

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

**CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DO
COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO TRÊS
ESTRADAS, LAVRAS DO SUL, RS: IMPLICAÇÕES ACERCA
DA GÊNESE E ALTERAÇÕES METASSOMÁTICAS**

GUILHERME ANNES MARTINEZ

ORIENTADOR - Prof. Dr. José Carlos Frantz

Porto Alegre, 2023

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

**CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DO
COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO TRÊS
ESTRADAS, LAVRAS DO SUL, RS: IMPLICAÇÕES ACERCA
DA GÊNESE E ALTERAÇÕES METASSOMÁTICAS**

GUILHERME ANNES MARTINEZ

ORIENTADOR - Prof. Dr. José Carlos Frantz

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Brasília

Dr. Fernando Henrique Bucco Tallarico - Aguia Resources Ltd, Universidade de Campinas

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

Porto Alegre, 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Patricia Pranke

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Vice-Diretor: Tatiana Silva da Silva

CIP - Catalogação na Publicação

Martinez, Guilherme Annes
CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DO
COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS
DO SUL, RS: IMPLICAÇÕES ACERCA DA GÊNESE E ALTERAÇÕES
METASSOMÁTICAS / Guilherme Annes Martinez. -- 2023.
76 f.
Orientador: José Carlos Frantz.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2023.

1. Três Estradas. 2. Carbonatito. 3. Geoquímica. 4.
Metassomatismo. 5. Fenitização. I. Frantz, José
Carlos, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Campus do Vale - Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia
Porto Alegre - RS - Brasil.
CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001
Telefone: +55 51 3308-6329; Fax: +55 51 33086337
E-mail: ensinoppggep@ufrgs.br

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta dissertação.

Esses mais de 3 anos, agravados pela pandemia de COVID-19, se mostraram um processo extenso e que exigiram grande dedicação para que esta dissertação pudesse ser concluída.

Agradeço ao meu orientador, José Carlos Frantz, pelos ensinamentos e oportunidades desde a época da graduação.

A Agua Resources, pela disponibilização de infraestrutura, material e dados.

A minha mãe, pai, irmãos, tias e tio.

A Mica e ao Pepe, pela companhia e amor incondicionais.

A Thais, pela companhia e ajuda durante a etapa final desse processo.

Ao Daniel, pela dedicação e auxílio nas análises de MEV.

Aos meus amigos e colegas do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, Alexandre, Thiago, Rosa, Jaques, Thisi, Argos, Bina, Márcio, Mari, Gabi, Débora, Jordana, Dai, Will Freitas, Will Fucks, Evandro, Felipe, Lennon e ao ex-colega, porém grande amigo, Elias. Por todo auxílio, ajuda, dicas e cobranças, sem os quais este trabalho não teria sido concluído. Com uma menção em especial à professora Amanda Goulart.

E, por fim, aos meus amigos da vida, minha segunda família.

Muito obrigado a todos vocês.

RESUMO

O Complexo Alcalino-Carbonatítico Três Estradas – CTE, situado na porção oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense, sul do Brasil, é atualmente a maior reserva de minério de fosfato conhecida para essa região. O CTE é composto predominantemente por calcita-carbonatito, rochas máfica-ultramáficas e rochas sieníticas, com significativos processos de fenitização sódica e potássica, os quais também são observados na rocha encaixante gnáissica. O carbonatito apresenta coloração predominantemente esbranquiçada, possui um aspecto bandado e sua mineralogia é constituída por calcita e apatita intercaladas com bandas milimétricas a centimétricas, geralmente descontínuas e de coloração cinza-escura, de flogopita e actinolita. A assembleia de rochas máfica-ultramáfica é constituída por anfíbolitos e glimeritos. A mineralogia principal dos anfíbolitos é representada por actinolita e hornblenda, além da presença de flogopita, apatita, titanita e carbonato. Os glimeritos são decorrentes de processos de fenitização potássica de rochas máfica-ultramáficas formadas em estágios iniciais do Complexo. A fenitização do gnaiss encaixante é uma característica marcante no CTE, variando de estágios incipientes com preservação do bandamento original até a formação de rochas completamente alteradas, assemelhando-se a um pseudo-sienito, compostas principalmente por feldspato potássico, albita, calcita, biotita e titanita. O sienito apresenta uma coloração avermelhada característica e é predominantemente composto por ortoclásio e plagioclásio, sendo também afetado por processos de fenitização, tanto sódica quanto potássica. Essas observações acerca da mineralogia e dos processos de alteração metassomática decorrentes da formação do CTE fornecem informações significativas para a compreensão dos processos atuantes em diversos estágios de formações de complexos alcalino-carbonatíticos, além de fornecerem dados significativos sobre a complexidade da evolução e interação entre magmas alcalinos e carbonatíticos.

Palavras-chave: Três Estradas; Carbonatito; Geoquímica; Metassomatismo; Fenitização.

ABSTRACT

The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex (TEC), located in the western part of the Sul-Rio-Grandense Shield in southern Brazil, is currently the largest known phosphate ore deposit in the region. The TEC is predominantly composed of calcite-carbonatite, mafic-ultramafic rocks and syenitic rocks, with significant sodic and potassic fenitization processes, which are also observed in the gneissic host-rock. The carbonatite is predominantly white in color, has a characteristic banded aspect, and its mineralogy consists of calcite and apatite interspersed with millimetric to centimetric, generally discontinuous, dark-gray bands of phlogopite and actinolite. The mafic-ultramafic assemblage consists of amphibolites and glimmerites. The main mineralogy of the amphibolites is represented by actinolite and hornblende, as well as the presence of phlogopite, apatite, titanite and carbonate. The glimmerites are the result of potassic fenitization processes of mafic-ultramafic rocks formed in the early stages of the complex. Fenitization of the gneissic host-rock is a characteristic feature of the TEC, ranging from incipient stages with preservation of the original banding to the formation of completely altered rocks, resembling a pseudo-syenite, composed mainly of potassium feldspar, albite, calcite, biotite and titanite. The syenite has a characteristic reddish color, it is composed of orthoclase, plagioclase, muscovite, biotite, chlorite and carbonate, and is affected by sodium and potassium fenitization processes. Observations of the mineralogy and metasomatic alteration processes resulting from the formation of the TEC provide important information for understanding the processes at work in the various stages of alkaline-carbonatitic complex formation, as well as providing significant data on the complexity of the evolution and interaction between alkaline and carbonatite magmas.

Keywords: Três Estradas; Carbonatite; Geochemistry, Metasomatism; Fenitization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização dos carbonatitos descobertos até o momento no estado Rio Grande do Sul e os respectivos municípios nos quais estão situados. Datum SIRGAS 2000.....	11
Figura 2: Classificação química para carbonatitos com SiO ₂ < 20% através da porcentagem em peso dos óxidos. Extraído de Le Maitre, (2002). Modificado de Wooley & Kempe (1989).	14
Figura 3: Seção esquemática de um modelo de intrusões magmáticas associadas à complexos alcalino-carbonatíticos apresentando suas mineralizações características e alguns exemplos conhecidos no Brasil e no mundo (Biondi, 1986; 2003).	18
Figura 4: A) Mapa com a disposição das litologias e estruturas do CTE e localização dos respectivos furos de sondagem utilizados nesse estudo. B) Perfil vertical da seção do furo TED038 representado na figura A, demonstrando o arranjo das litologias sem subsuperfície. (Modificado de Aguiar Resources Ltd, 2018).	21
Figura 5: Mapa geológico da porção Oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense contendo a localização do Complexo alcalino-carbonatítico Três Estradas (modificado de Philipp <i>et al.</i> , 2016).	26
Figura 6: Mapa geológico abrangendo o Cinturão Dom Feliciano e demais litologias dos escudos do Uruguai e Rio Grande do Sul. Apresenta a área do CTE (modificado de Phillip <i>et al.</i> , 2016).	27

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
SUMÁRIO	8
ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	10
1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Caracterização do Problema e Objetivos	12
2. ESTADO DA ARTE	12
2.1. Carbonatitos.....	12
2.2. Fenitização	15
2.3. Glimeritos	16
2.4. Complexos Alcalino-Carbonatíticos	17
2.5. O Complexo Alcalino-Carbonatítico Três Estradas	19
3. MATERIAS E MÉTODOS	22
3.1. Amostragem.....	22
3.2. Laminação	22
3.3. Moagem	23
3.3. Metodologias Analíticas.....	23
3.3.1. Microscopia Óptica	23
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	24
4. CONTEXTO GEOLÓGICO	24
4.1. Complexo Granulítico Santa Maria-Chico	24
4.2. Cinturão Dom Feliciano.....	25
5. RESULTADOS.....	27

6. CONCLUSÕES	29
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
8. ARTIGO	36
ABSTRACT	37
1. Introduction	39
2. Geological setting	40
3. Materials and methods	41
4. Petrography and classification	44
4.1. Carbonatite	44
4.2. Mafic-ultramafic rocks	46
4.2.1. Amphibolite	47
4.2.2. Glimmerite	49
4.3. Syenite	50
4.4. Host-rock fenitization	52
5. Geochemistry	54
5.1. Major elements	54
5.2. Minor and trace elements	61
5.3. Rare earth elements - REE	65
6. Discussions	68
6.1. Order of emplacement and magmatic-fluid evolution	68
6.2. Metasomatic alteration and chemical changes	69
7. Conclusions	70
Acknowledgments	71
References	71

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo “The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex, Southernmost Brazil: Mineralogy, Metasomatic Alteration, Geochemistry and Implications for the Genesis”, submetido ao periódico *Journal of South American Earth Sciences*. A sua organização compreende as seguintes partes principais:

Texto Integrador composto pelos seguintes capítulos: a) introdução sobre o objeto de pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados a localização da área de estudo, além da caracterização do problema e objetivos. b) o estado da arte do tema da pesquisa. c) os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos resultados. d) o contexto geológico da área de estudo. e) síntese dos principais resultados obtidos, interpretações decorrentes da análise dos dados e discussão integradora dos resultados; f) conclusões; g) referências bibliográficas.

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de corpos carbonatíticos no Rio Grande do Sul remete ao começo da última década e, por consequência, ainda é tema de estudo no meio científico. Até o momento foram descobertas sete ocorrências de corpos carbonatíticos no Estado (**Figura 1**), sendo todos no Escudo Sul-Rio-Grandense (ESRG). O Complexo Alcalino-Carbonatítico Três Estradas (designado nesse trabalho como CTE) foi o primeiro a ser descoberto e as primeiras referências datam de resumos publicados por Toniolo *et al.* (2010) e Parisi *et al.* (2010) em eventos científicos.

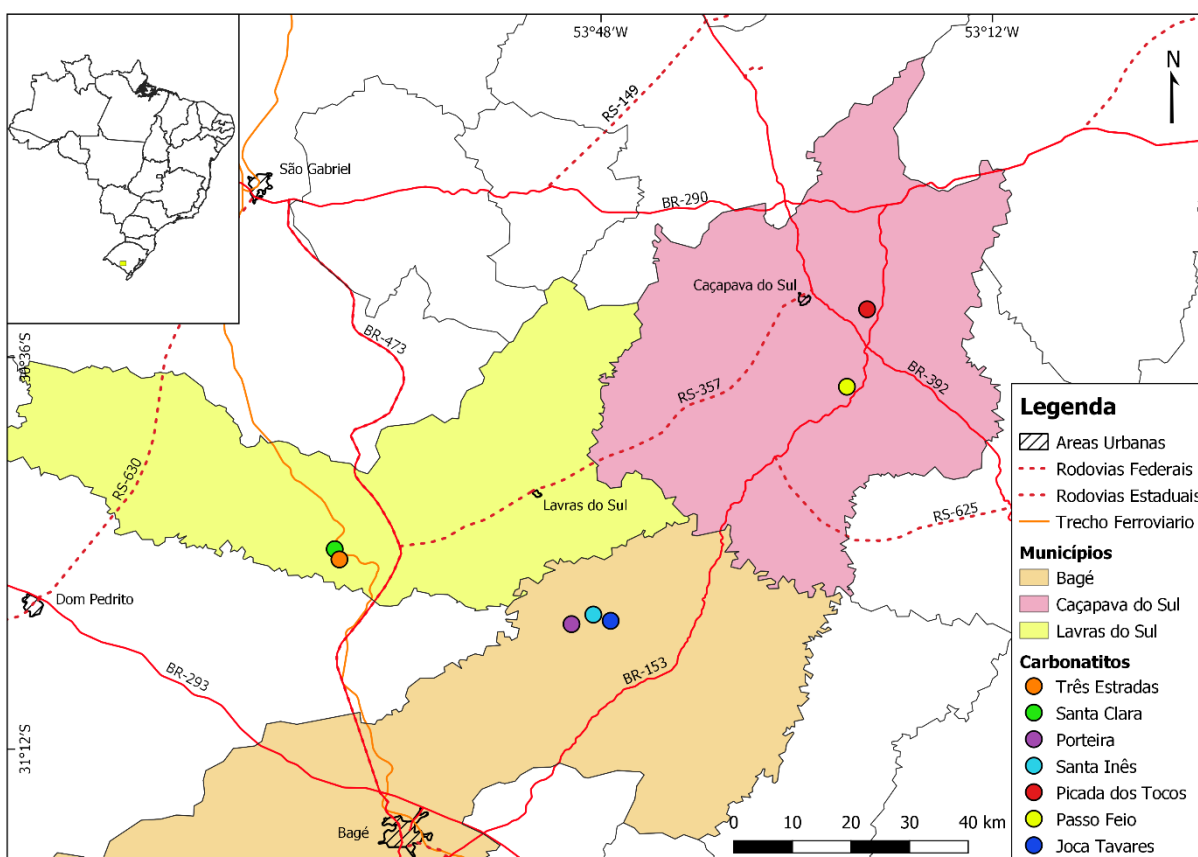


Figura 1: Mapa de localização dos carbonatitos descobertos até o momento no estado Rio Grande do Sul e os respectivos municípios nos quais estão situados. Datum SIRGAS 2000.

Posteriormente, foram descobertos os carbonatitos Joca Tavares (Toniolo *et al.*, 2010), em Bagé, Passo Feio e Picada dos Tocos (Rocha *et al.*, 2013; Cerva-Alves *et al.*, 2017), no município de Caçapava do sul, Porteira (Aguia Resources Ltd., 2013)

e Santa Inês (Aguia Resources Ltd., 2014), também em Bagé e, mais recentemente, o carbonatito Santa Clara (Aguia Resources Ltd., 2016), em Lavras do Sul. Inicialmente, o CTE foi considerado como um corpo isolado de metacarbonatito deformado, pois ainda não havia estudos mais amplos sobre a sua associação com as demais litologias e os processos metassomáticos que compõem um complexo alcalino-carbonatítico como um todo.

1.1. Caracterização do Problema e Objetivos

A existência de complexos alcalinos deformados no ESRG estabelece uma relação geológica diferente das até então descritas para complexos alcalinos circulares mais jovens conhecidos no Brasil. Portanto, o objetivo desse trabalho é situar o CTE no contexto regional e, também, compreender a sua relação com as rochas encaixantes e seus produtos de transformação metassomática, tendo como objetivo principal caracterizar o complexo através da petrografia e de dados geoquímicos. O intuito é associar as paragêneses das litologias provenientes de um sistema magmático que foi se diferenciando e sofrendo alterações mineralógicas associadas a metassomatismo atuante durante a evolução do Complexo Alcalino-Carbonatítico Três Estradas.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Carbonatitos

Carbonatitos são classificados como rochas ígneas subsaturadas em sílica e com teores modais de minerais carbonáticos >50% (Nelson, 1988). Podem ser intrusivos, extrusivos ou hipoabissais e apresentar proporções variadas de apatita, magnesita, barita, fluorita e pirocloro, os quais podem conter concentrações anômalas ou mesmo econômicas de ETR (elementos terras raras), P, Nb, U, Th, Cu, Fe, Ti, Ba, F e Zr. Na sua forma mais comum, afloram como estruturas ovaladas multifásicas, vulcânicas ou plutônicas, de pequenas dimensões (1,5 ~ 2 km). Podem formar *plugs*

centrais no interior de complexos alcalinos intrusivos zonados, associados a rochas silicáticas, ou na forma de diques, soleiras, brechas e veios. Rochas ígneas silicáticas associadas a carbonatitos incluem ijolitos, melteigitos, piroxenitos e nefelina sienitos, sendo que a porção representada pelos carbonatitos pode representar no máximo 30% do volume total do complexo alcalino (Barker 1989, Modreski *et al.* 1995, Biondi 2003, Best 2003).

Segundo o sistema de classificação da IUGS, descrito em Le Maitre (2002), os carbonatitos são divididos em classes de acordo com a sua mineralogia principal. Através dessa classificação podemos classificá-los como: (1) calcita-carbonatitos, quando constituídos majoritariamente por calcita; (2) sovitos, quando de granulação média a grossa; (3) alvikitos quando apresentarem granulação fina a média. A classe dos dolomita-carbonatitos é formada por rochas cujo mineral predominante é a dolomita e são denominados beforsitos. Carbonatitos ricos em Fe são denominados de ferrocarbonatitos e, por último, os natrocarbonatitos ou carbonatitos alcalinos são representados por carbonatos com Ca ricos em metais alcalinos como K e Na.

Nos casos em que o carbonatito apresenta granulometria muito fina para que sua composição possa ser definida através da microscopia ótica ou, ainda, se a rocha em questão representa uma solução sólida de Ca-Mg-Fe, utiliza-se a classificação química baseada nos óxidos de CaO, MgO e FeO (**Figura 2**) para carbonatitos com teores de SiO₂ <20% (Le Maitre, 2002). Mitchell (2005), definiu o termo carbonatito (*sensu lato*) para aquelas rochas com teor maior do que 30% de minerais carbonáticos, sem levar em consideração o teor de sílica. Tal definição teve como objetivo reconhecer o fato de que o magma parental, por diferenciação magmática, pode originar rochas geneticamente correlacionadas onde a mineralogia do carbonatito pode variar de forma considerável em uma escala de poucos metros. Tendo em vista esse raciocínio, um complexo carbonatítico pode ser considerado como um conjunto de rochas de composições modais diferenciadas, mas compartilhando uma origem magmática em comum. Além disso, subdividiu os carbonatitos em carbonatitos primários (magmáticos) e resíduos carbotermiais.

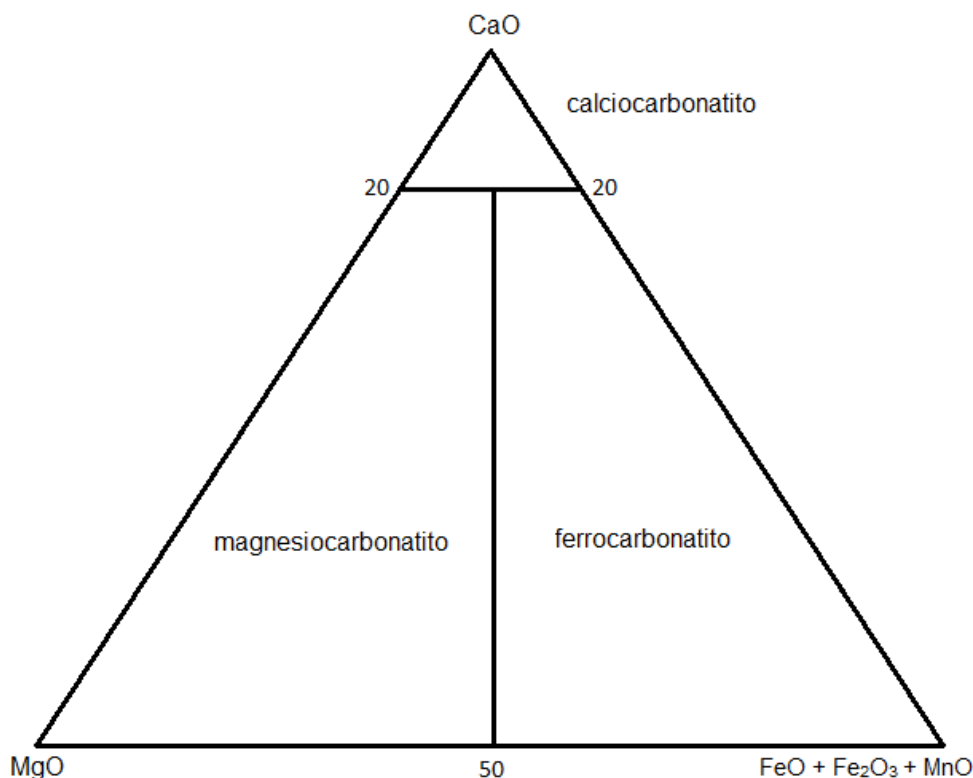


Figura 2: Classificação química para carbonatitos com $\text{SiO}_2 < 20\%$ através da percentagem em peso dos óxidos. Extraído de Le Maitre, (2002). Modificado de Wooley & Kempe (1989).

Wooley & Kjarsgaard (2008), através de um estudo que analisou 477 das 527 ocorrências de carbonatitos até então conhecidas, subdividiram os carbonatitos, através da mineralogia e do posicionamento estrutural, em dois grupos: os magmáticos, representando 84% das ocorrências e os carbohidrotermais (os carbotermais de Mitchell, 2005) que correspondem a 16% das ocorrências.

Segundo Le Bas (2008), carbonatitos geralmente não são interpretados como rochas provenientes de magmas alcalinos pelo fato de que a maior parte das ocorrências conhecidas são pobres em álcalis. Todavia, existe certo consenso no fato de que muitos dos magmas carbonatíticos seriam primordialmente alcalinos e tiveram sua alcalinidade removida ao longo de processos de fenitização. Uma hipótese proposta por Edgar (1987), é a de que a origem de magmas carbonatíticos está vinculada a fusão parcial de lherzolitos mantélicos, pouco ou fortemente modificados, os quais também dariam origem à magmas alcalinos, kimberlíticos e lamproíticos.

Bell & Rukhlov (2004) apontam os três mecanismos de geração de magmas carbonatíticos mais aceitos na literatura: a geração de um magma parental carbonatítico através de baixo grau de fusão parcial (<1%) de porções do manto portadoras de carbonato; estar geneticamente associado a um magma carbonatítico-silicático proveniente de diferenciação magmática; ou através da imiscibilidade de líquidos, exsolvidos em dois magmas distintos, um carbonatítico e outro silicático.

Magmas carbonatíticos podem, ocasionalmente, estar associados a fluidos sinmagmáticos, os quais variam entre composições ricas ou pobres em H₂O, e podem conter CO₂ tanto na fase gasosa como presente nos minerais carbonáticos, além de serem, geralmente, ricos em álcalis. Fluidos carbonatíticos evoluem constantemente através do fracionamento de minerais como calcita, apatita e dolomita, o que resulta na concentração de álcalis, sulfatos e elementos halógenos, com a presença de H₂O. Esses fluidos carbonatíticos diferenciados são consideravelmente distintos do magma parental, pois encontram-se em equilíbrio com carbonatos alcalinos, os quais seriam facilmente dissolvidos em fluidos hidrotermais com maior capacidade de dissolução. Uma vez que a atividade do magma carbonatítico tenha cessado, fluidos pós-magmáticos derivados das rochas adjacentes e de composições silicáticas predominantes, ao serem inseridos no sistema, contrastam muito com a composição das rochas carbonáticas, ocasionando uma modificação considerável das assembleias mineralógicas originais (Yaxley *et al.*, 2022).

2.2. Fenição

O processo de fenição é interpretado como sendo consequência do resultado da ação de fluidos ricos em álcalis derivados de magmas carbonatíticos ou alcalinos durante o processo de resfriamento (Morogan, 1994; Le Bas, 2008; Elliott *et al.*, 2018). Os produtos de alteração final, os fenitos, são originados através da interação entre esses fluidos alcalino-carbonatíticos e as rochas silicáticas do seu entorno (Yaxley *et al.*, 2022).

O termo Fenito foi inicialmente proposto por Brögger (1921, *apud* McKie, 1989) ao classificar um grupo de rochas metassomatizadas pertencente ao Complexo de

Fen, na Noruega, onde os fluídos que originaram o metassomatismo das rochas foram interpretados como provenientes de um magma de composição ijolítica-melteigítica, resultando na formação de álcali-sienitos sobre encaixantes cuja composição original era inicialmente granítica. Com o passar do tempo, o termo adquiriu um sentido mais amplo, sendo usado para se referir a processo metassomáticos cujos efeitos podem ser observados nas bordas de complexos alcalinos (McKie, 1989).

Fenitos estão geralmente associados a fraturamento hidráulico e brechação, apresentam variações mineralógicas, espaciais e temporais, que resultam em zonações verticais e horizontais, gerando auréolas metassomáticas de fenitos a partir das intrusões alcalinas e as rochas encaixantes. A extensão do processo de fenitização pode variar de centímetros até vários quilômetros, sendo que os processos mais intensos ocorrem onde existe uma diferença significativa de gradiente químico entre os fluídos fenitizantes e as rochas encaixantes (e.g., granitos, gnaisses graníticos e metassedimentos) (Elliott *et al.*, 2018).

2.3. Glimeritos

O termo Glimerito foi inicialmente utilizado para descrever uma rocha escura composta quase em que sua totalidade por biotita (Esper & Pardee, 1929). Posteriormente, Wells (1960) contestou o termo biotitito devido ao fato de o constituinte principal desse tipo específico de rocha ser a flogopita. Tais ocorrências estão relacionadas a rochas ultramáficas (e.g. dunitos, piroxenitos) em complexos alcalino-carbonatíticos com associações silicáticas como equivalentes metassomáticos dessas rochas. Segundo Morel (1988), estágios finais da cristalização de carbonatitos podem liberar fluídos de composição potássica dominante que acabam por converter piroxenitos em glimeritos.

Segundo Al Ani (2013), glimeritos são constituídos majoritariamente por flogopita, com quantidades variáveis de calcita e apatita, além da presença de minerais acessórios, tais como: anfibólio, biotita, clorita, magnetita, ilmenita, dolomita, pirocloro e zircão.

2.4. Complexos Alcalino-Carbonatíticos

Diferentes processos são identificados como fatores que controlam a gênese de complexos alcalino-carbonatíticos. Entre os processos descritos na literatura, destacam-se a identificação dos magmas parentais e das características específicas decorrentes de sua origem mantélica, em profundidades que superam os 100 km (Bell *et al.*, 1982), além dos processos de fracionamento que ocorrem durante a ascensão do magma até subsuperfície (Beccaluva *et al.*, 1992). A origem desses complexos geralmente envolve diversos estágios intrusivos e diferentes processos de diferenciação magmática, tais como: (i) a fusão parcial do manto (Huang *et al.*, 1995) de lherzolitos diferenciados (Edgar, 1978) e peridotitos carbonatados (Nelson *et al.*, 1988); (ii) a imiscibilidade de líquidos (Andersen, 1988; Kjarsgaard & Hamilton, 1989; Beccaluva *et al.*, 1992; Bell & Rukhlov, 2004); e (iii) a cristalização fracionada (Nelson *et al.*, 1988; Bell & Rukhlov, 2004; Comin-Chiaramonti *et al.*, 2014).

Biondi (1986) sugere os estágios de ascensão e posicionamento dos magmas alcalino-carbonatíticos. Num primeiro estágio seriam formadas as rochas ultrabásicas (*e.g.*, piroxenitos, clino-piroxenitos, peridotitos e melteigitos), posteriormente viriam os magmas de composição nefelínica (*e.g.*, sienitos e ijolitos) e, por fim, teríamos a formação de urtitos como resultado da alteração dos ijolitos. Nesses processos, as intrusões nefelínicas seriam as responsáveis pela fenitização intensa das rochas encaixantes e, após o magmatismo nefelínico, ocorre a formação dos carbonatitos, tendo início pelos carbonatitos calcíticos e os mais ricos em ferro. A **Figura 3** sugere um modelo de sucessão com múltiplas fases de magmatismo alcalino-carbonatítico típico dos complexos atualmente conhecidos, suas respectivas mineralizações associadas e alguns dos exemplos brasileiros.

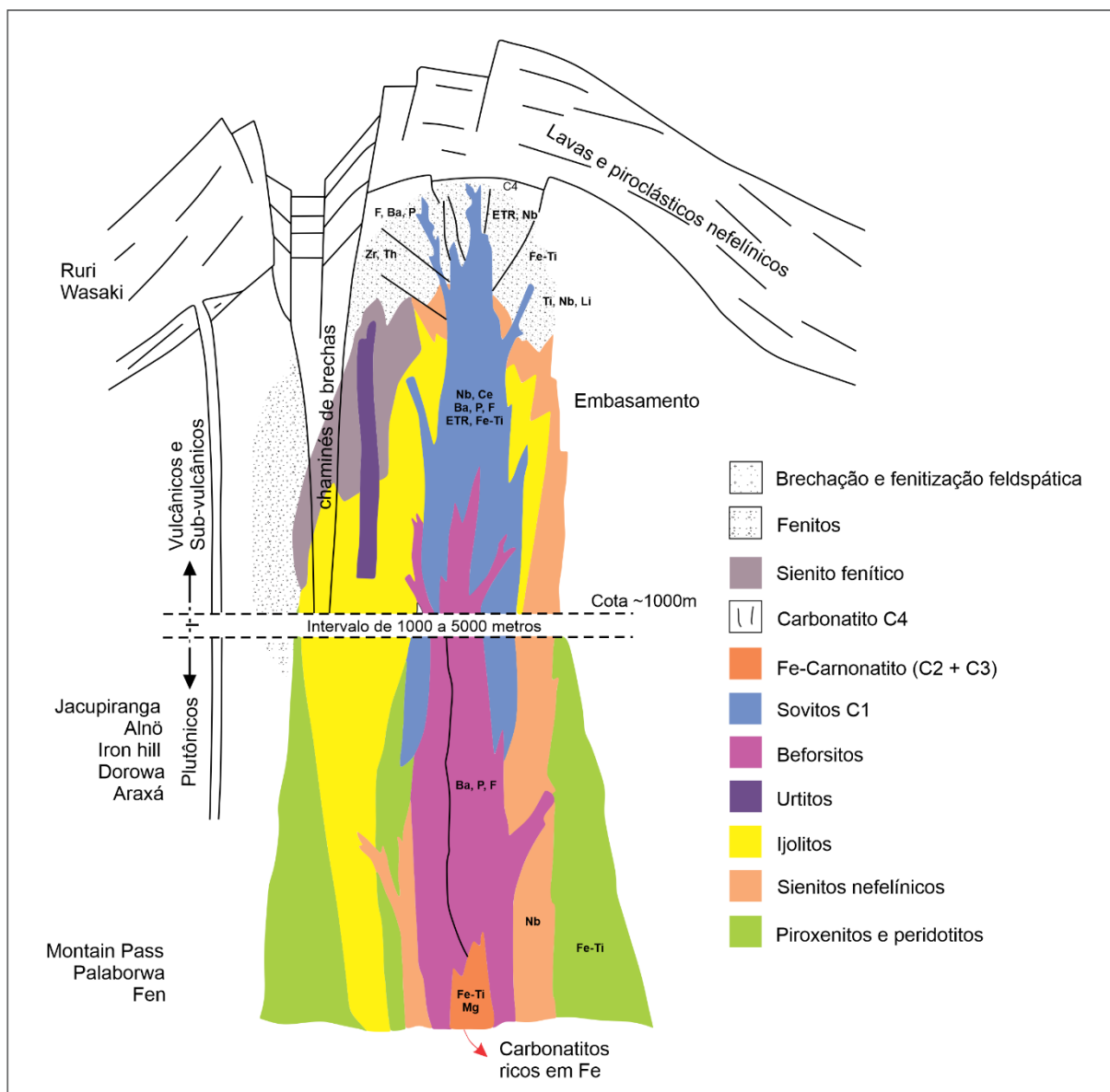


Figura 3: Seção esquemática de um modelo de intrusões magmáticas associadas à complexos alcalino-carbonatíticos apresentando suas mineralizações características e alguns exemplos conhecidos no Brasil e no mundo (Biondi, 1986; 2003).

Os complexos alcalino-carbonatíticos existentes no Brasil estão agrupados em cinco províncias distintas, são elas: Alto Araguaia, Alto Parnaíba, Amazônica, Sudeste e Sul. Mineralizações de Nb, P, F, Ti U e ETR estão frequentemente associadas a complexos dessas províncias (Rodrigues & Lima, 1984). Segundo Gomes *et al.*, (2018), os complexos alcalino-carbonatíticos mais importantes da plataforma sudeste brasileira geralmente apresentam estruturas intrusivas a subintrusivas de formatos

circulares ou ovais, indicando um posicionamento estrutural de alta energia. Na maioria dos casos, o posicionamento desses complexos é controlado por feições tectônicas antigas que foram reativadas a partir do Mesozoico e estão relacionadas a estruturas regionais como arcos, lineamentos e riftes.

Segundo Biondi (2005), a ocorrência dos complexos alcalino-carbonatíticos brasileiros está associada a zonas de falhamentos nos limites das bacias do Amazonas, Parnaíba e Paraná, onde três grandes lineamentos são responsáveis pelo posicionamento desses corpos, são eles: Lineamento Transbrasiliano, Alto-Parnaíba e Lancinha-Cubatão, respectivamente. Dentre os exemplos mais conhecidos estão os complexos de Catalão, Araxá e Tapira, situados no Estado de Minas Gerais. Ainda segundo Biondi, os dados geocronológicos indicam que a maior parte dos complexos encontrados na região Amazônica têm idade entre o Paleoproterozoico e o Mesoproterozoico, sendo que os complexos da Bahia possuem idades que variam do Neoproterozoico ao Cambriano. O complexo metacarbonatítico de Angico dos Dias, situado na divisa Bahia/Piauí, é de idade Paleoproterozoica e tido como o complexo mais antigo do Brasil (Luciano & Godoy, 2017).

Além de despertarem grande interesse científico devido a sua origem complexa, os complexos alcalino-carbonatíticos são importantes economicamente graças a sua capacidade de formar depósitos minerais característicos. Extensos processos de intemperismo podem atingir profundidades de até 300m, formando solos lateríticos através da alteração de rochas ultramáficas e da dissolução de carbonatitos. Como resultado dessas alterações, originam-se depósitos supergênicos e residuais de apatita, ETRs, pirocloro, vermiculita e anatásio. Devido a dificuldade em encontrar rochas inalteradas na superfície desses complexos, as amostras obtidas para estudos petrológicos são majoritariamente provenientes de furos de sondagem (Gomes *et al.*, 2018; Biondi, 2005).

2.5. O Complexo Alcalino-Carbonatítico Três Estradas

O CTE foi descoberto juntamente com o carbonatito Joca Tavares através do Projeto Agrominerais do Rio Grande do Sul, da superintendência de Porto Alegre do

Serviço Geológico do Brasil-CPRM, executado simultaneamente com o Projeto Fosfato Brasil. As primeiras descrições caracterizaram como sendo formado por grãos finos a médios de carbonato (75% a 90%), com foliação característica, apatita (10% a 30%), flogopita (10%), opacos (<5%) e rara presença de anfibólios. Foram identificados, também, valores de P_2O_5 entre 0,66% e 25% e elevados teores de Ba, Ca, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Tl, W e ETR (Toniolo *et al.*, 2011).

Seu corpo possui formato linear orientado na direção NE-SW com presença de anticlinais e sinclinais (**Figura 4**), mergulho subvertical preferencial para NW e apresenta disposição concordante à do gnaiss quartzo-feldspático encaixante. Através dessas características, Senhorinho (2012) classificou o CTE como sendo um carbonatito do Tipo Linear. Anzolin (2015) analisou a mineralogia e geoquímica do perfil de intemperismo do complexo, os quais atingem até 18m de profundidade e, posteriormente, identificou a formação de quatro tipos de apatita e as subdividiu em apatita primária (Tipo 1) e aquelas provenientes do intemperismo do mineral primário (Tipos 2, 3 e 4) (Anzolin *et al.*, 2019).

Durante (2019) avaliou as implicações do teor e da distribuição espacial de elementos potencialmente tóxicos, como U e Th, e verificou que os teores desses elementos são consideravelmente reduzidos e, portanto, comparáveis em ordem de grandeza a outros corpos carbonatíticos produtores de minério de fosfato. Martinez (2019) identificou a formação de glimeritos, evidenciada pela presença de minerais férricos, carbonatíticos e portadores de ETR, os quais são indicativos da presença de P_2O_5 e de CO_2 , além da remobilização de Fe, estando diretamente associados aos processos de metassomatismo decorrentes da gênese do complexo.

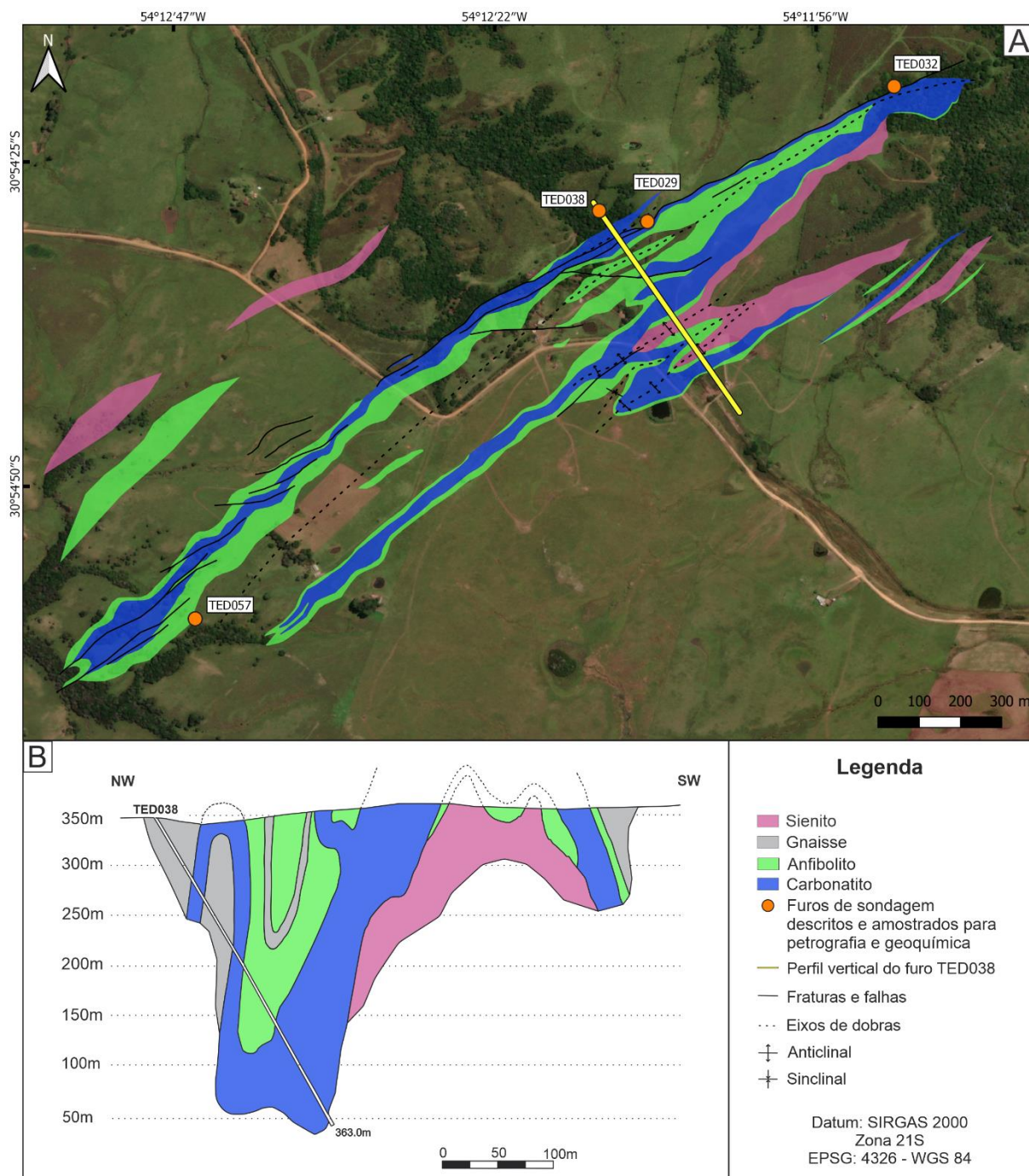


Figura 4: A) Mapa com a disposição das litologias e estruturas do CTE e localização dos respectivos furos de sondagem utilizados nesse estudo. B) Perfil vertical da seção do furo TED038 representado na figura A, demonstrando o arranjo das litologias sem subsuperfície. (Modificado de Aguiá Resources Ltd, 2018).

Laux *et al.*, (2019) publicou os primeiros dados relativos a uma provável idade do CTE, onde através de 16 análises em oito cristais de zircão chegou a idade de 233 Ma. Posteriormente, Monteiro *et al.*, (2020) propôs uma idade Mesoproterozoica para o CTE, sendo 1110 ± 4.8 Ma para o carbonatito e 1123 ± 15 Ma para o sienito. Tal resultado geocronológico foi obtido através do método U-Pb em zircão, onde foram analisados 30 cristais de zircão proveniente de uma amostra de carbonatito-dolomítico e 29 cristais de uma amostra de sienito.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. Amostragem

A etapa de amostragem foi realizada no município de Lavras do Sul, RS, nas dependências da empresa Água Fertilizantes, responsável pelo Projeto Fosfato. Inicialmente foram analisados mapas das seções verticais e seus respectivos furos de sondagem. Posteriormente, foram selecionados 4 furos, sendo um proveniente da seção NE, dois da seção central e o último da seção SW. Os testemunhos utilizados para esse estudo são: TED029, com 186,5m de profundidade; TED032, com 80,4m; TED038, com 395m e TED057, com 276m.

Os furos de sondagem foram selecionados de acordo com sua representatividade em relação à extensão do corpo do CTE. Foram feitas descrições dos testemunhos além da obtenção de registros fotográficos. Também foram selecionadas amostras de partes representativas de cada furo de sondagem, em diferentes intervalos, visando uma posterior análise petrográfica e geoquímica das litologias. No total foram coletadas 126 amostras de testemunhos de sondagem, sendo 44 amostras do furo TED029; 5 amostras do furo TED032; 55 amostras do furo TED038; e 22 amostras do furo TED057.

3.2. Laminação

A etapa de laminação das amostras selecionadas foi feita nas dependências do Instituto de Geociências (IGeo) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras que seriam laminadas foram marcadas nos testemunhos com retângulos tracejados para destacar a região de maior interesse para a confecção das lâminas petrográficas. Posteriormente, foram cortados com serra abrasiva para confecção de tabletes que, em uma segunda etapa, foram colados em uma lâmina retangular de vidro com uso de resina. A etapa seguinte constituiu no rebaixamento e polimento das amostras com o auxílio de abrasivos com granulometrias variando entre 400 e 1000 para que fosse atingida a espessura de 30 μ m, necessária para a visualização em microscópio óptico.

3.3. Moagem

A etapa de moagem das amostras foi realizada no Instituto de Geociências onde 16 amostras selecionadas foram cominuídas até a fração areia muito-grossa, com cada amostra passando de uma a duas vezes pelo equipamento dependendo da dureza da rocha. Posteriormente, as amostras foram colocadas no moinho de bolas, onde foram pulverizadas até atingirem a granulometria necessária de 74 μ m (200 *mesh*). As amostras moídas foram, então, enviadas para análise geoquímica de rocha total no laboratório ALS GLOBAL em Goiânia – GO, onde foram submetidas a análises por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), para elementos maiores e traço, e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), para determinação de ETR.

3.3. Metodologias Analíticas

3.3.1. Microscopia Óptica

O microscópio óptico foi utilizado para analisar as paragênese, proporções mineralógicas, alterações metassomáticas, texturas e microestruturas das amostras estudadas. Das amostras obtidas a partir dos testemunhos selecionados foram

analisadas 15 lâminas para a descrição petrográfica, onde também foi possível selecionar pontos de interesse para análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV). A petrografia foi realizada em microscópios do modelo Zeiss Axio Imager A2m e Leica DM LP com câmera digital Flexacam C3 para aquisição de imagens do laboratório de microscopia óptica do Laboratório de Geologia Isotópica-LGI do IGeo - UFRGS.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O funcionamento do MEV é baseado na emissão termoiônica de um feixe de elétrons a partir de um filamento metálico. Através desse princípio físico o aparelho é capaz de produzir análises químicas semiquantitativas por espectrometria por dispersão de energia (EDS), que permite detectar elementos químicos na superfície da amostra e mapeamento composicional por elétrons secundários. O equipamento utilizado é do modelo JEOL JSM-6610 LV, pertencente ao Laboratório de Geologia Isotópica-LGI do IGeo - UFRGS, o qual é equipado com detector EDS Burker 133eV e catodoluminescência Chroma CLS. A energia utilizada nas análises foi de 15.0kV e as lâminas analisadas foram metalizadas tanto com carbono quanto com ouro.

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1. Complexo Granulítico Santa Maria-Chico

O CTE é intrusivo nas rochas do Complexo Granulítico Santa Maria-Chico (CGSMC) e está posicionado a cerca de 800m a SW do Lineamento Ibaré, o qual delimita a separação entre os Terrenos Taquarembó e São Gabriel, e está diretamente posicionado sobre a zona de cisalhamento sinistral Cerro dos Cabritos (**Figura 5**). O Terreno São Gabriel é majoritariamente constituído por ortognaisses cálcio-alcalinos do Neoproterozoico com idades que variam entre 880 e 700 Ma (Saalman *et al.*, 2010) Já o Terreno Taquarembó representa o maior segmento exposto da Microplaca Nico-Perez e tem como unidade característica as rochas do CGSMC, além de

intrusões graníticas Neoproterozoicas e coberturas da sequência vulcano-sedimentar da Bacia do Camaquã (Phillip *et al.*, 2016). Constitui um segmento paleocontinental retrabalhado, mas com certa integridade relativamente aos processos orogênicos responsáveis pelo Ciclo Brasileiro (Camozzato *et al.*, 2016).

O CGSMC foi inicialmente caracterizado por Nardi & Hartmann (1979) e corresponde a uma porção de rochas pré-cambrianas que ocorrem na porção mais a oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense. Sua idade isotópica mais aceita foi obtida por Hartmann (1987) através da datação de minerais separados pelo método Sm/Nd e que forneceu uma idade de 2,1Ga para o metamorfismo granulítico. Hartmann (1988) analisou a geoquímica, geologia e petrografia do complexo, cuja mineralogia é de origem metamórfica cujas texturas e minerais ígneos originais não são observados. O complexo apresenta três eventos metamórficos principais (*e.g.*, M₁, M₂ e M₃), sendo o evento M₂, de metamorfismo regional de fácies granulito de natureza sintectônica, o mais bem desenvolvido e aquele que deu origem a mineralogia predominante composta por ortopiroxênio, clinopiroxênio, plagioclásio, hornblenda, biotita, magnetita, ilmenita e pirrotita.

4.2. Cinturão Dom Feliciano

O Cinturão Dom Feliciano presente no Uruguai e no sul do Brasil (**Figura 6**), juntamente com os cinturões Ribeira (Paraná, Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais) e Araçuaí (Espírito Santo, leste de Minas Gerais e sul da Bahia), fazem parte do sistema orogênico Mantiqueira, um dos principais orógenos Neoproterozoicos originados durante a formação da porção oeste do supercontinente Gondwana. A formação do Cinturão ocorreu por um período de aproximadamente 450 Ma, iniciando com a abertura do Oceano Charrua (950 – 900 Ma) na região sudoeste do Gondwana e encerrando ao final do Neoproterozoico com o fechamento do Oceano Adamastor e a colisão entre os crátons Rio de La Plata/Microplaca Nico Perez e Kalahari (Philipp *et al.*, 2016).

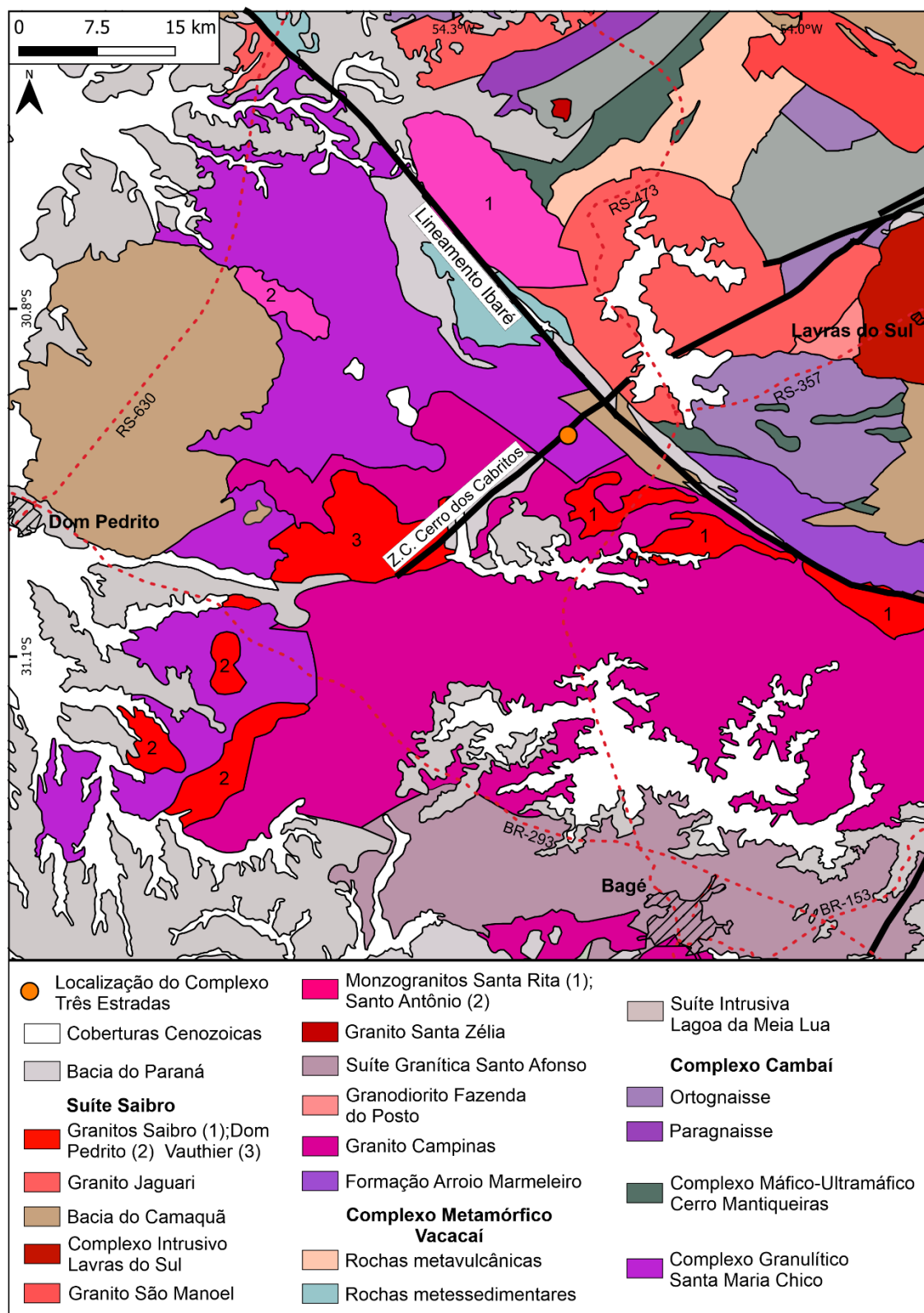


Figura 5: Mapa geológico da porção Oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense contendo a localização do Complexo alcalino-carbonatítico Três Estradas (modificado de Philipp *et al.*, 2016).

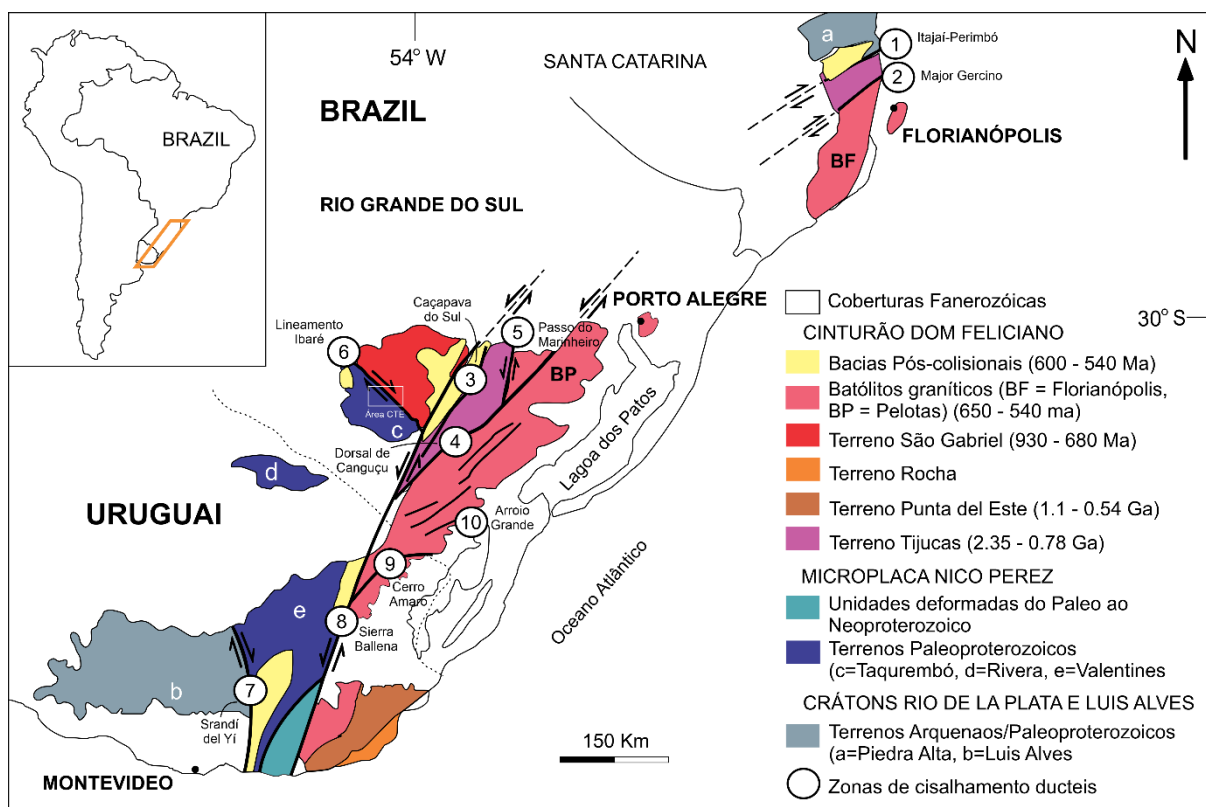


Figura 6: Mapa geológico abrangendo o Cinturão Dom Feliciano e demais litologias dos escudos do Uruguai e Rio Grande do Sul. Apresenta a área do CTE (modificado de Philipp *et al.*, 2016).

Os dados geocronológicos obtidos sugerem três eventos orogênicos principais: (i) Passinho (890 – 680 Ma), representado pela fase de acreção crustal inicial e magmatismo juvenil; (ii) São Gabriel (770 – 680 Ma), com magmatismo de arco continental e acreção crustal (e.g., Complexos Cambai, Palma e Bossoroca) e encerrando com o desenvolvimento do orógeno; (iii) Dom Feliciano (650 – 540 Ma), marcado por metamorfismo colisional e uma fase magmática principal com anatexia intensa resultante da injeção de magmas mantélicos (Saalmann *et al.*, 2010; Philipp *et al.*, 2016).

5. RESULTADOS

As descrições dos testemunhos selecionados para análise petrográfica e geoquímica permitiram subdividir as rochas da área de estudo em três litologias

principais: (i) máfica-ultramáfica; (ii) sienitos; e (iii) carbonatitos. Também são observados gnaisses encaixantes de composição quartzo-feldspática fenitizados. As rochas máfica-ultramáficas estão representadas por anfibolitos e biotitos/flogopititos como resultado de um processo de glimeritização. A interação entre o carbonatito e as máfica-ultramáficas pode ser observada na forma de injeções milimétricas a centimétricas, as quais geram uma foliação de fluxo com a presença de dobras milimétricas e micro falhas, além de feições de assimilação e mistura com carbonatação incipiente.

O carbonatito apresenta coloração dominante esbranquiçada, variando para uma coloração rosada em proporções menos significativas. Possui um aspecto bandado e sua mineralogia é constituída por calcita e apatita intercaladas com bandas milimétricas a centimétricas, geralmente descontínuas e de coloração cinza-escuro, de flogopita e actinolita. Foi possível verificar também a presença de minerais sulfetados como pirita e calcopirita, além de óxidos de Fe como ilmenita e magnetita.

A calcita apresenta dimensões entre 0,5 e 1,5 mm, hábito que varia de subédrico a anédrico e, em alguns casos, apresenta feições de reequilíbrio, o que é mais facilmente observado nos cristais de menores dimensões onde a clivagem e os contatos entre os grãos são menos nítidos. Foi verificada ainda a presença de dolomita associada, porém em quantidades bem menos significativas. A apatita presente no carbonatito apresenta hábito euédrico a subédrico e formato predominantemente arredondado, além de perceptíveis bordas de corrosão e inclusões ocasionadas pela interação com o carbonato. Seu diâmetro varia entre 0,25 e 0,6 mm, com alguns poucos grãos chegando a medir mais de 1 mm, e encontra-se tanto dispersa quanto alinhada ao bandamento.

A mesma corrosão gerada pelo carbonato é observada em esparsos grãos euédricos de actinolita, cuja clivagem ainda é perceptível em alguns casos. Foi possível verificar também, em quantidades muito menos significativas (< 5%), grãos arredondados de pirocloro de coloração marrom-avermelhada, de dimensões milimétricas, os quais aparentam ocupar os espaços intersticiais entre os cristais de calcita, porém sem apresentar qualquer reação aparente.

Outra interação muito característica presente no CTE é a fenitização do gnaiss encaixante. Tal processo de alteração metassomática pode ser observado desde incipiente, onde o bandamento gnáissico está preservado, até a formação de uma rocha completamente alterada sem resquícios de suas estruturas originais e cuja composição mineralógica é composta predominantemente por feldspato potássico e albita, com quantidades menores de calcita, biotita e titanita, em uma textura que se assemelha mais a fluxo do que a bandamento.

Este estudo classificou os glimeritos pelo seu *sensu stricto* (Al Ani, 2013), ou seja, rochas que possuem mais de 50% de flogopita e biotita na sua composição. Porém em algumas amostras analisadas essa percentagem não é observada, sendo adotado o termo “rocha glimerítica” ou “glimeritizada” como uma classificação mais abrangente. Essas rochas são evidenciadas pela presença significativa de flogopita e biotita, calcita e apatita, sendo os dois últimos fortes indicadores da presença de fluídos ricos em CO₂ e P₂O₅, respectivamente. Como acessórios estão presentes actinolita, magnetita, pirita, ilmenita, albita, clorita e zircão. A textura observada nessas rochas é lepidoblástica, porém, nesse estudo o termo foi utilizado apenas para representar a orientação e morfologia dos minerais micáceos, não considerando os mesmos como produtos de alteração metamórfica, mas derivados de processos de metassomatismo.

6. CONCLUSÕES

A formação das litologias características do CTE é interpretada como decorrente dos processos magmáticos que geraram as rochas originais do CTE e dos processos de alteração metassomática das rochas máfica-ultramáficas e alcalinas do Complexo, através da ação de múltiplas fases de fluídos tardi-magmáticos ricos em CO₂, P₂O₅ e álcalis, os quais foram responsáveis por mineralizações de apatita e pela formação de carbonato e de flogopita e biotita. Também foram responsáveis pela mobilização do Fe que originou óxidos como magnetita e ilmenita, dos processos de fenitização dos gnaisses encaixantes e dos processos de glimeritização sobre as rochas máfica-ultramáficas do CTE. Os processos de metassomatismo foram

interpretados como sendo provenientes de fases finais de intrusões de magmas alcalinos mais diferenciados, ou seja, de afinidade mais félsica, além da forte presença de fluídos foscoríticos e carbonatíticos, os quais foram fortemente reativos com as rochas que se formaram nas fases mais iniciais de formação do complexo e com as rochas gnaissicas encaixantes.

Pode-se inferir que houve mais de uma fase de intrusão do magma carbonatítico, o que fica evidenciado pela presença das diferentes morfologias dos cristais de calcita, havendo cristais subédricos com clivagem fortemente visível e o contato entre os grãos bastante nítido, os quais contrastam com cristais menores, de hábito anédrico, clivagem muito menos aparente e contatos intergranulares pouco ou nada visíveis.

Devido à impossibilidade de observar resquícios da mineralogia inicial que originou os minerais decorrentes dos processos de alteração metassomática, as possibilidades inferidas são de que essas rochas eram, possivelmente, piroxenitos, olivina-piroxenitos e melteigitos. Isso se dá devido a compatibilidade geoquímica e composicional dos minerais originados através do metassomatismo, podendo representar algumas dessas rochas ou até mesmo uma associação entre elas. Uma possibilidade, mais rara, é a de ter existido uma alta razão de fluidos e, por consequência, minerais como anfibólio, flogopita e biotita teriam sido formadas diretamente a partir de paragênese ultramáficas (e.g., olivina e piroxênios) sem necessariamente ser um produto da alteração metassomática.

Como dito anteriormente, os processos de alteração metassomática estão presentes em todas as litologias características do complexo e sua atuação pode ser corroborada pela presença de minerais específicos. Na sequência máfica-ultramáfica alteraram a paragênese original para flogopita/biotita, actinolita, calcita, apatita, titanita, magnetita, ilmenita, albita e zircão (?), dando origem a glimeritos e a rochas glimeritizadas. No gnaiss encaixante ocorreu a formação de feldspato potássico, apatita, titanita, magnetita, ilmenita e albita como consequência dos processos de fenitização decorrentes de líquidos residuais de magmas alcalino-carbonatíticos em fases finais de diferenciação. Por fim, como resultado dessa diferenciação e da

imiscibilidade de líquidos, o magma carbonatítico residual deu origem a calcita predominante e a dolomita subordinada.

Dentre os processos responsáveis pela formação do CTE, um dos mais significativos é, provavelmente, a imiscibilidade de líquidos (Andersen, 1988; Kjarsgaard & Hamilton, 1989; Beccaluva *et al.*, 1992; Bell & Rukhlov, 2004), representada nesse estudo por magmas residuais carbonatíticos e foscoríticos como produtos de fases finais mais diferenciadas, cujas composições químicas contrastam fortemente entre si. Porém, outros processos também podem ter tido significativa importância para a formação das litologias tanto precoces quanto tardias, tais como a formação de líquidos residuais metassomáticos acompanhados de processos hidrotermais tardios (Yaxley *et al.*, 2022). Ainda, como possibilidade, pode ter ocorrido cristalização fracionada na geração dessas rochas (Nelson *et al.*, 1988; Bell & Rukhlov, 2004; Comin-Chiaramonti *et al.*, 2014). Essa última possibilidade, no entanto, parece pouco provável diante da conformação do CTE.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al Ani, T. 2013. *Mineralogy and petrography of Siilinjärvi carbonatite and glimmerite rocks, Eastern Finland*. Geological Survey of Finland, 18p. (Internal Report).

Agua Resources Ltd. 2013. *Key phosphate tenements granted at Três Estradas South and Joca Tavares in southern Brazil*. 5p. Disponível em: <<http://aguiaresources.com.au/site/wp-content/uploads/20130501.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2021.

Agua Resources Ltd. 2014. Annual Report. 74p. Disponível em: <http://aguiaresources.com.au/site/wpcontent/uploads/11202014_agr_final_full_annual_report_20142.pdf>. Acesso em: 10 mai. 2021.

Agua Resources Ltd. 2016. *Agua signs option agreement on property adjacent Três Estradas and secures new carbonatite occurrence*. 3p. Disponível em: <<https://www.asx.com.au/asxpdf/20160608/pdf/437rv1w13f05f8.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2021.

Andersen, T. 1988. Evolution of peralkaline calcite carbonatite magma in the Fen complex, southeast Norway. *Lithos*, 22: 99-112.

Anzolin, H.M. 2015. *Mineralogia e Geoquímica do Perfil de Intemperismo do Carbonatito Três Estradas*. Porto Alegre, 116p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Anzolin, H.M., Dani, N., Remus, M.V.D., Ribeiro, R.R., Nunes, A.R., Ruppel, K.M.V. 2019. Apatite multi-generations in the Três Estradas Carbonatite, Southern Brazil: physical and chemistry meaning and implications to phosphate ore quality. *Brazilian Journal of Geology*, 49(2): 1-17.

Barker, D.S., 1989. Field relations of carbonatites. In: Bell, K. (Ed.). *Carbonatites: genesis and evolution*. London, Unwin Hyman, p. 38-69.

Beccaluva, L., Barbieri, M., Born, H., Brotzu, P., Coltorti, M., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C.B., Acciotta, M., Morbidelli, L., Ruberti E., Siena, F., Traversa, G. 1992. Fractional Crystallization and Liquid Immiscibility Processes in the Alkaline-Carbonatite Complex of Juquiá. *Journal of Petrology*, 33(6): 1371–1404.

Bell, K., Blenkinsop, J., Cole, T. J. S., & Menagh, D. P. 1982. Evidence from Sr isotopes for long-lived heterogeneities in the upper mantle. *Nature*, 298(5871): 251-253.

Bell, K. & Rukhlov, A.S. 2004. Carbonatite from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine - the Key Example of the Kola Alkaline Province, F. Wall, and A.N. Zaitsev, Editors. *Mineralogical Society Series*, p. 433-468.

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

Biondi, J.C. 1986. Depósitos de minerais metálicos de filiação magmática. *Taq*, p. 477-552.

Biondi, J. C. 2003. Depósitos em carbonatitos. In: Biondi, J. (Ed.). *Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros*. São Paulo, Oficina de textos, p. 31-98.

Biondi, J.C. 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes. In: Comin-Chiaramonti, P.; Gomes, C.B. (Ed). *Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Edusp, p. 707-750.

Camozzato, E., Philipp, R. P., Laux, J. H., & Chemale Jr, F. 2016. Batólito Torquato Severo e a colagem dos terrenos Taquarembó e São Gabriel, RS. *Repositório Institucional de Geociências – CPRM*. Disponível em: <<http://https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/17122>>. Acesso em: 19 set. 2022.

Cerva-Alves, T., Remus, M.V.D., Dani, N., Basei, A.S.L. 2017. 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*, 88: 352-369.

Comin-Chiaramonti, P., DeMin, A., Girardi, V.A.V., Gomes, C.B., 2014. Carbonatites and primary carbonates in the Rio Apa and Amambay regions, NE Paraguay. *Lithos*, 188: 84-96.

Edgar, A. D. 1987. The genesis of alkaline magmas with emphasis on their source regions: inferences from experimental studies. *In: Fitton, J. G., & Upton, B. G. J. (eds.) Alkaline Igneous Rocks. Geol. Soc. Spec. Publ. 30, 29-52.*

Elliott, H.A.L., Wall, F., Chakhmouradian, A.R., Siegfried, P.R., Dahlgren, S., Weatherley, S., Finch, A.A., Marks, M.A.W., Dowman E., Deady, E. 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: A review. *Ore Geology Reviews*, 93: 38-59.

Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P., Azzone, R.G., Rubertl, E., Rojas, G.E.E. 2018. Cretaceous carbonatites of the southeastern Brazilian Platform: a review. *Brazilian Journal of Geology*, 48(2): 317-345.

Hartmann, L.A. 1987. Isócrona Sm-Nd de 2,1 Ga em minerais de duas amostras do Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS. *In: ÍMICA*, 1. 1987, Porto Alegre. *Anais... Rio de Janeiro, SBGq. v. 1, p. 105-11.1*

Hartmann, L.A. 1988. Geoquímica de terras raras e geotermobarometria de granulitos de Dom Pedrito e Luis alvez, no extremo sul do Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 2(1), 1-14.

Huang, J.M., Hawkesworth, C.J., van Calsteren, P.W.C., McDermott, F., 1995. Geochemical characteristics and origin of the Jacupiranga carbonatites, Brazil. *Chemical Geology*. (119): 79-99.

Kjarsgaard, B.A. & Hamilton, D.L., 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. *In: K. Bell (Ed.). Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, Unwin Hyman, p. 388-404.

Lapin, A.V., Iwanuch, W., Ploshko, V. 1999. Carbonatitos lineares de cinturões móveis: uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*, (29): 483-490.

Larsen, E. S., & Pardee, J. T. 1929. The Stock of Alkaline Rocks near Libby, Montana. *The Journal of Geology*, 37(2), 97-112. <http://www.jstor.org/stable/30056449>

Laux, J. H., Toniolo, J. A., Sander, A., Pinto, L. G. R., Parisi, G., Senhorinho. E. M. 2019. Seria 233 Ma a Idade do Carbonatito Três Estradas - Rio Grande do Sul? *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGÊNIA*, 4., Gramado, *Anais... Gramado, SBM v. 1, p. 36.*

Le Bas, M.J. 2008. Fenites associated with carbonatites. *The Canadian Mineralogist*, (46): 915-932.

Le Maitre, R.W. 2002. Carbonatites. *In*: Le Maitre, R.R., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., Bellieni, G., Dudek, A., Efremova, S., Keller, J.,

Lameyre, J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sørensen, H., Woolley, A.R. (Ed.). *Igneous Rocks: A classification and Glossary of Terms*. New York, Cambridge University Press, p. 10.

Luciano, R.J., Godoy, A.M. 2017. Geologia do complexo metacarbonatítico de Angico dos Dias, divisa Bahia/Piauí, Brasil. *Geociências*, 36(2): 301-314.

Martinez, G.A. 2019. *Caracterização petrográfica e geoquímica das rochas glimeríticas do complexo alcalino-carbonatítico Três Estradas, Lavras do Sul, RS*. Porto Alegre, 73p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Mitchell, R.H. 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*, (43): 2049-2068.

Modreski, P.J., Armbrustmacher, T.J., Hoover, D.B. 1995. Carbonatite Deposits. U. S. Geological Survey, 831p. (Open-File Report).

Monteiro, C.F., Oliveira, I.L., Brod, J.A., Dantas, E.L., Ganade, C. E., Zacchi, E. N. P., Fuck, R. A., 2020. Nd-Sr-Hf Isotopes and U-Pb Ages of Mesoproterozoic Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex, Brazil: Implications for Sul-Riograndense Shield Evolution and Rodinia Break up. *Precambrian Research*, (351): 1-25.

Morel, S.W. 1988. Malawi Glimmerites. *Journal of African Earth Sciences*, 7(7/8): 987-997.

Morogan, V. 1994. Ijolite versus carbonatite as sources of fenitization. *Terra Nova*, (6): 166-176.

Nardi, L.V.S & Hartmann, L.A. 1979. O Complexo Granulítico Santa Maria Chico do Escudo Sul-riograndense. *Acta Geol*, (6):45-75.

Nelson, D.R., Chivas, A.R., Chappell, B.W., McCulloch, M.T. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (52): 1-17.

Parisi, G.N., Toniolo, J.A., Grazia, C.A., Pinto, L.G. 2010. Prospecção de fosfato no Rio Grande do Sul. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 45., 2010, Belém do Pará. *Anais...* Belém do Pará, CBG.

Philipp, R.P., Pimentel, M.M. & Chemale Jr., F. 2016. Tectonic evolution of the Dom

Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, 46(1), 83-104.

Rocha, A.M.R., Dorneles, N.T., Gindri, M.D., Vargas, J.M., Alves, T.C., Benetti F.A. 2013. Descoberta dos carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio e o potencial para fosfato e ETR's, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGENIA*, 3., 2013, Gramado. *Boletim de Resumos...* Gramado, SBM.

Rodrigues, C.S., Lima, P.R.A.S. 1984. Complexos carbonatíticos do Brasil. *In: Rodrigues, C.S., Lima P.R.A.S. (Ed). Complexos carbonatíticos do Brasil*. São Paulo, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, p.13-17.

Senhorinho, E.M. 2012. *Controle Estrutural dos carbonatitos no Rio Grande do Sul: análise de produtos de sensoriamento remoto e aerogeofísicos*. Porto Alegre 180p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Silva, F.D. 2019. *Caracterização química e mineralógica do carbonatito três estradas e concentrados do processo de beneficiamento com vistas às implicações ambientais de sua exploração como minério de fosfato*. Porto Alegre, 88p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Toniolo, J.A., Grazia, C.A., Parisi, G. Pinto, L.G. 2011. Carbonatitos do Rio Grande do Sul, Brasil. *In: SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS*, 5., 2011, Goiás, *Pôster...* Goiás, SVAA.



Toniolo, J.A., Parisi, G.N., Grazia, C.A., Reischl, J.L. Prospecção de fosfato na região de Três Estradas, Lavras do Sul, RS. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EXPLORAÇÃO MINERAL*, 4., 2010, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto, ADIMB.

Wells, M.K. *In: Hatch, Wells & Wells, 1960. Petrology of the Igneous Rocks*, London, Murby, 515p.

Wooley, A.R., Kjarsgaard, B.A. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: Evidence from a global database. 2008. *The Canadian Mineralogist*, (46): 741-752.

Yaxley, G.M., Anenburg, M., Tappe, S., Decree, S., Guzmics, T. 2022. Carbonatites: Classification, Sources, Evolution, and Emplacement. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. (50):261-93.

8. ARTIGO

SAMES-D-23-00710 - Confirming your submission to Journal of South American Earth Sciences  

Caixa de entrada x



Journal of South American Earth Sciences <em@editorialmanager.com>

para mim ▾

09:00 (há 1 hora)



This is an automated message.

The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex, southernmost Brazil: Mineralogy, metasomatic alteration, geochemistry and implications for the genesis

Dear Mr Martinez,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Journal of South American Earth Sciences. It has been assigned the following manuscript number: SAMES-D-23-00710.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/sames/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of South American Earth Sciences

**The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex, southernmost Brazil:
Mineralogy, metasomatic alteration, geochemistry and implications for the
genesis**

Martinez, G.A.^{1*}; Frantz, J.C.¹

¹ Program of Post-Graduation in Geosciences

Federal University of Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brazil. 91501-970

*E-mail: guilherme.martinez@ufrgs.br

ABSTRACT

The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex (TEC), located in the western region of the Sul-Riograndense Shield (SRS) in southern Brazil, is currently the largest known phosphate ore deposit in the area. The TEC consists predominantly of calcite-carbonatite with subordinate dolomite-carbonatite, mafic-ultramafic and syenitic rocks, accompanied by significant sodic and potassic fenitization processes that are also evident within the gneissic host-rock. The carbonatite is predominantly white in color but can vary to gray and pink tones due to the carbonate composition and its interaction with mafic minerals. Its mineralogical composition consists of calcite and apatite interspersed with millimeter- to centimeter discontinuous bands of phlogopite and actinolite. The mafic-ultramafic assemblage consists of amphibolites and glimmerites. The primary mineralogy present on amphibolites includes actinolite and hornblende, along with phlogopite, apatite, titanite and calcite. The formation of glimmerites is the result of potassic fenitization processes acting on alkaline mafic-ultramafic rocks in the early stages of TEC genesis. The fenitization of the gneissic host-rock varies from incipient stages, where the original banding is preserved, to the complete alteration of these rocks to a pseudo-syenite, composed mainly of potassic feldspar, albite, calcite, biotite and titanite. The syenite, characterized by its reddish color, is composed of

orthoclase, plagioclase, muscovite, biotite, chlorite and calcite, and is also subjected to both potassic and sodic fenitization. The study of the mineralogical compositions and metasomatic alteration processes resulting from the formation of the TEC provides crucial insights into the mechanisms involved in the various stages of alkaline-carbonatite complex genesis. It also provides valuable data on the complex evolution and interactions between alkaline and carbonatite magmas.

Keywords: Três Estradas; Carbonatite; Geochemistry; Metasomatism; Fenitization.

1. Introduction

The origin of carbonatites, and hence alkaline-carbonatite complexes, has been attributed to several intrusive and magmatic differentiation processes, including but not limited to partial melting (Huang et al., 1995), liquid immiscibility (Andersen T, 1988; Kjarsgaard & Hamilton D, 1989; Beccaluva et al., 1992; Bell & Rukhlov, 2004;), and fractional crystallization (Nelson et al., 1988; Bell & Rukhlov, 2004; Comin-Chiaramonti et al., 2014).

Fenitization processes (Le Bas, 2008; Elliott et al., 2018) are associated with the formation of these complexes and generally show a variety of distinctive features, as they alter parts of the previous rock assemblages in a pervasive manner (Zharikov et al., 2007). In general, this type of metasomatic reaction is caused by peralkaline fluids originating from both alkaline and carbonatite magmas (Morogan, 1994), which react with the surrounding silicate rocks (Yaxley et al., 2022).

The discoveries of carbonatite bodies in the southern Brazil are quite recent (Parisi et al., 2010; Toniolo et al., 2010) and many questions regarding their genesis, metallogeny and deformation mechanisms requires further research. The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex (TEC) was the first one to be discovered, along with the Joca Tavares Carbonatite, and because of its high P_2O_5 content (up to 33.7 wt.%), it became a major asset for the mining industry and therefore the subject of extensive studies in the last decade (Grazia et al., 2011; Toniolo et al., 2013; Cerva-Alves et al., 2017; Laux et al., 2019; Monteiro et al., 2020;).

The TEC lithologies are composed of predominant calcite-carbonatite with subordinated dolomite-carbonatite, a mafic-ultramafic assemblage represented by amphibolite and glimmerite rocks and an intermediate felsic rock of syenitic composition. These rocks are emplaced in a quartz-feldspathic gneissic basement of the Santa Maria-Chico Granulitic Complex (Nardi & Hartmann, 1979) which was submitted to fenitization as a consequence of the high volatile fluids present on the alkaline-carbonatite magmas. Different degrees and types of fenitization have also altered the TEC main lithologies (Monteiro et al., 2020).

In this study we present the main petrological, mineralogical and geochemical features of the Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex aiming to elucidate genetical and post-magmatic processes, including different degrees of metasomatic processes and how they have reacted with the mineral assemblages.

2. Geological setting

The TEC intrudes the Precambrian rocks of the Santa Maria-Chico Granulite Complex (SMCGC), which is inserted in the Taquarembó Terrane, the south westernmost portion of the Sul-Riograndense Shield (SRS). Its lithotypes are crossed over by the Cerro dos Cabritos transcurrent shear zone, almost in the junction with the Ibaré Lineament (Figure 1).

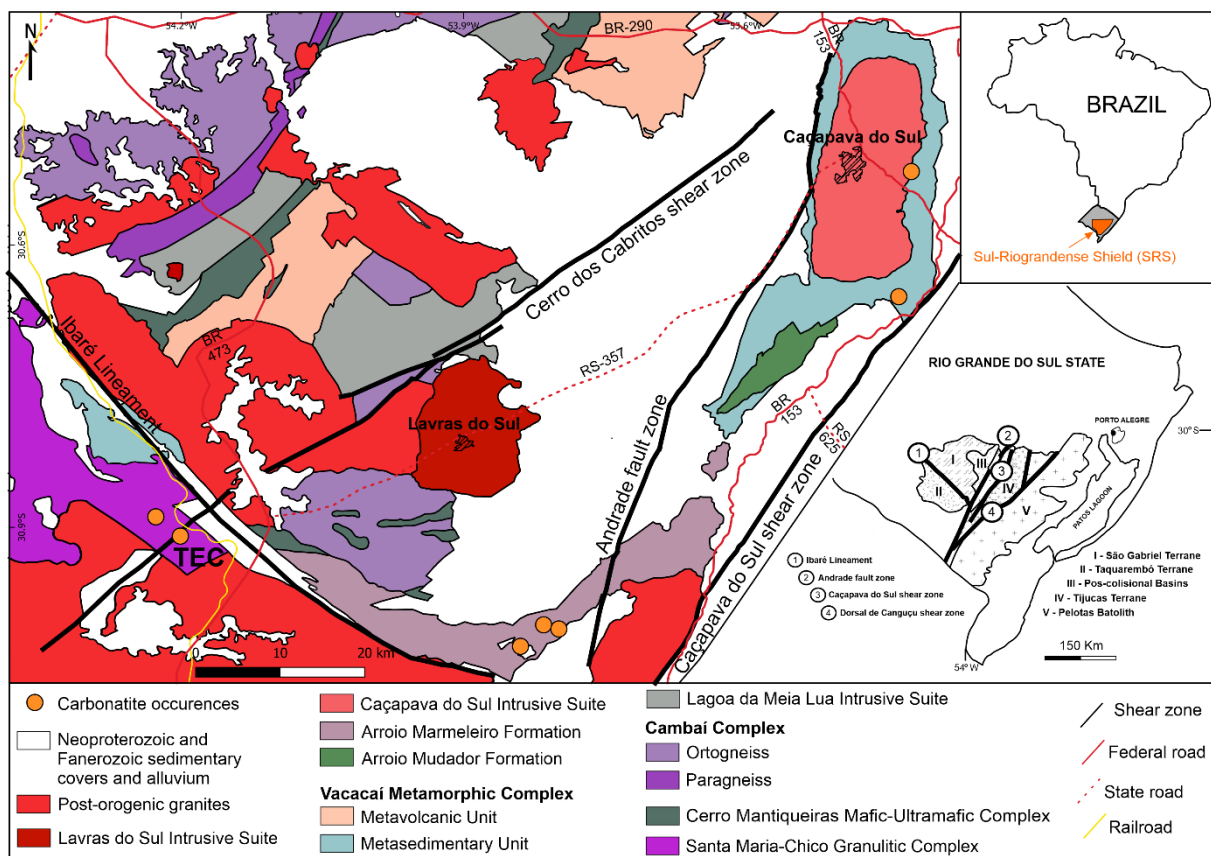


Figure 1 - Regional geological map of the Sul-Riograndense Shield showing the location of the Trés Estradas Alkaline-Carbonatite Complex and the other known carbonatite occurrences (Modified from Monteiro *et al.*, 2020).

The rocks of the SMCGC correspond to the exposed Precambrian shield in the State of Rio Grande do Sul and represents a small area of granulitic rocks which are intruded by Neoproterozoic granites and extend westward to the sedimentary and volcanic sequences of both Paraná and Camaquã Basins (Nardi & Hartmann, 1979; Hartmann, 1998; Philipp et al., 2016). It is composed of a wide range of lithotypes, with predominantly basic rocks, tonalites and garnet-bearing granulites, and subordinated metapiroxenites, metaperidotites, metadunites and meta-anorthosites. U-Pb ages of metamorphism, obtained dating zircon grains, are 2035 ± 9 Ma and 2006 ± 3 Ma in granodioritic gneiss and granulite, respectively, (Hartmann et al., 2008). This data can be correlated to previous ages obtained by Hartmann (1987) (e.g., 2022 ± 18 Ma and 2031 ± 40 Ma), although the ages obtained for the granodioritic protolith (2366 ± 8 Ma) and granulite (2489 ± 6 Ma) are outside the range of ages obtained previously by Hartmann, 1987 of (>2510 - 2555 Ma).

The Ibaré Lineament is a shear zone that defines the tectonic boundary between the Taquarembó and the São Gabriel Terranes, the latter being limited to the east by the Caçapava do Sul Shear Zone and forming the western portion of the Dom Feliciano Belt (Hartmann, 1998; Chemale Jr, 2000; Philipp et al., 2016). The São Gabriel Terrane was formed essentially by Neoproterozoic juvenile accretion during a subduction period of Brasiliano orogeny and consists of remnants of ophiolitic complexes, calc-alkaline orthogneiss, post tectonic granites and two intra-oceanic arc sequences (Philipp et al., 2016; Saalman et al., 2011; Vedana et al., 2017; Cerva-Alves et al., 2020).

3. Materials and methods

The samples analyzed were collected in four different boreholes, chosen based on their location and representativity relative to the complex, spanning from its southwestern to its northeastern boundaries (Figure 2). Based on macroscopic representativeness of mineralogy and textures were then separated to produce eleven thin sections and to undergo whole rock geochemistry. Petrographic analysis of the thin sections was carried out using a Zeiss Axio Imager A2m microscope at the Institute

of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, allowing to select specific zones in the thin sections for further scanning in the electron microscope.

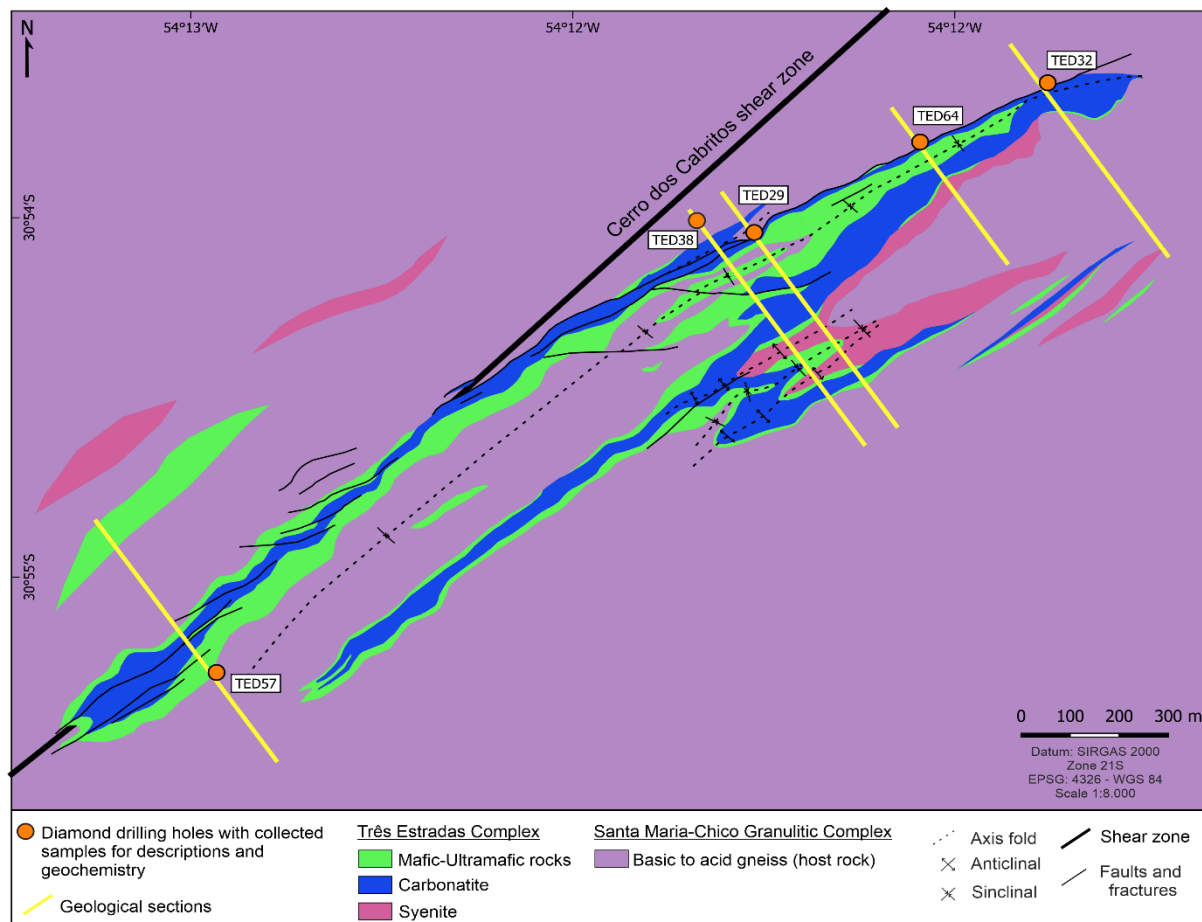


Figure 2 - Geological map of the TEC with borehole locations (modified from Aguiá Resources Ltd., 2018).

The scanning electron microscope (SEM) was used to obtain detailed textural and mineralogical data, along with semiquantitative analysis using the analytical technique of energy dispersive spectroscopy (EDS). The equipment used was a JEOL JSM-6610 LV model, with an EDS Bruker 133eV detector and cathodoluminescence Chroma CLS. The energy used in the analysis was 15.0kV and the thin section were metalized with gold and carbon coatings.

Samples for whole-rock geochemistry were selected based on their mineralogy, texture and homogeneity. Forty-eight samples were analyzed for their bulk compositions: carbonatite (24 samples), amphibolite (13 samples), glimmerite

(4 samples), syenite (2 samples) and gneiss host rock (5 samples). The gneiss host rock samples were selected due to their degree of alteration caused by the interaction and proximity with TEC lithologies. The samples were hand processed down to very-coarse-grain size and powered in an agate mill to the required 74 μ m (200 *mesh*) grain size. Mass percentage of major elements oxides (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO and P₂O₅) and of some trace elements oxides (Cr₂O₃, SrO, BaO) were analyzed by ICP- AES method, while the remaining trace elements (Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zr, As, Bi, Hg, In, Re, Sb, Se, Te and Tl) used the ICP- MS method. C and S percentages were obtained using LECO infrared spectroscopy.

Major elements analysis through ICP-AES technique was performed following the CCP-PKG01 analytical package (ALS Geochemistry, 2023), which consists of adding 0.1g of prepared sample with lithium borate flux and fusing it in a furnace at 1025°C. After cooling, the resulting melt is dissolved in 100 mL of an acid mixture containing 4% of HNO₃ and 2% of HCL, and then proceed for further analysis. Loss on ignition values were obtained by OA-GRA05 analytical method by placing the sample in a thermal decomposition furnace at 1000°C for one hour and calculating the difference in weight before and after ignition.

The infrared absorption method after combustion in an induction furnace is a standard method that allows the analysis of trace amounts of C and S in the sample. This method was carried out according to the ME-IR08 package (ALS Geochemistry, 2023), which consists of burning the sample in a high frequency LECO induction furnace in a steam of oxygen that converts the contents of S and C content of the sample into SO₂ and CO₂ at different wavelengths. The amount of absorption is detected quantitatively, and the values of total sulphur and total carbon is calculated.

ICP-MS analyzes followed the analytical package ME-MS81 (ALS Geochemistry, 2023) consists into using a source of inductive plasma that vaporizes and ionizes the sample, making an aerosol of condensed particles that is carried by a gas steam, usually He, to the ICP instrument, where the particles are separated into ions. These ions are then transported into the mass spectrometer where they are

separated into isotopes and sequentially counted by a detector. The concentration is measured by calibrating the detector readings using elements of known concentrations in the sample. The inductive plasma is composed of ionized inert gas (e.g., argon gas), flowing through a wire surrounded by a Cu coil connected to a radio-frequency generator. As the gas flows, a spark starts the ionization of the Ar, and thus a frequency between 27- 40 MHz is applied to the charge coil to accelerate the charged electrons. The energy transfer to the electrons from the coil is called inductive coupling. These highly energized electrons induce further ionization of the gas, producing a plasma with temperatures ranging from 7000 up to 10000 K, which is enough to promote the atomization and ionization of most chemical elements.

4. Petrography and classification

4.1. Carbonatite

The TEC carbonatites are predominantly white but vary to pink and gray colors regarding on carbonate type and content. The carbonatite often shows a characteristic compositional banded aspect (Figure 3). The variation in carbonate content is due to assimilation and mixing between carbonate and ultramafic minerals, resulting in the intercalation of centimetric dark and white bands, sometimes with diffuse contacts (Figs. 3A-C). These rocks are medium-to coarse-grained and consists of carbonates (25-75%), dark mica (5-25%), apatite (5-20%), magnetite (5-15%), actinolite (1-5%), ilmenite (1-5%), pyrite (up to 5%), whereas pyrochlore, hematite, barite, celestite and zircon occur in trace amounts. Calcite is the dominant carbonate occurring as oriented granoblastic crystals (Figs. 3D-H), usually as aggregates and sometimes as porphyroblasts (Fig. 3E). It can also occur as microcrystalline grains that react with other minerals, such as apatite and sulfides, cutting them with multiple small fractures (Fig. 3D). Dolomite is similar to calcite and occur as small veins that cross-cut earlier calcite-carbonatite intrusions (Fig. 3A). Dark mica is composed mainly of phlogopite, with subordinate biotite, and occurs as oriented sub millimetric lamellae (Fig. 3D), sometimes showing minor alteration to chlorite. Apatite shows two distinct phases: the

first phase is more restricted and consists of anhedral millimetric crystals with a large amount of fractures filled by microcrystalline calcite (Fig. 3D). The second phase is much more disseminate and consists of rounded subhedral to anhedral crystals, with larger grains showing approximately 1 mm-diameter. These crystals often show features of interaction with the carbonate, such as corroded borders and fractures filled with calcite, but in a significant lesser degree than that observed in apatite phase 1 (Figs. 3D-H). Magnetite, actinolite, ilmenite, and pyrite usually occur as sub millimetric disseminated crystals (Figs. 3E, G, H). Pyrochlore occurs as sparse sub millimetric euhedral crystals (Fig. 3F).

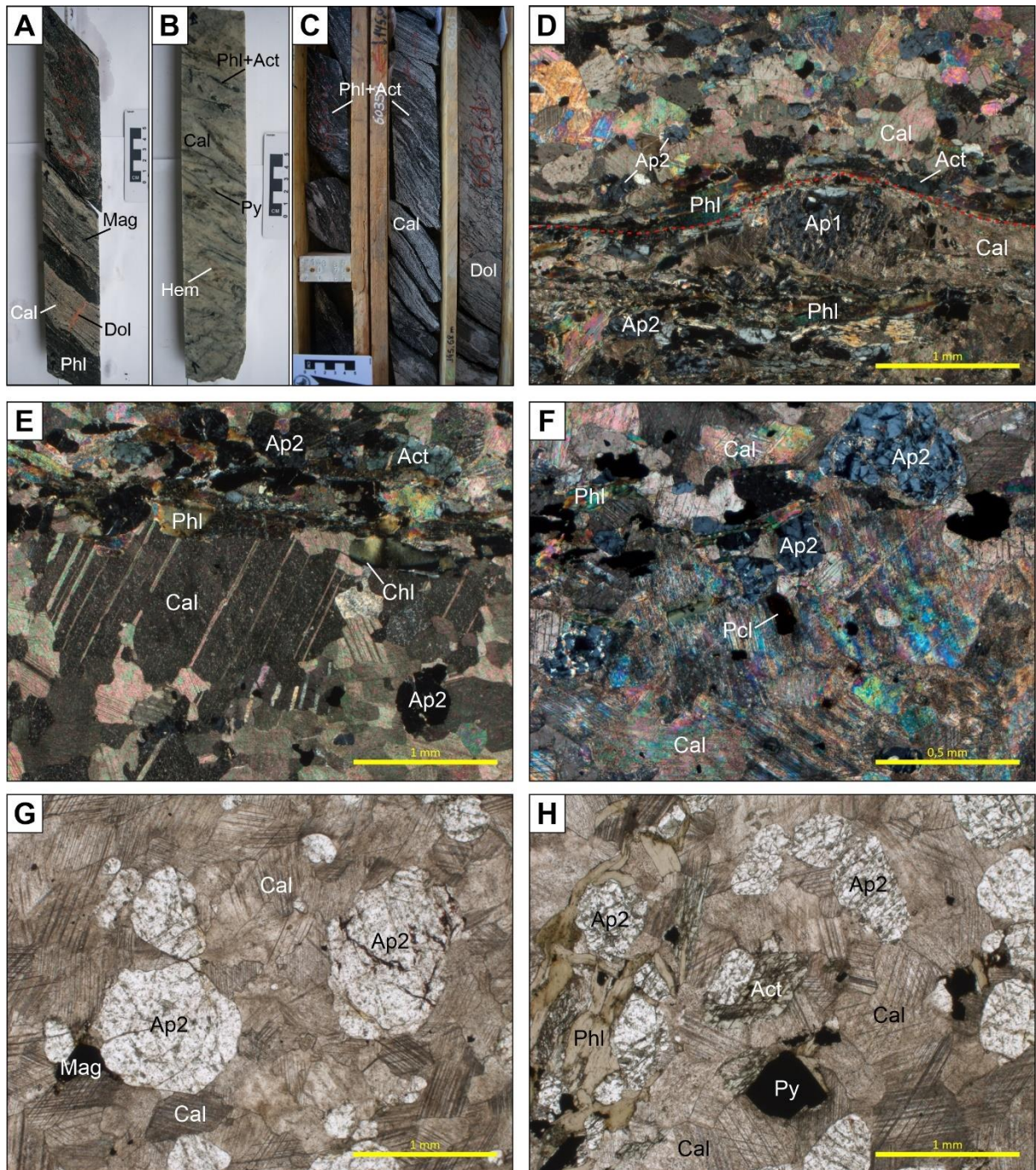


Figure 3 - A: Representative core sample of carbonatite from borehole TED29 at 197 m depth. B: Representative core sample of carbonatite from borehole TED29 at 133 m depth. C: Representative core sample of carbonatite from borehole TED29 at 147 m depth. D, E and F: Photomicrograph of sample TED32-48 at 48.2 m depth, under crossed polarized light. G and H: Photomicrograph of sample TED57-168 at 168.8 m depth, under plane polarized light.

4.2. Mafic-ultramafic rocks

Since these lithologies are composed of a variety of different minerals and textures, mafic-ultramafic rocks were subdivided in two distinctive units: amphibolite and glimmerite.

4.2.1. Amphibolite

Amphibolite has a greenish color due to its high amphibole content (Figure 4), which varies between actinolite and hornblende, interlayered with millimeter to centimeter veins and venules of carbonate (Fig. 4A), millimetric layers of dark mica and in some cases showing porphyroblastic titanite. This unit is composed of varying amounts of actinolite (45-60%), hornblende (45-60%), carbonate (10-22%), biotite (5-20%), titanite (1-25%), apatite (3-5%) magnetite (5-15%), albite (1-5%), pyrite (1-5%), ilmenite (1-3%), chalcopyrite (up to 1%) and epidote (less than 1%). Actinolite occurs mainly as millimetric subhedral prismatic crystals, oriented (Fig. 4C) or not (Fig. 4D), with the presence of porphyroblasts and in some cases altered to a yellow-brownish mica (Fig. 4C) or reacting with the carbonate (Fig. 4B). Hornblende occurs similarly, but with incipient or without alteration to mica (Fig. 4E). Carbonate is mainly calcite and occurs as millimetric to centimetric crystals, sometimes enveloping smaller crystals of mica and amphibole as granoblastic aggregates (Fig. 4B) or parallel to their orientation (Fig. 4C). Mica crystals range in composition from biotite to phlogopite and in most cases form oriented lamellar crystals in submillimetric to millimetric lamellae (Fig. 4C) or occur as disseminated crystals (Figs. 4B, D), sometimes less significantly altered to chlorite. Titanite occurs mainly as submillimetric to millimetric subhedral crystals and occasionally as porphyroblasts (Fig. 4E). Apatite occurs as sparse grains with the same texture and habit observed in apatite phase 2 from carbonatite samples, but smaller in size (<0.5 mm) and showing almost no reaction to carbonate (Figs. 4C, D, F). Albite occurs as submillimetric to millimetric subhedral to anhedral crystals, mainly as interstitial grains (Fig. 4F). Magnetite is the most abundant oxide and occur as millimetric crystals (Fig. 4E), sometimes showing intergrowth with ilmenite. Pyrite occurs as sub millimetric to millimetric subhedral crystals (Fig. 4C), in some cases

showing its characteristic euhedral habit. Chalcopyrite and epidote (Fig. 4E) are secondary minerals and occur as submillimetric subhedral crystals.

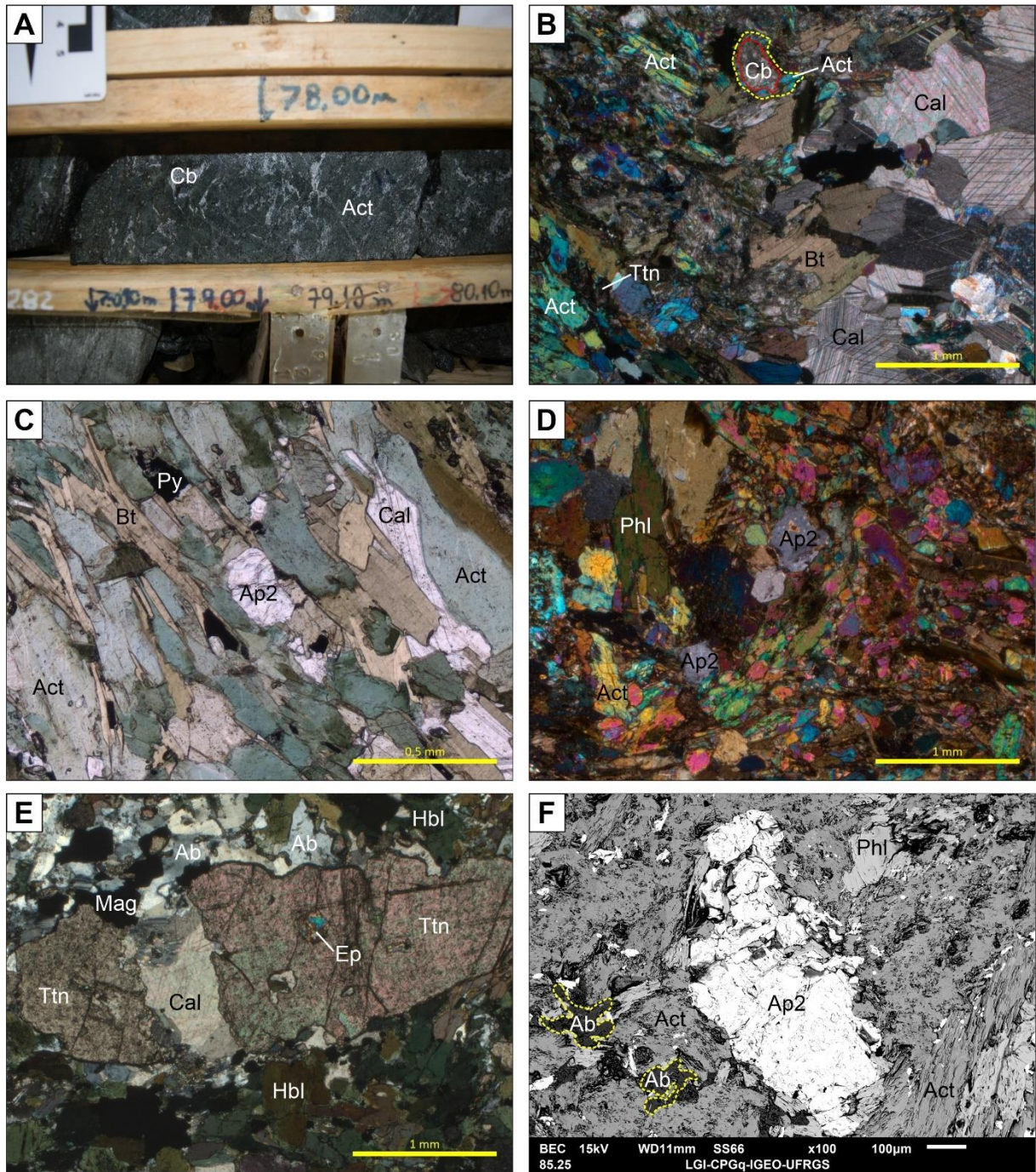


Figure 4 - A: Representative core sample of amphibolite from borehole TED29 at 78 m depth. B: Photomicrograph of sample TED29-77, 77.10 m depth, under crossed polarized light. C: Photomicrograph of sample TED29-77, 77.10 m depth, under plane polarized light. D: Photomicrograph of sample TED29-112, 112.46 m depth, under crossed polarized light. E: Photomicrograph of sample TED57-73, 73.17 m depth, under crossed polarized light. F: Backscattered electron image from TED29-112, 112.46 m depth.

4.2.2. Glimmerite

Glimmerite is dark in color due to its high phlogopite content, which occurs as millimetric to centimetric alternating bands, interspersed with carbonate, and associated with significant amounts of apatite, calcite, and magnetite (Figure 5). These rocks are composed mainly of phlogopite (50-55%), carbonate (15-30%), apatite (5-10%), actinolite (2-7%), magnetite (3-7%), titanite (1- 6%), albite (up to 5%), ilmenite (3%-5%), pyrite (3%) and zircon (up to 1%). Phlogopite usually occurs as oriented millimetric to centimetric layers (Figs. 5A-D) or aggregates (Figs. 5A, E) but can also be seen as sparse oriented lamellae (Figs. 5F, G), sometimes with significant alteration to chlorite (Figs. 5F and 5G). Carbonate is predominantly calcite, with subordinate dolomite, and occurs as millimetric euhedral to subhedral crystals (Figs. 5F, G), sometimes with granoblastic texture (Figs. 5C and 5D) and can also form continuous or discontinuous submillimetric layers (Figs. 5A, B). Apatite has three distinct phases, the first and second being the same as the carbonatite and amphibolite samples. The first phase occurs as submillimetric fractured anhedral crystals, with minor corrosion to carbonate (Fig. 5F), whereas it also occurs as millimetric aggregates with multiple fractures filled with microcrystalline calcite (Fig. 5G). The second phase is very rare and occurs as submillimetric rounded subhedral grains, with edges corroded by carbonate (Fig. 5C). The third phase consists of elongated submillimetric subhedral crystals that occur predominantly included in phlogopite (Figs. 5C-E). Actinolite occurs as submillimetric subhedral grains, parallel to the orientation of mica crystals and shows significant alteration to phlogopite (Fig. 5D). Titanite occurs as sparse oriented submillimetric subhedral crystals (Figs. 5C, E). Albite ranges from sub-millimetric anhedral crystals with carbonate filled fractures (Fig. 5E) to interstitial albite (Fig. 5F) similar as in the amphibolite rocks. Magnetite and pyrite occur as submillimetric disseminated crystals (Fig. 5F), while zircon can be seen as micrometer elongated crystals.

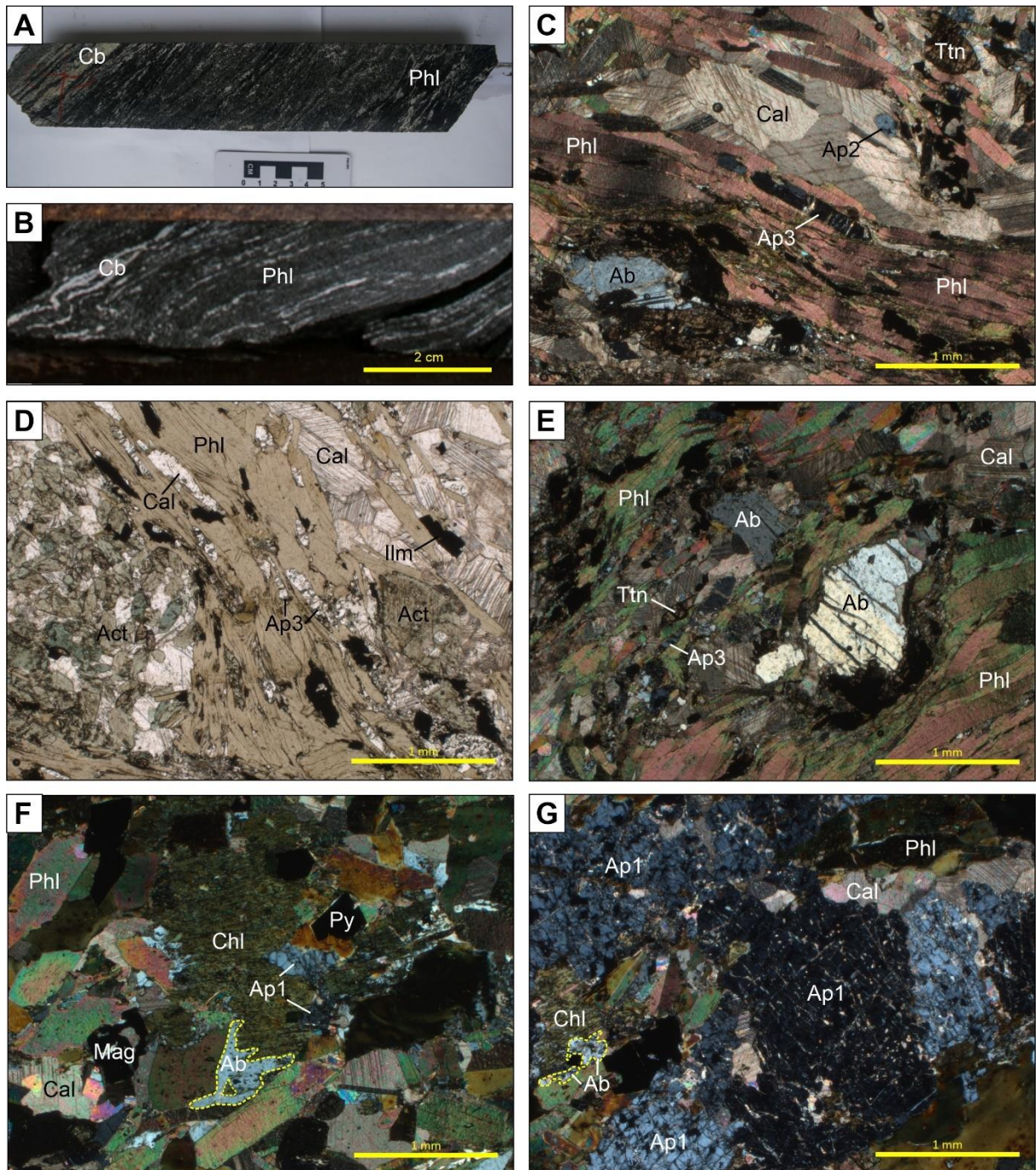


Figure 5 - A: Representative core sample of glimmerite from borehole TED29 at 128 m depth. B: Representative core sample of glimmerite from borehole TED38 at 176.5 m depth. C: Photomicrograph of sample TED29-129, 129.17 m depth, under crossed polarized light. D: Photomicrograph of sample TED29-129, 129.17 m depth, under plane polarized light. E, F and G: Photomicrographs of sample TED38-218, 218.45 m depth, under crossed polarized light.

4.3. Syenite

Syenite has a characteristic pink to red color and granoblastic texture (Figure 6). This unit is coarse-grained, with millimetric foliation and it is composed of orthoclase (45-50%), plagioclase (15-20%), muscovite (15-20%), biotite (8-10%), chlorite (8-10%) carbonate (8-12%), with titanite, magnetite and ilmenite as accessory phases and apatite, barite and celestite in trace amounts. Orthoclase occurs as oriented millimetric subhedral crystals, with granoblastic texture, sometimes as aggregates, and minor kaolinization (Fig. 6B). Plagioclase forms submillimetric anhedral crystals with stronger kaolinization and significant sericitization (Figs. 6B, C). Muscovite usually occurs as sparse oriented lamellae but can also form diffuse bands (Fig. 6C). Biotite behaves similarly and often shows significant alteration to chlorite (Figs. 6C, D). Carbonate is mainly calcite and forms millimetric venules (Figs. 6B, C) and aggregates of microcrystalline grains that react with the previous crystallized minerals forming corrosion edges (Fig. 6D). Accessory minerals occur as sub millimetric disseminated crystals. Late-stage submillimetric veins of orthoclase and carbonate (mainly calcite) cross-cuts the previous mineralogy (Fig. 6E). Sometimes these late fluids are associated with the crystallization of barite-celestite (Fig. 6F).

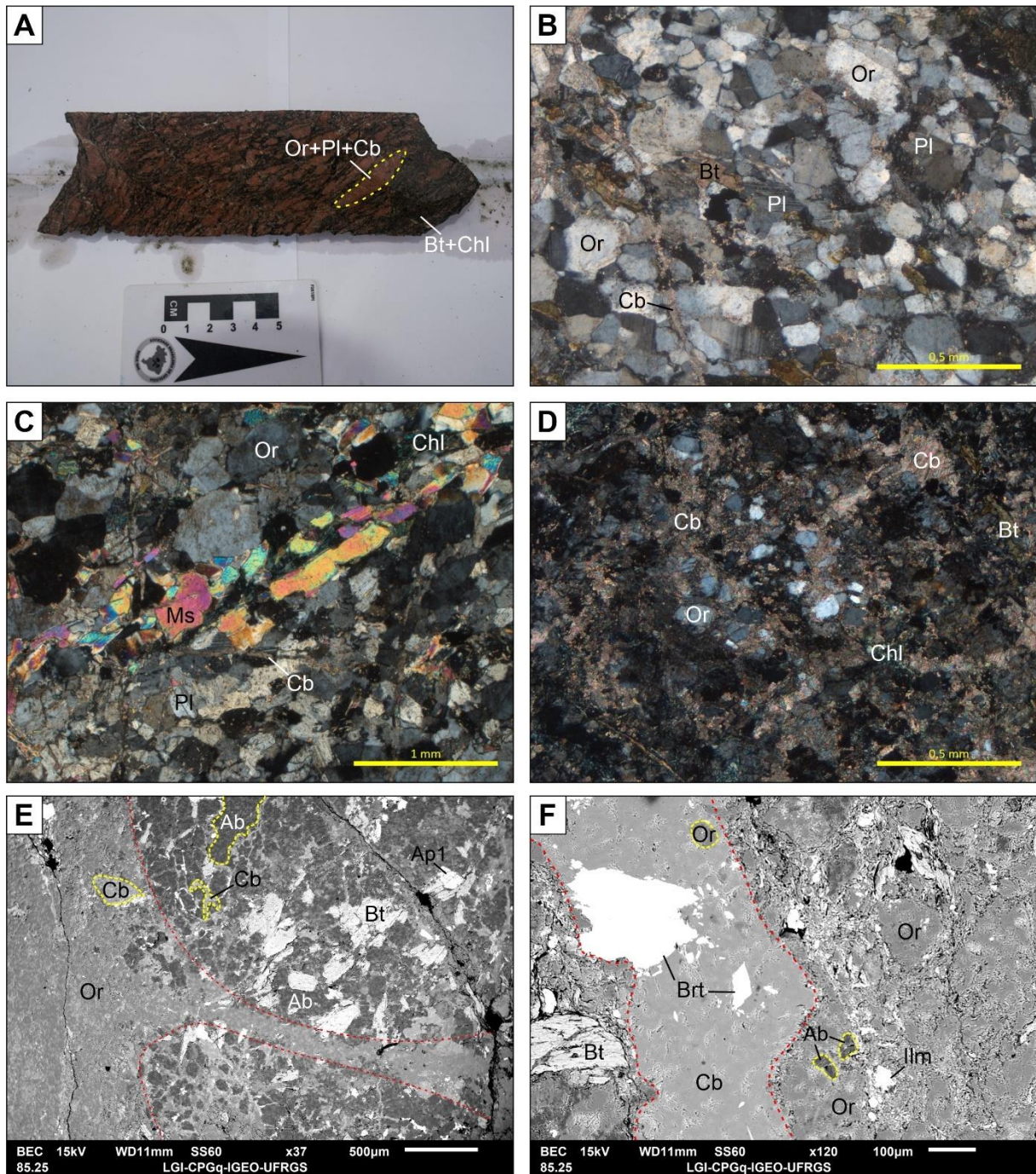


Figure 6 - A: Representative core sample of syenite from borehole TED57 at 206 m depth. B: Photomicrograph of sample TED57-206 at 206.4 m depth, under crossed polarized light. C and D: Photomicrograph of sample TED32-69 at 69.4 m depth, under crossed polarized light. E and F: Backscattered electron images of sample TED57-206 at 206.4 m depth.

4.4. Host-rock fenitization

The TEC host-rock consists of a dark gray gneiss with foliation characterized by the contrast between millimetric quartz-feldspathic and biotite-hornblende-rich bands (Figure 7A). In areas where the metasomatic processes are not significantly intense, orthoclase show granoblastic texture and minor to no alteration, with biotite and hornblende occurring as oriented millimetric to submillimetric bands, sometimes showing alteration to chlorite (Fig. 7B). Areas with well-developed fenitization exhibit a rim of alteration defining a pseudo-syenite, associated with minerals such as alkali feldspar, plagioclase, phlogopite, carbonate and iron oxides, usually with significant kaolinization (Figs. 7C, D). Additionally, carbonate veins cross-cut previously minerals such as orthoclase (Fig. 7E).

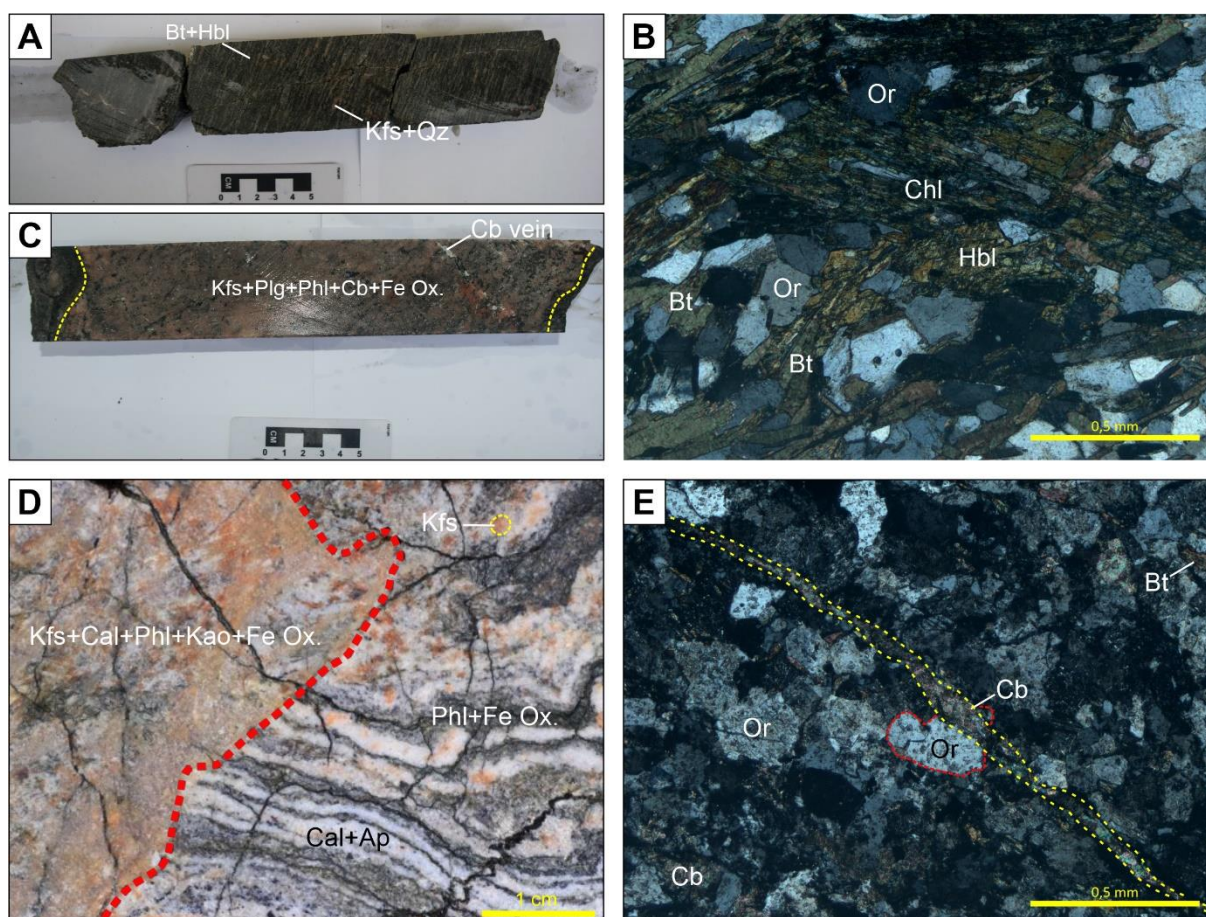


Figure 7 - A: Representative core sample of gneiss from borehole TED38 at 152 m depth. B: Photomicrograph of sample TED38-152 at 152.45 m depth. C: Core sample of contact between fenitized gneiss and carbonatite from borehole TED38 at 353 m depth. D: Drill core showing the contact between the carbonatite and the fenitized gneiss. E: Photomicrograph of sample TED38-146 at 146.53 m depth.

5. Geochemistry

5.1. Major elements

The chemical percentage variation of major elements of mafic-ultramafic rocks, carbonatites, syenite and the gneiss host rock have significant differences in SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂ and P₂O₅, which can be used to separate them into distinct groups of chemical affinity.

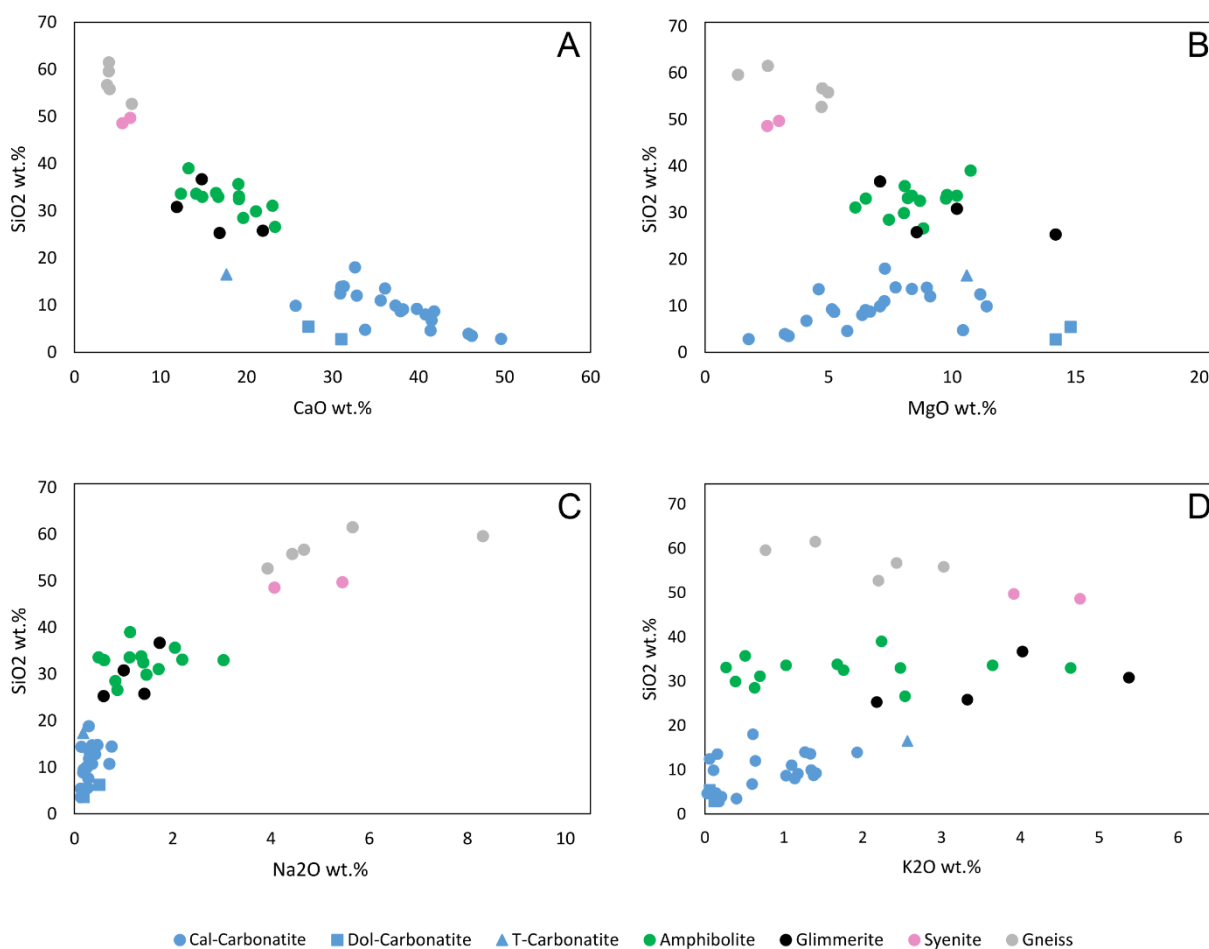


Figure 8 - Distribution of TEC lithologies based on the weight percent of some of their major elements vs. SiO₂ content.

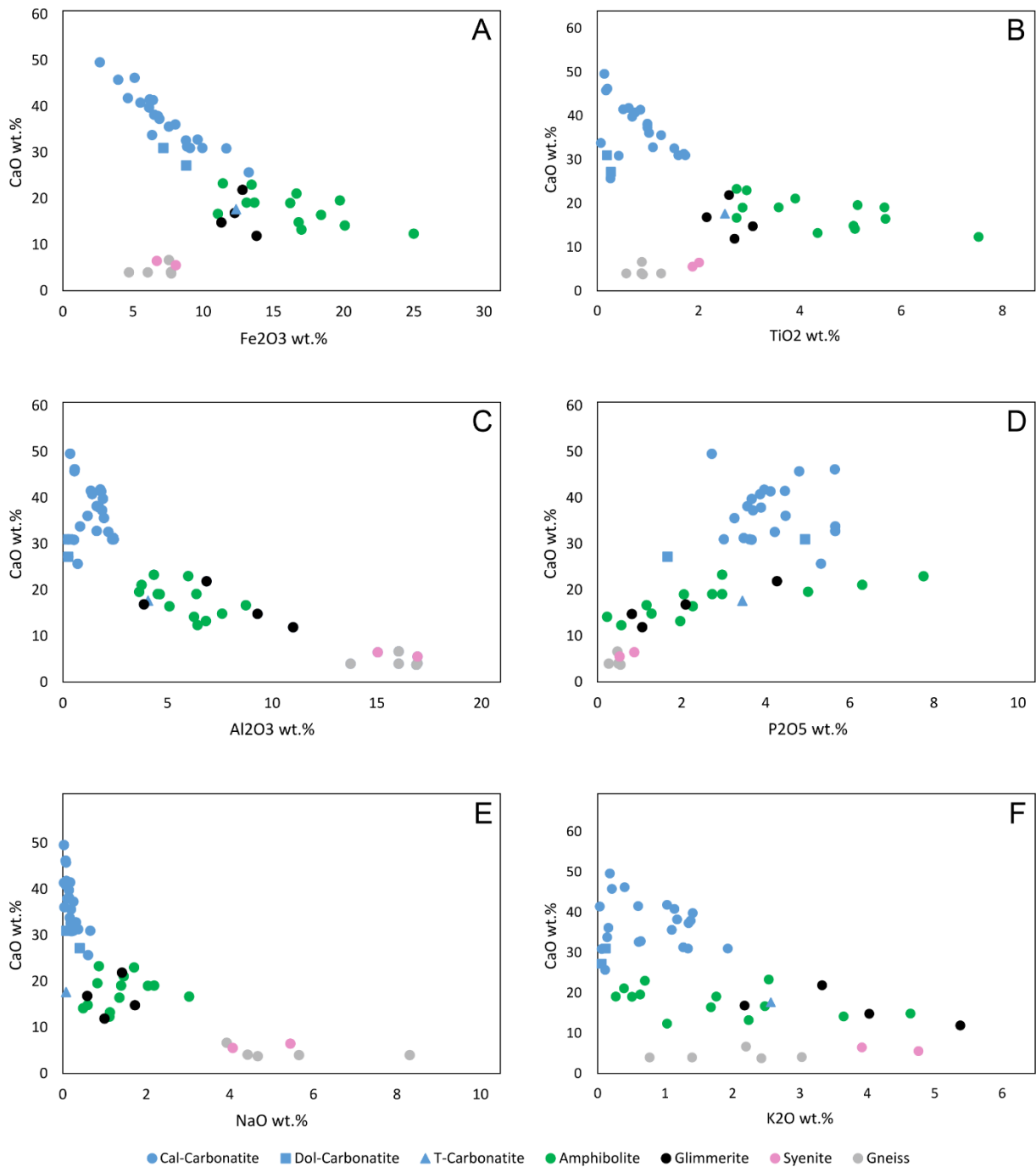


Figure 9 - Distribution of TEC lithologies based on the weight percent of some of their major elements vs. CaO content.

Sample	Borehole	Lithology	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	BaO	LOI*	TOTAL
38-77	TED-38	Cal-Carbonatite	12,45	0,53	11,65	30,9	11,15	0,21	0,06	0,006	0,42	0,5	3,67	0,64	0,17	25,8	98,16
38-92	TED-38	Cal-Carbonatite	9,88	0,71	13,25	25,7	11,4	0,61	0,11	0,01	0,26	0,5	5,32	1,57	1,18	24,4	94,9
38-155	TED-38	Cal-Carbonatite	8,67	1,79	4,64	41,8	5,23	0,09	1,03	0,011	0,62	0,23	3,97	0,51	0,09	30,3	98,98
38-172	TED-38	Cal-Carbonatite	4,76	0,82	6,36	33,8	10,45	0,17	0,14	0,005	0,07	0,42	5,66	1,08	1,88	32,7	98,32
38-239	TED-38	Cal-Carbonatite	3,9	0,55	3,94	45,8	3,24	0,08	0,21	0,002	0,17	0,19	4,8	0,72	0,19	34,3	98,09
38-255	TED-38	Cal-Carbonatite	9,9	1,87	6,88	37,3	7,09	0,26	1,35	0,022	0,99	0,22	3,7	0,57	0,14	28,7	98,99
38-279	TED-38	Cal-Carbonatite	8,75	1,73	6,77	37,9	6,69	0,11	1,38	0,021	0,99	0,24	3,89	0,72	0,25	29,2	98,64
38-295	TED-38	Cal-Carbonatite	4,6	1,83	6,43	41,4	5,76	0,03	0,03	0,023	0,85	0,21	4,12	0,62	0,13	32,1	98,13
38-314	TED-38	Cal-Carbonatite	9,22	1,91	6,14	39,8	5,14	0,15	1,41	0,013	0,69	0,21	3,67	0,8	0,15	28,8	98,1
38-332	TED-38	Cal-Carbonatite	8,03	1,4	5,53	40,8	6,37	0,08	1,14	0,017	0,75	0,21	3,87	0,62	0,19	29,9	98,91
38-342	TED-38	Cal-Carbonatite	3,5	0,56	5,11	46,2	3,39	0,07	0,4	0,003	0,2	0,17	5,65	0,64	0,09	32,2	98,18
57-168	TED-57	Cal-Carbonatite	2,82	0,34	2,64	49,6	1,77	0,03	0,18	0,002	0,14	0,17	2,72	0,78	0,13	37,6	98,92
57-187	TED-57	Cal-Carbonatite	12	1,61	9,61	32,8	9,12	0,32	0,64	0,003	1,1	0,27	5,66	0,39	0,1	24,7	98,32
57-213	TED-57	Cal-Carbonatite	6,77	1,34	6,19	41,5	4,11	0,18	0,6	0,002	0,51	0,29	4,46	0,61	0,24	31,2	98
57-240	TED-57	Cal-Carbonatite	13,95	2,41	8,85	31,3	7,72	0,37	1,27	0,042	1,71	0,37	3,48	0,46	0,23	25,2	97,36
64-23	TED-64	Cal-Carbonatite	13,6	2,36	9,94	31	8,38	0,66	1,34	0,036	1,74	0,23	3,62	0,47	0,08	24,8	98,26
64-86	TED-64	Cal-Carbonatite	13,55	1,18	8,02	36,1	4,61	0,04	0,16	0,031	1,02	0,18	4,48	0,59	0,49	27,6	98,05
64-106	TED-64	Cal-Carbonatite	9,08	1,61	6,52	38,2	6,5	0,15	1,18	0,02	0,99	0,23	3,57	0,58	0,19	29,3	98,12
32-18	TED-32	Cal-Carbonatite	18	2,17	8,78	32,6	7,28	0,19	0,61	0,036	1,52	0,24	4,22	0,63	0,39	24	100,7
32-48	TED-32	Cal-Carbonatite	11	1,97	7,56	35,6	7,26	0,2	1,1	0,033	1,26	0,24	3,26	0,66	0,17	28,1	98,41
29-157	TED-29	Cal-Carbonatite	13,9	2,43	9,07	31	8,98	0,26	1,93	0,041	1,6	0,24	3,01	0,49	0,1	23,8	96,85
29-132	TED-29	Dol-Carbonatite	2,8	0,25	7,16	31	14,2	0,09	0,12	0,002	0,19	0,48	4,94	0,63	0,16	36,3	98,32
29-146	TED-29	Dol-Carbonatite	5,44	0,25	8,79	27,2	14,8	0,41	0,06	0,015	0,27	0,47	1,67	0,64	0,12	36,8	96,94
29-196	TED-29	T-Carbonatite	16,5	4,07	12,35	17,65	10,6	0,08	2,57	0,018	2,52	0,32	3,45	1,84	5,92	15,55	93,44
38-73	TED-38	Amphibolite	32,5	6,38	13,65	19,1	8,7	1,4	1,76	0,014	3,58	0,24	2,97	0,38	0,14	9,11	99,92
38-179	TED-38	Amphibolite	33,1	4,53	13,1	19,1	8,21	2,19	0,27	0,016	5,67	0,27	2,73	0,34	0,9	7,63	98,06
38-185	TED-38	Amphibolite	29,9	3,76	16,65	21,1	8,06	1,46	0,39	0,021	3,91	0,21	6,3	0,2	0,01	7,19	99,16
38-216	TED-38	Amphibolite	33,8	5,09	18,4	16,45	9,8	1,36	1,68	0,042	5,69	0,27	2,27	0,1	0,05	6,15	101,2
57-41	TED-57	Amphibolite	33,6	6,43	25	12,35	8,38	1,12	1,03	0,067	7,53	0,21	0,57	0,07	0,09	2,99	99,44
57-73	TED-57	Amphibolite	31,1	5,99	13,45	23	6,09	1,71	0,7	0,022	2,95	0,3	7,76	0,24	0,12	5,43	98,86
57-106	TED-57	Amphibolite	35,7	4,63	16,2	19,05	8,09	2,04	0,51	0,069	2,87	0,34	2,06	0,17	0,06	6,28	98,07
64-43	TED-64	Amphibolite	39	6,84	17	13,25	10,75	1,13	2,24	0,062	4,35	0,31	1,97	0,08	0,1	2,6	99,68
64-66	TED-64	Amphibolite	28,5	3,65	19,75	19,6	7,45	0,83	0,63	0,012	5,14	0,25	5,01	0,57	0,09	5,75	97,23
29-35	TED-29	Amphibolite	33	8,74	11,05	16,7	6,51	3,03	2,48	0,026	2,75	0,24	1,17	1,19	1,69	11,15	99,73
29-43	TED-29	Amphibolite	33	7,61	16,8	14,85	9,76	0,6	4,64	0,061	5,06	0,34	1,29	0,17	0,22	7,02	101,4
29-77	TED-29	Amphibolite	33,6	6,27	20,1	14,15	10,2	0,49	3,65	0,01	5,09	0,19	0,23	0,11	0,23	6,84	101,2
29-183	TED-29	Amphibolite	26,6	4,35	11,4	23,3	8,84	0,87	2,54	0,011	2,75	0,25	2,97	0,32	0,17	13,8	98,17
57-129	TED-57	Glimmerite	30,8	11	13,8	11,9	10,2	1	5,38	0,131	2,71	0,34	1,07	0,24	0,44	9,99	99
57-268	TED-57	Glimmerite	25,3	3,87	12,25	16,85	14,2	0,59	2,18	0,087	2,16	0,44	2,1	0,29	0,09	15	95,41
64-118	TED-64	Glimmerite	36,7	9,3	11,3	14,8	7,09	1,73	4,03	0,053	3,07	0,3	0,82	0,3	0,29	9,5	99,28
29-128	TED-29	Glimmerite	25,8	6,87	12,8	21,9	8,57	1,42	3,33	0,012	2,6	0,24	4,27	0,34	0,11	12,55	100,8
29-199	TED-29	Syenite	49,7	15,05	6,7	6,47	3	5,45	3,92	0,006	2,01	0,13	0,88	0,14	0,37	6,02	99,85
32-69	TED-32	Syenite	48,6	16,95	8,06	5,54	2,52	4,07	4,76	0,002	1,88	0,18	0,53	0,35	0,56	6,33	100,3
38-43	TED-38	Gneiss	52,7	16,05	7,56	6,64	4,72	3,93	2,2	0,02	0,88	0,07	0,48	0,15	0,28	6,03	101,7
38-120	TED-38	Gneiss	61,5	13,75	4,72	3,99	2,54	5,66	1,4	0,014	0,57	0,06	0,27	0,1	0,28	4,92	99,77
38-147	TED-38	Gneiss	56,7	16,9	7,73	3,77	4,75	4,67	2,43	0,022	0,9	0,07	0,55	0,16	0,19	3,16	102
38-152	TED-38	Gneiss	55,8	16,95	7,71	4,06	4,99	4,43	3,03	0,021	0,87	0,08	0,5	0,14	0,12	2,47	101,2
38-353	TED-38	Gneiss	59,6	16,05	6,05	3,99	1,34	8,31	0,77	0,003	1,26	0,06	0,51	0,23	0,28	2,26	100,7

*Loss of ignition

Table 1 - Representative analyses of major elements from TEC rocks, including SrO and BaO. Values are in wt.%.

SiO₂ contents in mafic-ultramafic rocks range from 25.3 wt.% to 36.7 wt.% and are inversely proportional to CaO, which varies from 11.9 wt.% to 23.3 wt.% (Figure 8A). MgO content shows less significant variation in amphibolite (6.09 wt.% to 10.75 wt.%) than in glimmerite (7.09 wt.% to 14.02 wt.%) and shows a slightly positive

correlation with SiO_2 , while in glimmerite it shows a slight tendency to decrease (Fig. 8B). Na_2O values are directly proportional to SiO_2 and shows minor variation in glimmerite (0.59 wt.% to 1.73 wt.%) and positive correlation, with amphibolite ranging from 0.49 wt.% to 3.03 wt.% but with a minor positive correlation (Fig. 8C). K_2O concentrations show more significant variation in mafic-ultramafic rocks, with higher values in glimmerite (2.18 wt.% to 5.38 wt.%) than in amphibolite (0.27 wt.% to 4.64 wt.%) and a consistent positive correlation with SiO_2 (Figure 8D). There is an increased amount of carbonates in glimmerite, which can be indicated by its higher average of LOI (11.76 wt.%) when compared to amphibolite (7.07 wt.%), and a decrease in silicate minerals, with averages of 29.65 wt. % and 32.56 wt.% respectively.

CO_2 concentrations when compared with some major elements show a slightly negative correlation of Fe_2O_3 and significantly higher variation in amphibolite (11.05 wt.% to 25 wt.%) than in glimmerite (11,3 wt.% to 13.8 wt.%) (Figure 9A). TiO_2 values are very similar, ranging from 2.75 wt.% to 5.67 wt.% in amphibolite and from 2.16 wt.% to 3.07 wt.% in glimmerite (Figure 9B). Al_2O_3 contents are inversely proportional to CaO contents and range from 3.65 wt.% to 11 wt.% in mafic-ultramafic assemblages, being slightly higher in glimmerite (Figure 9C). P_2O_5 values are positively correlated with CaO and while in glimmerite it shows a considerable variation (0.82 wt.% to 4.27 wt.%), in amphibolite the variation is significantly higher, ranging from 0.23 wt.% to 7.76 wt.% (Figure 9D). In contrast to their correlation with SiO_2 , Na_2O and K_2O concentrations are inversely proportional to CaO (Figure 9E and 9F).

From a chemical, mineralogical, and petrographic classification, the carbonatite rocks can be divided into two distinct groups, the most representative being calcite-rich carbonatite, followed by dolomite-rich carbonatite and a particularly distinctive sample of what has been termed transitional carbonatite (Fig. 5A), due to its significant assimilation with mafic-ultramafic paragenesis, which resulted in a distinctive geochemical signature. Correlating the chemical results of the carbonatite samples to the classification diagram proposed by Gittins & Harmer (1997), with SiO_2 content <20 wt.%, the results show a prevalence of calciocarbonatite and its magnesian and ferruginous variants (Figure 10). The samples vary between these three predominant fields, with the majority of them divided between calciocarbonatite and ferruginous

calcio-carbonatite, with only the transitional carbonatite plotted in the ferrocarbonatite field.

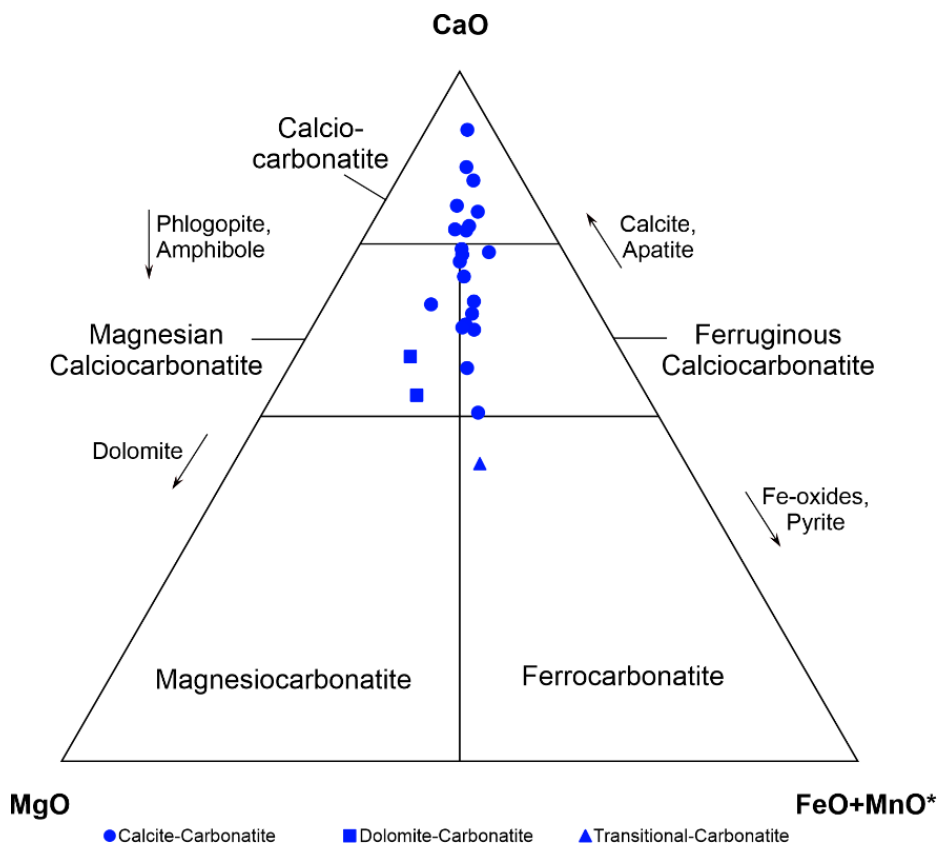


Figure 10 - Ternary carbonatite classification diagram with SiO_2 contents ≤ 20 wt.% based on what was proposed by Gittins & Harmer (1997). Mineral trends caused by increases in such major elements oxides that can change the carbonatite mineralogy are also indicated. *FeO and MnO contents were calculated from Fe_2O_3 and MnO_2 .

SiO_2 contents in calcite carbonatite vary significantly, ranging from 2.82 wt.% to 18 wt. %, reaching the highest concentration when compared to dolomite carbonatite (2.8 wt.% to 5.44 wt.%) and the transitional carbonatite (16.5 wt.%). CaO values are inversely proportional to SiO_2 and ranges from 25.7 wt.% up to 49.6 wt.% in calcite carbonatite, with an average of 29.1 wt.% in dolomite carbonatite and lowering to 17.65 wt.% in the transitional carbonatite. LOI vary considerably in the calcite-carbonatite, ranging from 23.8 wt.% to 37.6%, its maximum being similar to the average value in the dolomite-carbonatite (36.55 wt.%), while in the transitional-carbonatite the average is 15.55 wt.% (Table 1). The negative correlation between SiO_2 and CaO in mafic-ultramafic samples and carbonatite samples follows the same trend (Figure 8A).

Comparing MgO to SiO₂, the correlation is way less negative and the MgO values are distributed in a wider range, with higher concentrations in the dolomite-carbonatite (14.2 wt.% to 14.8%) while in the calcite-carbonatite ranging from 1.77 wt.% to 11.4 wt.% and presenting a value of 10.6 wt.% in the transitional-carbonatite (Figure 8B).

Fe₂O₃ concentrations exhibit a significant variation in calcite-carbonatite, ranging from 2.64 wt.% up to 13.25 wt.%, with an average of 7.32 wt.%, while in dolomite-carbonatite it varies from 7.16 wt.% to 8.79 wt.% and the transitional-carbonatite presents a value of 12.35 wt.%. When these values are compared with those in CaO, there is a substantial negative correlation between them (Figure 9A). Although the calcite-carbonatite has the highest Fe₂O₃, it is not plotted in the ferrocarbonatite field, unlike the transitional-carbonatite, due to its highest CaO content, which pulls it up to the ferruginous-calciocarbonatite field instead (Figure 10).

Al₂O₃ and TiO₂ show significantly less variation, with values barely exceeding 4 wt.%. In calcite-carbonatite, Al₂O₃ ranges from 0.34 wt.% to 2.43 wt.%, with an average of 0.25 wt.% in dolomite-carbonatite and reaching up to 4.07 wt.% in the transitional-carbonatite. TiO₂ shows slightly less variation, with values ranging from 0.07 wt.% to 1.74 wt.% in calcite-carbonatite, 0.19 wt.% to 0.27 wt.% in dolomite-carbonatite and presenting higher values in the transitional-carbonatite (2.52 wt.%). The correlation between TiO₂ and Al₂O₃ with CaO is also more negative when compared to mafic-ultramafic rocks, being more negative for Al₂O₃ contents (Figure 9C) than for TiO₂ (Figure 9B).

P₂O₅ concentrations show a positive correlation with CaO and widespread values between the different carbonatite samples. It ranges between 2.72 wt.% and 5.66 wt.% in calcite-carbonatite, 1.67 wt.% to 4.97 wt.% in dolomite-carbonatite and reaches up to 3.45 wt.% in the transitional-carbonatite (Figure 9D). The alkali content has a narrower range than that observed in mafic-ultramafic rocks, with Na₂O concentrations less than 1 wt.%, with an average concentration of 0.20 wt.% in calcite-carbonatite, 0.25 wt.% in dolomite-carbonatite and 0.08 in transitional-carbonatite.

K₂O has an average of 0.77 wt.%, 0.09 wt.% and 2.57 wt.%, respectively. The correlation between alkali oxides and CaO in carbonatite rocks exhibits a much

stronger inverse proportionality than in mafic-ultramafic rocks, with NaO (Figure 9E) showing a more negative correlation than K₂O (Figure 9F). Comparing the geochemical data with the values proposed by Woolley & Kempe (1989), it is possible to verify that the TEC carbonatite is relatively more enriched in SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, P₂O₅ and TiO₂, and considerably poorer in CaO, Na₂O, BaO and SrO. It can be observed that with the increase of SiO₂, there is an enrichment, in different proportions, of Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ and TiO₂, whilst the concentrations of CaO, P₂O₅, MgO, MnO, SrO and BaO tend to decrease.

The syenite and the gneissic host-rock have similar geochemical signatures, with SiO₂ values ranging from 48.6 wt.% to 49.7 wt.%, and from 52.7 wt.% to 61.5 wt.%, respectively. CaO contents range from 5.54 wt.% to 6.47 wt.% in the syenite and from 3.77 wt.% to 6.64 wt.% in the gneiss. Both major oxides are inversely proportional to each other, following the same pattern as seen in the previous lithologies (Figure 8A). MgO content varies from 2.52 wt.% to 3 wt.% in syenite, while in gneiss ranging from 2.54 wt.% to 5.97 wt.% and exhibits a much stronger negative correlation with SiO₂ when compared to carbonatite and mafic-ultramafic rocks (Figure 8B). Alkali oxides show considerable variation between the two lithologies, with Na₂O ranging from 4.07 wt.% to 5.45 wt.% in syenite, and from 3.93 wt.% to 8.31 wt.% in gneiss, while K₂O ranges from 3.92 wt.% to 4.76 wt.% and from 0.77 wt.% to 3.03 wt.%, respectively.

The correlation between SiO₂ and Na₂O is slightly positive, while the opposite occurs when compared to K₂O (Figure 8C, D). Fe₂O₃ ranges from 6.7 wt.% to 8.06 wt.% in syenite and from 4.72 wt.% to 7.73 wt.% in gneiss, while TiO₂ ranges from 1.88 wt.% to 2.01 wt.% and from 0.57 wt.% to 1.26 wt.%, respectively. Both oxides show a positive correlation with SiO₂ for these rocks when compared to carbonatite and mafic-ultramafic lithologies (Figure 9A, B). Al₂O₃ contents vary between 15.05 wt.% and 16.95 wt.% in syenite and between 13.75 wt.% and 16.95 wt.% in gneiss and shows slightly negative correlation with SiO₂ (Figure 9C). P₂O₅ concentrations are very low, not exceeding 1%, and show an average of 0.7 wt.% in syenite, 0.46 wt.% in gneiss and also a positive correlation with SiO₂ (Figure 9D).

5.2. Minor and trace elements

The concentrations of minor and trace elements of the TEC rocks (Table 2), when normalized to the chondrite according to Sun (1980) and Thompson (1982), show geochemical patterns with strong similarities between their lithologies, however showing different levels of variations when comparing specific elements, with the fenitized gneissic host-rock showing the most distinctive patterns. In general, there is an enrichment in Ba, Nb, U and Th and depletion in Rb, K, Ta, Sr and Ti in most of the analyzed samples (Figure 11A).

Carbonatites and meta-ultramafic rocks show medium Ba enrichment, with values up to >10000 ppm in carbonatite rocks and amphibolite, 3650 ppm in glimmerite, 4.740 ppm in syenite and up to 2460 ppm in the gneissic host-rock. Th concentration is higher in carbonatite (up to 121 ppm) and in meta-ultramafic rocks (72.6) and much lower in syenite (14.4 ppm) and in the gneiss (14.3 ppm). Positive Th anomalies are quite pronounced in carbonatites when normalized according to Thompson (1982), whilst when normalized after Sun (1980), there is a tendency for flat behavior and even slight negative spikes. Most mafic-ultramafic rocks show positive spikes, with a minority showing negative spikes and even a tendency to flat behavior. The two syenite samples show opposite behavior when compared according to Thompson (1982), with positive anomalies and with negative anomalies, whilst after Sun (1980), both show negative anomalies. The gneissic host-rock samples and the syenite samples show the same behavior (Figure 11A, B).

U concentration is highest in the carbonatite rocks (65.8 ppm), ranging from 0.56 ppm to 11.8 ppm in meta-ultramafic rocks and not exceeding 2 ppm in the syenite and gneissic host-rock (Table 2). Carbonatite samples show a predominance of positive anomalies with a slight tendency for a flat behavior, whilst in meta-ultramafic rocks there is a predominance of negative anomalies but also a tendency to flat behavior and even positive spikes in some samples. Syenite samples shows prominent negative anomalies, whereas the gneissic-host rock shows contradictory results, with both positive and negative anomalies (Figure 11B).

The concentrations of Nb reach up to >2500 ppm in carbonatites, 650 ppm in meta-ultramafic rocks, 141.5 ppm in syenite and 104.5 ppm in gneissic host-rock and the behavior of positive and negative anomalies are similar to that observed for Th contents (Figure 11A, B). K and Rb anomalies are negative in all carbonatite samples, while showing more than one specific pattern in all other lithologies. K shows a tendency for negative anomalies in amphibolite rocks, but also a tendency for a flat pattern in some samples and shows a positive spike in one sample. Glimmerite samples have a tendency for flat behavior with one sample showing a significant negative anomaly. The two syenite samples vary between a flat pattern and a slight tendency toward positive anomaly, whereas the gneissic host-rock has a predominance of positive spikes, with one sample showing flat behavior and another one showing a strong negative anomaly (Figure 11A, B). Rb shows two distinct patterns in amphibolite rocks, whilst there is a tendency for prominent negative anomalies, there is another for flat behavior to positive anomalies. Glimmerite samples also show conflicting patterns between positive and negative spikes and a tendency for flat behavior. Syenite samples show negative spikes, whilst the gneissic host-rock there is a tendency for flat behavior to negative and to positive, anomalies (Figure 11A, B).

Sr negative anomalies are more prominent in amphibolite rocks than in carbonatites, although, two amphibolite samples have a distinct behavior and show positive spikes instead. Glimmerite, syenite and gneissic-host rock samples instead show flat pattern to slight negative anomalies (Figure 11A, B). Ti behaves similarly to Sr, except that the most prominent negative anomalies are associated with carbonatites instead of amphibolite rocks, with two samples that also behave the opposite way. All other lithologies show the same pattern as Sr, except for the gneissic host-rock which have more significant negative anomalies (Figure 11A, B). P tends to vary between flat behavior and negative anomalies in carbonatites, whilst in amphibolite samples a predominant pattern of flat behavior with rare occurrences of slightly positive and negative anomalies is shown. The behavior of P is the same in all remaining lithologies, showing a predominance of negative anomalies with sparse occurrences of flat behavior (Figure 11A).

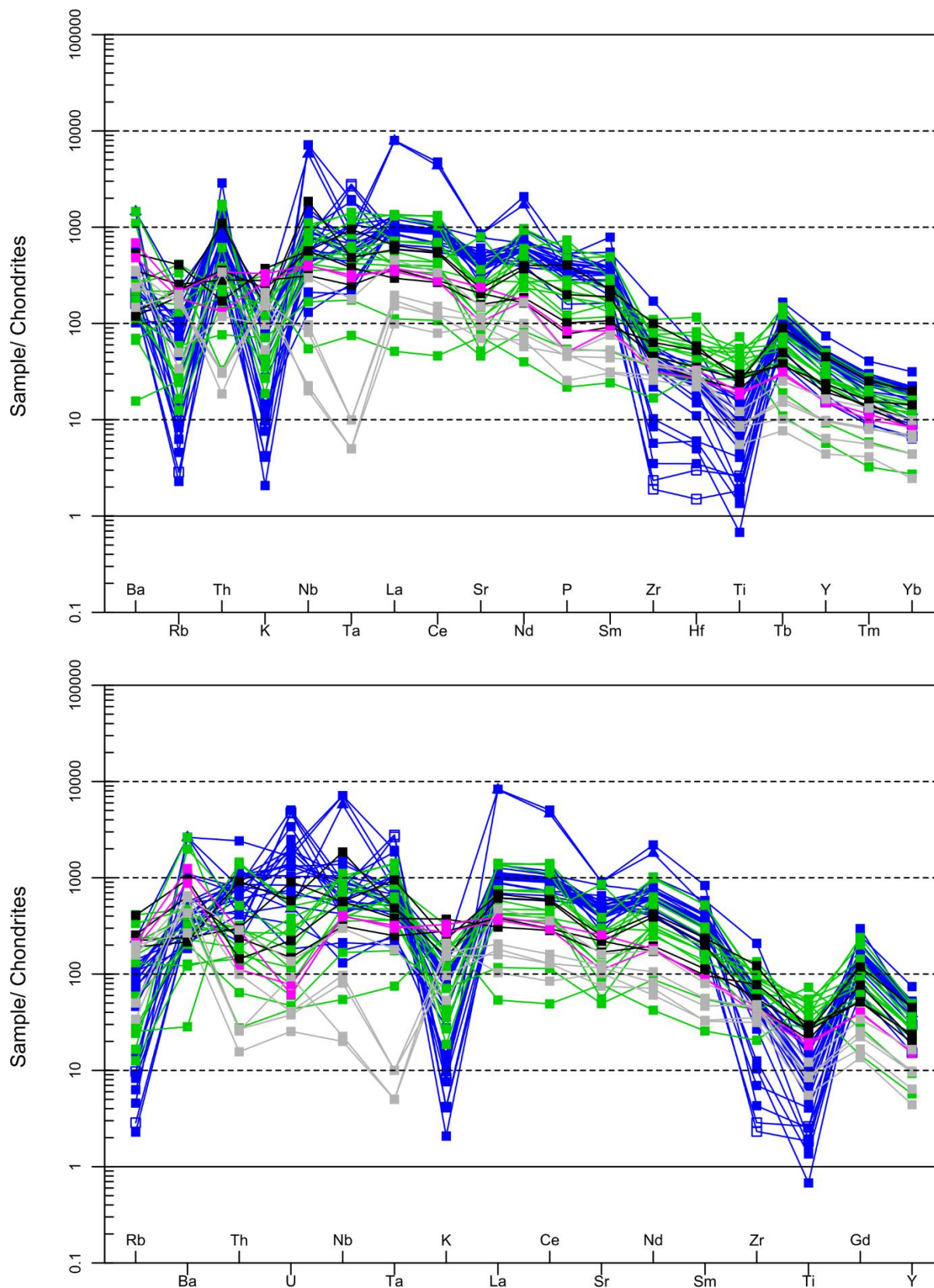


Figure 11 - A: Chondrite normalized patterns for minor and trace elements according to Thompson (1982). B: Chondrite normalized patterns for minor and trace elements according to Sun (1980).

Sample	Borehole	Lithology	Ba	Rb	Sr	Cs	Ta	Nb	Hf	Zr	Y	U	Th	Cr	V	Sn
38-77	TED-38	Ca-Carbonatite	1590	2,2	5550	0,25	38,7	>2500	1,2	39	35,9	25,5	10,8	50	99	4
38-92	TED-38	Ca-Carbonatite	>10000	1,6	>10000	0,14	18,8	>2500	0,7	24	83	21,5	121	80	272	8
38-155	TED-38	Ca-Carbonatite	844	26,9	4360	0,64	10,2	200	4,9	327	93,5	8,73	41,1	100	89	4
38-172	TED-38	Ca-Carbonatite	>10000	3,2	9190	0,17	21,6	144,5	1	58	66,2	32,6	20,6	50	18	1
38-239	TED-38	Ca-Carbonatite	1695	4,8	6300	0,11	5,2	45,8	2,2	150	105	6,72	21,2	20	57	3
38-255	TED-38	Ca-Carbonatite	1165	36,7	4990	0,72	13,4	306	5,4	330	90,2	18,45	46,9	190	146	3
38-279	TED-38	Ca-Carbonatite	2130	34,4	6310	0,77	16,5	361	4,9	332	93,8	25,3	50,3	170	137	3
38-295	TED-38	Ca-Carbonatite	1125	0,8	5350	0,05	37,2	328	4,3	252	94,4	65,8	40,9	190	141	3
38-314	TED-38	Ca-Carbonatite	1365	43,3	7170	0,82	8	219	3	223	74,1	26,8	22,9	110	199	2
38-332	TED-38	Ca-Carbonatite	1535	24,9	5020	0,48	8,9	169	4,7	299	84,5	9,7	30,4	120	107	1
38-342	TED-38	Ca-Carbonatite	802	9	5550	0,21	4,8	61,9	4,2	305	96,5	4,34	20,7	30	73	2
57-168	TED-57	Ca-Carbonatite	1050	2,9	5890	0,01	12,7	153	1,2	70	86,8	44,2	30,6	20	60	1
57-187	TED-57	Ca-Carbonatite	835	19,4	2980	0,46	13,9	147,5	11	1170	148,5	6,6	62	30	143	2
57-213	TED-57	Ca-Carbonatite	2100	16,2	4440	0,35	4	74,2	3,4	241	99,3	2,37	31,2	30	96	3
57-240	TED-57	Ca-Carbonatite	2050	37,8	3520	1,22	10,4	280	4,5	263	78,1	10,9	42,7	320	194	4
64-23	TED-64	Ca-Carbonatite	701	37,5	3560	1,08	11,1	368	5,9	384	86,9	13,35	55,1	270	194	4
64-86	TED-64	Ca-Carbonatite	4150	4,4	4510	0,16	21,3	205	4,4	243	95,9	24,1	39,6	220	165	3
64-106	TED-64	Ca-Carbonatite	1610	29,2	4300	0,69	11,7	327	4,6	283	89,5	17,95	47,1	160	118	3
32-18	TED-32	Ca-Carbonatite	3990	16,2	5570	0,51	10,9	288	6,8	398	103	17,2	34	250	210	5
32-48	TED-32	Ca-Carbonatite	1465	30,3	5050	0,7	15,7	484	4,8	299	87	17,1	54	230	128	3
29-157	TED-29	Ca-Carbonatite	930	49	4170	1,19	13,2	549	5,6	316	78	13,65	51,9	350	186	5
29-132	TED-29	Dol-Carbonatite	1425	3,4	5380	0,09	53,3	177	0,3	13	59,6	61,3	13,4	50	40	1
29-146	TED-29	Dol-Carbonatite	1105	1	5490	0,04	55,8	273	0,6	16	30,5	62,1	14,25	150	108	3
29-196	TED-29	T-Carbonatite	>10000	81	>10000	2,01	15,3	2010	7,7	344	77,6	6,18	40	160	129	7
38-73	TED-38	Amphibolite	1210	54,9	3300	1,3	8,4	388	23,3	752	51,1	3,46	13,5	120	300	6
38-179	TED-38	Amphibolite	7560	5,8	3010	0,26	27,6	370	16,4	522	57,6	3,1	25,8	150	310	8
38-185	TED-38	Amphibolite	108	8,9	1745	0,45	23,1	230	11,5	474	99,1	6,59	72,6	190	386	5
38-216	TED-38	Amphibolite	461	46	905	1,12	12,7	134	11,5	351	54,4	1,52	7,85	350	480	5
57-41	TED-57	Amphibolite	773	20,6	543	0,68	3,5	58,7	7,4	236	18,6	0,61	3,21	480	752	4
57-73	TED-57	Amphibolite	1030	8,5	1865	0,16	7,3	124	7,3	302	79,8	1,48	16,05	160	353	4
57-106	TED-57	Amphibolite	483	4,4	1365	0,14	7,2	146	8,9	413	43	0,78	7,22	500	348	3
64-43	TED-64	Amphibolite	871	84,3	609	1,58	9,4	173,5	12,4	521	54,2	1,03	9,29	440	416	4
64-66	TED-64	Amphibolite	829	10	4270	0,14	28,5	346	10,6	491	92,6	7,38	68,7	90	382	4
29-35	TED-29	Amphibolite	>10000	63,7	9410	1,36	10,6	181,5	5,3	208	46,6	4,05	5,73	190	260	4
29-43	TED-29	Amphibolite	1800	144,5	1310	4,1	16,8	236	14,4	604	55,4	4,97	9,46	450	385	4
29-77	TED-29	Amphibolite	1790	117,5	857	3,72	1,5	19,1	6	115	11,4	0,56	1,38	100	533	4
29-183	TED-29	Amphibolite	1520	74,5	2830	1,72	11,9	289	9,6	402	69	2,32	14,95	120	331	5
57-129	TED-57	Glimmerite	3650	142,5	1855	1,79	7,6	198,5	7	312	38,7	2,9	7,2	940	315	4
57-268	TED-57	Glimmerite	822	66,9	2410	1,72	9,7	650	5,4	261	42,7	7,52	46,1	640	248	4
64-118	TED-64	Glimmerite	2440	89,2	2430	1,53	5	110	10,5	435	47,5	1,93	11,9	380	305	3
29-128	TED-29	Glimmerite	911	77,8	2740	1,92	19	198,5	11,7	686	90,2	11,8	15	120	329	5
29-199	TED-29	Syenite	3330	64,5	1225	0,71	6,4	138,5	6,6	255	30,9	1,01	5,58	80	198	3
32-69	TED-32	Syenite	4740	74,3	2810	0,47	6	141,5	5,4	216	30,3	0,8	14,4	20	233	3
38-43	TED-38	Gneiss	2400	55,4	1270	0,35	<0,1	7,9	6,5	267	19,2	1,22	1,28	180	141	3
38-120	TED-38	Gneiss	2460	17,5	825	0,26	0,2	34	4,4	176	8,8	0,53	4,97	100	76	1
38-147	TED-38	Gneiss	1640	60	1350	0,75	0,2	28,2	6	248	19,7	0,49	1,34	190	146	3
38-152	TED-38	Gneiss	1015	70,2	1120	0,66	<0,1	7	4,8	198	12,8	0,33	0,78	180	147	1
38-353	TED-38	Gneiss	2370	11,9	1775	0,21	3,6	104,5	5,6	269	32,9	1,77	14,3	30	152	1

Table 2 - Representative compositions of minor and trace elements from TEC lithologies. Values are in ppm.

5.3. Rare earth elements - REE

The REE pattern of the TEC lithologies and the gneissic host rock normalized to the REE primitive mantle (McDonough & Sun, 1995) show an enrichment of LREE compared to HREE (Figure 12). The highest average concentrations of Σ REE are present in calcite-carbonatite samples (2087.92 ppm) with a maximum value of 8709.76 ppm. Dolomite-carbonatite has an average of 1210.79 ppm, and the transitional-carbonatite sample has a total Σ REE of 7942.8 ppm (Table 3). Amphibolite samples have an average of 1137.42 ppm with a maximum of 2576 ppm, but also show two samples below the average value, with values of Σ REE at 224.93 ppm and 103.34 ppm, respectively (Table 3, Figure 12C.). Glimmerite, syenite and the gneiss host-rock have average values of 818 ppm, 600.79 ppm and 296.22 ppm, respectively (Table 3).

The La/Yb ratios range from 63.9 to 1218.6, with an average of 142.8, in calcite-carbonatite, from 110.7 to 185.90 in dolomite-carbonatite, and with 962.8 in the transitional-carbonatite. These values indicate that there is only a slight difference in the fractionation degree of the majority of the calcite-carbonatite and the dolomite-carbonatite samples. The exceptions are a single sample of the calcite-carbonatite and the transitional-carbonatite, which have a degree of fractionation of LREE far above the average values (Table 3; Figure 12A, B). In the meta-ultramafic rocks, the La/Yb ratio vary between 37.9 to 115.1, with an average of 66.4. Syenite shows the smallest variation in La/Yb ratios, ranging from 67.1 to 68.8, indicating the lowest degree of fractionation of all TEC lithologies, whilst the gneissic host-rock vary from 32.6 to 105.6 (Table 3).

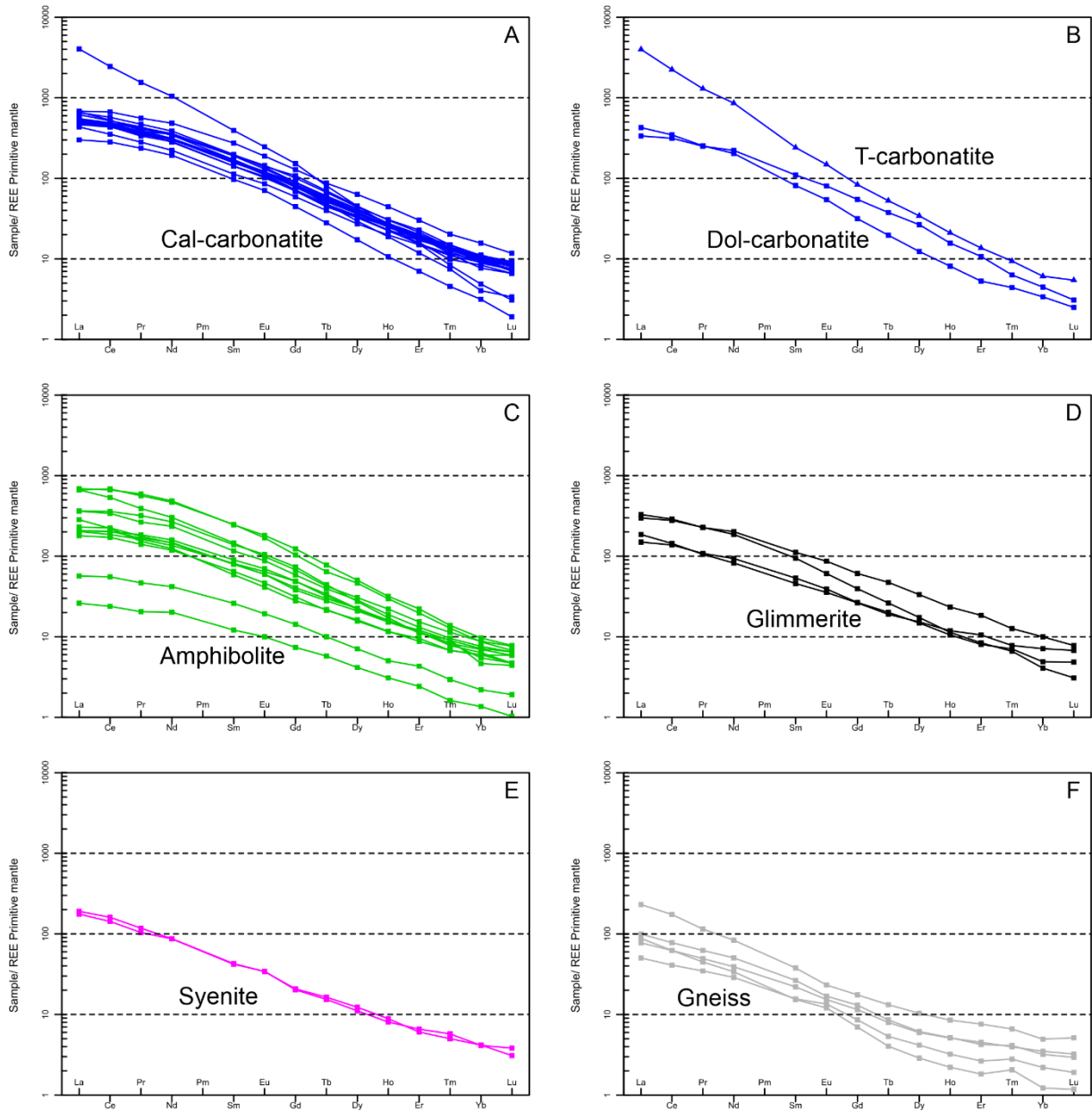


Figure 12 - Primitive mantle normalized REE patterns (McDonough and Sun, 1995) for the TEC rocks and the gneiss.

Sample	Borehole	Lithology	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	La/Yb
38-77	TED-38	Cal-Carbonatite	195	474	60,2	242	39,5	10,9	8,8	2,78	11,65	1,59	3,08	0,31	1,39	0,13	1051,3	140,3
38-92	TED-38	Cal-Carbonatite	2620	4110	395	1310	160	38	24,6	8,02	30,6	3,87	6,74	0,57	2,15	0,21	8709,8	1218,6
38-155	TED-38	Cal-Carbonatite	329	757	97	392	67,1	18,2	9,9	5,3	25	3,84	8,25	0,88	4,22	0,51	1718,2	78,0
38-172	TED-38	Cal-Carbonatite	400	871	110,5	430	69,3	18	8,1	4,8	19,85	2,81	5,2	0,51	1,78	0,23	1942,1	224,7
38-239	TED-38	Cal-Carbonatite	346	817	109	450	79,3	22,3	6,5	6,64	29,7	4,59	9,99	1,02	4,87	0,63	1887,5	71,0
38-255	TED-38	Cal-Carbonatite	316	733	95,1	381	64,2	18,4	11,2	5,46	24,7	3,85	8,17	0,93	4,42	0,54	1667	71,5
38-279	TED-38	Cal-Carbonatite	316	730	94,2	379	65	18,4	10,6	5,42	25,5	3,85	8,36	0,92	4,34	0,57	1662,2	72,8
38-295	TED-38	Cal-Carbonatite	323	737	92,6	378	63,3	17,85	10,8	5,58	24,2	3,91	8,46	0,96	4,54	0,59	1670,8	71,1
38-314	TED-38	Cal-Carbonatite	282	592	71,6	279	45,9	13,2	10,5	3,96	18,4	2,95	6,57	0,75	4	0,5	1331,3	70,5
38-332	TED-38	Cal-Carbonatite	331	734	88,1	384	65,9	18,5	8,6	5,66	25,6	3,93	8,28	0,79	4,22	0,48	1679,1	78,4
38-342	TED-38	Cal-Carbonatite	339	803	97,6	442	78,1	21,7	6,6	6,95	30,5	4,52	9,4	0,95	4,62	0,54	1845,5	73,4
57-168	TED-57	Cal-Carbonatite	357	789	92,4	352	57,7	15,7	4,8	4,49	22,4	3,43	7,46	0,89	4,11	0,62	1712	86,9
57-187	TED-57	Cal-Carbonatite	443	1120	142	606	111,5	29,1	12,5	8,65	42,7	6,63	13,25	1,38	6,93	0,8	2544,4	63,9
57-213	TED-57	Cal-Carbonatite	357	822	104,5	433	77,2	20,1	8,4	5,72	28	4,13	8,74	0,88	4,94	0,6	1875,2	72,3
57-240	TED-57	Cal-Carbonatite	339	790	96,2	389	67,3	17,05	12,5	4,41	21,9	3,36	6,74	0,78	3,39	0,45	1752,1	100,0
64-23	TED-64	Cal-Carbonatite	311	746	90,9	376	67,3	17,8	13	5,08	24,5	3,8	7,85	0,84	3,92	0,5	1668,5	79,3
64-86	TED-64	Cal-Carbonatite	302	726	92,3	387	69,3	18,3	8,5	5,49	26,8	4,13	8,57	1,02	4,45	0,61	1654,3	67,9
64-106	TED-64	Cal-Carbonatite	333	777	93	386	67,2	18,8	9,9	5,33	25	3,67	8,19	0,88	4,38	0,58	1732,9	76,0
32-18	TED-32	Cal-Carbonatite	426	960	119,5	484	80,4	21,2	14,7	6	28,3	4,11	8,85	0,95	4,79	0,56	2159,4	88,9
32-48	TED-32	Cal-Carbonatite	433	887	100,5	390	64,7	17,3	11,1	4,75	23,1	3,74	7,63	0,91	4,12	0,56	1948,4	105,1
29-157	TED-29	Cal-Carbonatite	323	736	85,3	359	57,7	16,3	14,1	4,71	23	3,33	7,01	0,67	3,7	0,45	1634,3	87,3
29-132	TED-29	Dol-Carbonatite	218	528	63,7	278	44,7	12,4	4,8	3,73	17,95	2,34	4,7	0,43	1,97	0,21	1180,9	110,7
29-146	TED-29	Dol-Carbonatite	277	581	64,4	255	33,1	8,38	6	1,95	8,33	1,21	2,32	0,3	1,49	0,17	1240,7	185,9
29-196	TED-29	T-Carbonatite	2590	3760	330	1075	98	22,9	25,7	5,23	23,1	3,14	5,99	0,64	2,69	0,37	7942,8	962,8
38-73	TED-38	Amphibolite	131,5	311	41,2	170	32,9	9,93	26,5	3,35	15,05	2,39	4,95	0,57	2,41	0,32	752,07	54,6
38-179	TED-38	Amphibolite	236	601	81,1	334	56,4	16,2	40,1	4,39	18,5	2,56	4,85	0,62	2,05	0,3	1398,1	115,1
38-185	TED-38	Amphibolite	447	1115	150,5	607	99,7	27,9	67,1	7,7	33,9	4,73	9,72	0,94	4,26	0,53	2576	104,9
38-216	TED-38	Amphibolite	134,5	337	46,9	198,5	36,5	10,75	26,7	3,16	14,85	2,27	5	0,53	2,8	0,32	819,78	48,0
57-41	TED-57	Amphibolite	36,8	92,9	11,85	52,4	10,55	2,97	7,76	0,99	4,77	0,75	1,89	0,2	0,97	0,13	224,93	37,9
57-73	TED-57	Amphibolite	431	897	99,3	379	59,2	15,2	36,9	4,19	20,6	3,29	6,7	0,77	3,87	0,52	1957,5	111,4
57-106	TED-57	Amphibolite	116,5	287	35,7	148,5	26,3	7,16	17	2,11	10,95	1,74	3,85	0,46	2,62	0,4	660,29	44,5
64-43	TED-64	Amphibolite	149	376	45	182	32,2	9,18	20,7	2,77	14,1	2,27	5,3	0,61	3,15	0,44	842,72	47,3
64-66	TED-64	Amphibolite	432	1145	143	585	100,5	26	56,4	6,36	31,2	4,42	8,62	0,87	3,81	0,46	2543,6	113,4
29-35	TED-29	Amphibolite	184	371	38,8	156	23,9	6,36	15,2	2,16	10,55	1,72	4,18	0,46	2,64	0,32	817,29	69,7
29-43	TED-29	Amphibolite	134	342	42,6	185	32,5	9,2	22,1	2,95	15,25	2,3	5,06	0,56	3,06	0,4	796,98	43,8
29-77	TED-29	Amphibolite	16,9	39,9	5,2	25,2	4,92	1,54	4,01	0,57	2,8	0,46	1,06	0,11	0,6	0,07	103,34	28,2
29-183	TED-29	Amphibolite	235	569	67,3	294	47,2	13,55	31,8	3,91	19,15	2,81	5,75	0,65	3,35	0,44	1293,9	70,1
57-129	TED-57	Glimmerite	97	231	27,5	117	21,7	6,03	14,5	1,99	10	1,57	3,52	0,48	2,16	0,33	534,78	44,9
57-268	TED-57	Glimmerite	193,5	466	57,9	233	38,4	9,38	21,5	2,6	11,7	1,69	3,68	0,45	1,8	0,21	1041,8	107,5
64-118	TED-64	Glimmerite	120,5	241	26,8	103	18,6	5,47	14,35	1,88	10,3	1,77	4,62	0,53	3,14	0,46	552,42	38,4
29-128	TED-29	Glimmerite	213	484	57,6	252	45,4	13,35	33,2	4,69	22,5	3,48	8,09	0,86	4,4	0,53	1143,1	48,4
29-199	TED-29	Syenite	150	292	29,2	104,5	15,35	3,58	9,54	1,31	6,98	1,27	3,33	0,45	2,18	0,35	620,04	68,8
32-69	TED-32	Syenite	123,5	269	29,9	109	17,35	5,24	11,3	1,62	8,28	1,32	2,65	0,34	1,84	0,21	581,55	67,1
38-43	TED-38	Gneiss	50,2	104,5	12,55	48,9	8,94	2,36	6,27	0,79	4,02	0,76	1,98	0,27	1,54	0,22	243,3	32,6
38-120	TED-38	Gneiss	57	104,5	11,4	42,4	6,23	1,86	3,8	0,4	1,94	0,33	0,8	0,14	0,54	0,08	231,42	105,6
38-147	TED-38	Gneiss	64,6	130,5	15,85	63,1	10,75	2,6	7,11	0,85	4,14	0,77	1,86	0,28	1,41	0,2	304,02	45,8
38-152	TED-38	Gneiss	32,6	68,7	8,82	36,1	6,34	2,08	4,67	0,53	2,81	0,48	1,16	0,19	0,97	0,13	165,58	33,6
38-353	TED-38	Gneiss	114	239	26,4	108,5	17,05	5,28	11	1,52	7,48	1,2	2,88	0,39	1,82	0,26	536,78	62,6

Table 3 - Representative concentrations of TEC rare earth elements and ΣREE. Concentrations are in ppm.

6. Discussions

6.1. Order of emplacement and magmatic-fluid evolution

Based on the geological contact relationships between the TEC rocks and the sequence of magmatic events that gave rise to alkaline-carbonatite complexes (Beccaluva et al., 1992; Comin-Chiaramonti et al., 2014; Edgar, 1987; Nelson et al., 1988), it can be assumed that the first stages of magma ascent and emplacement originated the protolith of mafic-ultramafic rocks from a derived mantle source. The very low SiO₂ contents in these lithologies suggest that they probably had an alkaline affinity. Monteiro et al., (2020) suggested that the TEC lithologies are genetically related due to the similarity between the $\epsilon\text{Nd}(t)$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values.

While some authors argue that silicate rocks alongside carbonatites are not necessarily genetically related to the same parental magma (Gittins & Harmer, 2003), the field relationships between the TEC lithologies and the geochemical affinity between them suggest that they are all part of the same magmatic system. This is supported by the similarity in the pattern of REE variation between the lithologies, including the gneissic host-rock, where the fenitization processes are probably the responsible for this similarity (Figure 12). The most significant geochronological data for the TEC are from Monteiro et al., (2020), who obtained a U- Pb age of 1110 ± 4.8 Ma for a dolomite-carbonatite sample and 1110 ± 4.8 Ma, and of 1123 ± 15 Ma for a syenite sample. Thus, this is significant evidence for the cogenetic origin of the TEC lithologies.

The different apatite textures indicate a multi-stage carbonatite magmatic fluid rich in P₂O₅ that crystallized the three distinctive phases observed in all lithologies of the complex. The first phase can be interpreted as the first stage of apatite crystallization due to the significant amount of fractures filled with microcrystalline calcite (Figure 3D, Figure 5G), indicating reaction with subsequent intrusions and deformational processes. The second phase is the predominant apatite in the carbonatite (Figure 3G). This phase can be correlated with the Type 1 apatite described by Anzolin et al., (2019), which determined that this type underwent

significant alteration processes that ultimately produced the phosphate deposits in the weathering mantle. The third phase of apatite is the most distinguished one, due to its elongated shape (Figure 5C) and is a direct product of the K-fenitization processes associated to the formation of glimmerites.

The presence of deformational structures, such as folding and fracturing, on the TEC rocks suggests that deformational strain occurred after mineral crystallization. This can also be corroborated by the linear shape (Lapin et al., 1999) of the TEC (Senhorinho et al., 2016), which also explains the magmatic flow foliation observed in the interaction along the boundaries of carbonatite and mafic-ultramafic rocks.

6.2. Metasomatic alteration and chemical changes

The significant presence of phlogopite is directly associated with K-rich fluids derived from the carbonatite melts, which have resulted in the fenitization of the amphibolite rocks. Where these metasomatic alterations are predominant, the formation of glimmerites can be observed. According to Bailey (1966), the presence of phlogopite rims is a common product observed in the rocks around calcite-carbonatite intrusions (e.g., Fuerteventura, Canary Islands) and may indicate potassium activity at significant higher temperatures. The phlogopite metasomatic origin can also be corroborated by the presence of interstitial carbonate in all glimmerite samples, as suggested by Brod et al., (2001). Posterior sodic fenitization also occurs, as identified by the Na₂O levels on these rocks (up to 1.73 wt.%) and the presence of interlamellar albite in phlogopite crystals (Fig. 4F, Figure 5E).

The syenite and the gneissic host rock are both affected by sodic-potassic fenitization, with Na₂O contents up to 5.45 wt.% in the syenite and up to 8.31 wt.% in the gneiss, whereas K₂O values reaches up to 4.76 wt.% and 3.03 wt.%, respectively. According to Le Bas (2008), sodic-potassic fenites are an intermediate between a potassic endmember composed mainly of K-rich feldspar (e.g., orthoclase, microcline) and a sodic endmember with alkali feldspar, alkali amphibole and sodic pyroxene. The late-stage carbonatite melts that crystallized the calcite-carbonatite and subordinated dolomite-carbonatite are probably the fluids that generated this type of fenitization

(Le Bas, 2008). In some parts of the gneissic host-rock closest to a carbonatite intrusion, the degree of alteration is such that it forms a pseudo-syenite (Winter, 2001, which makes difficult to distinguish it from an igneous syenite (Figure 7C).

Due to the degree of alteration in the complex it is impossible to observe remnants of the primary mineralogy that formed the mafic-ultramafic rocks before the metasomatic and metamorphic processes. It is possible, however, to infer its composition based on the geochemical compatibility of the minerals observed in the amphibolite and glimmerite rocks and presume that its protolith could have been a range between alkali-pyroxenites, olivine-pyroxenites and melteigite, or even an association among them.

7. Conclusions

The genesis of Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex is interpreted as the result of several petrogenetic processes, such as fractional crystallization, liquid-immiscibility and metasomatic alteration of mafic-ultramafic, alkaline-syenitic and quartz-feldspatic gneissic rocks caused by the interaction of fluids derived from carbonate and alkali-rich magmas. These processes generated apatite, carbonate, phlogopite, orthoclase, albite and celestite-barite mineralization and were also responsible for the remobilization of Fe oxides and sulfides that crystallized magnetite, ilmenite, pyrite and chalcopyrite.

The metasomatic processes were the final stages of these differentiated alkaline-carbonatite magmas with high P_2O_5 , CO_2 , K_2O and Na_2O contents, which were strongly reactive with the rocks that formed in the early stages of the complex, because of the interaction of these earlier lithologies with late-stage volatile fluids.

The Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex remains a very prominent example of the Sul-Riograndense Shield in terms of morphology, mineralogy, degree and type of metasomatic alteration, and viability as an economic deposit for phosphate mineralization. In addition, further studies are needed to better understand the

evolution of the complex and all the processes that were directly related to its formation.

Acknowledgments

The authors extend their sincere gratitude to Aguiá Resources Ltd. for generously providing invaluable access to core samples, maps, and pertinent data crucial to this study. We are indebted to the Laboratory of Isotopic Geology at the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul for their invaluable support in supporting electron scanning microscope and petrography analyses. Furthermore, we would like to express our deep appreciation for the unwavering dedication and contributions of the global scientific community during the challenging years of the COVID-19 pandemic.

References

- Aguiá Resources Ltd., 2018. Três Estradas Phosphate Project, Rio Grande do Sul, Brazil. Preparado por Millcreek Mining Group. 591p. <<http://aguiaresources.com.au/site/wp-content/uploads/Tres-Estradas-JORC-Report-4.11.18.pdf>>.
- ALS Global, 2023. Method Description: CCP-PKG01, 03, 05, 06. Complete Characterization Packages. 5p.
- Andersen T. 1988. Evolution of peralkaline calcite carbonatite magma in the Fen complex, southeast Norway. *Lithos*, 22(2), 99–112.
- Anzolin, H. de M., Dani, N., Remus, M. V. D., Ribeiro, R. da R., Nunes, A. R., & Ruppel, K. M. V. 2019. Apatite multi-generations in the Três Estradas Carbonatite, Southern Brazil: physical and chemistry meaning and implications to phosphate ore quality. *Brazilian Journal of Geology*, 49, e20180092.


- Bailey, D. K. 1966. Potash feldspar and phlogopite as indices of temperature and partial pressure of CO₂ in carbonatite and kimberlite-IMA paper, 4th Gen. Meeting, New Delhi, 5–8.
- Beccaluva, L., Barbieri, M., Born, H., Brotzu, P., Coltorti, M., Conte, A., Garbarino, C., Morbidelli, L., Ruberti, E., & Siena, F. 1992. Fractional crystallization and liquid immiscibility processes in the alkaline-carbonatite complex of Juquiá (São Paulo, Brazil). *Journal of Petrology*, 33(6), 1371–1404.
- Bell, K., & Rukhlov, A. S. 2004. Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine - the Key Example of the Kola Alkaline Province*, 433–468.
- Brod, J. A., Gaspar, J. C., De Araújo, D. P., Gibson, S. A., Thompson, R. N., & Junqueira-Brod, T. C. 2001. Phlogopite and tetra-ferriphlogopite from Brazilian carbonatite complexes: petrogenetic constraints and implications for mineral-chemistry systematics. *Journal of Asian Earth Sciences*, 19(3), 265–296.
- Cerva-Alves, T., Hartmann, L. A., Remus, M. V.D., & Lana, C. 2020. Integrated ophiolite and arc evolution, southern Brasiliano Orogen. *Precambrian Research*, 341, 105648.
- 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*, 88, 352–369. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.017>
- Chemale Jr, F. 2000. Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense. *Geologia Do Rio Grande Do Sul*, 13–52.
- Comin-Chiaramonti, P., De Min, A., Girardi, V. A. V., & Gomes, C. B. 2014. Carbonatites and primary carbonates in the Rio Apa and Amambay regions, NE Paraguay. *Lithos*, 188, 84–96.

- Edgar, A. D. 1987. The genesis of alkaline magmas with emphasis on their source regions: inferences from experimental studies. *Geological Society, London, Special Publications*, 30(1), 29–52.
- Elliott, H. A. L., Wall, F., Chakhmouradian, A. R., Siegfried, P. R., Dahlgren, S., Weatherley, S., Finch, A. A., Marks, M. A. W., Dowman, E., & Deady, E. 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: A review. In *Ore Geology Reviews* (Vol. 93, pp. 38–59). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.12.003>
- Gittins, J., & Harmer, R. E. 1997. What is ferrocarnatite? A revised classification. *Journal of African Earth Sciences*, 25(1), 159–168.
- Gittins, J., & Harmer, R. E. 2003. Myth and reality in the carbonatite–silicate rock “association.” *Periodico Di Mineralogia*, 72(1), 19–26.
- Grazia, C. A., Toniolo, J. A., Parisi, G. N., Muller, E. I., & Dressler, V. L. 2011. *Prospecção hidrogeoquímica no carbonatito Três Estradas, RS*.
- Hartmann, L. A. 1987. Isócrona Sm-Nd de 2, 1 Ga em minerais de duas amostras do Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 1(1987), 105–111.
- Hartmann, L. A. 1998. Deepest exposed crust of Brazil - Geochemistry of paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico granulites. *Gondwana Research*, 1(3–4), 331–341.
- Hartmann, L. A., Liu, D., Wang, Y., Massonne, H.-J., & Santos, J. O. S. 2008. Protolith age of Santa Maria Chico granulites dated on zircons from an associated amphibolite-facies granodiorite in southernmost Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 80(3), 543–551.
- Huang, Y.-M., Hawkesworth, C. J., Van Calsteren, P., & McDermott, F. 1995. Geochemical characteristics and origin of the Jacupiranga carbonatites, Brazil. *Chemical Geology*, 119(1–4), 79–99.

- Kjarsgaard, B. A., & Hamilton D. 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. *Carbonatites, Genesis and Evolution*, 388–404.
- Lapin, A. V., Iwanuch, W., & Ploshko, V. V. 1999. Carbonatitos lineares de cinturões móveis: uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*, 29(4), 483–490.
- Laux, J. H., Toniolo, J. Â., Sander, A., Pinto, G. R., Parisi, G. N., & Senhorinho, E. M. 2019. *Seria 233 MA a idade do Carbonatito Três Estradas, Rio Grande do Sul?*
- Le Bas, M. J. 2008. Fenites associated with carbonatites. In *Canadian Mineralogist* (Vol. 46, Issue 4, pp. 915–932). <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.915>
- McDonough, W. F., & Sun, S.-S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), 223–253.
- Monteiro, C. F., Lopes de Oliveira, Í., Brod, J. A., Dantas, E. L., Ganade de Araujo, C. E., Zacchi, É. N. P., & Fuck, R. A. 2020. Nd-Sr-Hf isotopes and U-Pb ages of mesoproterozoic Três Estradas Alkaline-Carbonatite Complex, Brazil: Implications for Sul-Riograndense Shield evolution and rodinia break-up. *Precambrian Research*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105963>
- Morogan, V. 1994. Ijolite versus carbonatite as sources of fenitization. *Terra Nova*, 6(2), 166–176.
- Nardi, L. V. S., & Hartmann, L. A. 1979. O Complexo Granulítico Santa Maria Chico do Escudo Sul-riograndense. *Acta Geológica Leopoldensia*, 3(6), 45–75.
- Nelson, D. R., Chivas A R, Chappell B W, & McCulloch M T. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(1), 1–17.
- Parisi, G. N., Toniolo, J. A., Grazia, C. A., & Pinto, L. G. R. 2010. Prospecção de fosfato no Rio Grande do Sul. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 30, 236.
- Philipp, R. P., Pimentel, M. M., & Chemale, F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in Southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, 46, 83–104.

- Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V.D., & Läufer, A. 2011. Multiple accretion at the eastern margin of the Rio de la Plata craton: The prolonged Brasiliano orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences*, 100(2), 355–378. <https://doi.org/10.1007/s00531-010-0564-8>
- Senhorinho, E. M., Remus, M. V. D., Dani, N., & Ruppel, K. 2016. Características da alteração propilítica das rochas encaixantes do Carbonatito Três Estradas–Lavras do Sul, RS. *Anais of 48º Congresso Brasileiro de Geologia*.
- Sun, S.-S. 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 297(1431), 409–445.
- Thompson, R. N. 1982. Magmatism of the British Tertiary Volcanic Province (The Carnegie review article). *Scottish Journal of Geology*, 18(1), 49–107. <https://doi.org/10.1144/sjg18010049>
- 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. *Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral*, 4.
- Toniolo, J. A., Remus, M. V. D., Parisi, G. N., & Dani, N. 2013. Dois eventos carbonatíticos temporalmente distintos no RS: tipos linear e central. *Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*, 8.
- Vedana, L. A., Philipp, R. P., & Sommer, C. A. 2017. Post-collisional basalts of the Acampamento Velho Formation, Camaquã Basin, São Gabriel Terrane, southernmost Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 47(3), 467–489. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201720170019>
- Winter, J. D. 2001. *An introduction to igneous and metamorphic petrology*. Prentice Hall; 1–669p.
- Woolley, A. R., & Kempe, D. R. C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. *Carbonatites: Genesis and Evolution*, 1–14.

- Yaxley, G. M., Anenburg, M., Tappe, S., Decree, S., & Guzmics, T. 2022. Carbonatites: classification, sources, evolution, and emplacement. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 50, 261–293.
- Zharikov, V. A., Pertsev, N. N., Rusinov, V. L., Callegari, E., & Fettes D J. 2007. Metasomatism and metasomatic rocks. *A Classification of Metamorphic Rocks and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks.*

ANEXO I
Título da Dissertação:
“CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DO COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS DO SUL, RS: IMPLICAÇÕES ACERCA DA GÊNESE E ALTERAÇÕES METASSOMÁTICAS”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Guilherme Annes Martinez
Orientador: Prof. Dr. José Carlos Frantz
Examinador: Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho
Data: 6/12/2023
Conceito: Bom
PARECER:
<p>A Dissertação de Mestrado de Guilherme Martinez apresenta um estudo original do Carbonatito Três Estradas, com excelentes dados petrográficos e geoquímicos. Nesse aspecto, é uma importante contribuição ao conhecimento desta importante unidade. Muitas observações foram feitas no corpo da Dissertação, que está sendo encaminhada junto com esse parecer. Entre os aspectos principais que merecem consideração e discussão destaque dois:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Existe uma certa confusão, e talvez até desconsideração, sobre os efeitos do metamorfismo nas rochas estudadas. Há uma certa confusão, quando se usa termos ígneos e metamórficos para descrição de rochas, consideradas cogenéticas, como carbonatito, sienito, anfíbolito, gnaiss e texturas denominadas de granoblásticas ou pórfíblásticas. 2. A ausência de química mineral deixa a caracterização de alguns minerais duvidosa e algumas interpretações pouco convincentes, como assinalado no texto.
Assinatura:

Data:
6/12/2023
Ciente do Orientador:
Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DO COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS DO SUL, RS: IMPLICAÇÕES ACERCA DA GÊNESE E ALTERAÇÕES METASSOMÁTICAS”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Guilherme Annes Martinez	
Orientador: Prof. Dr. José Carlos Frantz	
Examinador: Prof. Dr. Vítor Paulo Pereira	
Data: 16/11/2023	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>Este conceito (A) é devido ao fato de os objetivos propostos para esta dissertação terem sido plenamente atingidos. O proponente utilizou técnicas analíticas corretas para a solução deste complexo e importante problema geológico. Além disto, foram consultadas referências bibliográficas pertinentes e atualizadas, que auxiliaram nas interpretações e conclusões relativas à gênese das rochas estudadas. Destacam-se as figuras e tabelas concisas e perfeitamente adequadas ao tema proposto. Recomendo, em trabalhos futuros, a continuidade da pesquisa utilizando outras técnicas analíticas, como a espectroscopia Raman, que possibilitarão avançar no conhecimento geológico e fornecer subsídios para a caracterização detalhada das diferentes gerações de apatita, o que auxiliará no beneficiamento do corpo de minério.</p>	
Assinatura:	Data: 16/11/2023
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

ANEXO I

Título da Dissertação:

**“CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DO COMPLEXO
ALCALINO-CARBONATÍTICO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS DO SUL, RS:
IMPLICAÇÕES ACERCA DA GÊNESE E ALTERAÇÕES METASSOMÁTICAS”**

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Guilherme Annes Martinez**

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Frantz

Examinador: Prof. Dr. Fernando Henrique Bucco Tallarico

Data: 09/11/2023

Conceito: A

PARECER:

Aprovado. Trabalho objetivo e bem escrito. Bela contribuição a geologia do RS.

Assinatura:



Data: 09/11/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: