometric calculation, whose results are sometimes questionable. In this work, beyond stoichiometric calculation the evaluation of OH group was made directly using the micro-Raman spectroscopy facilities. Each apatite type was carefully separated and fixed in mounts and subjected to micro Raman beam that covers an area with a diameter of approximately 3 μm . Considering beam diameter, apatites type 4 (crystallites) have a small size and unfortunately Raman measurements were not clear, suffering marked influence of mounts resin that make the obtained spectra unusable. The OH group was identified in the primary apatites (type 1) as well as in the altered ones (type 2), while the epitaxial apatite (Type 3) has no indication of presence of this group (Figure 11).

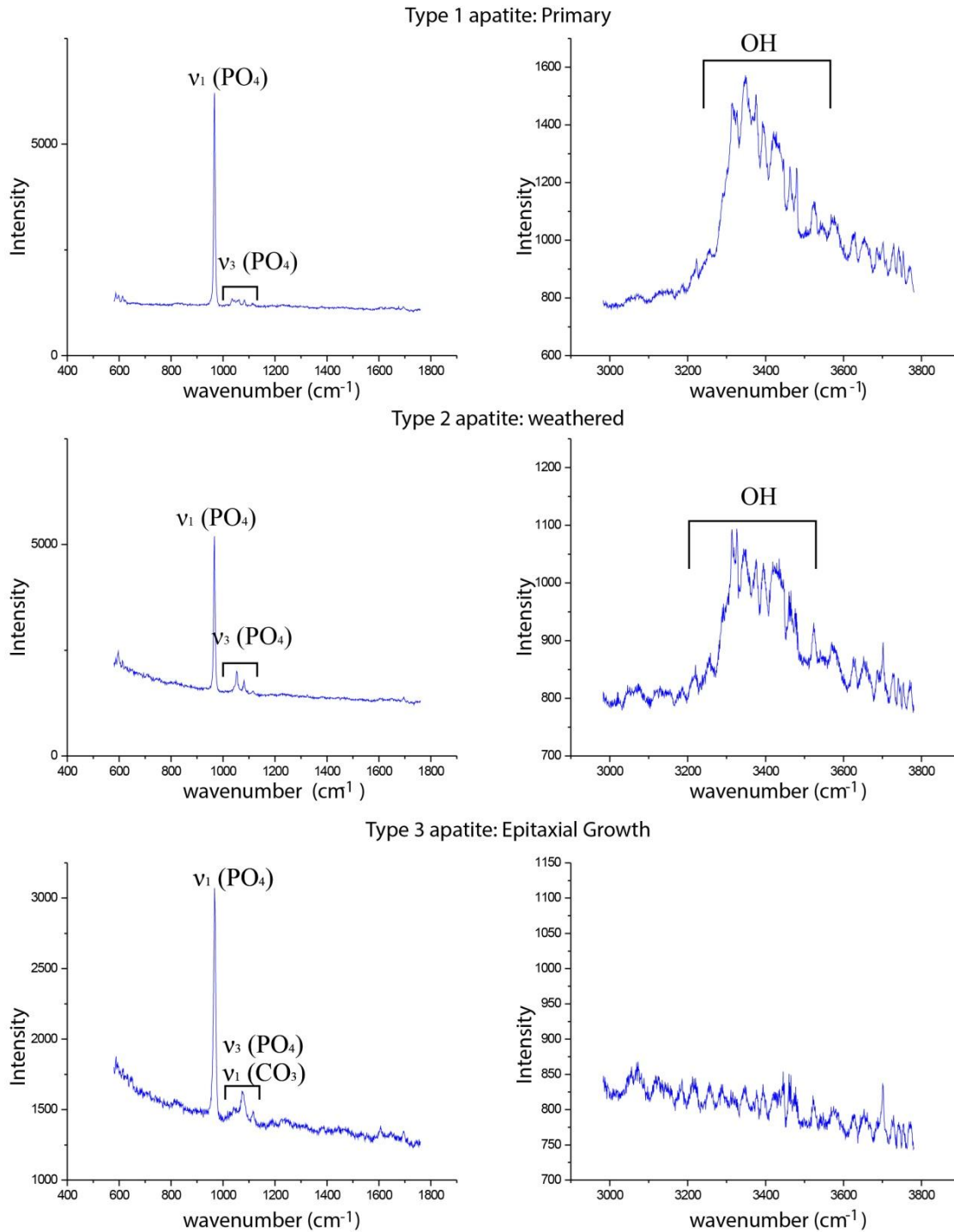


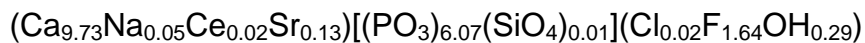
Figure 11: Micro-Raman Spectra of the different types of apatites (Types 1, 2 and 3) of the region between 400 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} where the PO_4 group and CO_3 lines can be identified, and the region between 3000 cm^{-1} and 3800 cm^{-1} where the OH group occurs. It is observed that the OH group is present in the primary apatite (Type 1) and in the weathered apatite (Type 2), but it was not detected in the Type 3 apatite (epitaxial growth in a weathering environment) whereas the CO_3 group is significant only in the supergenic apatites.

7. Discussions

In this work, the described apatites types have morphological and chemical differences in addition to distinct modes of occurrence, considering the carbonatite and evolved weathering products.

7.1. Type 1: Primary Apatite

The primary apatites type 1 are equigranular minerals with a subhedral shape, without visible zonation and often with fractures. It occurs concentrated in bands and associated with opaque minerals (magnetite, hematite and sulfides, especially pyrite) of the unaltered TEC and the most probably chemical formula is:



The Y site is dominated by F and OH, permitting the mineral to be classified as fluor-hydroxilapatite. In the cationic site A, Ca predominates, admitting substitutions for Na, Ce, and Sr. By the presence of Ce, it is inferred the presence of elements of REE group in this type of apatite although the entire group REE was not analyzed in this work. In the X mineral site the PO_3^{3-} group dominates and CO_3 was not detected.

7.2. Type 2: Altered Apatite

The transition from rock to weathered carbonatite is sharp and apatites type 1 are no longer observed in weathered samples. Modified early apatites (type 1) that are found in weathering profile were denominated altered apatite (type 2), which on average still maintain a composition similar to apatite type 1. However, altered apatite (type 2) when compared to type 1 have significant differences and the first is observed in its morphology marked by rounded mineral edges (Figure 6). These rounded edges indicate the activity of the weathering process that promotes partial

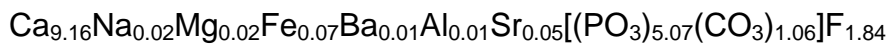
mineral dissolution in a similar mode as observed at the Catalão I carbonatite (Toledo et al. 2004). With EPMA chemical analyses the mineral formula is not different from apatite type 1 and similarly continues to be classified as fluor-hydroxilapatite:



Additionally the OH substitution of F in mineral site Y increases when compared to type 1 denoting a compositional trend with weathering (Figure 9). In relation to type 1 the mineral site A decreases in Sr and due to this there is probably a relative gain of Ce that is not mobilized in this weathering stage. Similarly to type 1 the mineral site X is integrally occupied by PO_3 and CO_3 was not detected.

7.3. Type 3: Epitaxial Growth

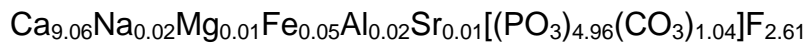
Apatite type 3 is a generation of apatite that was developed entirely in TEC weathering environment. It occurs as a precipitate in the form of epitaxial growth (Figure 6D), following the crystallographic structure of the altered apatite (type 2), that occupies the core of the crystal. The most probably chemical formula is:



In the apatite type 3 the mineral site Y is characterized by the presence of F. In the mineral site A, Ca predominates partially replaced by Na, Mg, Fe, Ba Al and Sr, with no evidence of Ce or La denoting that REE group is not retained in apatites generated by carbonatite weathering. This evidence must be investigated more closely as in phosphate deposit the ore with potentiality to be exploited is the weathering mantle. In site X there is a significant participation of CO_3 in substitution to PO_3 . These characteristics allow to classify the apatite type 3 as a francolite or carbonate fluorapatite (Deer, Howie and Zussman 1996, Straaten 2002).

7.4. Type 4: Crystallites

The last observed type of apatite occurs in the form of crystallites, with dimensions around 50 μm , and due to their small size they are visualized with some difficulties by optical microscope (Figure 6), but better detailed with SEM (Figure 7). The mode of occurrence of type 4 suggests an origin influenced by a high nucleation rate favoring the formation of small crystals and causing the interruption of the epitaxial growth (type 3). The crystallites are a phase that develops in a later time in the weathering profile and occurs in places where there is room to growth. The type 4 fills cavities generated by dissolved minerals such as carbonates, fringes above other minerals, radial aggregates up to 100 μm and also filling veins, as observed by optical microscope and SEM (Figures 6E,6G 6H and 7). With the EMPA chemical analyses it was possible to consider the following formula:



As in type 3, the Y site is entirely formed by F. The A site is dominated by Ca, partially replaced by Na, Mg, Fe, Ba, Al and Sr. As observed in type 3 apatite, Ce and La were not detected suggesting weak participation of elements of REE group. In the apatite X site there is a significant participation of CO_3 replacing PO_3 , indicative of an environment of formation with high CO_2 fugacity. Compositionally apatite type 4 is very similar to type 3 and was classified as francolite or carbonate fluorapatite variety (Deer, Howie and Zussman 1996, Straaten, 2002).

7.5. Aluminum-phosphates

Identification of aluminium-phosphate minerals were identified only punctually in the weathering profile and seems not to be a common phase in TEC. They are small crystals with a dipyrmaid habit and sizes less than 3 μm (Figures 7G, 7H and 8). By SEM-EDS analysis elements such as Al, P, Ca and Ba are associated to this phase (Figure 8). The presence of Ca suggests to be minerals from the crandallite group (Schwab et al. 1990, Toledo et al 2002), relatively common in weathering profiles over phosphatic rocks.

8. Weathering development in TEC

The apatites types identified especially in weathering mantle in TEC emphasize the complexity of supergenic alteration of this rock, probably with multi stages and a long time process between carbonatite exposition and phosphate remobilization. Results show that phosphorus was less mobilized in the weathering profile and stays in the profile as apatite preferentially. Observations with XRD complemented by microscopy (Figures 3 and 6) confirm the high potentially to weathering of TEC and the good condition to water circulation and lixiviation in weathering profile favoring carbonate dissolution (decrease in loss of ignition and MgO - Figures 5). Some sulfides present in the carbonatite probably oxidize and are lixiviated (Figure 5). Chemically the Ca content increases with weathering and it is related to apatite relative enrichment (Figure 5). The TEC behavior with weathering have similarities with processes described in other carbonatites exposed to tropical and subtropical climate action, such as the Juquiá carbonatite (Walter, et al. 1995) and the Catalão I carbonatite complex (Oliveira & Imbernon 1998, Toledo et al. 2004).

The alteration and dissolution process of carbonates sulfide minerals creates an environment characterized by lower pH (Altschuler, 1973, Neto, 1991). Considering the initial step of carbonatite weathering (Figure 12) solutions have a tendency to be acid destabilizing primary apatite (type 1). This condition promotes dissolution of primary apatite marked by irregularities and rounded borders (figures 6C, 6D and 6F), lixiviation of F and Sr and relative enrichments in OH, Ce and La (tables 1 and 2, figure 9). In the initial weathering, carbonates rapidly disappear as observed in XRD (Figure 3) and apatite dissolution is incomplete indicating a progressive change in pH from acid in direction to neutral or slowly alkaline. The increase in pH associated to high phosphorous activity in the weathering profile promotes the formation of a new apatite generation (type 3) crystalizing as epitaxial growth that covers the altered apatite type 2. Progressively, saturation of porous solutions with phosphorous and calcium creates ideal conditions to increase the rate of apatite nucleation (Walter et. al, 1995), favoring the microcrystals formation

(apatite type 4). The process of carbonatite weathering and stability or dissolution of apatite and rock minerals is controlled by water availability to reactions on the profile. The variability in the amount of water can be explained by factors such as climate changes alternating humid and dryer periods associated to surface relief disposition. Certainly, in a same surface relief condition, arid periods favor the increase in ionic saturation of solutions, alkalinity level and apatite nucleation (Figure 12).

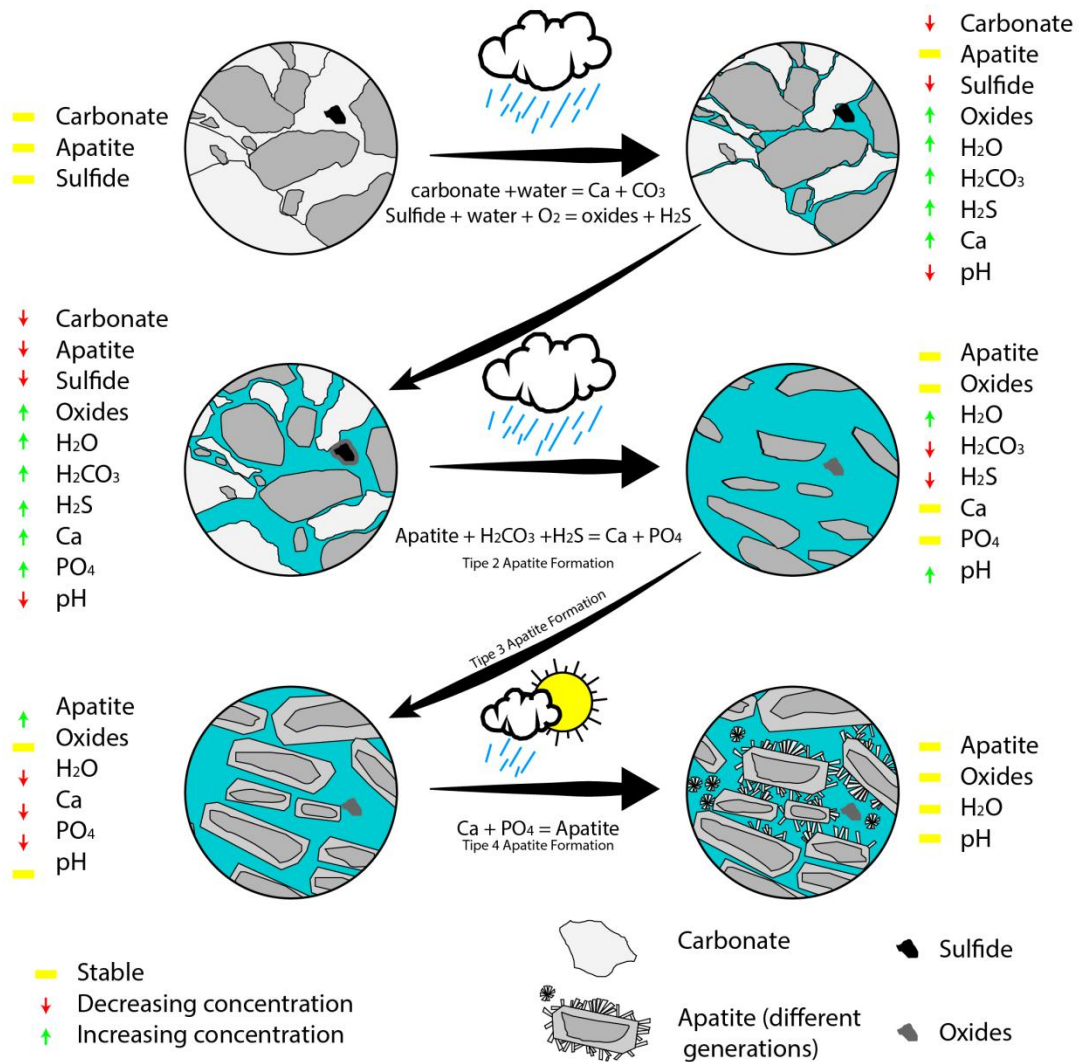


Figure 12: Schematic model proposed for the weathering process observed in TEC and for the formation of generations of apatite identified along the profile. The exposition of TEC to weathering action resulted, after the dissolution from the carbonates and the oxidation of associated sulfides, in a progressive decrease in pH, consequently destabilizing the primary apatite (Type 1). Posteriorly, climate changes over the time cause the establishment of variations in the level of water and oscillation between hydromorphic and leachers conditions, that probably influenced the concentration of ions in solution and the formation of the different apatite generation identified in the work.

9. Conclusions

The combination of analytical techniques used in this work permits to determine four types of apatites associated to the TEC. The modes of occurrence of each apatite type also represent a successive sequence of different generations that evolve from primary apatite (type 1) observed on the rock to weathering types (types 2, 3 and 4).

The primary apatite (type 1), of igneous/metamorphic origin, is a result of magma crystallization with small modifications due to deformation and metamorphism. It occurs in the non-weathered carbonatite and is classified as fluor-hydroxyapatite with some substitution of Ca in the structural position A by Na, Ce and Sr.

Despite the mineral similarity with the primary apatite (type 1), apatite type 2 was modified by initial weathering, marking the mineral by dissolution features such as rounded borders and irregular edges. Apatite type 2 holds a composition to be classified as fluor-hydroxyapatite with a decrease in Sr and relative enrichment in Ce that is not mobilized in this weathering stage (figure 9). OH increases its participation by F substitution in mineral site Y. CO₃ is not detected in apatite site X.

The particularities observed on the altered apatite (type 2) characterize a process of apatite destabilization. Gradually the percolating solutions along the weathering profile become more saturated stopping the early trend to apatite dissolution, reverting to a new event of apatite growth (type 3). Difficulties in water circulation or a supply decrease due to climate changes are possibilities that must be considered to these modifications. Epitaxial apatite type 3 growth over remaining crystals of apatite type 2 and are distinguished by certain characteristics as the occupation of mineral X site by CO₃ probably as a consequence of high dissolved CO₂ in the solution. The observed partial substitution from PO₃ to CO₃ group individualizes the type 3 apatite as carbonate-fluorapatite or francolite type. The tendency of increase the ionic concentration of percolating solution is maintained along the profile and the resulting over saturated solution makes favorable the

formation of apatite type 4 in all porous spaces or cavities regardless of the existence of a previous apatite substrate (type 3). Differently from type 1 and 2, compositionally the apatite type 4 continues to be a carbonate fluorapatite or francolite as observed to apatite type 3.

The conditions that promoted the weathering of TEC were favorable to formation and development of phosphate minerals, particularly of apatite group. Mineralogical investigation shows that aluminum phosphates minerals frequently observed in weathering products are rare in TEC profile and this fact could be expected to be related to peculiar rock composition, practically depleted in aluminum, considered to be a fundamental factor to development of aluminum phosphates (Vieillard, Tardy and Nahon, 1979). The uncommon occurrence of aluminum-phosphates was observed over a substrate of apatite crystallites (figures 7G, 7H and 8), reinforcing its late origin and the influence of an external source of aluminum, probably derived from associated surrounding rocks (SMCGC) as explained in the case of some quartz identified by XRD (Figure 3) in weathered carbonatite.

The apatite types studied in the TEC weathering profile indicates a multi-step generation in different conditions, influenced by changes in landscape and climate that affected physico-chemical properties of percolating solutions. The multi generations of apatite observed require a considerable time for its formation, involving periods dominated by dissolution intercalated with apatite crystallization more suitable to be preserved in terrain with a long tectonic history of stability as is on the case of Sul-riograndense Shield, with a low erosion ratio allowing the preservation of thick profiles, especially on rocks with a high weathering rate as carbonatites. All these factors contributed to elevate the prospect interest of TEC region to development of an exploitable deposit of phosphate. Results obtained in this work with mineral apatite, makes evident the existence of important chemical variability with a high possibility to promote different mineral properties that should be considered to optimize beneficiation processes in future projects of utilization of TEC phosphate accumulation.

10. Acknowledgements

The authors are grateful to Agua Resources Limited for the support to this project, and to Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) of the Instituto de Geociências – UFRGS. Also, to Professor PhD. Naira Maria Balzaretto and Laboratório de Altas Pressões e Materiais avançados of Instituto de Física – UFRGS for the cooperation in the micro-Raman spectrometry analyses.

11. References

Agua Resources Limited 2015. Agua Provides Drill Program Update For Três Estradas Project, Brazil. <https://www.asx.com.au/asxpdf/20170508/pdf/43j38xfm2r5gq0.pdf>. Accessed october, 11, 2017.

Agua Resources Limited 2017. Drilling Of Southeast Zone At Três Estradas Continues To Return Impactful Results. <https://www.asx.com.au/asxpdf/20170508/pdf/43j38xfm2r5gq0.pdf>. Accessed january, 10, 2018.

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 Sci. Rev. 17 (1–2), 1–29.

Altschuler Z. S. 1973. The Weathering Of Phosphate Deposits. Geochemical and Environmental Aspects, eds. Griffith, E.J., Beeton, A., Spencer, J.M. and Mitchell, D.T., pp. 33±96. Wiley, New York, USA.

Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T. 2007. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*;28:3043–54.

Anzolin H. M. 2015. Mineralogia e Geoquímica do Perfil de Intemperismo do Carbonatito Três Estradas. Monography, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Burger Jr.C., Ribeiro M., Gerhardt A. L. B. 1988. On the alkaline rocks of Piratini, Rio Grande do Sul, Brazil. *Paula-Coutiana, Porto Alegre*,1988. (2): 81-112

Barker D.S., Nixon P.G. 1989. High-Ca, low alkali carbonatite volcanism at Fort Portal, Uganda. *Contrib. Miner. Petrol.* 103, 166–177.

Cerva-Alves T., Remus M. V. D., Dani N., Basei, M. A. S. 2017. Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava do Sul alvikite and beforite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. *Ore Geology Reviews*, [s.l.], v. 88, p.352-369, ago. 2017. Elsevier BV.

Chemale Jr. F., 2000. A Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In: Holz M., De Ros L F (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul* 1rd ed. 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.

CPRM – Serviço Geológico Do Brasil 2006. Mapa Geológico do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, map, color, 72cm x 85,5cm. scale: 1:750.000. Programa Geologia Brasil.

Deer W. A.; Howie R. A., Zussman J. 1992. *An Introduction To The Rock-Forming Minerals*. 2. ed. Harlow: Longman. 695 p.

Elliot J. C. 1994. *Structure And Chemistry Of The Apatites And Other Calcium Orthophosphates*. Amsterdam: Elsevier; 1994.

ESRI. 2009. "World Imagery" [basemap]. Scale Not Given. "World Imagery". <http://www.arcgis.com/home/item.html?id=10df2279f9684e4a9f6a7f08febac2a9> accessed February, 25, 2018.

Fernandes L. A. D., Tommasi A., Porcher C. C. 1992. Deformation Patterns In The Saouthern Brazilian Branch Of The Dom Feliciano Belt: A reappraisal. *Journal of South American Earth Sciences*, 5: 77-96.

Ferrari, V. C. 2000. Fosfatos Primários e Secundários nos Perfis de Intemperismo Sobre os Maciços Alcalino-carbonatíticos de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Dissertation, Universidade de São Paulo

Gastal M. C. G., Ferreira F. J. F. 2013. Discussão dos processos de construção do complexo granítico São Sepé, RS: feições geológicas e petrográficas. *Pesquisas em Geociências*, 40(3): 233-257.

Goulart A. R. 2014. *Geologia E Petrografia Do Picrito Do Boqueirão E Sua Correlação Com Outras Rochas Máficas Ultramáficas No SW Do Escudo Sul-Riograndense*. Monography Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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.

Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A. M., Crubézy E., Ludes B., Drouet C. 2014. Revisiting Carbonate Quantification In Apatite (Bio)Minerals: A Validated FTIR Methodology. *Journal Of Archaeological Science*, [s.l.], v. 49, p.134-141, set. Elsevier BV.

Hartmann L. A. 1998. Deepest Exposed Crust Of Brazil- Geochemistry of Paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico Granulites. *Gondwana Research*, 1: 331-341.

Hartmann L. A.; Leite J. A. D.; Silva L. C. ; Remus M. V. D.; McNaughton N. J.; Grovesm 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 of southern Brazil. *Australian Journal of Earth Sciences*, Volume 47, p. 829-844

Iglesias C. M. F. 2000. Análise Integrada De Dados Geológicos E Estruturais Para A Prospecção De Ouro Na Região De Torquato Severo (RS). Dissertation Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ignacio C., Muños M., Sagredo J. 2012. Carbonatites And Associated Nephelinites From São Vicente, Cape Verde Islands. *Mineralogical Magazine* 76 (2), 311–355.

Jost H, Hartmann L. A. 1984. Província Mantiqueira - Setor Meridional. *In: Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. (eds.). O Pré-Cambriano do Brasil.* São Paulo, Edgard Blücher, p. 345-368

Kohn M. J., Rakovan J.; Hughes J. M. 2002. Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews In Mineralogy And Geochemistry*, Vol. 48. 742 p.

Lapido-Loureiro, F. E. L., Castro, N. F., Silva, R. E. C. 2005. Brasil: Recursos Minerais e a Produção de Fosfatos, Fosfatos, Minerales para la Agricultura em Latinoamérica. p.53- 72. 19

Laux J. H. 2017. Geologia E Recursos Minerais Da Folha Lagoa Da Meia Lua - SH. 21-Z-B-VI, Escala 1:100.000, Estado Do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, CPRM, 255p.

Luzardo R., Fernandes L. A. D. 1990. Análise Estrutural Do Lineamento De Ibaré Parte I: Filitos de Ibaré - Greenstone Belt ou Cobertura Cratônica Deformada?. Acta Geológica Leopoldensia, 13: 25-36.

Nardi L. V. S., Hartmann L. A. 1979. O Complexo Granulítico Santa Maria Chico do Escudo Sul-riograndense. Acta Geológica Leopoldensia, 6: 45-75.

Naumann M. P., Hartmann L. A., Koppe J. C., Chemale Jr. F. 1984. Sequências supra-crustais, gnaisses graníticos, granulitos e granitos intrusivos da região de Ibaré-Palma, RS: geologia, aspectos estratigráficos e considerações geotectônicas. In: 33º Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, *Anais*, p. 2417-2425

Oliveira S. M. B., Imbernon R. A. L. 1998. Weathering Alteration And Related REE Concentration In The Catalão I Carbonatite Complex, Central Brazil. Journal Of South American Earth Sciences, [s.l.], v. 11, n. 4, p.379-388, jul. Elsevier BV.

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, SBG, 236 pp.

Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E. 1998 Microraman Spectral Study Of The PO₄ and CO₃ Vibrational Modes In Synthetic And Biological Apatites. Calcified Tissue International; 63:475–81.

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 J. Geol.* 46 (Suppl. 1), 83–104.

Philipp, R. P., Gireli, T., Lopes, R. C., Sander, A. 2017. Geologia do Complexo Granulítico Santa Maria Chico na região de Fontouras, Dom Pedrito, RS: significado tectônico e implicações sobre a evolução do Cráton Rio de La Plata, RS, Brasil. *Geologia USP* (In Press).

Rehman I., Bonfield W. 1997. Characterization Of Hydroxyapatite And Carbonated Apatite By Photo Acoustic FTIR Spectroscopy. *Journal Of Materials Science*, Londres, v. 8, p.1-4. 1997.

Rocha A., Dorneles N. T., Gindri M. D., Vargas J. 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.

Ruppel K. M. V., Dani N., Remus M. V. D., Ronchi L. H., Gomes M. E. B., Senhorinho E. 2018. Temperature And Pressure In Environment Of Epithermal Alteration – A Case Study At The Ibaré Lineament – RS, Brazil. *Brazilian Journal Of Geology* (In Press).

Schwab R. G., Herold H., Götz C., Oliveira N. P. 1990. Compounds Of The Crandallite Type: Synthesis And Properties Of Pure Goyazite, Gorceixite And Plumbogummite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 3:113-126.

Stormer J. C. Jr., Pierson M. L., Tacker R. C. 1993. Variation Of F And Cl Xray Intensity Due To Diffusion In Apatite During Electron Microprobe Analysis. *American Mineralogist*, 78, 641–648.

Straaten P. V. 2002. *Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa*. (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya. ISBN: 0-88955-512-5, pp. 7–24. 338 pp.

Toledo M. C. M., Ferrari V. C., Neto A. A., Fontan F., Martin F., Souza C. C. N. D. S., Machado F. 2002. Fosfatos Aluminosos Com Ferro Do Grupo Da Crandalita Nas Coberturas Lateríticas De Catalão I, Juquiá E Tapira (Brasil) e Chiriguelo (Paraguai). *Revista Brasileira de Geociências*, 32(4), 393–406.

Toledo, M. C. M., Lenharo S. L. R., Ferrari V. C., Fontan F., Parseval P., Leroy G. 2004. The Compositional Evolution Of Apatite In The Weathering Profile Of The Catalão I Alkaline-Carbonatitic Complex, Goiás, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, v. 42, p.1139-1158.

Toniolo J. A., Parisi G. N., Grazia C. A., Reischl J. L. 2010. Prospecção De Fosfato Na Região De Três Estradas, Lavras Do Sul, Rs. In: *Simpósio Brasileiro De Exploração Mineral*, 4, Ouro Preto

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*, July, 21-24, 2013. Porto Alegre, RS, Abstracts

Vieillard P., Tardy Y., Nahon D. 1979 Stability Fields And Aluminum Phosphates: Parageneses In Lateritic Weathering Of Argillaceous Phosphatic Sediments. *American Mineralogist* 64, 626-634.

Walter A. V., Nahon D., Flicoteaux R., Girard J. P., Melfi A. 1995. Behaviour Of Major And Trace Elements And Fractionation Of REE Under Tropical Weathering Of A Typical Apatite-Rich Carbonatite From Brazil. *Earth And Planetary Science Letters*, v. 136, p.591-602.

1. APÊNDICES

Análise química dos diferentes tipos de apatita identificados pela técnica de Microsonda Eletrônica

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Cristalitos	0,11	0,40	0,02	0,04	0,15	52,04	0,10	0,00	36,67	0,02	0,00	0,13	0,54	5,91	0,00	0,00	96,13	2,49	93,64
	0,03	0,42	0,04	0,03	0,16	53,07	0,10	0,00	36,71	0,05	0,00	0,07	0,13	5,19	0,00	0,00	96,00	2,19	93,81
	0,04	0,31	0,00	0,04	0,18	52,17	0,07	0,01	36,44	0,10	0,00	0,49	0,89	5,41	0,02	0,00	96,17	2,28	93,89
	0,20	0,49	0,04	0,06	0,17	51,70	0,04	0,00	37,31	0,01	0,00	0,09	1,01	4,91	0,04	0,00	96,07	2,08	93,99
	0,02	0,22	0,00	0,05	0,11	54,19	0,05	0,00	36,50	0,01	0,01	0,07	0,04	4,90	0,00	0,00	96,17	2,06	94,11
	0,03	0,28	0,01	0,04	0,13	53,87	0,04	0,01	36,39	0,01	0,00	0,06	0,10	5,49	0,00	0,00	96,46	2,31	94,15
	0,04	0,49	0,02	0,05	0,14	53,96	0,06	0,00	36,69	0,02	0,02	0,10	0,05	4,77	0,02	0,00	96,43	2,01	94,42
	0,04	0,26	0,00	0,05	0,12	53,68	0,11	0,00	36,86	0,09	0,00	0,08	0,11	5,20	0,02	0,00	96,62	2,19	94,43
	0,04	0,35	0,04	0,04	0,16	53,67	0,08	0,00	37,10	0,01	0,00	0,05	0,10	5,07	0,01	0,00	96,72	2,14	94,58
	0,02	0,35	0,02	0,05	0,18	53,55	0,03	0,00	36,84	0,30	0,00	0,12	0,16	5,16	0,02	0,00	96,80	2,18	94,62
	0,00	0,31	0,02	0,04	0,14	53,92	0,05	0,00	37,20	0,06	0,00	0,04	0,09	4,90	0,00	0,00	96,77	2,06	94,71
	0,02	0,30	0,00	0,05	0,13	54,41	0,03	0,00	36,30	0,08	0,02	0,09	0,14	5,48	0,00	0,00	97,05	2,31	94,74
	0,00	0,48	0,04	0,07	0,18	53,23	0,04	0,00	37,32	0,14	0,02	0,11	0,15	5,20	0,00	0,00	96,98	2,19	94,79
	0,00	0,26	0,00	0,04	0,13	53,96	0,07	0,00	36,50	0,53	0,01	0,10	0,19	5,20	0,01	0,00	97,00	2,19	94,81
	0,10	0,43	0,07	0,07	0,25	52,38	0,05	0,00	36,29	0,34	0,00	0,54	1,09	5,57	0,03	0,00	97,21	2,35	94,86
	0,00	0,48	0,04	0,04	0,15	53,09	0,10	0,00	37,78	0,06	0,00	0,12	0,18	4,85	0,03	0,00	96,92	2,05	94,87
	0,00	0,43	0,00	0,03	0,16	53,48	0,07	0,01	37,74	0,02	0,01	0,07	0,14	4,79	0,01	0,00	96,96	2,02	94,94
	0,04	0,33	0,03	0,07	0,15	53,61	0,09	0,00	37,35	0,03	0,01	0,08	0,15	5,22	0,00	0,00	97,16	2,20	94,96
	0,06	0,50	0,00	0,05	0,15	53,03	0,08	0,00	37,66	0,02	0,00	0,12	0,20	5,46	0,01	0,00	97,34	2,30	95,04
	0,05	0,20	0,00	0,03	0,10	54,22	0,05	0,01	37,33	0,03	0,01	0,04	0,09	5,02	0,02	0,00	97,20	2,12	95,08
	0,01	0,22	0,00	0,04	0,14	54,73	0,06	0,00	36,69	0,03	0,01	0,09	0,03	5,52	0,01	0,00	97,58	2,33	95,25
	0,00	0,38	0,02	0,05	0,16	54,02	0,09	0,01	37,25	0,04	0,02	0,09	0,08	5,31	0,00	0,00	97,52	2,24	95,28

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Cristalitos	0,00	0,34	0,00	0,06	0,16	54,35	0,08	0,00	37,03	0,00	0,00	0,09	0,02	5,42	0,00	0,00	97,55	2,28	95,27
	0,02	0,32	0,02	0,02	0,12	54,30	0,07	0,00	37,37	0,00	0,00	0,04	0,10	5,17	0,00	0,00	97,55	2,18	95,37
	0,03	0,29	0,00	0,05	0,15	54,07	0,08	0,00	37,63	0,04	0,00	0,05	0,13	5,02	0,00	0,00	97,54	2,11	95,43
	0,01	0,42	0,00	0,03	0,14	54,13	0,07	0,00	37,31	0,04	0,00	0,05	0,11	5,36	0,01	0,00	97,68	2,26	95,42
	0,19	0,42	0,00	0,03	0,11	53,70	0,06	0,01	37,37	0,01	0,01	0,08	0,17	5,68	0,01	0,00	97,85	2,39	95,46
	0,04	0,40	0,00	0,04	0,13	54,10	0,08	0,00	37,29	0,02	0,00	0,04	0,12	5,52	0,00	0,00	97,78	2,32	95,46
	0,15	0,53	0,00	0,05	0,16	53,20	0,05	0,00	38,06	0,08	0,01	0,08	0,24	4,97	0,00	0,00	97,58	2,09	95,49
	0,00	0,43	0,00	0,06	0,17	54,23	0,04	0,00	37,21	0,06	0,01	0,07	0,07	5,41	0,00	0,00	97,76	2,28	95,48
	0,01	0,37	0,02	0,04	0,17	54,15	0,03	0,00	37,31	0,06	0,00	0,09	0,06	5,52	0,00	0,00	97,83	2,32	95,51
	0,05	0,32	0,03	0,03	0,13	54,92	0,08	0,00	36,91	0,05	0,00	0,04	0,07	4,98	0,00	0,00	97,61	2,10	95,51
	0,00	0,63	0,00	0,04	0,15	53,18	0,06	0,00	38,16	0,05	0,01	0,09	0,21	5,11	0,00	0,00	97,69	2,15	95,54
	0,05	0,37	0,00	0,06	0,13	54,10	0,08	0,00	37,43	0,05	0,00	0,10	0,13	5,37	0,01	0,00	97,88	2,26	95,62
	0,02	0,32	0,02	0,03	0,14	53,86	0,08	0,00	37,93	0,02	0,00	0,08	0,12	5,23	0,01	0,00	97,86	2,20	95,66
	0,02	0,43	0,00	0,03	0,17	54,35	0,04	0,00	37,25	0,14	0,03	0,07	0,06	5,37	0,00	0,00	97,96	2,26	95,70
	0,26	0,39	0,01	0,03	0,09	53,81	0,08	0,01	37,48	0,05	0,00	0,07	0,26	5,49	0,00	0,00	98,03	2,31	95,72
	0,03	0,31	0,00	0,05	0,12	54,07	0,07	0,01	37,65	0,08	0,00	0,10	0,19	5,25	0,00	0,00	97,93	2,21	95,72
	0,08	0,26	0,05	0,04	0,14	54,22	0,08	0,00	37,67	0,04	0,01	0,06	0,06	5,21	0,00	0,00	97,92	2,19	95,73
	0,03	0,53	0,01	0,04	0,14	53,51	0,10	0,00	37,88	0,02	0,01	0,06	0,17	5,64	0,01	0,00	98,15	2,38	95,77
	0,02	0,25	0,00	0,05	0,17	54,56	0,07	0,01	37,17	0,26	0,01	0,10	0,11	5,22	0,00	0,00	98,00	2,20	95,80
	0,04	0,33	0,02	0,05	0,11	54,43	0,10	0,00	37,62	0,17	0,01	0,06	0,05	5,09	0,01	0,00	98,09	2,15	95,94
	0,04	0,42	0,05	0,05	0,14	53,73	0,07	0,00	38,09	0,06	0,01	0,12	0,25	5,27	0,00	0,00	98,30	2,22	96,08
	0,05	0,27	0,00	0,08	0,18	53,60	0,09	0,01	38,12	0,06	0,00	0,07	0,34	5,67	0,02	0,00	98,56	2,39	96,17
	0,02	0,87	0,05	0,05	0,15	53,59	0,07	0,00	38,11	0,04	0,02	0,07	0,20	5,27	0,00	0,00	98,51	2,22	96,29
	0,09	0,48	0,00	0,05	0,14	53,46	0,07	0,00	38,11	0,06	0,01	0,12	0,29	5,96	0,00	0,00	98,84	2,51	96,33
	0,01	0,43	0,02	0,04	0,15	53,61	0,04	0,01	38,05	0,59	0,01	0,12	0,25	5,65	0,02	0,00	99,00	2,38	96,62
	0,03	0,37	0,01	0,04	0,15	53,86	0,07	0,00	37,31	0,05	0,00	0,08	0,13	5,25	0,00	0,00	97,55	2,21	95,37
Crescimento Epitaxial	0,02	0,46	0,04	0,08	0,14	53,33	0,03	0,01	37,29	0,08	0,01	0,13	0,00	3,66	0,00	0,00	95,28	1,54	93,74

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Crescimento Epitaxial	0,03	0,42	0,03	0,05	0,13	53,46	0,06	0,00	37,54	0,03	0,00	0,13	0,05	4,16	0,00	0,00	96,09	1,75	94,34
	0,02	0,68	0,01	0,09	0,17	52,73	0,03	0,00	37,58	0,06	0,01	0,19	0,12	3,45	0,00	0,00	95,14	1,45	93,69
	0,01	0,60	0,00	0,07	0,17	52,39	0,04	0,00	37,77	0,06	0,00	0,15	0,13	3,55	0,00	0,00	94,94	1,49	93,45
	0,02	0,33	0,01	0,08	0,20	53,40	0,05	0,00	36,64	0,05	0,02	0,17	0,06	4,06	0,00	0,00	95,09	1,71	93,38
	0,03	0,47	0,00	0,04	0,17	53,37	0,06	0,00	37,95	0,01	0,00	0,11	0,13	3,52	0,00	0,00	95,86	1,48	94,38
	0,00	0,31	0,03	0,11	0,19	53,40	0,03	0,00	36,71	0,05	0,00	0,13	0,02	3,75	0,00	0,00	94,73	1,58	93,15
	0,02	0,53	0,03	0,09	0,16	52,80	0,03	0,00	37,29	0,03	0,01	0,17	0,08	3,55	0,00	0,00	94,79	1,49	93,30
	0,00	0,51	0,00	0,06	0,17	53,13	0,07	0,00	37,88	0,02	0,00	0,09	0,05	3,97	0,00	0,00	95,95	1,67	94,28
	0,02	0,35	0,00	0,09	0,19	52,81	0,03	0,00	37,00	0,05	0,01	0,12	0,02	3,79	0,00	0,00	94,48	1,60	92,88
	0,01	0,35	0,00	0,09	0,15	53,33	0,06	0,00	37,03	0,08	0,01	0,11	0,04	3,76	0,00	0,00	95,02	1,58	93,44
	0,02	0,44	0,01	0,08	0,17	53,18	0,05	0,01	36,59	0,06	0,00	0,11	0,03	3,79	0,01	0,00	94,55	1,60	92,95
	0,01	0,33	0,01	0,06	0,12	53,35	0,06	0,00	36,82	0,07	0,00	0,11	0,01	3,83	0,01	0,00	94,79	1,61	93,18
	0,01	0,49	0,02	0,09	0,14	53,21	0,06	0,00	37,08	0,04	0,01	0,12	0,03	3,76	0,00	0,00	95,06	1,58	93,48
	0,02	0,36	0,00	0,09	0,14	53,56	0,09	0,00	36,89	0,03	0,00	0,14	0,05	3,47	0,00	0,00	94,84	1,46	93,38
	0,02	0,58	0,00	0,08	0,18	52,80	0,05	0,00	37,22	0,06	0,02	0,14	0,08	4,02	0,00	0,00	95,25	1,69	93,56
	0,00	0,49	0,00	0,11	0,23	53,30	0,05	0,00	37,64	0,05	0,01	0,17	0,02	3,90	0,00	0,00	95,97	1,64	94,33
	0,02	0,48	0,03	0,08	0,16	52,99	0,04	0,00	36,95	0,07	0,02	0,13	0,02	3,71	0,00	0,00	94,70	1,56	93,14
	0,03	0,71	0,00	0,06	0,15	52,64	0,05	0,00	38,02	0,06	0,02	0,17	0,16	3,57	0,00	0,00	95,64	1,50	94,14
	0,00	0,59	0,02	0,05	0,14	53,20	0,08	0,01	37,90	0,05	0,01	0,11	0,09	3,82	0,01	0,00	96,08	1,61	94,47
	0,05	0,45	0,00	0,07	0,17	53,30	0,04	0,00	36,82	0,05	0,00	0,12	0,00	3,83	0,00	0,00	94,90	1,61	93,29
	0,02	0,56	0,00	0,08	0,12	53,18	0,05	0,00	37,23	0,19	0,01	0,06	0,01	3,81	0,00	0,00	95,32	1,60	93,72
	0,01	0,58	0,00	0,10	0,18	52,70	0,04	0,00	37,78	0,06	0,02	0,17	0,03	3,45	0,02	0,00	95,14	1,46	93,68
	0,03	0,37	0,00	0,09	0,17	52,65	0,07	0,00	37,54	0,06	0,01	0,13	0,04	3,47	0,00	0,00	94,63	1,46	93,17
	0,00	0,57	0,00	0,09	0,13	52,45	0,05	0,00	36,70	0,04	0,00	0,17	0,05	3,58	0,00	0,00	93,83	1,51	92,32
	0,03	0,53	0,00	0,07	0,19	53,03	0,07	0,00	37,18	0,05	0,03	0,16	0,03	3,59	0,00	0,00	94,96	1,51	93,45
	0,04	0,41	0,01	0,11	0,21	53,19	0,05	0,00	37,71	0,06	0,01	0,15	0,05	3,85	0,00	0,00	95,85	1,62	94,23
	0,00	0,49	0,02	0,10	0,16	52,75	0,02	0,00	37,65	0,05	0,00	0,13	0,06	3,83	0,00	0,00	95,26	1,61	93,65

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Crescimento Epitaxial	0,02	0,49	0,00	0,06	0,17	53,16	0,06	0,01	37,37	0,04	0,00	0,11	0,02	3,62	0,00	0,00	95,13	1,52	93,61
	0,04	0,66	0,00	0,09	0,22	52,44	0,05	0,00	37,82	0,10	0,04	0,17	0,06	3,44	0,00	0,00	95,13	1,45	93,68
	0,03	0,43	0,04	0,07	0,15	51,98	0,07	0,00	36,72	0,03	0,00	0,09	0,00	3,59	0,01	0,00	93,21	1,51	91,70
	0,02	0,75	0,00	0,06	0,19	52,36	0,07	0,00	37,66	0,06	0,02	0,18	0,11	3,62	0,00	0,00	95,10	1,52	93,58
	0,02	0,58	0,00	0,09	0,18	53,08	0,06	0,00	37,20	0,08	0,01	0,16	0,01	3,40	0,01	0,00	94,88	1,43	93,45
	0,03	0,66	0,01	0,09	0,20	52,79	0,07	0,00	37,31	0,15	0,03	0,13	0,04	3,48	0,00	0,00	94,99	1,47	93,52
	0,07	2,19	0,00	0,09	0,15	49,78	0,09	0,01	36,20	0,14	0,04	0,13	0,27	3,30	0,03	0,00	92,49	1,40	91,09
	0,04	0,54	0,01	0,09	0,17	53,09	0,06	0,00	36,85	0,05	0,01	0,14	0,01	3,62	0,01	0,00	94,69	1,53	93,16
	0,03	0,51	0,00	0,07	0,18	52,32	0,10	0,00	37,17	0,07	0,05	0,17	0,07	3,78	0,02	0,00	94,54	1,60	92,94
	0,02	0,47	0,04	0,12	0,19	52,71	0,06	0,00	37,18	0,02	0,02	0,16	0,00	3,28	0,00	0,00	94,27	1,38	92,89
	0,02	0,37	0,00	0,06	0,15	53,35	0,07	0,00	36,37	0,03	0,00	0,15	0,01	3,34	0,00	0,00	93,92	1,41	92,51
	0,02	0,49	0,00	0,08	0,17	53,08	0,06	0,00	37,22	0,05	0,01	0,13	0,04	3,62	0,00	0,00	94,99	1,53	93,45
Centro alterado	0,04	0,00	0,00	0,02	0,49	54,59	0,14	0,00	42,72	0,26	0,08	0,00	0,00	2,10	0,02	0,76	101,22	0,89	100,33
	0,18	0,00	0,01	0,01	0,52	54,13	0,13	0,00	42,30	0,46	0,14	0,00	0,00	1,94	0,05	0,81	100,68	0,83	99,85
	0,20	0,00	0,08	0,00	0,56	54,32	0,13	0,00	42,50	0,37	0,10	0,00	0,02	2,29	0,03	0,65	101,25	0,97	100,28
	0,23	0,01	0,00	0,00	0,54	54,21	0,17	0,00	41,99	0,46	0,14	0,00	0,00	2,23	0,02	0,67	100,67	0,94	99,73
	0,20	0,06	0,01	0,00	0,57	54,36	0,16	0,00	42,38	0,44	0,14	0,00	0,00	2,09	0,04	0,75	101,20	0,89	100,31
	0,12	0,04	0,00	0,00	0,55	54,28	0,13	0,00	42,39	0,24	0,05	0,00	0,00	2,24	0,04	0,67	100,75	0,95	99,80
	0,24	0,02	0,00	0,00	0,50	54,07	0,20	0,00	42,23	0,42	0,11	0,00	0,00	2,24	0,03	0,67	100,73	0,95	99,78
	0,04	0,41	0,01	0,01	0,36	53,52	0,07	0,00	40,64	0,23	0,08	0,02	0,04	2,54	0,03	0,47	98,47	1,08	97,39
	0,12	0,03	0,01	0,02	0,59	54,59	0,09	0,00	42,38	0,32	0,11	0,00	0,00	2,29	0,02	0,65	101,22	0,97	100,25
	0,23	0,06	0,05	0,00	0,48	54,11	0,13	0,01	42,63	0,44	0,13	0,00	0,00	2,04	0,03	0,78	101,12	0,87	100,25
	0,22	0,02	0,00	0,01	0,54	54,11	0,11	0,00	42,55	0,42	0,14	0,00	0,00	1,83	0,02	0,88	100,85	0,78	100,07
	0,19	0,00	0,02	0,03	0,49	54,25	0,13	0,00	42,58	0,41	0,11	0,00	0,01	1,89	0,03	0,85	100,99	0,80	100,19
	0,14	0,01	0,00	0,00	0,50	54,46	0,09	0,00	42,55	0,32	0,07	0,00	0,05	2,38	0,05	0,6	101,22	1,01	100,21
	0,06	0,00	0,03	0,02	0,54	54,56	0,09	0,00	42,41	0,25	0,09	0,00	0,00	2,13	0,04	0,73	100,95	0,91	100,04
	0,22	0,04	0,00	0,01	0,51	54,26	0,19	0,00	42,49	0,38	0,11	0,00	0,00	2,05	0,04	0,77	101,07	0,87	100,20

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Centro Alterado	0,26	0,02	0,00	0,01	0,51	54,02	0,13	0,00	42,24	0,48	0,17	0,00	0,00	2,05	0,03	0,76	100,68	0,87	99,81
	0,13	0,02	0,00	0,00	0,58	54,61	0,11	0,00	42,71	0,38	0,13	0,00	0,00	1,93	0,03	0,84	101,47	0,82	100,65
	0,20	0,00	0,00	0,00	0,52	54,25	0,14	0,00	42,58	0,35	0,09	0,00	0,00	2,31	0,03	0,64	101,11	0,98	100,13
	0,19	0,04	0,02	0,01	0,48	54,26	0,17	0,00	42,20	0,41	0,12	0,00	0,00	2,23	0,03	0,68	100,84	0,95	99,89
	0,23	0,04	0,02	0,02	0,53	54,20	0,14	0,00	42,64	0,46	0,13	0,00	0,03	1,90	0,03	0,85	101,22	0,81	100,41
	0,19	0,03	0,00	0,00	0,58	54,38	0,13	0,00	42,40	0,30	0,05	0,00	0,00	1,83	0,04	0,88	100,81	0,78	100,03
	0,25	0,02	0,01	0,00	0,57	54,00	0,19	0,00	42,75	0,48	0,13	0,00	0,00	2,14	0,03	0,73	101,30	0,91	100,39
	0,09	0,05	0,00	0,00	0,58	54,65	0,15	0,00	42,44	0,26	0,09	0,00	0,01	2,10	0,03	0,75	101,20	0,89	100,31
	0,20	0,03	0,04	0,02	0,61	53,84	0,21	0,00	42,20	0,48	0,14	0,00	0,04	2,43	0,03	0,57	100,84	1,03	99,81
	0,23	0,00	0,00	0,00	0,48	54,09	0,15	0,00	42,17	0,40	0,09	0,00	0,00	2,02	0,02	0,78	100,43	0,86	99,57
	0,04	0,07	0,00	0,02	0,61	54,17	0,12	0,00	42,56	0,26	0,07	0,00	0,00	1,95	0,01	0,82	100,70	0,82	99,88
	0,14	0,00	0,00	0,02	0,60	53,93	0,14	0,00	42,63	0,34	0,07	0,00	0,00	1,94	0,02	0,83	100,66	0,82	99,84
	0,18	0,03	0,00	0,00	0,59	53,77	0,15	0,01	42,72	0,44	0,11	0,00	0,00	1,86	0,03	0,86	100,75	0,79	99,96
	0,22	0,03	0,00	0,01	0,61	54,03	0,16	0,00	42,47	0,49	0,13	0,00	0,00	2,19	0,04	0,7	101,08	0,93	100,15
	0,06	0,01	0,01	0,01	0,52	54,47	0,10	0,00	42,69	0,29	0,09	0,00	0,00	2,11	0,02	0,75	101,13	0,89	100,24
	0,10	0,00	0,01	0,01	0,53	54,25	0,10	0,00	42,67	0,36	0,11	0,00	0,00	2,18	0,02	0,71	101,05	0,92	100,13
	0,13	0,03	0,02	0,02	0,59	54,25	0,20	0,00	42,14	0,41	0,11	0,00	0,00	2,03	0,03	0,77	100,73	0,86	99,87
	0,22	0,00	0,02	0,01	0,53	54,25	0,16	0,00	42,39	0,41	0,11	0,00	0,00	2,32	0,02	0,64	101,08	0,98	100,10
	0,24	0,01	0,03	0,00	0,56	53,74	0,15	0,00	42,43	0,44	0,13	0,00	0,00	1,92	0,02	0,83	100,50	0,81	99,69
	0,17	0,00	0,00	0,00	0,54	53,52	0,16	0,00	42,03	0,46	0,10	0,00	0,00	2,05	0,05	0,75	99,83	0,87	98,96
	0,16	0,03	0,01	0,01	0,53	53,94	0,17	0,00	42,64	0,40	0,10	0,00	0,00	2,02	0,04	0,78	100,83	0,86	99,97
	0,20	0,04	0,00	0,01	0,46	54,14	0,14	0,00	42,44	0,37	0,10	0,00	0,02	2,01	0,04	0,78	100,75	0,86	99,89
	0,14	0,04	0,00	0,00	0,64	53,87	0,20	0,00	42,01	0,36	0,08	0,00	0,00	1,99	0,03	0,78	100,14	0,84	99,30
	0,21	0,05	0,02	0,00	0,56	53,75	0,17	0,00	42,24	0,50	0,14	0,00	0,01	1,85	0,02	0,86	100,38	0,78	99,60
	0,19	0,01	0,02	0,03	0,58	54,11	0,13	0,01	42,27	0,44	0,12	0,00	0,00	2,24	0,04	0,67	100,86	0,95	99,91
	0,21	0,29	0,03	0,00	0,49	53,92	0,17	0,00	42,28	0,42	0,14	0,00	0,00	2,35	0,03	0,62	100,95	1,00	99,95
	0,13	0,07	0,00	0,00	0,56	54,17	0,11	0,00	42,35	0,31	0,05	0,00	0,00	1,91	0,01	0,84	100,51	0,81	99,70

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Primária	0,32	0,01	0,02	0,02	0,56	53,77	0,19	0,00	41,92	0,57	0,11	0,00	0,00	1,89	0,02	0,84	100,24	0,80	99,44
	0,19	0,02	0,01	0,01	0,54	54,17	0,14	0,00	42,41	0,41	0,11	0,00	0,00	2,05	0,03	0,76	100,84	0,87	99,96
	0,04	0,00	0,00	0,00	1,35	53,99	0,17	0,00	43,11	0,32	0,07	0,00	0,01	3,11	0,06	0,25	102,48	1,32	101,16
	0,02	0,04	0,01	0,01	1,03	54,17	0,15	0,00	42,48	0,26	0,05	0,00	0,00	2,93	0,07	0,32	101,54	1,25	100,29
	0,01	0,02	0,03	0,00	1,10	54,13	0,12	0,00	42,92	0,30	0,09	0,00	0,00	3,14	0,06	0,24	102,16	1,34	100,82
	0,07	0,05	0,02	0,01	1,17	53,89	0,20	0,00	42,21	0,36	0,13	0,00	0,00	2,98	0,06	0,29	101,44	1,27	100,17
	0,00	0,00	0,05	0,00	1,48	53,88	0,09	0,00	42,85	0,20	0,03	0,00	0,00	2,93	0,05	0,34	101,90	1,24	100,66
	0,04	0,03	0,00	0,00	1,66	53,42	0,08	0,00	42,69	0,27	0,04	0,00	0,00	2,95	0,04	0,32	101,54	1,25	100,29
	0,23	0,11	0,02	0,09	1,84	53,24	0,09	0,00	42,37	0,20	0,04	0,00	0,02	3,13	0,03	0,23	101,64	1,32	100,32
	0,06	0,04	0,01	0,02	1,38	53,82	0,09	0,00	41,69	0,20	0,03	0,00	0,25	2,78	0,03	0,39	100,79	1,18	99,61
	0,06	0,00	0,00	0,00	1,41	54,10	0,12	0,00	42,58	0,20	0,05	0,00	0,00	2,91	0,06	0,34	101,83	1,24	100,59
	0,02	0,00	0,00	0,01	1,43	53,80	0,13	0,00	42,63	0,21	0,07	0,00	0,00	3,41	0,08	0,09	101,88	1,45	100,43
	0,03	0,04	0,00	0,01	1,61	53,89	0,15	0,00	42,24	0,26	0,08	0,00	0,00	3,39	0,07	0,09	101,86	1,44	100,42
	0,05	0,00	0,00	0,01	1,92	53,72	0,13	0,00	42,82	0,28	0,07	0,00	0,00	3,37	0,07	0,12	102,56	1,43	101,13
	0,16	0,07	0,03	0,01	1,19	53,71	0,22	0,00	42,46	0,35	0,12	0,00	0,00	2,91	0,09	0,33	101,65	1,25	100,40
	0,00	0,04	0,01	0,01	1,40	54,14	0,13	0,00	42,06	0,24	0,06	0,00	0,00	3,01	0,06	0,28	101,44	1,28	100,16
	0,03	0,01	0,00	0,00	1,24	53,91	0,08	0,00	43,14	0,27	0,07	0,00	0,00	3,21	0,06	0,2	102,22	1,37	100,85
	0,07	0,06	0,01	0,01	1,14	53,84	0,20	0,00	42,55	0,29	0,08	0,00	0,00	3,33	0,08	0,13	101,79	1,42	100,37
	0,08	0,01	0,03	0,02	0,99	53,82	0,21	0,00	42,72	0,29	0,08	0,00	0,00	3,22	0,06	0,18	101,71	1,37	100,34
	0,04	0,02	0,05	0,01	1,84	53,85	0,10	0,00	42,66	0,19	0,03	0,01	0,00	3,36	0,06	0,12	102,34	1,43	100,91
	0,05	0,02	0,00	0,01	1,14	54,22	0,16	0,00	43,08	0,26	0,05	0,00	0,01	3,19	0,07	0,21	102,47	1,36	101,11
	0,02	0,02	0,01	0,03	0,96	54,30	0,18	0,00	42,79	0,27	0,06	0,00	0,01	3,27	0,08	0,16	102,16	1,39	100,77
	0,02	0,03	0,00	0,00	1,23	54,11	0,14	0,00	42,75	0,32	0,08	0,00	0,00	2,97	0,08	0,31	102,04	1,27	100,77
	0,01	0,05	0,00	0,01	1,23	53,76	0,14	0,00	42,67	0,30	0,09	0,00	0,00	3,3	0,06	0,14	101,76	1,40	100,36
	0,01	0,01	0,01	0,00	1,34	53,87	0,14	0,00	42,77	0,29	0,07	0,00	0,00	2,93	0,07	0,33	101,84	1,25	100,59
	0,05	0,04	0,01	0,01	1,06	54,04	0,18	0,00	42,60	0,26	0,08	0,00	0,01	2,81	0,07	0,39	101,61	1,20	100,41
	0,04	0,00	0,02	0,00	1,12	54,07	0,15	0,00	42,16	0,34	0,10	0,00	0,00	3,04	0,08	0,26	101,38	1,30	100,08

	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	F	Cl	OH	Total	O=F,Cl	CTotal
Primária	0,03	0,00	0,03	0,01	0,99	54,46	0,18	0,00	42,41	0,29	0,05	0,00	0,00	3,16	0,07	0,21	101,89	1,35	100,54
	0,05	0,07	0,00	0,00	1,36	53,98	0,13	0,00	41,97	0,25	0,07	0,00	0,02	2,81	0,07	0,37	101,15	1,20	99,95
	0,01	0,03	0,01	0,00	1,75	53,89	0,17	0,00	42,21	0,22	0,06	0,00	0,00	3,09	0,03	0,25	101,72	1,31	100,41
	0,04	0,00	0,00	0,00	1,31	54,11	0,15	0,00	42,86	0,29	0,07	0,00	0,00	2,86	0,08	0,36	102,13	1,22	100,91
	0,02	0,02	0,00	0,00	1,47	53,93	0,12	0,00	42,47	0,23	0,06	0,00	0,00	2,91	0,05	0,34	101,62	1,24	100,38
	0,04	0,00	0,02	0,00	1,34	54,06	0,09	0,00	42,64	0,25	0,05	0,00	0,00	2,95	0,06	0,32	101,82	1,26	100,56
	0,01	0,08	0,04	0,00	1,61	53,97	0,14	0,00	42,51	0,27	0,07	0,00	0,00	3,27	0,07	0,16	102,20	1,39	100,81
	0,08	0,01	0,02	0,00	1,41	53,69	0,16	0,00	42,27	0,32	0,10	0,00	0,00	2,85	0,08	0,35	101,34	1,22	100,12
	0,05	0,00	0,00	0,00	1,51	53,98	0,09	0,00	42,58	0,18	0,03	0,00	0,00	3,07	0,04	0,27	101,80	1,30	100,50
	0,02	0,00	0,00	0,01	1,38	54,10	0,12	0,00	42,78	0,18	0,01	0,00	0,00	3,05	0,06	0,27	101,98	1,30	100,68
	0,07	0,04	0,00	0,00	1,19	53,96	0,22	0,00	42,29	0,37	0,11	0,00	0,00	3,37	0,09	0,1	101,81	1,44	100,37
	0,00	0,05	0,00	0,00	1,25	54,00	0,12	0,00	42,57	0,24	0,06	0,01	0,00	3,34	0,04	0,13	101,81	1,42	100,39
	0,01	0,04	0,05	0,01	0,98	54,47	0,17	0,00	43,17	0,28	0,07	0,00	0,00	2,99	0,06	0,32	102,62	1,27	101,35
	0,03	0,07	0,02	0,03	0,98	54,42	0,15	0,00	42,70	0,24	0,06	0,00	0,00	3,17	0,07	0,21	102,15	1,35	100,80
	0,02	0,03	0,02	0,01	0,95	54,50	0,17	0,00	42,52	0,27	0,08	0,02	0,00	3,12	0,06	0,24	102,01	1,33	100,68
	0,04	0,03	0,01	0,01	1,33	53,98	0,14	0,00	42,59	0,27	0,07	0,00	0,00	3,08	0,06	0,26	101,83	1,31	100,47

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"MULTIGERAÇÕES DE APATITAS NO CARBONATITO TRÊS ESTRADAS, SUL DO BRASIL: SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO E IMPLICAÇÕES PARA A QUALIDADE DO MINÉRIO FOSFÁTICO"

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: Henrique de Maman Anzolin

Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani

Examinador: Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

Data: 05/09/2018

Conceito: A

PARECER:

O conceito atribuído, é decorrente do fato do estudo ser inovador para os carbonatitos do Rio Grande do Sul. Ele também é decorrente do fato deste tipo de rocha ter composição química e mineralógica muito complexa, o que necessita uma extensa revisão bibliográfica e o uso de muitas técnicas analíticas.

Considerando a possibilidade de revisões futuras, devo observar que serão necessárias correções na linguagem do artigo submetido. Além disto, considero que algumas interpretações deverão ser revistas. Dentre estas, destaco:
- o autor discute que as amostras de carbonatito mais intemperizadas têm perda de Mg devido à dissolução de dolomita. Como explicar a lixiviação do Mg e não a do Ca? A entrada de água no sistema deveria aumentar a perda ao fogo, o que não ocorre. Os teores de S são muito baixos e não devem afetar esta variável significativamente. Também observo que não foi considerado as variações nos teores de tremolite, que possuem, em média, ~ 24% de MgO na estrutura.

- relativamente à apatite existem informações que contradizem a literatura consagrada internacionalmente como o fato do autor constatar a redução de ETEL com o aumento do intemperismo. É sabido que o Ca^{3+} oxida e fica retido nos perfis intemperizados (Ca^{4+}). A apatite neoforvida é mais rica em ETEL e quando total mente intemperizada, forma os fosfatos secundários do grupo da crandolite. Ainda o flúor, por ser o elemento mais eletropositivo de tabela periódica, sempre subs-

titui a oxidável ou o cloro e não o contrário, como afirma o autor. Também não foi considerada a possibilidade do CO_3^{2-} entrar no sítio Y de apatite e que este ânion é lixiviado com extrema facilidade, sendo transportado para fora do sistema. Como explicar sua concentração nos sítios finais?

Finalmente, as implicações para a qualidade do minério fosfático não foram devidamente discutidas e, por isto, não se justifica constar no título do trabalho.

Com este parecer, espero contribuir com as revisões que deverão vir dos "referees" no artigo submetido.

Atenciosamente,

Assinatura:

Osvaldo Ferreira

Data: 05/09/2018

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"MULTIGERAÇÕES DE APATITAS NO CARBONATITO TRÊS ESTRADAS, SUL DO BRASIL: SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO E IMPLICAÇÕES PARA A QUALIDADE DO MINÉRIO FOSFÁTICO"

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Henrique de Maman Anzolin**

Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani

Examinadora: Profa. Dra. Maria Cristina Motta De Toledo

Professora Titular Aposentada da EAC4 (Escola de Artes, Ciências e Humanidades)

Data: 17/09/18

da USP

Conceito: *Bom*

PARECER:

*Apresento o parecer nas páginas impressas a seguir
(5 páginas)*

justif.



Comentários Gerais

Trata-se de tema relevante, apresenta uma novidade, que é o estudo do intemperismo de apatita em carbonatito fora do contexto geológico mais comum no Brasil, utiliza método adequado (entendendo-se método como conjunto de procedimentos para alcance dos objetivos propostos).

Seguindo as normas locais, apresenta uma Introdução e um Artigo, formato muito interessante; no entanto, penso que, no Mestrado, a formação do aluno de pós-graduação é o aspecto mais relevante, no contexto da formação de recursos humanos, e a Dissertação deve demonstrar a qualidade desta formação, independentemente da apresentação da produção de conhecimento, por meio de um artigo já submetido.

Sugestões, correções e comentários a respeito da **INTRODUÇÃO.**

Nas primeiras, páginas, há uma indicação de Volume 1. Existe um volume 2, ou outros volumes?

É necessária uma revisão extensa da redação. Há falta de concatenação entre frases, causada ou por falta de palavras ou por problemas de pontuação ou ainda outros motivos. Há problemas de concordância, muitos, e alguns de ortografia.

Faltam referências importantes e originais sobre o intemperismo de carbonatitos com fosfatos no Brasil, como os publicados por autores como Alcover Neto, Ferrari, Florencio, Lenharo, em trabalhos que desenvolveram aspectos até então nunca tratados no tema intemperismo de carbonatitos e de apatita, envolvendo amostragens não deformadas, micromorfologia e análises microlocalizadas, e que ajudariam o autor a formar seu repertório de conhecimento, completando o que obteve com o estudo das referências bibliográficas citadas

Os íons devem ser grafados como íons, ou seja, o ânion fosfato é HPO_4^{3-} e não PO_4 ; flúor é F^- e não F , e assim por diante. Num trabalho acadêmico, este erro é inaceitável. Se foi por pressa, sinaliza que o autor não deu importância aos padrões e isso pode ser um problema na formação acadêmica. Se foi por desconhecimento, pode gerar a impressão de que o autor não procurou conhecer as regras da redação formal e científica.

A descrição das técnicas analíticas foi feita de modo muito desigual. Em algumas, há um certo aprofundamento dos fundamentos teóricos, em outras não. Algumas trazem certos tipos de informação, outras não. Esta parte de uma dissertação de Mestrado serve para demonstrar que o autor tem conhecimento dos fundamentos das técnicas, de suas potencialidades e limitações para auxiliar a alcançar os objetivos de seu trabalho e, muitas vezes, auxilia os mestrandos que vêm depois, dependendo da qualidade do texto produzido.

1/5 *aut.*

No caso em questão, observa-se falta de padrão, equívocos e ausência, em alguns casos, de informações importantes que conectem as técnicas com sua utilização no trabalho, em função de seus objetivos.

Destaco a seguir um exemplo que, a meu ver, é problemático, neste item.

O autor escreveu que a Microsonda Eletrônica é bastante semelhante à Fluorescência de Raios-X. Para tratar de química mineral e caracterização de diferentes gerações de um mineral no material de estudo, a FRX somente seria útil se tivesse havido separação grão a grão e controle microscópico, para analisar amostras de cada geração de apatita. Isso não foi feito, e nem seria viável para gerações que estão associadas na escala micrométrica e fazem parte do mesmo grão, chegando a ter estreitas relações de crescimento. FRX é técnica destrutiva e necessita de uma certa quantidade de amostra para a realização das análises. Já a Microsonda Eletrônica é técnica não destrutiva, pode ser aplicada de modo microlocalizado, analisando volumes de alguns poucos micrômetros cúbicos (e não área de raio de 1 μm , como escrito no trabalho), permitindo, assim, o controle microscópico (por meio da microscopia óptica) e a definição da química mineral de cada geração de apatita identificada em amostras de estrutura preservada.

Ou seja, do ponto de vista do estudo de materiais, são técnicas bastante diferenciadas, com aplicações distintas e significados de resultados também diferentes. Podem ser complementares, mas uma fornece um tipo de resposta e outra fornece outro tipo. Interpretar o que o autor pensou quando escreveu desta forma pode levar a conclusões como de que ele não estava, no momento da redação, lembrando o quão diferentes elas são para o seu trabalho, e talvez estivesse apenas pensando em outros aspectos; talvez não tenha havido tempo para uma reflexão maior a respeito; ou seja, percebo uma lacuna na formação do pós-graduando, que deve ser corrigida.

Considero que a INTRODUÇÃO do trabalho, tal como apresentada, merece uma boa revisão, do ponto de vista da redação e dos conceitos. Sei que não há obrigatoriedade de alteração do texto devido às sugestões dos examinadores; mesmo assim apresento essas críticas pois são questões importantes, na minha visão.

Sugestões, correções e comentários a respeito do ARTIGO.

O artigo encontra-se bem estruturado e ilustrado.

Não analisei a redação, pois isto será feito pela revista, mas percebi alguns problemas, que certamente serão apontados. No entanto, é importante destacar já aqui que a palavra inglesa **weathering** e outras relacionadas referem-se ao contexto do intemperismo, e a palavra **alteration** e suas derivações devem ser reservadas à alteração não intempérica, evitando possíveis malentendidos por parte dos leitores.

2/5 *Luiz*

Outro ponto relevante é que, mesmo no artigo, os íons continuam grafados sem sua valência, contrariando as regras. Do ponto de vista formal e acadêmico, não é aceitável, e não me lembro de ter visto em artigos publicados em revistas, no Brasil e no exterior, este tipo de erro.

Mais um comentário a respeito de como a redação pode causar problemas para a leitura de um trabalho. A legenda da figura 11 parece diferenciar *weathered apatite* de *supergenic apatite*. O texto em geral traz as expressões *weathered apatite* e *altered apatite*, causando já a surpresa sobre se *altered apatite* poderia ser alteração hidrotermal e não intempérica, já que há a diferenciação de denominação no texto. Com a leitura da legenda da figura 11, estranhei novamente, pois um tipo de apatita é indicado como *weathered apatite* e o outro como *supergenic apatite*, com composição diferente. Mas *weathered apatite* e *supergenic apatite* deveriam ser sinônimos. Utilizar palavras diferentes para a mesma coisa atrapalha a leitura pois planta uma dúvida; assim, é fundamental que a nomenclatura utilizada ou não apresente variações, ou seja definida no próprio texto para que o leitor esteja preparado. O ideal é que a redação seja muito precisa e que não haja essas variações, para que o leitor possa fixar-se apenas no conteúdo, e não ter problemas com possíveis equívocos causados pela redação.

Eu sei que o trabalho **não está** descrevendo nenhuma modificação da apatita **que não tenha sido intempérica**. Mas não sabemos se os outros leitores sabem. A qualidade de uma redação acadêmica também se mede pela facilidade de leitura e de entendimento, sem causar dúvidas. Muito do que aprendi neste aspecto foi assistindo defesas de teses e dissertações com vários professores, inclusive o Prof. Milton L. L. Formoso, da UFRGS, em seus comentários nas bancas. Infelizmente, a pressa em terminar os trabalhos acadêmicos e a economia em não realizar defesas presenciais, questões da atualidade, têm alguns efeitos negativos, tirando as oportunidades de aprofundamento e enriquecimento do aprendizado e da experiência para todos, alunos que assistem, candidatos e membros das bancas.

Voltando à utilização das expressões equivalentes para tipos de apatita de mesma origem intempérica, lembro que, desde a década de 1970, quando os estudos de geoquímica de superfície no Brasil foram intensificados (membros da UFRGS participaram como protagonistas desse histórico), foi bem estabelecida a terminologia em português. Diferenciar, num único trabalho, que apatita supergênica (que é o tipo 3 desta pesquisa) é diferente de apatita intempérica (*weathered*, em alguns lugares, *altered* em outros) e ainda que *altered apatite* é o mesmo que apatita intempérica (mas que *weathered* não é o mesmo que *supergenic*, como é possível interpretar nesta leitura); complica muito, desmontando as vantagens de uma terminologia já consolidada, evidenciada na bibliografia nacional a respeito. Sugiro que o pós-graduando reveja isso para aumentar a qualidade de seu trabalho.

É importante que o autor destaque uma singularidade do CTE, que é sua idade e seu contexto metamórfico, em comparação ao conjunto da quase totalidade dos carbonatitos brasileiros conhecidos. Até pouco tempo, o único carbonatito importante em tais circunstâncias era o de Angico dos Dias.

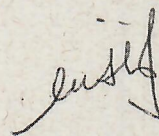
É também relevante fazer menção às razões pelas quais a química mineral e o reconhecimento das variações químicas e mineralógicas internas dos grãos são tão importantes.

Finalmente, sobre as conclusões do artigo, considero que, embora o conteúdo esteja abrangente e objetivo, percebe-se que envolvem não apenas os dados obtidos neste trabalho de Mestrado, mas interpretações mais amplas, cujos fundamentos não foram abordados no trabalho. Isso é natural, e não seria um problema, tivessem sido citadas as fontes de tais interpretações. Quem ler ou consultar apenas as conclusões poderá até referenciar este artigo da pesquisa de Mestrado como o trabalho que definiu tanto os caminhos geoquímicos da alteração intempérica da apatita e formação dos fosfatos supérgenos como as interpretações de idade e de geomorfologia; em ambos os casos, as interpretações são fruto de outros trabalhos, de outros autores, mais antigos.

Em mais de uma dúzia de carbonatitos brasileiros, alguns mencionados pelo autor, os trabalhos, combinados, demonstraram tendências de evolução geoquímica, micromorfológica e cristalquímica, dependentes de peculiaridades específicas de cada corpo carbonatítico, mas também relacionadas a contextos que podem ser generalizados. Tanto algumas composições de apatita primária como composições e morfologias de gerações neoformadas de apatita durante os processos intempéricos são "surpreendentemente" similares e quase idênticas em diferentes corpos. Coloquei "surpreendentemente" entre aspas pois, na verdade, não poderia ser diferente, já que os materiais são os mesmos e as condições trazem similaridades suficientes para que as leis naturais sejam refletidas da mesma forma nos processos pelos quais passaram os materiais, gerando os produtos encontrados; em todos os locais o intemperismo foi hidrolítico, e não de outra característica geoquímica. Além da mera "curiosidade" científica para conhecer as características dos materiais iniciais e formados pelo intemperismo, está o reflexo que cada peculiaridade cristalquímica e morfológica ou micromorfológica tem nos processos industriais que permitiriam o aproveitamento deste bem mineral essencial, o fosfato, ou o fósforo. Assim, também neste caso, é necessário que as referências sejam citadas. Desde o primeiro, Juquiá (Alcover Neto & Toledo 1993, cujo material foi também utilizado por Walter *et al.* 1995, com outro enfoque), até os mais recentes, progressivamente foi acumulado conhecimento sobre as possibilidades de evolução da apatita e fosfatos associados, sobre as generalizações possíveis para todos ou vários dos corpos carbonatíticos, e as peculiaridades que não se repetiam, procurando-se explorar as razões: variação de litologias associadas, de disponibilidades geoquímicas, ou qualquer outra razão natural possível.

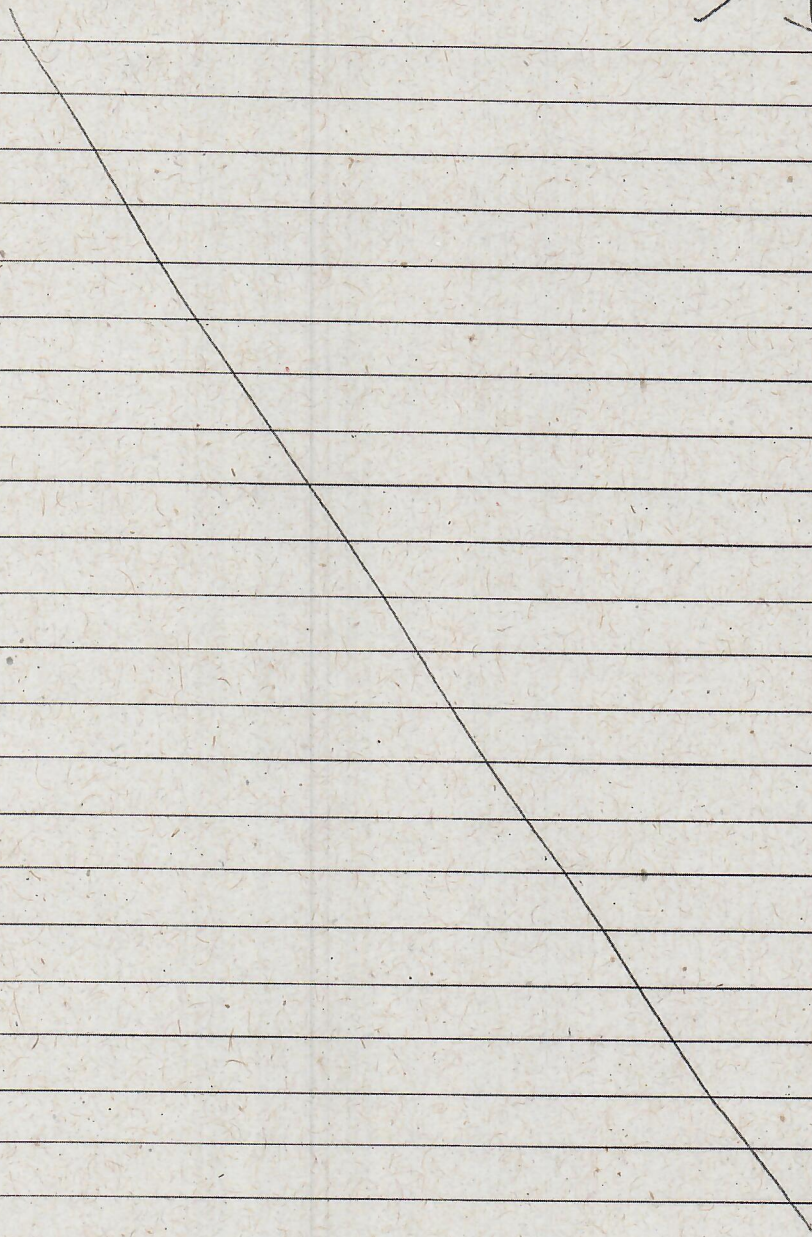
4/5 *Luiz*

Assim, recomendo que o autor sempre cite as referências relacionadas às suas próprias conclusões, quando a conclusão não for exclusivamente sua, ou não for originalmente sua, pois perder a história da construção do conhecimento significa também perder as reflexões que levaram às conclusões.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Luis', written in a cursive style.

Parecer apresentado nas 5 páginas impressas

Justif



Assinatura:

Justif

Data: 17/09/18

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO 1

Título da Dissertação/Tese:

"MULTIGERAÇÕES DE APATITAS NO CARBONATITO TRÊS ESTRADAS, SUL DO BRASIL: SIGNIFICADO FÍSICO-QUÍMICO E IMPLICAÇÕES PARA A QUALIDADE DO MINÉRIO FOSFÁTICO"

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **HENRIQUE DE MAMAN ANZOLIN**

Orientador: Prof. Dr. Norbero Dani

Examinador: Maria Lidia Medeiros Vignol

Data: 3 de outubro de 2018

Conceito: **A**

PARECER:

Sobre o conteúdo: A escolha do tema da dissertação, tendo como foco o estudo de apatitas de carbonatitos foi bastante inovadora e particularmente rica em informações no que tange não somente o estudo das apatitas, mas, também acerca da evolução e complexidade dos carbonatitos durante processos intempéricos. A apatita sendo um mineral comum em rochas carbonáticas, estudos composicionais dos elementos que compõem o arcabouço de seus diferentes sítios cristalográficos, estudos sobre as substituições dos elementos em função dos processos intempéricos e composições em elementos terras raras, permitem avaliar com muita precisão as transformações químicas, o comportamento das apatitas ao longo do perfil de alteração e, por consequência dos carbonatitos, desde sua gênese até aos produtos finais. Neste trabalho o autor ainda teve como meta o desenvolvimento de métodos e protocolos analíticos específicos e complementares que levaram a compreensão de processos ocorrentes no manto de alteração, a partir do estudo sistemático das apatitas.

No que tange a formatação da dissertação, apresento algumas observações: o autor dividiu sua monografia em dois capítulos, no primeiro capítulo apresenta parte da dissertação propriamente dita e no segundo o artigo submetido. No primeiro capítulo, são apresentados os itens introdução, estado da arte e métodos analíticos utilizados. Porém não há nenhum parágrafo explicativo no qual o autor informa que os resultados, discussões e conclusões estão devidamente apresentados no capítulo 2. Sugiro que pelo menos uma breve apresentação

seria conveniente ainda no capítulo 1 para que o leitor tivesse ciência da decisão do autor de apresentar o produto da dissertação somente no artigo. Na realidade o artigo deve ser um anexo da dissertação e não um capítulo.

No artigo propriamente dito, tenho uma sugestão: o item 4 deveria nomear-se Resultados e discussões. Dentro dos resultados os diferentes sub-itens: 4.1 mineralogia, and geochemistry of TEC... e assim por diante até o item Conclusões.

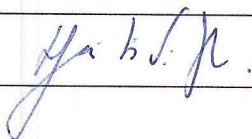
Considerações finais da avaliação:

A forma com que o autor abordou seu tema de pesquisa, sua seriedade e rigor científico, representam, no meu entendimento, o que se espera de uma dissertação de Mestrado. Trata-se de uma pesquisa acadêmica inovadora, com o aprendizado de várias ferramentas analíticas, desenvolvimento de metodologias e contribuindo para a compreensão de processos geológicos que servirão de embasamento para a exploração de bens minerais, representando assim uma contribuição para a sociedade.

Por fim, gostaria de aproveitar o ensejo para sugerir ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do IG-UFRGS que os Mestrados tenham defesa presencial visando a divulgação do conhecimento científico no meio acadêmico permitindo assim que toda a comunidade possa usufruir do produto gerado na nossa instituição, tendo como exemplo a excelente dissertação de Mestrado de Henrique Anzolin.

O conceito final atribuído é A

Assinatura: Maria Lidia Vignol



Data: 3 outubro de 2018.

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:
