

CAPÍTULO 7

MINERALOGIA DOS CARBONATITOS

C. B. Gomes , E. Ruberti e R. G. Azzone

Resumo

Ainda que muito diversificada, a mineralogia das rochas carbonatíticas da Plataforma Brasileira tem sido pouco investigada em seus pormenores, sendo gratas exceções os trabalhos efetuados principalmente em alguns complexos das regiões do Alto do Paranaíba (Araxá, Catalão I e II, Salitre, Tapira) e do Vale do Ribeira (Barra do Itapirapuã, Ipanema, Jacupiranga, Juquiá). Na maioria das vezes, conta-se com descrição muito genérica dessa mineralogia, que raramente se faz acompanhar da inserção de outros dados identificativos, como os de natureza química, por exemplo. Ao lado dos constituintes principais e quimicamente mais simples, os carbonatitos se distinguem por conter minerais poucos comuns, acessórios raros, primários ou secundários, de composição complexa trazendo Sr, Nb, Zr etc., além de elementos terras raras, cuja presença é resultado das condições especiais de formação dessas rochas.

7.1. Introdução

A mineralogia das rochas carbonatíticas é muito complexa, uma vez que elas são genética e geoquimicamente muito distintas, além de conter grande número de minerais desconhecidos ou de ocorrência rara em outros tipos petrográficos. A literatura relaciona dezenas de minerais associados aos carbonatitos, muitos dos quais são considerados como típicos. Heinrich (1966), por exemplo, reportou a presença de 157 minerais, enquanto Kapustin (1973) reuniu considerável acervo de informações, provenientes principalmente de trabalhos publicados na literatura russa, sobre a composição, propriedades e condições de formação de 98 minerais associados a rochas carbonatíticas e crostas de alteração, incluindo óxidos de Mn, fosfatos, sulfatos de Fe e vários silicatos hidratados de Mg. Esse mesmo autor (Kapustin, 1980) elevou para 135 o número de minerais característicos de carbonatitos, descrevendo em detalhes a maioria dessas espécies. Como mencionado em Hogarth (1989), até o ano dessa publicação foram noticiados 280 minerais de carbonatitos, independentemente da definição das palavras “mineral” e “carbonatito”. Nesse total, estão relacionados produtos de alteração (44) ao lado de espécies exclusivas de carbonatitos extrusivos (10) e silicocarbonatitos (33). A tabela 7.1, que inclui também os dados quantificados por Heinrich (1966) e Kapustin (1980), é extraída de Hogarth (1989) e lista o conjunto de minerais descritos em carbonatitos. Na tabela acham-se também discriminados (em **negrito** e em *itálico*) os minerais identificados nos distritos carbonatíticos da Plataforma Brasileira.

7.2. Composição Mineralógica

As classificações dos carbonatitos são baseadas principalmente na composição mineralógica, que tem nos carbonatos os seus mais importantes constituintes formadores. Essa constatação, feita há muito tempo por Brøgger (1921), é de grande significado genético, uma vez que modificações na composição dos carbonatos indicam mudanças nas condições fisicoquímicas de formação dessas rochas. Ao longo dos anos, estudos têm evidenciado que variações na composição dos

Tabela 7.1. Minerais presentes em carbonatitos (Hogarth, 1989). Tipos de ocorrência: P, intrusiva; V, extrusiva; F, silicocarbonatito da Ilha de Montreal, Canadá; A, produto intempérico; espécies mais comuns em letras maiúsculas e, em minúsculas, as menos frequentes e mais raras. A tabela distingue também em negrito e itálico os minerais identificados nas rochas carbonatíticas investigadas.

Nome	Tipo	Nome	Tipo	Nome	Tipo
ACMITA	P, F	Aeschynita-(Ce)	P	AKERMANITA	P
Alabandita	P, V	ALBITA	P, V, F	ALLANITA-(Ce)	P
Almandina	F	Alstonita	P	ANALCIMA	F
Anatásio	P, F, A	Ancylita-(Ce)	P	ANDRADITA	P
Anglesita	A	Anidrita	F	ANKERITA	P
Antimônio	P	Aragonita	P,	Arsenopirita	P
Azurita	A	Baddeleyíta	P, F, A	BARIOPIROCLORO	P, A
BARITA	P, F, A	Baritocalcita	P	BASTNÁSITA	P
Beidelita	A	Benstonita	P	Betafita	P
BIOTITA	P, V, F	Bobierita	P	Bonshtedtita	P
Bornita	P	Boulangerita	P	Bournonita	P
Bravoíta	P	Britholita-(Ce)	P	Brookita	P, F
Brucita	P, V, A	Burbankita	P	Calciobetafita	P
CALCITA	P, V, F, A,	Calcocita	P	CALCOPIRITA	P
Calcosiderita	A	Calkinsita-(Ce)	P	CALZIRTITA	P
Cancrinita	P	Carbocernaíta	P	Carbonato-apatita	P, A
Catapleíta	P	CAULINITA	A, F	Celadonita	F
CELESTINA	P, F	Cerianita	P, A	Ceriopirocloro	P
Cerianita	P, A	Ceriopirocloro	P	Cerita	P
Cerussita	A, F	Chabazita	P	CHAMOSITA	A
Charoíta	P	Chondrodita	P	Churchita	A
Clinocloro	P	Clinohumita	P	Collinsita	P
COLUMBITA	P	Cordylita	P	Crandalita	P
Criolita	P, F	Cristobalita	F	Crocoíta	F
Cubanita	P	Cuprita	A	Cuspidina	P, V
Dachiardita	P	Daginghanita-(Ce)	P	DAWSONITA	F
DELVAUXITA	A	Diamante	P	Dickita	P
Digenita	P	DIOPSÍDIO	P, V, F	DOLOMITA	P, V, F
Doyleíta	F	Dresserita	F	Edenita	P
EGIRINA-AUGITA	P	Elpidita	F	Endenita	F
Epídoto	P	Escolecita	P	Esfalerita	P
Espinélio	P	Estroncianita	P, F	Estronciodresserita	F
Eudialita	P	Euxenita-(Ce)	P	Fenghuanita	P
Fergusonita- β -(Ce)		Ferrikataforita	P	Ferrimolibdita	A
Ferrohornblenda	P	Fersmita	P	FLOGOPITA	P, V
Fluocerita	A	FLUORAPATITA	P, V, F, A	FLUORITA	P, V, F
FORSTERITA	P, V	Franconita	F	Galena	P, FF
Gearsutita	P	Geikielita	P	GIBBSITA	A
GIPSO	P	Glauberita	P	GOETHITA	A, F
Gorceixita	A	Goyazita	P, A	Grafita	P, F
GREGORYÍTA	V	Halita	F	HALLOISITA	A, F
Harmotome	F	Hastingsita	P	HEMATITA	P, V, A, F
Hexaidrita	A	Hidrocerussita	F	Hidrodresserita	F
Hidrotalcita	P	Hisingerita	P	Hochelagaíta	F
Hollandita	A	Huanghoíta-(Ce)	P	Humboltina	F

Ilmenita	P	Ilmenorutilo	F	Isokita	A
Jamesonita	P	JAROSITA	A	Kaersutita	V
Kalicinita	V	Kaliprocloro	P	Khanneshita	V
Kutnohorita	P	Labunttsovita	P	Lamprofilita	P
Lantanita-(Ce)	P	Larnita	P	Låvenita	
Lazurita	P	Lepidocrocita	A	Liebigita	
Linnaeíta	P	Litharge	A	Lorenzenita	P
Lushita	P	Maghemita	A	Magnesio-arfvedsonita	P
Magnesio-ferrita	V	Magnesio-hastingsita	P	Magnesio-kataforita	
Magnesio-riebeckita	P	Magnesita	P	MAGNETITA	P, V, F
Malaquita	A	Manasseíta	P	Marcassita	P, F
Mesolita	P	Meta-autunita	A	Microclínio	P
Millerita	P	Mitridatita	A	Moissanita	P
Molibdenita	P, F	Molibdita	A	MONAZITA-(Ce)	P, A
Monohidrocalcita	A	MONTICELLITA	P	MONTMORILLONITA	A, F
Montroialita	F	Mordenita	F	Muscovita	P
Nahcolita	F	Natrofaichildita	P	Natrojarosita	F
Natrolita	P	Nefelina	P	Niocalita	P
Nontronita	A	Nordstrandita	F	Norsethita	P
NYEREREÍTA	V	Opala	A	Ortoclásio	P, F
Ouro	P	Pachnolita	P	Palygorskita	P
Pargasita	P	Parisita-(Ce)	P	Pectolita	P
Pentlandita	P	Periclásio	P, V	Perovskita	P, V
Phillipsita	P	Platina	A	Plumbopirocloro	P
Prata	P	Prenhita	P	Prosopita	P
Pseudorutilo	F	PIRITA	P, V, F	PIROCLORO	P, V, F
PIROLUSITA	A	Piropo	P	Pirofanita	P
Pirrotita	P, F	Quartzo	P, F, A	Ralstonita	P
Rhabdofânio-(Ce)	A	Rodocrosita	P	RICHTERITA	P
Riebeckita	P	Romanechita	A	Röntgenita-(Ce)	P
Rozenita	F, A	Rutilo	P, F, A	Sabinaíta	F
Sahamalita-(Ce)	P	Saponita	A	Schorlomita	P
Schröckingerita	A	Sellíta	P	Serpentina	P, A
Shortita	P	Siderita	P, F	Siderotila	A
Smithsonita	A	Smythita	F	Sodalita	P
Spurrita	V	Stilpnomelano	P	Strengita	A
Svanbergita	P	Synchysita-(Ce)	P, F	Talco	P, F
Tazheranita	P	Tengerita-(Y)	A	Tenorita	A
Tetraedrita	P	Thaumasita	V	Thenardita	P, F
Thermonatrita	V	Thomsonita	P	Thorbastnäsita	F
Thorianita	P	Thorita	P	Titanita	P, V
Torbernita	A	Trona	A	Uranopirocloro	P, V
Valleryíta	P	Variscita	A	VERMICULITA	P, A
Vesuvianita	P	Viitaniemiíta	F	Vinogradovita	P
Vivianita	P	Wadeíta	P	Wavellita	A
Weberita	P	WELOGANITA	F	Wöhlerita	P
Wollastonita	P	Wulfenita	P	Wurtzita	F
Xenotima-(Y)	A	Zircão	P	Zirkelita	P
Zoisita	P				

carbonatitos são sempre acompanhadas por alterações na paragênese dos seus minerais.

Usualmente, a composição dos carbonatitos varia de monominerálica, em que calcita ou dolomita representa a quase totalidade dos constituintes, a pluriminerálica, em que as diversas fases carbonáticas, inclusive as portadoras de elementos terras raras (ETR), estão acompanhadas por numerosos minerais silicáticos, claros e escuros, ao lado de fluoretos, sulfetos, óxidos de Fe, Ti e Nb, hidróxidos, carbonatos, fosfatos e sulfatos. No conjunto dos carbonatitos investigados foi reconhecido um total de aproximadamente 135 minerais, com as suas fórmulas químicas expressas em conformidade com as sugestões da International Mineralogical Association (IMA, na sigla em inglês). A maior parte deles (116) consta da tabela 7.1.

7.2.1. Haletos

Fluorita CaF_2 representa o único constituinte abundante do grupo, sendo comum em carbonatitos e rochas alcalinas. É um mineral de cristalização tardia, na forma de grãos de pequenas dimensões, e geralmente aparece como veios de várias gerações. Ocorre tipicamente em veios ankeríticos e com frequência associado a uma mineralogia de último estágio de cristalização, que reúne quartzo, barita, fluorocarbonatos e sulfetos. O mineral apresenta grande diversidade de cor (violeta, rosa, azul, verde, amarelo, preto e mesmo incolor) e por vezes se mostra radioativo devido à presença de ETR. Fluorita é citada em várias ocorrências, porém a de maior importância, inclusive do ponto de vista econômico, é a de Mato Preto, no Vale do Ribeira. Ela é vizinha à intrusão de Barra do Itapirapuã, esta igualmente caracterizada pela presença de uma mineralogia hidrotermal que tem fluorita como um de seus principais membros (Andrade *et al.*, 1999a, 1999b; Ruberti *et al.*, 2002, 2008). Nessa região, também referida como distrito de fluorita da Ribeira por Ronchi *et al.* (1993), seis depósitos de fluorita são reconhecidos, com o maior deles associado ao complexo carbonatítico de Mato Preto. Ali, a mineralogia do minério de fluorita é muito complexa, tendo Jenkins II (1987) descrito a presença de 60 minerais diferentes nas áreas mineralizadas. Biondi (2005) mencionou a distinção de, no mínimo, três fases de mineralização de fluorita que corresponderiam 1) à fase de coloração rosa, com grande quantidade de pirita; 2) à fase de coloração amarelo-marrom, a mais importante economicamente, representando 80% a 85% das reservas conhecidas; e 3) à fase incolor. Do ponto de vista geoquímico, as amostras de fluorita associadas com os carbonatitos se caracterizam pela razão ligeiramente negativa em ϵNd , compatível com uma fonte mantélica, concentração elevada em ETR e alta razão La/Yb (Ronchi *et al.*, 1993).

Gearsutita $CaAlF_4(OH).H_2O$ (Tabela 7.1), como fase mineralógica de substituição de origem tardia, é também citada na literatura.

7.2.2. Sulfetos

Sulfetos são de ocorrência generalizada em carbonatitos. Contudo, nas variedades de cristalização inicial estão ausentes ou são substituídos por magnetita (Kapustin, 1980). São produtos típicos de mineralização tardia, aparecendo usualmente na forma de veios e em concentrações que variam de complexo para complexo. À exceção de Jacupiranga, onde Boctor e Svisero (1978) identificaram a presença de uma assembleia reunindo vários sulfetos como calcopirita, pirita, pirrotita e valleríita, de ocorrência intersticial entre cristais de calcita e dolomita e ocasionalmente formando veios que interceptam os carbonatos ou os substituem ao longo dos planos de clivagem, esse grupo de minerais não tem sido objeto de estudos mais refinados, disso re-

sultando que muitas das generalizações a seguir foram, pelo menos em parte, extraídas diretamente da literatura internacional.

Pirrotita Fe_7S_8 é o constituinte de maior distribuição do grupo e abundante em diversas ocorrências. O mineral cobre amplo espectro de formação, sendo frequente o aparecimento de pirrotita de várias gerações. Porém, costuma ser substituído por pirita ou marcassita nos veios tardios de composição ankerítica-dolomítica (Kapustin, 1965). A cor da pirrotita é também variável, passando de bronze-amarelo nos minerais de primeira, segunda e terceira geração a lustrosa nos de quarta, o mesmo se verificando com o seu magnetismo, que decresce no mesmo sentido.

Pirita FeS é outro constituinte do grupo de ampla distribuição e presença, associada na maioria das vezes a uma assembleia mineralógica de formação tardia e natureza hidrotermal. Na forma de cristais euédricos, o mineral ocorre disseminado no corpo da rocha ou incluído em silicatos máficos. Por vezes, é fase de grande abundância, tendo, por exemplo, Von Eckermann (1948) descrito um carbonatito soviético na ilha de Alnö, Suécia, contendo na moda 37,9% de pirita, 46,3% de calcita e 16% de augita.

Calcopirita $CuFeS_2$ está presente em muitos carbonatitos, geralmente associada à pirrotita, mas é de formação posterior e desenvolvida ao longo de suas fraturas.

Galena PbS é um mineral típico de veios hidrotermais de carbonatitos tardios de composição ankerítica-dolomítica. Aparece intimamente associada a uma assembleia mineralógica hidrotermal que contém fluorocarbonatos de ETR (ancylita, bastnäsita, parisita, synchysita), barita, fluorita, estroncianita e quartzo, como observado, por exemplo, nos carbonatitos de Barra do Itapirapuã e Mato Preto, no Vale do Ribeira. O mineral ocorre comumente na forma de grãos arredondados no interior da massa carbonatítica ou como cristais euédricos em cavidades. Pela ação de soluções hidrotermais dá origem a minerais fosfáticos (anglesita) ou carbonáticos (cerussita) e em condições de alteração supergênica transforma-se em malaquita.

A paragênese hidrotermal dos carbonatitos inclui ainda outros sulfetos reportados na literatura como *esfalerita* ZnS , *marcassita* FeS_2 , *millerita* NiS , *molibdenita* MoS_2 , *pentlandita* $(NiFe)_9S_8$ e *valleryíta* $2[(Fe,Cu)S].1,53[Mg,Al(OH_2)]$ (Tabela 7.1). De presença mais rara, as citações desses minerais consistem no mais das vezes em meras referências, sem que quaisquer elementos identificativos sejam acrescentados.

7.2.3. Óxidos

Minerais na forma de óxidos são de ampla distribuição nos carbonatitos e têm magnetita e pirocloro como os mais importantes. Outros constituintes podem estar também presentes, mas sem a grande relevância sobretudo do segundo, o único mineral explorado para Nb em carbonatitos e a principal fonte de minério de nióbio no Brasil.

7.2.3.1. Óxidos de Nb

Pirocloro, idealmente $8[NaCa(Nb_2O_6)F]$, é um constituinte acessório de carbonatitos de cristalização de vários estágios (Tabela 7.20) que ocorre em grande número de complexos, sobretudo nos da região do Alto Paranaíba. Nessas intrusões, ele é também muito comum nas rochas foscóricas e glimmeríticas, que costumam associar-se aos carbonatitos. Kapustin (1964) distinguiu quatro gerações de pirocloro baseado na sua coloração: 1) preto-marrom; 2) marrom-avermelhado; 3) marrom-escuro; 4) creme ou vermelho. A última geração é relativamente rara, presente em menores quantidades, e quase sempre na forma de veios tardios e associada com pirocloro de formação inicial. O tipo marrom-avermelhado é o acessório típico dos carbonatitos iniciais, e muito do piro-

cloro encontrado na natureza pertence a essa categoria. Pirocloro acha-se íntima e frequentemente em contato com magnetita, apatita e flogopita, sendo de origem simultânea à desses constituintes, embora muitas vezes resulte de cristalização posterior. Nessa última situação ele é encontrado sobre os cristais de magnetita e contém inclusões de apatita prismática. O mineral primário ocorre como octaedros idiomórficos disseminados no corpo da rocha ou como inclusões em ilmenita e magnetita, ainda que possa também aparecer como veios que cortam o carbonatito de formação precoce. Segundo Mariano (1985), esses dois tipos de pirocloro são quimicamente diferentes. Nos carbonatitos tardios, o mineral é instável e muitas vezes substituído nas suas porções marginais por agregados ou pseudomorfos em associação com *fersmita* $(Ca,Ce,Na)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_6$ e *columbita* $(Fe^{2+}Nb_2O_6)$ (Heinrich, 1966; Kapustin, 1980). Aparentemente, fersmita é o primeiro produto de substituição, implicando perda química de Na e F, enquanto a formação posterior de columbita implica remoção de Ca e adição de Fe e Mn (Heinrich, 1966). Embora sejam descritas normalmente como produtos da alteração de pirocloro, evidências texturais e químicas são sugestivas de que, em alguns casos, essas duas fases (fersmita e columbita) parecem ter origem magmática primária. Muito da alteração observada no pirocloro é de natureza deutérica, mas, em muitos complexos, o mineral formou-se diretamente de fluidos hidrotermais ao lado de quartzo, fluorita e bastnäsita como grãos octaédricos de granulação fina, coloração amarelada e ricos em Pb, ao contrário dos cristais maiores primários de pirocloro (Mariano, 1989a). Esse autor reportou também uma análise de chumbopirocloro da zona laterítica de Araxá contendo 21,70% de PbO (*se não apontado, os dados químicos em todo o texto são invariavelmente expressos em % em peso*) e de 6,09% para o total de ETR. Em amostras frescas de carbonatito obtidas de testemunhos de sondagem desse complexo, os cristais de pirocloro são do tipo normal Na-Ca, mas nas microfraturas encontradas no seu interior eles mostram alteração incipiente para bariopirocloro (Mariano, 1989a).

A composição química do pirocloro é bastante heterogênea, com concentrações muito variáveis em Ca, Sr, Ba e Ce, e não necessariamente presentes no mesmo cristal. Em razão dessas pronunciadas variações, alguns tipos de pirocloro são mais apropriadamente definidos como bariopirocloro, ceriopirocloro ou mesmo estronciopirocloro, os dois últimos tidos como mais raros em carbonatitos. *Bariopirocloro* $(Ba, Sr)_2(Nb, Ti)_2(O, OH)_7$ é o principal mineral associado ao manto de intemperismo ou cobertura laterítica de Araxá, tendo o processo intempérico provocado a sua concentração residual que responde pela jazida de nióbio, considerada a maior do mundo. Não obstante a grande espessura desse manto laterítico, a bariopirocloro parece ter sido pouco afetada pelo intemperismo químico, como sugerido pela anomalia positiva em Ce no diagrama multielementar para ETR (Mariano, 1989a). Para Heinrich (1966), o alto teor em Ba do mineral é feição indicativa de sua origem secundária. Em Araxá esse teor é de 16,51%, com o mineral correspondendo a 4,6% do minério (Paraíso e Fuccio Jr., 1986). Por sua vez, Mariano (1989a) lista um teor de BaO de 15,50% para uma amostra de bariopirocloro dessa mesma ocorrência.

A classificação química do pirocloro foi originalmente descrita por Hogarth (1989), e, mais ultimamente, uma nova nomenclatura para o grupo foi proposta por Atencio *et al.* (2010), na qual se distingue, em função do elemento dominante na posição estrutural B, três membros: pirocloro (Nb), microlita (Ta) e betafita (Ti). Porém, utilizando como critério para classificação a natureza do cátion maior (Ca, Ba e Na) ocupando o sítio estrutural A, Lumpkin e Ewing (1995) sugeriram três grupos distintos: calciopirocloro, kenopirocloro e natropirocloro). Análises químicas representativas dos minerais do complexo carbonatítico de Catalão I constam da tabela 7.2 e são mostradas no diagrama ternário Ca-Na e o sítio estrutural A vacante da figura 7.1, extraída de Cordeiro *et al.* (2011a). Na figura é mostrada também a sequência de cristalização desses minerais no complexo, variando no sentido dos calciopirocloros para os kenopirocloros, estes mais enriquecidos em Ba.

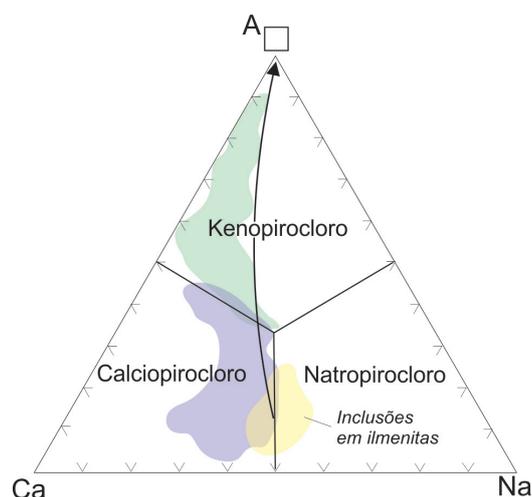


Figura 7.1. Campos composicionais dos pirocloros de Catalão I no diagrama ternário Ca, Na e posição vacante A na estrutura do mineral (Cordeiro *et al.*, 2011a).

Tabela 7.2. Composições representativas de minerais do grupo do pirocloro do complexo de Catalão I.

Amostra	339-3C	157B-06	157B-2	093-3	304B-2	170-6	170-4	230A-2	170-2
	N	N	N	N	N	Dc	Dc	N	Dc
Tipo	Ca	Ca	Ca	Ke	Ke	Ke	Na	Na	Na
% em peso									
Nb ₂ O ₅	55,26	64,26	63,14	59,99	52,26	63,96	72,56	63,76	52,85
Ta ₂ O ₅	0,16	a.l.d.	a.l.d.	0,81	0,80	0,81	1,61	0,37	0,92
SiO ₂	a.l.d.	a.l.d.	0,04	1,20	0,61	1,10	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
TiO ₂	3,67	3,91	4,71	3,16	2,37	1,26	0,78	4,20	17,35
ZrO ₂	0,26	1,78	1,65	a.l.d.	3,20	0,75	a.l.d.	0,94	0,09
UO ₂	0,19	0,14	a.l.d.	0,77	3,72	0,12	a.l.d.	0,82	a.l.d.
ThO ₂	1,44	1,12	1,13	0,41	4,94	0,74	0,19	1,72	a.l.d.
La ₂ O ₃	0,87	0,95	0,68	1,30	0,42	0,92	0,37	0,96	0,35
Ce ₂ O ₃	3,09	2,47	2,00	3,37	3,04	3,54	0,73	2,68	0,24
Y ₂ O ₃	0,34	0,45	0,46	0,26	0,20	0,68	0,39	0,55	0,20
FeO	0,31	0,86	0,46	0,69	1,49	0,77	0,18	0,16	4,22
MnO	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,11	0,08	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,90
CaO	14,50	13,11	15,74	5,11	3,34	0,12	11,32	12,05	10,98
BaO	0,13	a.l.d.	a.l.d.	11,03	12,24	15,20	0,18	a.l.d.	a.l.d.
SrO	2,41	2,29	1,39	4,65	3,56	0,75	4,61	2,08	3,01
Na ₂ O	2,96	5,94	6,09	0,34	0,38	1,29	7,83	6,46	7,75
Total	85,59	97,32	97,81	93,25	92,65	92,01	100,84	95,78	98,92

Fonte: Cordeiro *et al.* (2011a).

Abreviações: N, nelsonito; Dc, dolomita carbonatito; Ca, calcipirocloro; Ke, kenopirocloro; Na, natropirocloro; a.l.d., abaixo do limite de detecção.

O padrão complexo do zonamento químico e a composição bimodal são feições características do pirocloro de rochas de Catalão I e Catalão II, refletidas nas variações dos teores de Ca-Na-F e Th-U e nas concentrações em Ca, Na Ba e F, como documentadas a partir de imagens de elétrons retroespalhados (Guarino *et al.*, 2017). Numa amostra de pirocloro de magnetitito de Catalão I o zonamento se traduz no maior enriquecimento em Ca-Na-F do núcleo dos cristais e empobrecimento em Th-U das bordas; já em outra amostra as partes centrais dos cristais são mais ricas em Th-U e as margens mais ricas em Ca-Na-F. Dados da literatura segundo Hogarth (1989) indicam que o padrão de zonamento químico do pirocloro, além de complexo, é muito variável. Assim, o mineral pode apresentar zonamento repetitivo radioativo, com a zona próxima da borda do cristal se mostrando mais radioativa que o núcleo, como bem evidenciado na distribuição dos elementos U e Th ao longo

de secção transversal em um grão de pirocloro do carbonatito de Blue River, na Colúmbia Britânica (Figura 7.2). Contudo, em outras ocorrências, como a de Sarfartök, na Groenlândia, por exemplo (Secher e Larsen, 1980), a relação é inversa, com as porções centrais dos cristais mais escuras possuindo teores mais altos em U (5%) relativamente às margens (<1%), de coloração mais clara.

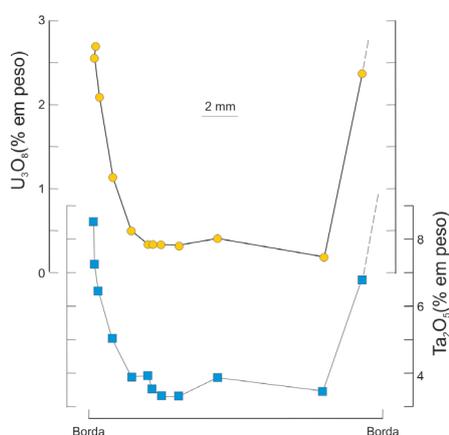


Figura 7.2. Gráfico mostrando zonamento químico para U_3O_8 e Ta_2O_5 em grão de pirocloro do carbonatito de Blue River, na Colúmbia Britânica (Hogarth, 1989).

Guarino *et al.* (2017) observaram também que o pirocloro de Catalão I é fortemente enriquecido em terras raras leves (ETRL) ($La+Ce+Nd \sim 10000$ ppm) e exibe padrão de ETR altamente fracionado, com La até $\sim 11000-22000$ vezes o condrito e elevadas razões terras raras leves/terras raras pesadas (ETRL/ETRP) ($La_N/Yb_N = 629-843$ em magnetitos e 1411 em apatitos).

O comportamento do pirocloro foi detidamente investigado por Cordeiro *et al.* (2010, 2011a, 2011b) em rochas frescas de testemunhos de sondagem do complexo carbonatítico de Catalão I. A tendência evolutiva do pirocloro, como ilustrada na figura 7.1 (Cordeiro *et al.*, 2011a), implica mudança de $Ca+Na$ por Ba , em resultado de alteração provocada por fluidos hidrotermais também portadores de Sr , como admitido para algumas ocorrências carbonatíticas mundiais por vários autores (p. ex., Nasraoui e Bilal, 2000; Zurevisnki e Mitchell, 2004; Chakhmouradian e Williams, 2004; Lee *et al.*, 2006), e a consequente vacância no sítio estrutural A. Nas rochas de Catalão I, a formação de kenopirocloro enriquecido em Ba se faz também acompanhar da presença de carbonatos associados com valores elevados para $\delta^{18}O_{SMOW}$ indicativos da ação de processos hidrotermais de baixa temperatura. Uma tendência adicional evolutiva, de calciopirocloro para natropirocloro, é também sugerida por Cordeiro *et al.* (2011a) à vista das relações texturais que envolvem inclusões de natropirocloro, de composição evoluída, em ilmenitas, um dos últimos minerais a se cristalizar na rocha.

Em cavidades no carbonatito de Jacupiranga, associados com dolomita, calcita, magnetita, pirrotita, pirita, apatita, "pirocloro" e tochilinita, é citada na literatura a ocorrência de três minerais raros possivelmente relacionados do ponto de vista genético e de composição complexa: *menezesita* $(\square, Ba, K)_{12}(\square, Mg)_3Zr_4(BaNb_{12}O_{42} \cdot 12H_2O)$ (Atencio *et al.*, 2008), *pauloabito* $NaNbO_3$ (Menezes Filho *et al.*, 2015) e *melcherito* $Ba_2Na_2Mg(Nb_6O_{19}) \cdot 6H_2O$ (Andrade *et al.*, 2018), não incluídos na tabela 7.1.

7.2.3.2. Óxidos de Fe e Ti

Magnetita $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$ é um mineral típico de carbonatitos, estando presente nos seus diferentes estágios de formação como uma fase acessória ou mesmo essencial. É também comum nas rochas alcalinas associadas, especialmente naquelas de natureza mais máfica a ultramáfica. A sua distribuição junto aos carbonatitos não é uniforme, e mesmo dentro de uma única intrusão o con-

teúdo é variável, de 5% a 50%, dependendo primeiramente da presença de relictos de rochas com magnetita (Kapustin, 1980). O mineral é encontrado como cristais euédricos de dimensões variáveis disseminados no corpo da rocha, concentrados localmente na forma de lentes e agregados irregulares ou integrando estruturas bandadas, orientadas, e em contato principalmente com flogopita, apatita e olivina. Em algumas ocorrências (p. ex., Anitápolis, Catalão II, Ipanema), a quantidade de magnetita é muito alta, levando à caracterização de uma rocha que por vezes chega a ser monominerálica e referida como magnetitito.

O mineral é usualmente descrito como de natureza titanífera (Ti-magnetita ou titanomagnetita), sendo a exsolução de lamelas de ilmenita e o intercrescimento com perovskita as suas mais importantes feições texturais. Dados composicionais sobre a magnetita dos carbonatitos investigados são escassos, limitando-se aos complexos de Jacupiranga (Mitchell, 1978; Boctor e Svisero, 1978; Gaspar e Wyllie, 1983a) e Salitre (Morbidelli *et al.*, 1997; Barbosa, 2009), ainda que algumas poucas informações estejam também disponíveis para as ocorrências de Araxá (Traversa *et al.*, 2001), Catalão II (Guarino *et al.*, 2017) e Ipanema (Guarino *et al.*, 2012). Análises obtidas por Gaspar e Wyllie (1983a) confirmaram os resultados de Boctor e Svisero (1978), indicando que os minerais de Jacupiranga pertencem essencialmente (mais de 95% dos dados) à série de solução sólida magnesianoferrita-magnetita e se projetam próximo ao vértice da magnetita pura. Por sua vez, Mitchell (1978) caracteriza as magnetitas de Jacupiranga como ricas em MgO (2,75 a 4,01%) e pobres em TiO₂ (0,63 a 2,11%), além de portadoras de concentrações em MnO (<0,61%) inferiores às dos carbonatitos em geral. Zonamento químico é comum e de grande complexidade, com o grau tendendo a crescer conforme aumenta a granulação (Gaspar e Wyllie, 1983a). O padrão dominante aponta para uma elevação do teor de Fe₃O₄ no sentido das bordas dos cristais. As alterações químicas registradas na composição da magnetita não se mostram uniformes nesse distrito, sendo a substituição de Fe₂O₃ por Al₂O₃, e de modo subordinado por TiO₂, importante em algumas intrusões carbonatíticas, e a de Fe₂O₃ por TiO₂ em outras. Os cristais de magnetita de Jacupiranga contêm grande riqueza de inclusões, que consistem comumente em mais de um mineral, com as de carbonatos, apatita, flogopita e espinélio surgindo como as mais abundantes. Nas rochas carbonatíticas de Salitre, as magnetitas apresentam, em adição ao baixo teor em TiO₂, uma composição mais uniforme com valores para o componente ulvoespinélio variando de 0,4 a 7,3 mol% (Figura 7.3).

Ilmenita Fe²⁺Ti⁴⁺O₃, ainda que de ocorrência mais rara, está presente em carbonatitos e rochas alcalinas silicáticas associadas e aparece de diversas formas: como pequenos cristais de aparência primária, como inclusões em magnetita, como agregados dispersos no interior da rocha e,

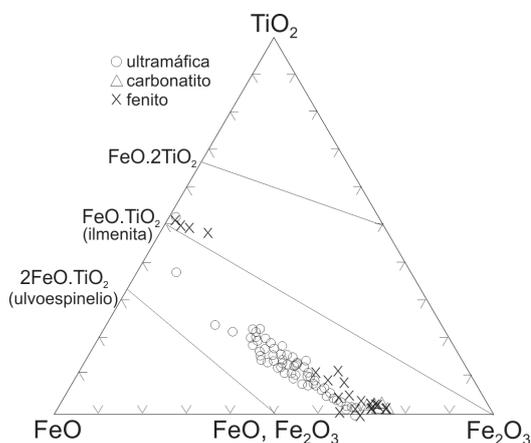


Figura 7.3. Composições representativas de opacos de rochas de Salitre no diagrama ternário TiO₂-FeO-Fe₂O₃ (Morbidelli *et al.*, 1997, simplificada).

mais caracteristicamente, como lamelas de exsolução ilmenita-geikielita em cristais maiores e euédricos de magnetita. Associa-se com frequência à magnetita, um mineral constante e relativamente abundante nos carbonatitos. Informações sobre o quimismo das ilmenitas são escassas e praticamente restritas aos complexos de Catalão I e II, Jacupiranga e Salitre, com as principais fontes de referência sendo os trabalhos de Mitchell (1978), Boctor e Svisero (1978), Morbidelli *et al.* (1997), Barbosa (2009), Guarino *et al.* (2017) e, sobretudo, Gaspar e Wyllie (1983b). Dados constantes desse último trabalho indicaram grande variação composicional, como ilustrado nos diagramas para soluções sólidas $\text{FeTiO}_3\text{-MgTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{FeTiO}_3\text{-MgTiO}_3\text{-MnTiO}_3$ da figura 7.4. Alguns grãos contêm alto teor em Nb ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{+Ta}_2\text{O}_5$), que chegam até 3,68%, enquanto cristais de ilmenita primária podem exibir valores muito elevados e pouco comuns de MnO, que oscilam entre 15,1% e 19,6%. Mitchell (1978) chamou também a atenção para os altos e variáveis teores de MgO (16-23%) e MnO (2-8%) das ilmenitas de Jacupiranga quando comparadas às de outros carbonatitos, bem como para o fato de que muitas das amostras por ele analisadas conterem mais de 50% da molécula MgTiO_3 , caindo, assim, dentro do campo de variação composicional da *geikielita* MgTiO_3 . Ainda segundo Gaspar e Wyllie (1983b), magnetita e ilmenita coexistentes, com baixo MgO e MnO, de rochas da zona de reação de Jacupiranga, forneceram valores para temperaturas de equilíbrio de 570-595°C e fugacidades de oxigênio de $10^{-18,5}$ a $10^{-19,5}$ atmosferas. Já para esse par, em apatititos do complexo de Catalão I, Guarino *et al.* (2017) obtiveram valores, respectivamente, de 878°C e 10^{-12} bars.

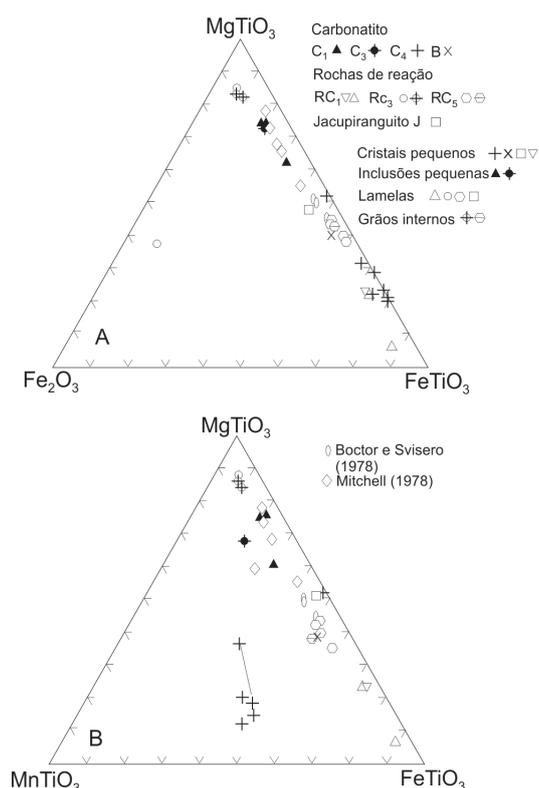


Figura 7.4. Composições de ilmenita (% mol.) de diferentes litologias do complexo de Jacupiranga (Gaspar e Wyllie, 1983b). Cruzes indicam ilmenitas com alto teor em Nb. Os dois pontos ligados em B representam cristais zonados.

Hematita Fe_2O_3 é reconhecida tão somente em veios tardios de composição dolomítica-ankerítica (Kapustin, 1980). Ao lado de calcita é encontrada substituindo carbonatos ferruginosos e está frequentemente associada ao processo de martitização da magnetita. O seu modo de formação é, contudo, bem variável, aparecendo como produto de exsolução de magnetita e ilmenita, bem como da substituição hidrotermal e alteração intempérica da magnetita. A presença de hematita é noticiada em algumas ocorrências carbonatíticas, porém, sempre de modo muito

superficial e com ênfase nas suas relações texturais.

Perovskita $CaTiO_3$ é uma fase acessória muito comum nas rochas alcalinas ultramáficas da Província Alcalina do Alto Paranaíba, ocorrendo principalmente ao lado de diopsídio, granada tita-nífera, olivina, flogopita, apatita, titanita e magnetita. O modo de formação da perovskita é bem variado, sendo encontrado como grãos e cristais disseminados em rochas alcalinas silicáticas, intercrescido com magnetita, substituindo lamelas de exsolução de ilmenita em titanomagnetita ou, ainda, na forma de cristais frequentemente poiquilíticos com inclusões em geral de apatita nas rochas de Tapira (Eberhardt, 2014). Perovskita é ausente ou de presença mais rara nos carbonatitos da província (Mariano, 1989a). O mineral mostra-se em geral instável, sendo substituído por pirocloro nos carbonatitos do estágio II (Tabela 7.20), depois por ilmenita e, por último, por anatásio em condições de intemperismo. Nas ocorrências carbonatíticas em exame, e quando associado com rochas duníticas, piroxeníticas e bebedouríticas, a composição da perovskita é muito limitada e contém TiO_2 and CaO como constituintes maiores. Em bebedouritos de Salitre, a molécula de $CaTiO_3$ responde por 91% a 98% da composição do mineral (Barbosa *et al.*, 2012b). Nessas rochas, a substituição de ETR é responsável pela presença subordinada dos demais componentes moleculares do grupo: *loparita* $(Na,Ce,Sr)(Ce,Th)(Ti,Nb)_2O_6$, *lueshita* $NaNbO_3$ e *tausonita* $SrTiO_3$. Uma composição muito próxima da composição da perovskita *stricto sensu*, ou seja, com os dados projetados nas vizinhanças do vértice da composição ideal no diagrama ternário $CaTiO_3$ - $SrTiO_3$ - $NaCeTi_2O_6$ de Mitchell (2002), é exibida pelo mineral no complexo alcalino-carbonatito de Tapira (Eberhardt, 2014) e também em ocorrências kamafugíticas e kimberlíticas da província (92-96 mol%, Melluso *et al.*, 2008). A perovskita é o principal portador de ETR, Nb, Ta, Sr, Th e U da assembleia mineral dos bebedouritos da província, sendo que dos vários minerais analisados do complexo de Tapira ele é o que apresenta as maiores concentrações absolutas de ETR e também o maior grau de fracionamento ETRL/ETRP, razões que levaram à investigação meticulosa do seu comportamento geoquímico por Eberhart (2014), visando ao melhor entendimento dos processos evolutivos dos magmas alcalinos da região. Zonamento químico é noticiado por Morbidelli *et al.* (1997) para as perovskitas de rochas ultramáficas de Salitre, com as partes centrais dos cristais mais enriquecidas em Na, La, Ce, e Nd, enquanto os conteúdos em Ca e Ti aumentam em direção às suas bordas.

Anatásio TiO_2 é um típico produto do intemperismo de perovskita, sendo descrito em diversas ocorrências carbonatíticas da região do Alto Paranaíba. Ali, o mineral é derivado de rochas piroxeníticas, uma das primeiras rochas a se cristalizar nesses complexos (Mariano, 1989a). Na zona alterada do complexo de Tapira, Cassedane e Cassedane (1973) descreveram pseudomorfos de anatásio sobre cristais octaédricos idiomórficos de perovskita. Em níveis mais profundos de algumas ocorrências carbonatíticas da região, núcleos residuais de perovskita são reconhecidos dentro de cristais de anatásio. Abaixo da zona de intemperismo, somente perovskita fresca é encontrada. Anatásio se concentra em depósitos de aluvião e de tálus, e em maciços complexos (isto é, que contêm outros minerais) pode ser usado como mineral índice para a presença de carbonatitos tardios (Heinrich, 1966). A potencialidade econômica da mineralização de anatásio de lateritos de alguns complexos carbonatíticos brasileiros, especialmente da região mencionada, como fonte de minério de Ti é discutida por Mariano (1989a).

Rutilo TiO_2 é relativamente raro em carbonatitos e está presente somente em veios tardios de composição dolomítica-ankerítica (Kapustin, 1980). Contudo, em Araxá, ele é um acessório muito frequente e ocorre em geral como grãos isolados. Na literatura internacional, o mineral é descrito como associado comumente com barita, quartzo, sulfetos, clorita e por vezes brookita, apresentando-se na forma de cristais euédricos de hábito bipiramidal ou irregulares. A composição química do rutilo é variável, devido principalmente à concentração de Nb_2O_5 . Dados fornecidos por Kapustin

(1980) indicaram conteúdo entre 1% e 19% de Nb₂O₅, além da presença menor de Ta₂O₅ (< 0,3%). Nas rochas de Araxá, Traversa *et al.* (2001) reportaram teores de Nb₂O₅ de até 9% e muito baixos de Ta₂O₅, detectados apenas em algumas amostras de calciocarbonatitos. Muitos rutilos citados na literatura se assemelham em composição a ilmenorutilo.

Brookita TiO₂ é um mineral pouco comum, encontrado em carbonatitos tardios e típico de veios de natureza ankerítica-dolomítica (Kapustin, 1980). Aparece intimamente associado com quartzo, anatásio, barita, sulfetos e clorita.

7.2.3.3. Óxidos de Zr

Esses minerais são acessórios relativamente raros em carbonatitos, aparecendo com maior frequência nas litologias alcalinas associadas, sobretudo as de natureza ultramáfica. *Baddeleyíta* ZrO₂ constitui fase típica dos carbonatitos de cristalização inicial e, juntamente com *zirkelita* (Ti,Ca,Zr)O_{2-x}, é encontrada no estágio II de formação dessas rochas (Tabela 7.20), embora o segundo mineral seja também referido por Kapustin (1980) como pertencente à assembleia do primeiro estágio. Segundo Guarino *et al.* (2017), no complexo de Catalão I, a baddeleyíta presente em magnetititos e apatititos tem como característica principal o marcante enriquecimento em ETRL (La_N ~2000-3000 vezes o condrito) e o pronunciado fracionamento ETRL/ETRP (La_N/Yb_N = 26-33 nos magnetititos e La_N/LaYb_N = 13 nos apatititos). Demais minerais zirconíferos incluem *zirconolita* (Ca,Y)Zr(Ti,Mg,Al)₂O₇ e *calzirtita* Ca₂Zr₅Ti₂O₁₆. Ainda que sejam objeto de descrição em algumas ocorrências carbonatíticas brasileiras, como as de Araxá (Traversa *et al.*, 2001), Jacupiranga (Hussak e Prior, 1895; Menezes Jr. e Martins, 1984) e Tapira (Van der Veen, 1965), não se dispõem praticamente de informações mais completas sobre o quimismo desses minerais. Os poucos dados disponíveis são relativos a calzirtita e zirconolita de glimmeritos e mica-olivina clinopiroxenitos de Araxá, e são listados na tabela 7.3, extraída de Traversa *et al.* (2001). Baddeleyíta é estável nas condições de intemperismo e encontrado em depósitos aluvionares e, segundo Kapustin (1980), é mineral indicativo da presença de carbonatitos. Já calzirtita é mais instável, sendo substituído no processo intempérico por agregados de titanita e zircão ou de zircão e ilmenita. Zirconolita é normalmente metamítica, ainda que cristais muito pequenos do mineral possuam formas cristalinas ou sejam parcialmente anisótropos (Kapustin, 1964). Nos calcita carbonatitos de Jacupiranga, o mineral ocorre como cristais euédricos em associação com flogopita incluídos dentro de apatita (Costanzo *et al.*, 2006). Zirkelita ocorre intimamente associado com apatita, clinohumita, tetraferroflogopita, pirrotita e richterita como cristais pequenos, independentes ou agregados, em veios ricos em apatita, ou, então, substituindo pirocloro de segunda geração e baddeleyíta (Kapustin, 1980).

7.2.3.4. Óxidos de Mg

Espinélio MgAl₂O₄ é o constituinte mais frequente da série dos espinélios e, ocasionalmente, citado em rochas carbonatíticas na forma de pequenas impregnações em magnetita. Kapustin (1980) se refere ao espinélio como uma fase instável e comumente substituída por flogopita verde.

7.2.3.5. Óxidos de Cr

Cromita Cr₂O₃ é o único mineral cromífero e acessório pouco importante. É mencionado apenas por Traversa *et al.* (2001) como presente em rochas de Araxá.

Tabela 7.3. Análises químicas parciais, respectivamente, de calzirtita e zirconolita de rochas de Araxá.

	G	G	MOP	MOP	G	G	G	G	G
	Calzirtita				Zirconolita				
	B16A	B16B	BS2	BM5	BO4	BQ1	BQ3	B16A	B16B
% em peso									
SiO ₂					5,1				
TiO ₂	16,3	16,4	14,9	18,4	37,5	19,7	26,8	25,8	24,2
FeO	1,3	1,5		0,8	4,1	7,9	7,6	8,3	7
CaO	13,8	14,4	12,2	13,6	14	13	13,3	13,2	12,3
ZrO ₂	68,6	67,8	72,9	67,3	38,8	32,6	29,5	30,4	36,6
Nb ₂ O ₅						22,2	20,2	18,3	14,6
Nd ₂ O ₃								2,4	2,3
Ce ₂ O ₃					0,7				
ThO ₂						2,1	2,6	1,5	3,1

Fonte: Traversa *et al.* (2001).

Abreviações: G, glimmerito; MOP, mica-olivina clinopiroxenito.

7.2.4. Hidróxidos

Goethita FeO(OH) é um produto típico de alteração intempérica e encontrado em muitos corpos carbonatíticos em associação com solos lateríticos e lateritos, como nas ocorrências da região do Alto Paranaíba, por exemplo. Está presente na forma de agregados, concreções, preenchendo pequenos veios ou dispendo-se ao longo das bordas e fraturas de cristais de cristalização anterior, como magnetita e ankerita. Com frequência goethita ocorre associada com outros produtos intempéricos, os mais comuns sendo as fases argilosas (caulinita, gibbsita) e as silicosas (quartzo, calcedônia).

Brucita Mg(OH)₂ é mineral pouco comum em carbonatitos e aparece na forma de pequenos agregados fibrosos intercrescidos com dolomita e associados com olivina. O mineral mostra comumente alteração para serpentina.

7.2.5. Carbonatos

São os minerais mais importantes dos carbonatitos, totalizando aproximadamente de 50% a 90% da sua moda. O grupo é extremamente variado e possui calcita, dolomita e ankerita como representantes mais frequentes. Calcita ocorre em todos os estágios de geração dos carbonatitos, sendo ainda a fase carbonática mais característica dos tipos petrográficos iniciais, quando contém quantidades apreciáveis de Sr, Ba e ETR. A presença desses elementos e as suas inter-relações permitem distinguir a calcita típica dos carbonatitos do mineral presente em outros tipos de rochas (Higasy, 1954). No estágio inicial de formação dos carbonatitos, a calcita se caracteriza por exibir intensa termoluminescência, mais de cem vezes superior à comum em calcita de outras fontes, como os nefelina sienitos, por exemplo (Kononova e Tarashchan, 1970). Esse fenômeno é uma feição muito frequente em minerais carbonáticos, como observado nos carbonatitos de Jacupiranga (Costanzo *et al.*, 2006). Nessas rochas, catodoluminescência em tonalidade amarelo-alaranjada é típica da calcita, enquanto dolomita exibe coloração laranja-vermelha. No estágio II de formação dos carbonatitos segundo Sokolov (1985), calcita acha-se quase sempre acompanhada de dolomita, que se forma comumente ao longo da periferia dos seus grãos ou, então, é de cristalização tardia. A exemplo da calcita, dolomita é também encontrada em diversas gerações de carbonatitos. Na sequência evolutiva dessas rochas, em função

das condições de fugacidade de oxigênio, ela sofre enriquecimento crescente em Fe (ferrodolomita) até ser substituída por ankerita, esta por vezes mais rica em Mn em alguns complexos carbonatíticos (p. ex., 1,7-2,0%, Samoyolov, 1977; 3,18% em Morro Preto, Nascimento, 2018). Nesse último complexo, grãos de ankerita são descritos em ferrocronatitos englobados por Mg-siderita, com teores de Mg variando de 0,6 a 14%, Fe de 33 a 53% e MnO alcançando até 6,5%. Usando-se a razão Mg/Fe como parâmetro de distinção, Deer *et al.* (1992) propuseram a subdivisão dos carbonatos ferromagnesianos em dois grupos composicionais: o das dolomitas e o das ankeritas. Essa distinção foi sugerida em razão da conveniência de se separar um amplo intervalo composicional de toda uma "série mineral contínua" que, face à substituição de Mg por Fe, se estende desde uma composição $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ para $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ até $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. Na Barra do Itapirapuã, por exemplo, ocorre notável variação composicional desses minerais, na qual se identifica uma tendência evolutiva no sentido das rochas mais diferenciadas (ou seja, mais ricas em Fe), caracterizada por pronunciado e gradativo enriquecimento em Fe_{total} em detrimento do teor de Mg, e oscilações quase imperceptíveis de Ca, sem que a fase carbonática apresente qualquer hiato composicional (Ruberti, 1998). No Morro Preto, a série evolutiva dos minerais carbonáticos (iniciais para tardios) é ainda mais ampla e se estende dos campos da dolomita → dolomita + Fe-dolomita → Fe-dolomita + ankerita → Fe-dolomita + ankerita + siderita → Fe-dolomita + ankerita + magnesita + siderita (Nascimento, 2018), com a tendência refletindo as alterações químicas $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Fe} + \text{Mg} \rightarrow \text{Fe} + \text{Mn}$, como sugerido por Hogarth (1989). Quando comparados os teores de Sr e Ba nas diferentes fases de evolução dos carbonatitos de um dado complexo, verifica-se que eles diminuem progressivamente no sentido dos minerais carbonáticos cristalizados mais tardiamente. Assim, calcitas de veios tardios podem conter teores muito baixos em Ba e mesmo concentrações ainda menores em Sr. Ainda que os conteúdos em ETR de rochas carbonatíticas de um determinado complexo aumentem em geral com a sua idade relativa, as calcitas de cristalização inicial são mais ricas nesses elementos que as correspondentes fases carbonáticas de formação mais tardia. Isso decorre do fato de que a não remoção de F e terras raras nas apatitas de cristalização inicial pode levar à precipitação desses elementos na forma de fluorocarbonatos de ETR no estágio final. Heinrich (1966) associa esse aumento em ETR total dos carbonatitos tardios ao aparecimento de espécies minerais ricas em ETR, tais como ancylita, bastnäsita ou parisita.

Calcita $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ é o mineral mais abundante do grupo dos carbonatos, estando presente como mineral de cristalização inicial ou como fase originada em gerações sucessivas de carbonatização (Tabela 7.19). Segundo Heinrich (1966), calcita de primeira geração ocorre em carbonatitos de cristalização inicial do primeiro estágio, enquanto a de segunda geração está associada a carbonatitos de segunda geração ao lado de diferentes grupos de minerais. Esse autor apresenta as características geoquímicas (composição dos ETR) de calcitas pertencentes até à quinta geração, além de dolomita de duas gerações. Não obstante a grande frequência e abundância da calcita nas ocorrências examinadas, a quantidade de dados sobre o mineral é relativamente muito pequena, à exceção dos carbonatitos da região do Alto Paranaíba (Araxá, Catalão I, Salitre e Tapira) para os quais Gomide (2015) forneceu dezenas de análises químicas completas, elementos maiores e traços, inclusive ETR, bem como da região do Arco de Ponta Grossa (Barra do Itapirapuã e Mato Preto) graças aos trabalhos de Ruberti (1998). Nas primeiras ocorrências, as calcitas possuem teores variáveis de 0,3% a 8,69% de SrO, de 0,1% a 1% de BaO e de até 1,55% de MnO. Nas segundas, os conteúdos se mostram mais restritos, sendo <0,22% de SrO e <0,1% de MnO em Barra do Itapirapuã; já em Mato Preto, eles oscilam de <0,02% a 2,5% de SrO, de 0,01% a <0,6% de BaO e até 1,24% de MnO. Na literatura (p. ex.,

Wall *et al.*, 1993), são citadas calcitas contendo aproximadamente 13% de SrO, interpretadas como tendo sido cristalizadas em condições de temperaturas mais elevadas. Segundo ainda esses autores, as calcitas com alto SrO podem hospedar mais ETR, levando, assim, à exsolução de carbonatos ricos em ETR.

Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ é de ocorrência subordinada em relação à calcita, ainda que mostre também ampla distribuição, estando presente na quase totalidade dos corpos carbonatíticos de maior dimensão. Na condição de mineral principal, é encontrada em algumas ocorrências portadoras de carbonatitos magnesianos, como Anitápolis (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2002), Jacupiranga (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2005c; Gomide *et al.*, 2016) e Salitre I (Barbosa *et al.*, 2012a, 2012b), por exemplo, ou constituídas predominantemente por essa litologia, caso, entre outras, de Araxá (Traversa *et al.*, 2001), Barra do Itapirapuã (Andrade *et al.*, 1999a, 1999b; Ruberti *et al.*, 2002, 2008), Catalão I (Araújo, 1996; Cordeiro *et al.*, 2010), Juquiá (Born, 1971; Beccaluva *et al.*, 1992) e Morro Preto (Nascimento, 2018). Análises químicas de dolomita são raramente disponíveis na literatura, sendo as principais fontes de dados os trabalhos de Walter *et al.* (1995) sobre Juquiá, de Ruberti (1988) sobre Barra do Itapirapuã e Mato Preto, de Cordeiro *et al.* (2011b) sobre Catalão I, de Gomide (2015) sobre rochas de Araxá, Catalão I, Salitre e Tapira e, sobretudo, de Nascimento (2018) sobre Morro Preto. Análises químicas apresentam teores de SrO e BaO, respectivamente, de 0,42% e 0,08% em Juquiá (Walter *et al.*, 1995), de <0,11% e <0,1% em Mato Preto (Ruberti, 1988), de 0,47% a 2,77% e de 0,05% a 0,12% em Catalão I (Cordeiro *et al.*, 2011b), e de até 2,3% de SrO e 1% a 7% de MnO em Barra do Itapirapuã (Ruberti, 1988); para as ocorrências de Araxá, Catalão I, Salitre e Tapira, Gomide (2015) obteve valores de até 5,5% de SrO, 1,2% de BaO e 2,2% de MnO. Para Morro Preto, Nascimento (2018) lista teores de Sr e Ba de 0,02 e 0 (a.f.u.) para análises representativas de dolomita em apatita magnesiocarbonatitos, além de conteúdos de 0,10 e 0 (a.f.u.) de Fe-dolomita em apatita magnesiocarbonatitos e de 0,11 e 0 (a.f.u.) em ankerita ferrocronatitos ricos em Ba, respectivamente. Nessas rochas, a dolomita de granulação grossa é invariavelmente zonada, com o teor em Fe aumentando em direção às bordas dos cristais. Ela forma intercrescimentos complexos com Fe-dolomita, o mineral carbonático modalmente dominante no complexo e evolui de maneira gradual para uma variedade mais enriquecida em Fe nos ferrocronatitos, a Fe-dolomita tipo II.

Ankerita $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ está frequentemente associada aos carbonatitos de geração tardia ou estágio IV (Tabelas 7.19 e 7.20), que ocorrem em geral na forma de veios cortando carbonatitos magnesianos formados anteriormente. O mineral representa a fase carbonática de maior importância nos complexos de Lages (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2001) e de Cerro Manomó (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2011) e está também presente nos ankerita ferrocronatitos tardios ricos em Ba de Morro Preto, sendo os grãos por vezes circundados por siderita (Nascimento, 2018).

Siderita $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ é comum em muitas ocorrências carbonatíticas, mas sempre em quantidades muito pequenas. É tipicamente de formação tardia, substituindo fases carbonáticas de cristalização inicial. No geral, aparece intimamente associada a uma assembleia de origem pós-magmática a hidrotermal, que inclui barita, galena, fluorocarbonatos de ETR e quartzo. Nos estágios finais de cristalização, é substituída por clorita ou hematita (Kapustin, 1980). Em siderita ferrocronatitos do complexo de Morro Preto, o mineral ocorre em equilíbrio com ankerita ou preenchendo veios e cavidades, além de associado a bastnäsita e monazita (Nascimento, 2018).

Usualmente, a quantidade de carbonatos nas rochas carbonatíticas é muito grande e variada, tendo em vista que o grupo contempla minerais formados a partir de distintas gerações de carbonatitos, juntamente com aqueles originados por processos pós-magmáticos, aqui incluídos os de natureza hidrotermal e os resultantes de alteração intempérica. Além das variações envolvendo especialmente cálcio, magnésio e ferro, esses processos se notabilizam também pela participação

de outros elementos, sobretudo as terras raras, disso resultando a formação, na condição de acessórios, de diversos minerais quimicamente complexos e de ocorrência mais rara. Esses últimos têm sido objeto de pesquisas minuciosas, como as desenvolvidas por Andrade *et al.* (1999a, 1999b) e Ruberti *et al.* (2002, 2008) no complexo de Barra do Itapirapuã e por Gomide (2015) em ocorrências da região do Alto Paranaíba.

Os minerais carbonáticos se distinguem pela notável diversidade quanto à forma, dimensão e textura. Em muitos casos eles mostram pronunciada orientação, que parece corresponder a uma foliação primária, como interpretada em Jacupiranga por Melcher (1966). Porém, é importante assinalar que essa foliação pode resultar de diferentes causas: paralelismo de grãos alongados de fases carbonáticas; paralelismo de bandas de carbonatos de composição similar, mas com granulação contrastante; orientação cristalográfica do mineral carbonático; orientação paralela de veios, lentes e bandas de silicatos, magnetita, apatita e outros carbonatos. Ao lado de calcita, dolomita e ankerita – de origem primária ou secundária, em geral presentes como fases intersticiais na forma de pequenos grãos isolados ou como agregados consistindo principalmente em cristais diminutos aciculares –, os carbonatitos contêm também grande número de minerais, estes descritos sobretudo em trabalhos mineralógicos de maior detalhamento, como os conduzidos por Menezes Jr. e Martins (1984) em Jacupiranga, por Traversa *et al.* (2001) em Araxá, por Ruberti *et al.* (2008) em Barra do Itapirapuã, por Eberhardt (2014) em Tapira e, finalmente, por Gomide (2015) em complexos do Alto Paranaíba. Essa mineralogia inclui fluorocarbonatos ricos em ETR, como Ce, La, Nd, Y [p. ex., *ancylita*-(Ce) $CeSr(CO_3)_2(OH).H_2O$; *bastnäsita*-(Ce) $Ce(CO_3)F$; *parisita*-(Ce) $CaCe_2(CO_3)_3F_2$ e *synchysita*-(Ce) $CaCe(CO_3)_2F$], produtos típicos do estágio IV (Tabelas 7.19 e 7.20) e identificados em rochas de diversas intrusões carbonáticas, notadamente as da região do Alto Paranaíba (Araxá, Catalão I, Salitre e Tapira; Gomide, 2015), de Anitápolis (Scheibe *et al.*, 2005), Barra do Itapirapuã (Andrade *et al.*, 1999a, 1999b; Ruberti *et al.*, 2008), Cerro Chiriguelo e Cerro Sarambí (Haggerty e Mariano, 1983), Cerro Manomó (Fletcher *et al.*, 1981), Lages (Scheibe e Formoso, 1982) e Mato Preto (Comin-Chiaromonti *et al.* 2001). Análises químicas representativas de alguns desses minerais em rochas dos complexos de Araxá e Barra do Itapirapuã constam, respectivamente, das tabelas 7.4 e 7.5. Em trabalho específico sobre a mineralogia dessa última ocorrência, Ruberti *et al.* (2008) distinguiram assembleias pós-magmáticas a hidrotermais que reúnem como principais constituintes grãos individuais de bastnäsita sobrecrecidos por um agregado contendo policristais de parisita e synchysita. A interação desses minerais é ilustrada nas imagens de elétrons retroespalhados da figura 7.5. A mineralogia hidrotermal desse complexo foi também alvo de pesquisa detalhada por Andrade *et al.* (1999b) ao descrever as relações texturais envolvendo agregados fibrosos de bastnäsita como inclusões em grãos de quartzo e também localmente na forma de pseudomorfos em ankerita; barita está presente como cristais xenomórficos e apatita prismática ocorre como agregados radiais. Essas relações estão bem evidenciadas nas imagens de elétrons secundários da figura 4 desses autores.

Na minuciosa investigação de Gomide (2015) sobre as fases carbonáticas dos carbonatitos do Alto Paranaíba, são descritos aspectos texturais envolvendo alguns acessórios encontrados nos seus diferentes estágios de formação, que resultaram de processos variados desde cristalização como fase *liquidus* no magma carbonático até produtos de transformação *subsolidus*. Calcita dos carbonatitos pouco evoluídos (C1), cristalizada em altas temperaturas com incorporação de diversos elementos (Ba, Sr, Na e ETR) em solução sólida, é capaz de exsolver impurezas em condições de baixa temperatura, levando à formação de fases como *ancylita*, *burbankita* $(Na,Ca)_3(Sr,Ba,-Ce)_3(CO_3)_5$, *estroncianita* $Sr(CO_3)$, *norsethita* $BaMg(CO_3)_2Cl$ e *olekminskita* $Sr_2(CO_3)_2$, que ocorrem principalmente na forma de inclusões, como documentado nas ilustrações incluídas nesse trabalho. Nos magnesiocarbonatitos pouco evoluídos (C2), a dolomita dá origem a exsoluções de burbankita,

como resultado de reequilíbrio em temperaturas de *subsolidus*. No estágio C3, a feição mais característica é a abundância de exsoluções de dolomita, *baritocalcita* $BaCa(CO_3)_2$, *ancylita* e *olekminskita* a partir da calcita hospedeira, além da formação de bolsões com cristais bem desenvolvidos de *estroncianita*, *baritocalcita* e *norsethita*. Os dolomita carbonatitos do estágio C4 são ricos em Ba e têm na barita o seu principal constituinte. Dolomita apresenta exsoluções de *ancylita* e *burbankita*, com os minerais de terras raras (*monazita* e vários carbonatos) aparecendo pela primeira vez e em grande quantidade. Os carbonatitos do estágio C5 contêm predominantemente dolomita e *ferrodolomita*, com proporções subordinadas de *calcita*, *norsethita* e *estroncianita*.

Exsoluções são muito abundantes, consistindo de *calcita*, *dolomita*, *burbankita*, *olekminskita* e *benstonita* $Ba_6Ca_6Mg(CO_3)_{13}$ em *norsethita*, de *olekminskita* em *dolomita* e de *baritocalcita* em *calcita*. Ainda identificados em Gomide (2015), ou mesmo na literatura em geral, estão também minerais carbonáticos de ocorrência mais rara, formação comumente hidrotermal e composição por vezes complexa, tais como *alstonita* $BaCa(CO_3)_2$, *carbocernaíta* $(Sr,Ce,La)(Ca,Na)(CO_3)_2$, *gre-*

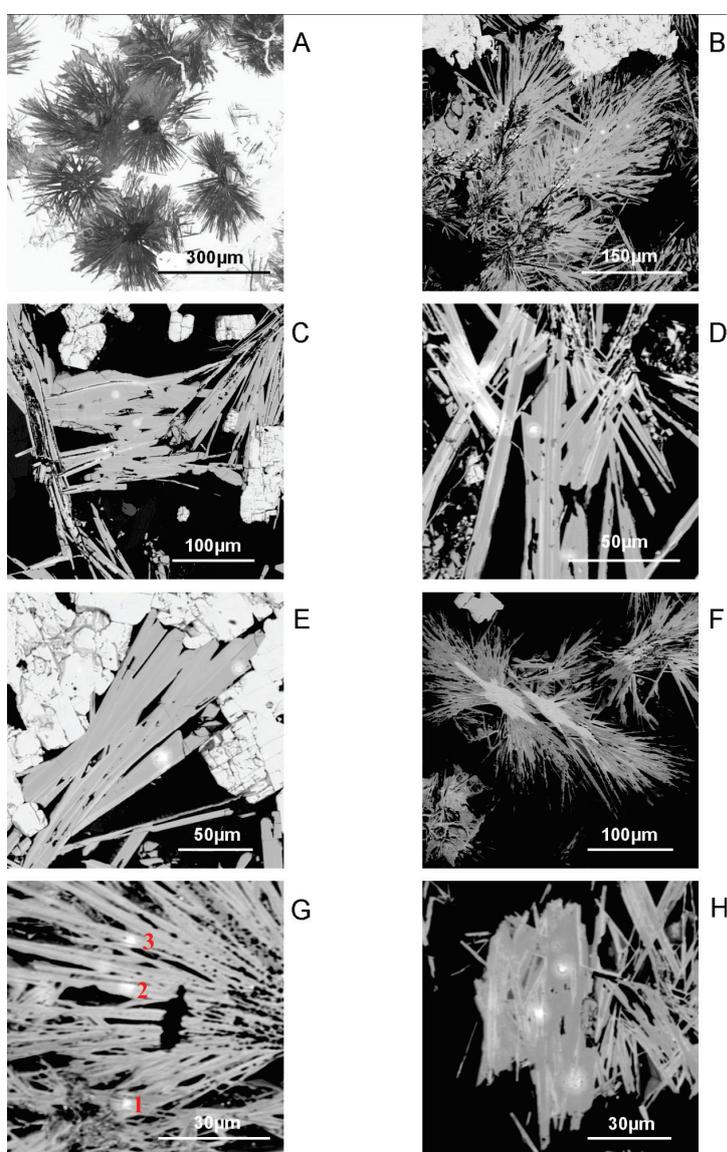


Figura 7.5. Imagens de eletroretroespalhados de fluorocarbonatos ricos em ETR de veios hidrotermais em rochas carbonatíticas de Barra do Itapirapuã (Ruberti *et al.*, 2008). Áreas mais claras (de número atômico Z maior) correspondem à barita, e mais escuras (de número atômico Z menor), a quartzo, carbonatos e fluorita, à exceção da imagem A, na qual a relação é inversa. Agregados fibrorradiais e lamelas são de *bastnäsite*, *parisita* e *synchysita*, em tonalidades variáveis de cinza e frequentemente presentes na forma de intercrescimentos.

Tabela 7.4. Análises químicas representativas de minerais carbonáticos ricos em ETR de diferentes rochas do complexo de Araxá.

Mineral	Burbankita						
Amostra	CaC	CaC	CaC	CaC	MgC	MgC	FeC
	BY7A	BY7B	BU2A	BU2B	BB2A	BB2B	BAR9D
% em peso							
La ₂ O ₃					7,8	8,3	
Ce ₂ O ₃	5,3		3	3	11,5	11,4	1,4
Nd ₂ O ₃					0,9	2	
TiO ₂	2,5						
CaO	16,7	16,4	22,4	19,3	11,1	11,7	21
SrO	29,4	31,1	27,2	31	17	17,6	26,8
BaO		6,2	7	6,8	9,5	9,9	7,3
Na ₂ O ₃	10,5	10,8	4,9	4,3	7,1	4,1	8
K ₂ O	0,1				0,5	0,5	
CO ₂	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5

Mineral	Ancylita								Carb.	Hua.	Baritocalcita		Nor.
Amostra	MOP	CaC	CaC	MgC	MgC	MgC	G	MC	CaC	MgC	MgC	MgC	MgC
	BAC1	BC7A	BC7B	BO2BA	BO2BB	BR1	BR3	BL9	BU1	BR4	BR1A	BR1B	BR4
% em peso													
La ₂ O ₃	3,8	11	14,5	25,4	17,3	23,9	20	24	2,4				
Ce ₂ O ₃	10,4	31,4	32,8	31,5	32,7	33,4	33,1	32,8	8,4	15,7			
Nd ₂ O ₃	2,4	9,9	9,6	1,8	6,6	4,2	3,7	2,6		10,6			
FeO		2,9					2,7						2,2
MgO													15,2
CaO	8,1	1	0,8	0,4	0,4	0,9	1,1		23,2	2,9	15,2	13	
SrO	22,3	22,8	21,4	20	22,1	16,6	18,4	19,6	25,4	7,7	9,3	14,4	
BaO	12,7								6,6	43,1	45	42,1	52,7
Na ₂ O ₃	4,4												
K ₂ O	0,5												
CO ₂	35,5	21	21	21	21	21	21	21	34	20	30,5	30,5	30

Fonte: Traversa et al. (2001).

Abreviações: Minerais: Carb., carbocernaíta; Hua., huanghoíta; Nor., norsethita. Rochas: CaC, calciocarbonatitos; MgC, magnesiocarbonatitos; FeC, ferrocronatitos; G, glimmeritos; MOP, mica-olivina clinopiroxenitos; MC, rochas híbridas.

goryíta Na₂(CO₃), *hidrotalcita* Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆, *huanghoíta-(Ce)* BaCe(CO₃)₂F, *kutnohorita* CaMn²⁺(CO₃)₂, *manasseíta* Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O, *nyerereíta* Na₂Ca(CO₃)₂ e *shortita* Na₂Ca₂(CO₃)₃ (Tabela 7.1.), além de outros como *breunnerita* FeMg(CO₃)₂, *witherita* Ba(CO₃), *zemkorita* Na₂Ca(CO₃)₂ e *quintinita* Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃.3H₂O. Este último preenche cavidades em dolomita carbonatitos da mina de Jacupiranga e foi descrito por Chao e Gault (1997), aparecendo associado com dolomita, magnetita, fluorapatita, flogopita, calcita e sulfetos (pirita, calcopirita, pirrotita). Outros carbonatos de formação hidrotermal ou secundária e presença mais comum incluem *aragonita* Ca(CO₃), *magnesita* Mg(CO₃), *rodocrosita* Mn(CO₃), ao lado de *cerussita* Pb(CO₃) e *malaquita* Cu₂(CO₃)(OH)₂, de menor frequência (Tabela 7.1). Excluídos os acessórios identificados nos carbonatitos de Araxá, Catalão I e II, Salitre e Tapira, as referências a muitos dos minerais acima não trazem em geral maiores informações texturais e composicionais, limitando-se apenas a registrar suas presenças. A projeção da composição dos carbonatos encontrados nas rochas de Catalão I e II é exibida no diagrama tetraédrico MgO-BaO-SrO-CaO da figura 7.6, extraída de Guarino et al. (2017).

Tabela 7.5. Análises químicas representativas de fluorocarbonatos de ETR das rochas carbonatíticas de Barra do Itapirapuã.

Mineral	Bastnäsita-(Ce)			Parisita-(Ce)				Synchysita-(Ce)							
	5/61.20	5/61.20	5/61.20	5/61.20	5/61.20	5/61.20	5/40.00	5/61.20	5/61.20	5/61.20	5/40.00	5/40.00	2/75.65	2/75.65	2/75.65
N	20	24	26	3	6	7	12	25	9	8	14	11	19	17	15
% em peso															
SiO ₂	<0,03	<0,03	<0,03	0,06	0,13	0,04	<0,03	0,05	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	0,08	0,07	0,09
Al ₂ O ₃	<0,02	0,03	<0,02	0,61	1,15	<0,02	<0,02	0,06	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,05	0,06
Y ₂ O ₃	0,48	0,57	0,69	0,21	0,33	0,39	0,09	0,29	0,47	0,67	0,15	0,12	0,69	0,43	0,71
La ₂ O ₃	24,25	23,90	23,62	22,67	22,06	23,46	27,01	18,11	19,02	16,81	21,22	20,66	11,41	11,66	10,20
Ce ₂ O ₃	30,29	30,24	29,62	27,04	27,47	28,09	30,41	25,91	24,60	23,69	24,95	25,20	24,90	24,62	22,83
Pr ₂ O ₃	1,95	1,88	2,08	1,77	1,60	1,75	1,55	1,76	1,65	1,65	1,36	1,40	2,40	2,40	2,22
Nd ₂ O ₃	6,07	6,14	6,50	4,91	5,21	5,07	3,42	5,73	5,20	5,06	3,43	3,46	9,38	9,09	9,23
Sm ₂ O ₃	0,77	0,76	0,81	0,43	0,46	0,51	0,09	0,59	0,54	0,56	0,19	0,10	1,26	1,11	1,28
Eu ₂ O ₃	0,29	0,32	0,29	0,11	0,18	0,20	0,04	0,17	0,18	0,23	0,12	0,12	0,31	0,29	0,38
Gd ₂ O ₃	0,67	0,71	0,72	0,35	0,33	0,42	0,07	0,44	0,44	0,49	0,14	0,15	0,83	0,68	0,90
Dy ₂ O ₃	0,20	0,18	0,25	0,10	0,09	0,11	<0,08	<0,08	0,19	0,20	<0,08	0,10	<0,08	<0,08	<0,08
Er ₂ O ₃	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	0,11	<0,09	<0,09	<0,09	0,11	<0,09	<0,09	<0,09	0,11	0,22	0,12
Yb ₂ O ₃	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
ThO ₂	2,76	2,58	2,46	4,14	3,45	4,01	0,55	1,64	3,31	5,02	0,41	0,37	4,36	5,03	3,85
UO ₂	0,06	<0,04	0,05	<0,04	0,05	0,07	0,04	<0,04	0,06	0,07	<0,04	<0,04	<0,04	0,09	0,06
SrO	2,00	1,87	2,23	1,82	1,54	1,63	1,46	0,79	1,09	1,48	0,97	1,22	1,13	1,31	1,00
CaO	1,27	1,33	1,92	5,80	10,16	10,44	7,75	14,51	16,53	17,82	18,04	17,83	16,08	15,11	16,21
F	8,84	8,45	8,61	8,58	7,64	9,10	8,96	8,23	9,17	9,85	7,78	7,44	9,20	9,20	7,98
-O=F	3,72	3,56	3,63	3,61	3,22	3,83	3,77	3,47	3,86	4,15	3,27	3,13	3,87	3,87	3,36
Total	76,25	75,44	76,30	75,07	78,74	81,48	77,70	74,89	78,78	79,58	75,50	75,09	78,36	77,49	73,73
Fórmula estrutural															
Ca	0,301	0,319	0,447	1,239	1,853	1,911	1,543	2,595	2,768	2,914	2,981	2,959	2,737	2,647	2,855
Sr	0,258	0,242	0,281	0,210	0,152	0,162	0,157	0,076	0,099	0,131	0,087	0,109	0,104	0,124	0,095
Σ1	0,559	0,561	0,728	1,449	2,005	2,073	1,700	2,672	2,867	3,045	3,068	3,068	2,841	2,772	2,951
Y	0,057	0,068	0,080	0,022	0,030	0,035	0,009	0,026	0,039	0,055	0,012	0,010	0,058	0,037	0,062
La	1,987	1,968	1,890	1,666	1,385	1,478	1,851	1,116	1,096	0,946	1,207	1,180	0,669	0,703	0,618
Ce	2,463	2,471	2,352	1,972	1,711	1,756	2,069	1,584	1,407	1,323	1,408	1,429	1,448	1,475	1,374
Pr	0,158	0,153	0,164	0,128	0,099	0,109	0,105	0,107	0,094	0,092	0,076	0,079	0,139	0,143	0,133
Nd	0,482	0,490	0,504	0,349	0,317	0,309	0,227	0,342	0,291	0,276	0,189	0,192	0,532	0,531	0,542
Sm	0,059	0,059	0,061	0,029	0,027	0,030	0,006	0,034	0,029	0,029	0,010	0,005	0,069	0,063	0,073
Eu	0,022	0,025	0,022	0,008	0,010	0,012	0,003	0,010	0,010	0,012	0,006	0,006	0,017	0,016	0,021
Gd	0,050	0,053	0,052	0,023	0,019	0,024	0,004	0,024	0,023	0,025	0,007	0,008	0,043	0,037	0,049
Dy	0,015	0,013	0,018	0,006	0,005	0,006	a.l.d.	a.l.d.	0,009	0,010	a.l.d.	0,005	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Er	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,006	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,005	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,005	0,011	0,006
Yb	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Th	0,139	0,131	0,121	0,188	0,134	0,156	0,023	0,062	0,118	0,174	0,014	0,013	0,158	0,187	0,144
U	0,003	a.l.d.	0,002	a.l.d.	0,002	0,003	0,002	a.l.d.	0,002	0,002	a.l.d.	a.l.d.	0,001	0,003	0,002
Si	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,011	0,022	0,007	a.l.d.	0,008	0,008	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,013	0,012	0,014
Al	a.l.d.	0,007	a.l.d.	0,142	0,230	a.l.d.	a.l.d.	0,011	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,005	0,010	0,011
Σ2	5,441	5,439	5,272	4,551	3,995	3,927	4,300	3,328	3,133	2,955	2,932	2,932	3,159	3,228	3,049
F	6,209	5,965	5,907	5,404	4,109	4,918	5,263	4,347	4,532	4,755	3,793	3,643	4,622	4,759	4,146
(CO ₃) ²⁺ _{calc}	6,071	6,066	6,062	6,100	6,079	6,083	6,012	6,035	6,064	6,090	6,007	6,008	6,086	6,101	6,080

Fonte: Ruberti et al. (2008).

Abreviações: a.l.d., abaixo do limite de detecção; N, número de análises.

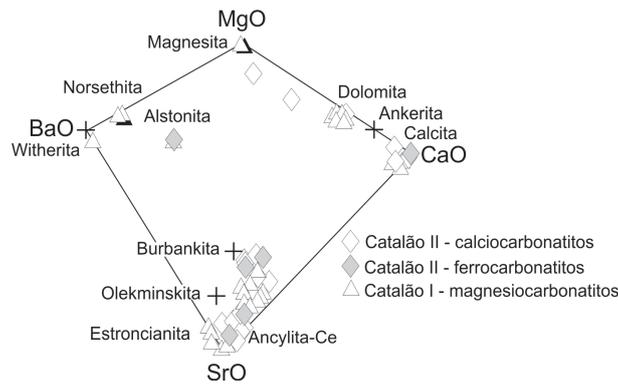


Figura 7.6. Diagrama de classificação para os minerais carbonáticos das rochas de Catalão I e II (Guarino *et al.*, 2017, simplificada).

7.2.6. Fosfatos

Os fosfatos, representados especialmente pelo grupo da apatita, constituem um dos constituintes mais característicos dos carbonatitos e estão presentes em todas as ocorrências, com a sua concentração variando em volume entre 2% e 5%. Dados obtidos por Kapustin (1980) indicam que os conteúdos de apatita aumentam junto às zonas de contatos dos corpos carbonatíticos, onde o processo de sua formação é mais intenso. Esse grupo contém a maior concentração de ETR em alguns carbonatitos, muito do F nos carbonatitos de estágios iniciais e médios, além de muito do Sr nos carbonatitos tardios (Hogarth, 1989). Mariano (1989a) chamou a atenção para a preferência seletiva dos ETR por fosfatos, como mostrado nos carbonatitos frescos das porções centrais dos complexos de Araxá e Catalão I. Nessas rochas, soluções hidrotermais de baixa temperatura teriam penetrado carbonatitos frescos ao longo de fraturas e reagido com apatita para formar pseudomorfos policristalinos de monazita e, em menor proporção, de quartzo. Mariano e Ring (1975) e Mariano (1978b) têm confirmado que apatita de carbonatitos, como também de rochas ígneas comuns e metamórficas, exibe luminescência em tonalidades de azul, fenômeno atribuído à emissão de Eu^{2+} a 410-430 μm . Já nas rochas de Araxá, Issa Filho *et al.* (1984) reconheceram catodoluminescência de cor violeta, com o espectro de emissão apontando para a presença principalmente de Eu^{2+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} como elementos ativadores. Um estudo mais completo que relaciona a cor produzida por catoluminescência e a composição química de apatitas, notadamente a distribuição dos ETR, procedentes de diferentes ambientes geológicos foi conduzida por Roeder *et al.* (1987). Dados obtidos para catorze amostras examinadas, uma das quais proveniente do complexo de Tapira, indicaram que os picos nos espectros de catodoluminescência são resultantes de ativação provocada por Mn^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} , bem como que o comportamento normalizado para condrito dos ETR mostra enriquecimento em ETRL para a maioria delas. Segundo Mariano e Ring (1975), todas as apatitas de ocorrência natural exibem virtualmente luminescência no espectro visível quando expostas à excitação por ultravioleta, laser ou eletrônica, fenômeno que se deve à presença de impurezas dos elementos acima que atuam como ativadores ou coativadores na apatita hospedeira. Ainda conforme esses autores, o processo é tão eficiente que cristais de apatita de dimensões da ordem de 20 μm são prontamente reconhecidos mesmo quando a sua concentração situa-se abaixo de 100 ppm.

Fluorapatita, cuja fórmula ideal é expressa como $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, é o mais abundante e importante mineral do grupo, com as demais espécies – *hidroxiapatita* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, *carbonato-fluorapatita* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})$ e *clorapatita* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, expressas por fórmulas químicas simplificadas e resultantes da apreciável substituição principalmente de Cl, CO_3 e OH –, aparecendo em menores

proporções. Apatita é interpretada como um mineral do estágio I (apatita I, Tabela 7.20), podendo persistir até a mineralização de estágios posteriores (II e III), especialmente na condição de mineral secundário, quando se mostra derivada da apatita primária por solução e reprecipitação. Em alguns complexos (p. ex., Barra do Itapirapuã, Jacupiranga, Juquiá), diferentes tipos de apatita ocorrem, sendo identificados pelo menos dois, com as suas relações texturais com as fases coexistentes se mostrando muito variáveis. Walter *et al.* (1995) forneceram dados químicos para os três tipos de apatita em Juquiá (Tabela 7.6), que evidenciam as diferenças existentes entre eles, com destaque para a maior riqueza em SrO do tipo III, de origem secundária, e para o conteúdo mais elevado em Na₂O, SrO, BaO e F, e menor em OH do tipo II quando comparado ao tipo I. Nos magnesiocarbonatitos da intrusão Sul de Morro Preto, Nascimento (2018), baseado em dados texturais, modo de ocorrência e associação mineralógica, distinguiu quatro tipos de apatita mostrando variações químicas expressivas especialmente para os elementos Na, F e Sr. Em geral, nos carbonatitos de cristalização inicial, apatita se apresenta comumente idiomórfica, de hábito prismático ou como grãos ovoides, e de ocorrência isolada ou na forma de agregados. Os cristais prismáticos são quase sempre equigranulares com os tabulares ausentes. Nesse estágio de formação, o mineral acha-se distribuído uniformemente no corpo da rocha e com frequência ocupa os interstícios dos grãos de calcita. Pode ocorrer também como fenocristais, interpretados como de formação primária, ou ainda, de origem secundária na condição de cristais de granulação fina preenchendo veios e cavidades. Comumente aparece também como inclusão em outros minerais, notadamente opacos e monazita, ou contendo inclusões como baddeleyíta e pirocloro. Em especial em algumas ocorrências (p. ex., Anitápolis, Catalão II, Ipanema), a apatita é tipicamente uma fase *cumulus*, originando concentrações por vezes unimineralicas na forma de lentes de espessura centimétrica, referidas na literatura como apatititos. No complexo de Ipanema, Guarino *et al.* (2012) descreveram apatititos com aproximadamente 60% de apatita modal, por exemplo. Estruturas cumuláticas envolvendo apatita associada com outras litologias (glimmeritos, clinopiroxenitos) são também citadas.

Informações sobre o quimismo das apatitas nas ocorrências examinadas não são muito numerosas, com os dados disponíveis, além daqueles sobre Juquiá, incluindo os relativos às ocorrências de Araxá – que indicam uma composição uniforme para o mineral, com concentrações altas em P₂O₅ e CaO, teores de SrO no intervalo de 3% a 5%, chegando, contudo, a 10% nas variedades mais enriquecidas em Sr (Traversa *et al.*, 2001) –, assim como às de Catalão I (Cordeiro *et al.*, 2010), Catalão II (Guarino *et al.*, 2017), Jacupiranga (Morbidelli *et al.*, 1986; Costanzo *et al.*, 2006), Morro Preto (Nascimento, 2018) e Tapira (Eberhardt, 2014). Na Barra do Itapirapuã, Ruberti (1988) observou que o mineral mostra variação química significativa entre os diferentes tipos petrográficos. Nos magnesiocarbonatitos sem venulações tardias, apatitas com flúor (F entre 0,9% e 1,35%) contêm 0,25% a 0,5% de SrO e 0,36% a 0,68% de $\Sigma\text{ETRL}_2\text{O}_3$, enquanto nos ferrocarnatitos com venulações tardias as fluorapatitas (F entre 2,2 e 3,4%) possuem de 0,7% a 2,6% de SrO e de 0,4% a 2,2% de $\Sigma\text{ETRL}_2\text{O}_3$. Zonamentos composicionais de maior expressão foram registrados nas fluorapatitas, com o padrão dominante indicando aumento das concentrações de SrO e $\Sigma\text{ETRL}_2\text{O}_3$ e diminuição de CaO do núcleo para as bordas dos cristais. Em alguns complexos (p. ex., Morro Preto, Nascimento, 2018), o padrão de zonamento do mineral para o par Mg-Fe indica enriquecimento em Fe-dolomita nas bordas dos cristais de dolomita. Feições texturais das apatitas presentes nas litologias (P1, foscoritós; P2, apatita nelsonitos; P3, magnetita nelsonitos; DC, dolomita carbonatitos) de Catalão I variam fortemente com o seu estágio de evolução e análises químicas parciais representativas apresentam maior enriquecimento em Sr nos dolomita carbonatitos, juntamente com o concomitante empobrecimento em Ca, quando comparado às demais litologias (Tabela 7.7). Zonamento químico é também registrado, com os núcleos dos cristais de apatita sendo progressivamente mais

Tabela 7.6. Análises químicas de apatitas de Juquiá. Apatita do tipo I é definida como uma hidroxifluorapatita, e dos tipos II e III, como um carbonato-fluorapatita.

	Tipo I	Tipo II	Tipo III
% em peso			
P ₂ O ₅	42,82	37,61	38,92
CaO	54,05	49,69	49,51
Na ₂ O	0,11	2,36	1,46
SrO	0,51	1,15	4,14
BaO	0,10	0,20	0,43
MgO	0,05	0,07	0,13
MnO	0,04	0,12	0,11
Al ₂ O ₃	0,01	0,28	0,08
Fe ₂ O ₃	0,05	0,34	0,26
K ₂ O	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,12	0,13	0,06
TiO ₂	0,00	0,00	0,06
S (total)	0,02	0,02	0,02
F	0,85	2,60	1,86
Cl	0,10	0,00	
CO ₂	0,32	2,01	
H ₂ O ⁺	0,66	0,12	
Soma	99,81	96,54	96,96
N	104	113	21

Fonte: Walter *et al.* (1995).

Abreviação: N, número de amostras.

Tabela 7.7. Análises químicas representativas de apatitas de Catalão I.

Amostra	110		149		230A		230B		304A	
Tipo de Rocha	P1	P1	DC	DC	P2	P2	P3	P3	P2	P2
Posição	N	B			N	B	N	B	N	B
% em peso										
P ₂ O ₃	41,13	41,43	40,46	40,13	41,91	42,80	41,87	42,59	41,61	41,38
SiO ₂	1,01	0,70	0,43	0,16	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
La ₂ O ₃	0,47	0,35	0,33	1,00	0,37	0,28	0,84	0,52	0,53	0,28
Ce ₂ O ₃	1,00	0,92	1,58	1,71	0,85	0,71	1,95	0,76	1,25	0,50
Al ₂ O ₃	a.l.d.	0,02	0,62	0,16	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
CaO	51,81	52,59	46,70	46,41	51,21	52,58	48,42	50,92	49,76	52,21
SrO	1,04	0,62	5,36	5,36	3,18	1,54	4,08	3,19	4,21	1,55
MgO	0,07	a.l.d.	0,15	0,13	a.l.d.	a.l.d.	0,05	a.l.d.	a.l.d.	0,10
Fe ₂ O _{3t}	a.l.d.	a.l.d.	1,05	0,48	a.l.d.	0,11	0,10	0,11	0,14	0,07
BaO	a.l.d.	a.l.d.	0,28	0,09	0,20	a.l.d.	0,08	0,07	a.l.d.	a.l.d.
Na ₂ O	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,35	a.l.d.	a.l.d.	0,71	a.l.d.	0,09	a.l.d.
K ₂ O	a.l.d.	a.l.d.	0,13	0,15	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Total	96,53	96,63	97,09	96,13	97,72	98,02	98,1	98,16	97,59	96,09

Fonte: Cordeiro *et al.* (2010), simplificada.

Abreviações: P1, foscorito; P2, apatita nelsonita; P3, magnetita nelsonita; DC, dolomita carbonatita; N, núcleo; B, borda; a.l.d., abaixo do limite de detecção.

Observações: todo Fe calculado como Fe³⁺; F não foi analisado.

ricos em Sr nos foscoritos e de tendência inversa nos nelsonitos. Apatita nos calciocarbonatitos de Catalão II (Guarino *et al.*, 2017) tem teor em SrO de 1,1% a 2,1% e F de 3,5% a 3,8%. Nas litologias associadas (apatititos, flogopititos, magnetititos), a concentração em SrO é inferior a 1,4% e a de F muito similar (apatititos, ~3,7%; flogopititos, 3,5-3,8%; magnetititos, 3,1%). De outro modo, considerando a evolução das apatitas em Catalão I, Toledo *et al.* (2004a) definiram

três gerações do mineral: ígnea, pós-magmática ou hidrotermal e supérgena. As principais tendências observadas da primeira para a terceira geração foram: aumento dos teores de CO_3^{2-} , F e Ca e na razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, e diminuição dos conteúdos de Sr, Na e ETR. Tendências de evolução química semelhantes são encontradas entre as diferentes gerações de apatita de Tapira (Ferrari *et al.*, 2001).

Em Jacupiranga, Morbidelli *et al.* (1986) investigaram as apatitas das bandas de reação resultantes da transformação dos jacupiranguitos em contato com carbonatitos pela ação de fluidos enriquecidos em álcalis e CO_2 , provavelmente derivados do magma carbonatítico. Bandas concêntricas de composição alternada silicática e carbonática foram formadas, apresentando maior predominância de anfibólio, flogopita e olivina. Como mostrado nas análises parciais da tabela 7.8, as apatitas presentes nos carbonatitos e nas bandas são quimicamente homogêneas, revelando sua fonte comum a partir do magma carbonatítico.

Ainda em Jacupiranga, mencione-se o trabalho metuculoso de Costanzo *et al.* (2006) sobre inclusões fluidas presentes nas apatitas das rochas carbonatíticas. Petrograficamente, dois tipos de apatita foram distinguidos: o primeiro maior e alongado, intimamente associado com magnetita, flogopita e pirocloro, além de contendo grande número de inclusões sólidas e aquosas, confinadas principalmente às partes centrais do mineral, em zonas claramente delineadas. Silvita, calcita, burbankita, apatita, piritita, calcopirita e ilmenita representam as fases sólidas mais comuns aprisionadas dentro das inclusões fluidas primárias e refletem a assembleia geral dos carbonatitos. O segundo se apresenta na forma de agregados de granulação fina e cordões de pequenos grãos ovoides e é praticamente isento de inclusões. Catodoluminescência, em tonalidades de verde-claro, com Mn como elemento ativador, possibilita realçar os diferentes estágios de crescimento dos cristais de apatita e as variações químicas existentes entre o núcleo e as margens dos grãos. Dados químicos relativos às apatitas de diferentes litologias do complexo demonstram que o mineral é rico em Sr (0,35-0,55%) e tem baixa concentração em MnO ($\leq 0,15\%$). A composição dos elementos maiores nos minerais de Jacupiranga é relativamente constante, inexistindo zonamento químico gradual ao longo dos cristais individuais de apatita, mas tão somente pequenas e bruscas mudanças composicionais entre núcleo e margens, bem como na distribuição dos diferentes tipos de inclusões fluidas. Como resultado, os núcleos dos cristais de apatita são mais ricos em Sr e ETR que as respectivas bordas em função da presença das inclusões em que esses elementos foram aprisionados. Segundo Hogarth (1989), o comportamento do zonamento químico em apatitas não é uniforme, e é descrito enriquecimento em Sr e F nos núcleos de cristais e em Na e ETR nas margens (Hogarth *et al.*, 1985), contrastando, em outros casos, com a maior riqueza em F nas bordas e, como observado também em Jacupiranga, com o maior teor em Sr e ETR nas partes centrais (Hogarth *et al.*, 1989). Anomalia positiva em Ce foi também observada em ambos núcleo como nas bordas dos cristais de apatita, ao contrário da negativa descrita por Puchelt e Emmermann (1976) nos carbonatitos de Kaiserstuhl, na Alemanha.

Tabela 7.8. Dados químicos para apatitas das bandas de reação dos carbonatitos de Jacupiranga.

	1	2	3	4	5	6
% em peso						
CaO	55,26	55,72	55,63	55,61	55,90	55,20
P_2O_5	41,60	42,01	41,82	42,19	42,35	41,52
SrO	0,49	0,30	0,47	0,48	0,30	0,34
F	2,94	2,06	2,32	2,43	2,56	2,92
Total	100,29	100,09	100,24	100,71	101,11	99,98
-O=F	1,24	0,87	0,98	1,02	1,08	1,23

Fonte: Morbidelli *et al.* (1986), simplificada.

Legendas: 1 e 2 - carbonatitos; 3 - banda A (anfíbólica); 4 - banda B (flogopítica); 5 e 6 - banda C (olivínica).

Ainda dignas de registro são as investigações minuciosas das apatitas do complexo carbonatítico de Tapira conduzidas por Ferrari *et al.* (2001) e também por Eberhardt (2014), o qual fornece análises químicas médias para os minerais dos carbonatitos (Tabela 7.9) e das rochas silicáticas associadas. Os dados gerais obtidos indicam composições relativamente variadas, com valores de SiO₂ até 0,80%, CaO oscilando de 47,00% a 53,62%, Na₂O inferior a 1,24%, SrO de 0,48% a 3,26% e P₂O₅ cobrindo amplo espectro de 37,44% a 41,82%. FeO e MgO aparecem em concentrações muito baixas. As concentrações muito altas de F (até 2,74%) e baixas de Cl (até 0,01%) parecem indicar que a variedade dominante corresponde a uma fluorapatita. Zonamento químico é pouco evidente. Enquanto Hogarth (1989) citou o conteúdo dos óxidos de ETR (Σ ETR) nas apatitas dos carbonatitos em geral como sendo de menos de 1% a mais de 8% em peso, nas rochas de Tapira esse teor varia de pouco menos de 1% a 2,84% e, além disso, tende a aumentar nas apatitas dos carbonatitos tardios. Hogarth (1989) destacou também que o teor em Sr das apatitas aumenta em geral dos carbonatitos iniciais aos tardios, sugerindo que o elemento é associado com calcita nas rochas mais primitivas e está concentrado na barita e estroncianita nas mais tardias. Também característico desses minerais é o alto grau de fracionamento das ETRL em relação às ETRP. Análises por espectrometria de massa com ablação por laser para duas amostras de apatita citadas em Eberhardt (2014) constam da tabela 7.10. Nesse trabalho são também mostrados diagramas de variação química correlacionando elementos maiores, traços e terras raras com o propósito de melhor entender a evolução das apatitas. Nos carbonatitos, a substituição Ca²⁺ ↔ Sr²⁺ desempenha papel importante, mas ela não se dá na relação 1:1, o que parece sugerir que outros elementos, as terras raras, por exemplo, poderiam atuar na substituição do cálcio.

Tabela 7.9. Composições químicas médias de apatitas de carbonatitos de Tapira.

Amostra	AT-55	AT-502	AT-44	AT-43	AT-60	AT-504	AT-131
N	7	2	2	14	11	12	4
% em peso							
SiO ₂	0,06	0,00	0,21	0,80	0,26	0,07	0,21
FeO	0,01	0,06		0,07	0,09	0,03	
MnO		0,03		0,02	0,03	0,02	
MgO		0,06		0,02	0,03	0,03	
CaO	52,45	47,00	50,70	52,02	53,62	52,24	52,75
Na ₂ O	0,23	1,24	0,43	0,18	0,27	0,26	0,22
P ₂ O ₅	39,55	37,44	41,16	38,13	40,74	41,81	41,82
BaO	0,01	0,00		0,01	0,02	0,02	
SrO	0,95	3,26	2,05	1,06	1,11	1,02	0,48
PbO		0,14		0,04	0,04	0,03	
F	2,11	2,74	2,69	1,99	2,24	1,74	1,91
Cl	0,00	0,01		0,01	0,01	0,00	
SO ₃	0,02	0,02		0,03	0,01	0,05	
La ₂ O ₃	0,18	0,64	0,45	0,25	0,13	0,20	0,18
Ce ₂ O ₃	0,45	1,44	0,93	0,54	0,33	0,53	0,43
Pr ₂ O ₃	0,04	0,15	0,11		0,05	0,11	
Nd ₂ O ₃	0,19	0,60	0,42	0,22	0,16	0,24	0,36
Soma ETR	0,86	2,84	1,80	1,12	0,67	1,08	0,97
Total	96,26	94,92	99,04	95,30	99,14	98,45	98,36
O=F,Cl	0,89	1,15	1,13	0,84	0,94	0,73	0,80
Total	95,37	93,76	97,90	94,45	98,20	97,72	97,56

Fonte: Eberhardt (2014), simplificada. N, número de análises.

Tabela 7.10. Análises por ablação com laser de apatita em duas amostras de carbonatito de Tapira (valores em ppm).

Amostra	AT043	AT060	AT043	AT060	AT043	AT060		
Ba	59	98	V	108	38	Gd	166	139
Sr	8961	11111	As	12	10	Tb	17	13
Hf	0,2	0,1	La	1726	1307	Dy	71	54
Y	256	180	Ce	3666	3523	Ho	11	8
Nb	1,9	2,0	Pr	425	449	Er	21	15
Ta	0,02	0,04	Nd	1623	1686	Tm	2	1
Th	55	58	Sm	222	232	Yb	11	7
U	34	33	Eu	66	54	Lu	1,2	0,8

Fonte: Eberhardt (2014), simplificada.

Observação: número de análises, respectivamente, 4 e 5.

Intemperismo dos carbonatitos levando à solução dos carbonatos é o fator responsável pela liberação de apatita, primária ou secundária, que acumula em depósitos residuais de considerável tamanho, como registrado em diversas ocorrências mundiais, notadamente as brasileiras. Em Araxá, por exemplo, o minério de apatita é descrito por Grossi-Sad e Torres (1978) como constituído por grãos de apatita residual com sobrecrescimento de apatita secundária. Apatita pode ser destruída durante o ciclo do intemperismo e totalmente decomposta (Mariano, 1989a).

O comportamento da apatita durante a alteração intempérica foi investigado detalhadamente por Toledo e Pereira (2001) em rochas dos complexos de Catalão I e Juquiá, sendo a fosfatogênese secundária controlada principalmente pela presença de Al na composição química do mineral. Assim, a neoformação de fosfatos em ambiente sem Al (Juquiá) leva ao aparecimento de fases apatíticas supérgenas com composições, morfologias e texturas muito diferentes daquelas exibidas pela apatita original das rochas sãs. Por outro lado, em Catalão I, onde a associação do carbonatito se dá com rochas alcalinas silicáticas ricas em Al, tem lugar a formação de fases de fosfatos aluminosos e de fases apatíticas supérgenas sem Al somente em alguns locais.

Monazita-(Ce) Ce(PO₄) é um dos principais minerais fosfáticos com ETR e acessório frequente em carbonatitos tardios. Costuma estar presente como pequenos cristais formando feixes de arranjo radial ou como massas granulares, além de encontrado quase sempre em associação com quartzo, barita, sulfetos e estroncianita. Quando ao lado de apatita, mostra-se na maioria das vezes intersticial e provavelmente cristalizado a partir de soluções ou fundidos com excesso de P₂O₅, e com toda a concentração em ETR totalmente consumida (Mariano, 1989a). Ce₂O₃ é a terra rara mais abundante, com uma concentração que pode atingir até 37% em glimmeritos associados aos carbonatitos de Araxá (Traversa *et al.*, 2001), porém, La e Sm são também referidos. Particularmente, essa amostra analisada apresentou 4,8% de ThO₂ e teores altos de SrO e BaO. Feições químicas similares foram encontradas por Toledo *et al.* (2004b) em rochas carbonatíticas e silexíticas de Catalão I, com os teores de Ce₂O₃ atingindo até 32,86%; já os de La₂O₃ e Sm₂O₃ se mostraram também muito expressivos, alcançando, respectivamente, até 24,73% e 1,36%. Monazita é uma fase importante da cobertura laterítica associada à mineralização de nióbio do complexo de Barreiro, em Araxá, correspondendo a 5,0% da composição mineralógica média do minério (Paraíso e Fuccio Jr., 1986). Em Catalão I, a monazita ocorre associada ao carbonatito e às rochas silicificadas na forma de agregados criptocristalinos muito porosos e descontínuos, sendo as relações texturais indicativas de que a sua ligação com o carbonatito é tardia quando comparada aos carbonatos e à apatita. No caso do silexito, ela é contemporânea ao quartzo, e é interpretada como de origem hidrotermal durante os processos de silicificação que afetaram o complexo nas fases finais do evento

magmático responsável pela sua formação (Toledo *et al.*, 2004b). Informações gerais sobre a ocorrência e variação composicional de fosfatos do grupo da monazita em carbonatitos são encontradas no trabalho de Toledo e Pereira (2003). Segundo Mariano (1989a), monazita, o mineral supergênico mais comum em carbonatitos, é abundante porque muitas dessas rochas contêm apatita acessória, sendo os ETR e PO₄ liberados dos carbonatos e da apatita durante o processo de intemperismo para formar a monazita.

Fosfatos de formação hidrotermal e/ou secundária são comuns e representados principalmente por *isokita* CaMg(PO₄)F, *rhabdofânio* Ce(PO₄).H₂O, *torbernita* Cu(UO₂)₂(PO₄)₂.12H₂O, *xenotima-(Y)* Y(PO₄) e fases ricas em Al do grupo da crandalita (Toledo, 2000; Toledo *et al.*, 2002; Ferrari *et al.*, 2007), que incluem *gorceixita* BaAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆ e *goyazita* SrAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆ (Tabela 7.1), assim como *florencita* CeAl₃(PO₄)₂(OH)₆ e *autunita* Ca(UO₂)₂(PO₄)₂.10-12H₂O. Esses minerais são citados em diversas ocorrências, alguns com maior riqueza de pormenores, como, por exemplo, em Catalão (Toledo, 1999, 2000; Toledo *et al.*, 2002; Ferrari *et al.*, 2007); porém, na maioria das vezes as referências sobre eles não são acompanhadas de dados químicos ou informações descritivas mais relevantes.

7.2.7. Sulfatos

Barita Ba(SO₄) é o mais importante mineral do grupo e localmente abundante em muitos carbonatitos. O modo de ocorrência é muito diversificado, aparecendo em todos os estágios de evolução dos carbonatitos, mas, sobretudo, na condição de fase típica de intrusões tardias, na qual costuma integrar uma assembleia mineralógica de origem notadamente hidrotermal e/ou secundária e de granulação fina a muito fina. Essa assembleia, formada a partir de fluidos de baixa temperatura, reúne frequentemente quartzo, apatita, fluorita e sulfetos, além de fluorocarbonatos com ETR, feldspato alcalino e produtos de alteração (zeólitas). Barita está presente em geral como cristais xenomórficos incolores e sempre preenchendo pequenos veios de dimensões milimétricas a centimétricas. Em Juquiá, os veios de barita são tipicamente de formação hidrotermal e, segundo Walter *et al.* (1995), representam o terceiro estágio de cristalização do complexo. Análise química citada por esses autores demonstra que o mineral é predominantemente composto por BaO (64,83%) e S (total, 24,66%) e contém pequenas quantidades de Al e Na. Ocasionalmente, barita encontra-se associada a lateritos formando depósitos de interesse econômico – caso, por exemplo, de Araxá (Silva, 1985). Dados fornecidos por Paraíso e Fuccio Jr. (1986) indicaram que a composição mineralógica do minério dessa ocorrência contém 20% de barita. Segundo Kapustin (1980), barita de geração inicial é incolor e rica em Sr, enquanto a de formação tardia apresenta tonalidade amarelada e acha-se associada com estroncianita.

Outros minerais sulfáticos descritos na literatura, igualmente de formação hidrotermal e/ou secundária, incluem *anglesita* Pb(SO₄), *anidrita* Ca(SO₄) e mais raramente, *celestina* Sr(SO₄) (Tabela 7.1).

7.2.8. Silicatos

O conteúdo dos minerais silicáticos em carbonatitos não é normalmente alto, mas se caracteriza pela grande diversidade, com representantes dos principais grupos: granadas, olivinas, clinopiroxênios, anfibólios, micas e quartzo. Feldspatos e feldspatoides são menos importantes e, na condição de acessórios, são reconhecidos vários minerais, entre eles, titanita, zircão, ru-

tilo, ilmenita etc. Os silicatos serão discutidos na ordem crescente de complexidade estrutural: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, flossilicatos e tectossilicatos.

7.2.8.1. Nesossilicatos

Granadas são pouco comuns em carbonatitos, mas de grande abundância nas rochas alcalinas associadas, particularmente nas sieníticas, nas da série melteigito-ijolito-urtito e nos bebedouritos, foscoritos e clinopiroxenitos. Esses minerais foram descritos em grande número de ocorrências alcalino-carbonatíticas e pesquisados com maiores detalhes em algumas delas (p. ex., em Itapirapuã, por Gomes *et al.*, 1968; em Araxá, por Traversa *et al.*, 2001; em Tapira, por Brod *et al.*, 2003 e por Eberhardt, 2014; em Salitre, por Barbosa *et al.*, 2012b; em Catalão II, por Guarino *et al.*, 2017). O seu modo de formação é muito diversificado, e o mineral se apresenta como fase primária ou tardia, com contornos poliédricos, na forma de cristais disseminados ou agregados, interdigitado com cristais de clinopiroxênio, associado intimamente com titanita (ou perovskita) e opacos ou, ainda, como fenocristais (e antecristais) ou membro da massa fundamental em rochas vulcânicas. Ao microscópio, segundo Gomes e Comin-Chiaramonti *et al.* (2017), as granadas exibem coloração variável de castanho-escuro, quase opaco, a castanho-claro e representam típico produto de cristalização tardia, como aliás sugerido pela textura poiquilítica comum dos seus cristais, em que outros constituintes da rocha, como clinopiroxênios e titanita, são por eles englobados. Em Araxá, Traversa *et al.* (2001), além de mencionar a sua concentração em TiO₂ (10-11%) e associação com perovskita e opacos, fizeram também referência à presença de uma segunda espécie de granada nas rochas piroxeníticas do complexo, com 11,3% de ZrO₂ e correspondendo a uma fase conhecida como *kimzeíta* Ca₃Zr₂(SiAl₂)O₁₂ (Milton *et al.*, 1961). Uma origem primária ou metassomática para as granadas titaníferas em geral é também sugerida por Flohr e Ross (1990) e Ulrych *et al.* (1994).

Nas ocorrências pesquisadas, as granadas são essencialmente do tipo andradita com Ti, e o mineral, na sua quase maioria, é definido como *melanita* Ca₃Fe³⁺₂(SiO₄)₃ (teor de TiO₂ até 15%, cf. Deer *et al.*, 1992; acima desse limite o mineral é classificado como *schorlomita*, uma fase menos frequente). O quimismo, mostrando riqueza em TiO₂ e também em ZrO₂, como no caso de Araxá, é tido como indicativo de uma atividade magmática de afinidade carbonatítica (Platt e Mitchell, 1979). A figura 7.7 ilustra a projeção das análises de granadas ricas em TiO₂ das rochas bebedouríticas de Tapira, juntamente com as curvas de cristalização desses minerais para outras ocorrências alcalinas brasileiras (cf. Ruberti *et al.*, 2012), no diagrama ternário *andradita* Ca₃Fe³⁺₂(SiO₄)₃, *schorlomita* Ca₃Ti₂(SiFe³⁺)₂O₁₂ e *morimotoíta* Ca₃(TiFe²⁺)(SiO₄)₃ de Locock (2008). As variações composicionais são indicativas de uma clara tendência de enriquecimento progressivo da molécula de andradita com a evolução magmática, como já assinalado por Ruberti *et al.* (2012) para as rochas do complexo do Banhadão. Os dados químicos disponíveis para as granadas de Tapira e Salitre foram obtidos tão somente em bebedouritos e, em linhas gerais, não apresentam diferenças muito significativas, com os teores de TiO₂ compreendidos, respectivamente, nos intervalos de 6,55% a 15,29% e 4,5% a 18,0%. São minerais também ricos em CaO (respectivamente, 30,88-32,99% e 31-33%), além de pobres em Al₂O₃ (0,16-0,66% e 0,1-1,3%). A figura 7.8 mostra a projeção dos dados no diagrama ternário de Locock (2008), evidenciando a maior riqueza nos componentes andradita e morimotoíta desses minerais. A registrar que análises de granadas provenientes de carbonatitos não estão disponíveis na literatura.

Zonamento químico é a feição mais distintiva das granadas titaníferas, tendo sido investigado mais detidamente por Gomes (1969) nas rochas alcalinas sieníticas do complexo de Ita-

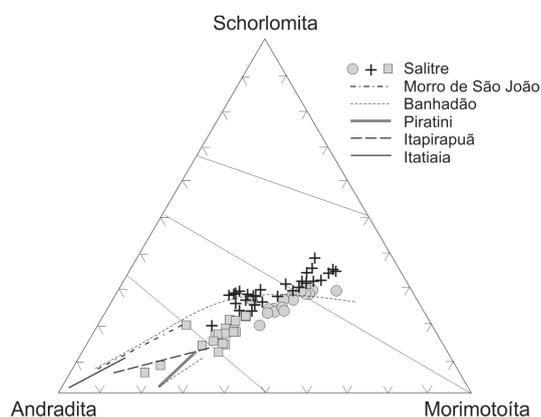


Figura 7.7. Gráfico mostrando a variação composicional de granadas titaníferas no diagrama ternário schorlomita-andradita-morimotoita para algumas ocorrências alcalinas brasileiras (Barbosa *et al.*, 2012b).

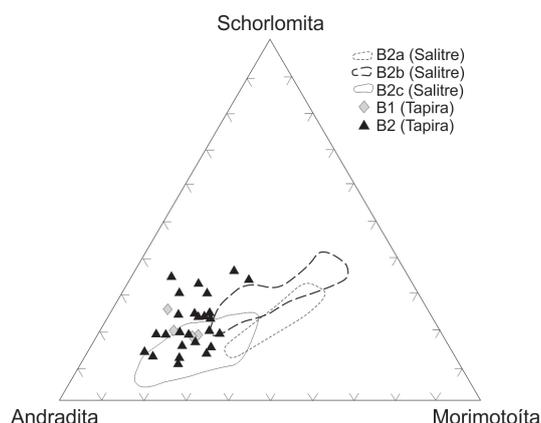


Figura 7.8. Diagrama ternário schorlomita-andradita-morimotoita para granadas de rochas bebedouríticas dos complexos de Tapira e Salitre (Eberhardt, 2014).

pirapuã. O padrão dominante, com as partes centrais de coloração mais escura circundadas por bandas mais claras dispostas simetricamente, indica maior enriquecimento no núcleo dos cristais em TiO_2 e empobrecimento nas bordas em Fe_2O_3 e subordinadamente em SiO_2 , levando a sugerir que Ti está presente no mineral substituindo o Fe, e também o Si. Comportamento similar é exibido pelas granadas titaníferas das rochas do complexo alcalino de Banhadão (Ruberti *et al.*, 2012). O papel controverso desempenhado pelo Ti na estrutura das granadas titaníferas é discutido nos trabalhos de Gomes (1969) e de Gomes e Comin-Chiaramonti (2017).

Olivinas são minerais de ocorrência generalizada em carbonatitos e rochas alcalinas associadas, especialmente as de composição máfica-ultramáfica, estando presentes como constituintes menores ou acessórios nos carbonatitos – ainda que excepcionalmente possam representar até 31% da moda em calciocarbonatitos de Salitre, cf. Barbosa *et al.* (2012a) –, e como constituintes essenciais nas demais variedades, além de quase sempre como produto de cristalização inicial dos estágios I e II (Tabelas 7.19 e 7.20). O modo de formação é muito variado, apresentando-se como mega a microcristais (e antecristais), euédricos a subédricos, como fenocristais em diques, como xenocristais e, ao lado de clinopiroxênios, como fase principal de associações *cumulus* e *intercumulus* em intrusões com estruturas bandadas, contendo com frequência microinclusões de opacos. Exemplos dessa associação são encontrados nos complexos de Jacupiranga e Juquiá, por exemplo, onde rochas cumuláticas frescas de natureza dunítica, piroxenítica e gábrica ocupam áreas expressivas. Nas rochas da zona de reação do complexo de Jacupiranga (camada O), as olivinas estão representadas por mais uma geração, como sugerido por variações texturais e evidências mineralógicas (Morbidelli *et al.*, 1986). Localmente, como no caso de

Salitre (Barbosa *et al.*, 2012a), as olivinas se mostram envolvidas por cristais de perovskita ou flogopita. Esses últimos autores descreveram também a presença de xenocristais de olivina, de contornos arredondados, em calciocarbonatitos do complexo, sugerindo a ação de processo de reabsorção pelo magma.

Olivinas encontram-se frequentemente alteradas em serpentina, celadonita e bowlingita, sendo o processo de transformação acompanhado da formação de carbonatos (dolomita, calcita), minerais argilosos (saponita e/ou nontronita), opacos (hematita, goethita), os quais se cristalizam principalmente ao longo das fraturas dos grãos, e quartzo. Porém, em algumas ocorrências de carbonatitos (p. ex., Jacupiranga, Mitchell, 1978; Gaspar, 1992; Morbidelli *et al.*, 1986) ou de foscoritos (p. ex., Salitre, Cordeiro *et al.*, 2010), as olivinas se mostram substituídas por clinohumita. Já nos olivina melilitos de Lages (Traversa *et al.*, 1994; Scheibe *et al.*, 2005), elas ocorrem associadas com *monticellita* $CaMgSiO_4$, um mineral raro em carbonatitos e presente apenas no seu estágio I de formação (Tabelas 7.19 e 7.20).

A composição das olivinas é razoavelmente homogênea nos carbonatitos, situando-se em geral no campo da *forsterita* Mg_2SiO_4 (Fo₉₀₋₁₀₀). Nos carbonatitos de Araxá, Traversa *et al.* (2001) reportaram concentrações de forsterita variando de Fo₉₅₋₉₈, enquanto Morbidelli *et al.* (1986) obtiveram valores de Fo₉₃₋₉₇ para as rochas da zona de reação do complexo de Jacupiranga. Composições menos magnesianas caracterizam invariavelmente as rochas alcalinas associadas na totalidade das ocorrências investigadas, levando à presença de outros membros da série. Especificamente no caso de Salitre, Barbosa *et al.* (2012a) forneceram valores de Fo_{91,0-97,8} para os carbonatitos e de Fo_{87,7-98,9} para os foscoritos, ambas consideradas as rochas mais evoluídas do complexo, e de composição na faixa da crisotila (Fo₈₃₋₈₇) para os bebedouritos. Essa aparente contradição, em que as rochas menos evoluídas do distrito contêm os teores mais baixos em forsterita acha-se evidenciada na figura 7.9. Para Jacupiranga, dados recentes obtidos por Chmyz *et al.* (2017) indicaram composição no intervalo de Fo₈₃₋₈₄ para as olivinas de dunitos e wehrlitos e no de Fo₆₄₋₆₆ para as fases *cumulus* do mineral em rochas piroxeníticas portadoras de olivina.

Análises químicas de olivinas de carbonatitos são disponíveis nos trabalhos de Morbidelli *et al.* (1997) e Barbosa *et al.* (2009) relativos ao complexo de Salitre e de Morbidelli *et al.* (1986) ao de Jacupiranga. Os primeiros dados estão listados nas tabelas 7.11 e 7.12. Além da natureza fortemente magnesiana do mineral, eles sinalizam também para as baixas concentrações em NiO e Cr₂O₃ e, sobretudo, em CaO. Nas rochas de Salitre, os teores de NiO e Cr₂O₃ são, respectivamente, de até 0,05% e até 0,02%, segundo Barbosa *et al.* (2012a). Morbidelli *et al.* (1997) reportaram apenas uma análise com 0,03% de NiO e nenhum dado para Cr₂O₃. No tocante ao CaO, os valores obtidos por Barbosa *et al.* (2012a) são, no entanto, mais distintos, variando até 0,06% nos magnesiocarbonatitos e de 0,01% até 1,2% nos calciocarbonatitos. Morbidelli *et al.* (1997) forneceram teores de 0,02% até 0,11% de CaO. Quanto ao MnO, os conteúdos são igualmente baixos para os minerais de Salitre, oscilando de 0,3% a 0,4% nos magnesiocarbonatitos e de 0,4% a 1,2% nos calciocarbonatitos (Barbosa *et al.*, 2012a). Já os valores obtidos por Morbidelli *et al.* (1997) para MnO cobrem um intervalo menor, de 0,34% a 0,56%. Análises representativas das olivinas de Jacupiranga são parciais e se referem ao mineral de carbonatitos e das faixas carbonáticas da camada O da zona de reação do complexo envolvendo clinopiroxenitos (jacupiranguitos) e carbonatitos. Elas estão reunidas na tabela 7.13, extraída de Morbidelli *et al.* (1986), e mostram, a exemplo de Salitre, o baixo conteúdo em CaO do mineral (até 0,31%) e a pequena concentração e menor variação em MnO (0,22-0,50%). Os cristais maiores de olivina incluem flogopita e grãos bem desenvolvidos de opacos, confirmando a hipótese de que a formação dessas olivinas é posterior à da flogopita, uma fase abundante na camada P, que na zona

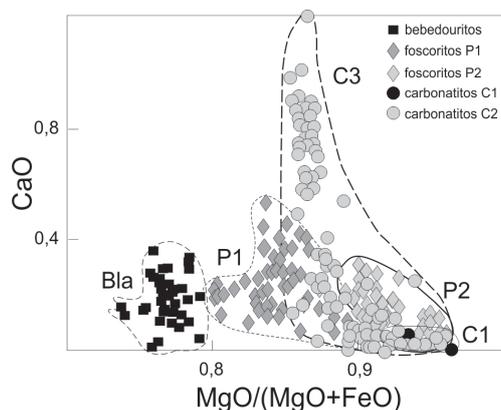


Figura 7.9. Gráfico relacionando os teores de MgO/(MgO+FeO) vs. CaO de olivinas de diferentes litologias dos complexos de Salitre (Barbosa *et al.*, 2012a).

Tabela 7.11. Análises químicas parciais de olivinas de carbonatitos de Salitre. Análises calculadas na base de 4 oxigênios; Mg* = Mg/(Mg+Fe²⁺).

Amostra	S12-R1	S12-R1	S12-R4	S12-R4
	C (20)	C (20)	C (22)	C (22)
% em peso				
SiO ₂	41,64	41,92	42,38	42,30
TiO ₂				
FeO	4,70	2,88	3,24	3,17
MnO	0,56	0,34	0,40	0,34
MgO	52,99	54,70	53,95	54,05
CaO	0,11	0,03	0,05	0,02
NiO	0,03			
Total	100,00	99,00	100,02	99,88
ppm				
Si	0,9987	0,9974	1,0074	1,0064
Ti				
Fe ²⁺	0,0943	0,0573	0,0644	0,0631
Mn	0,0114	0,0069	0,0081	0,0069
Mg	1,8942	1,9397	1,9114	1,9167
Ca	0,0028	0,0008	0,0013	0,0005
Ni	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000
Total	3,0013	3,0026	2,9926	2,9936
Mg*	0,9526	0,9713	0,9674	0,9681

Fonte: Morbidelli *et al.* (1997), simplificada.

de reação entre piroxenito e carbonatito situa-se na posição intermediária entre a A (anfibólica, mais próxima do piroxenito) e a O (olivínica, mais próxima do carbonatito).

Zonamento químico não é feição característica e mesmo constante das olivinas de carbonatitos e litologias associadas. Particularmente em Salitre, Barbosa *et al.* (2012a) observaram que o teor de forsterita é variável, ora aumentando, ora diminuindo do centro para a borda do grão. Investigando as olivinas do complexo alcalino-carbonatito de Juquiá, Beccaluva *et al.* (1992) concluíram que a ausência de zonamento em CaO no mineral e o seu teor relativamente muito baixo (<0,11) representavam feições indicativas de cristalização plutônica sob condições estáveis de pressão, como preconizado há muito por Stormer (1975).

Clinohumita Mg₉(SiO₄)₄F₂, de composição titanífera, é um típico produto de alteração de olivina e descrito nos carbonatitos de Jacupiranga (Melcher, 1966; Mitchell, 1978; Menezes Jr. e

Tabela 7.12. Análises químicas representativas de olivinas de carbonatitos de Salitre. Cátions calculados na base de 4 oxigênios.

Amostra	5A-36A1	5A-36A1	4766	210	219	219	292D1
Unidade	C1	C1	C3	C3	C3	C3	C3
% em peso							
SiO ₂	42,53	41,75	40,20	41,37	41,37	41,90	42,62
TiO ₂	0,01	0,03	n.d.	0,01	0,08	0,10	0,01
Al ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,03	n.d.
FeO	4,51	2,11	8,68	6,20	7,49	7,48	2,72
MnO	0,43	0,35	0,89	0,53	1,12	0,96	0,42
MgO	53,03	54,85	50,80	51,60	48,40	49,86	54,17
CaO	0,06	0,01	0,14	0,01	1,20	0,58	0,05
Na ₂ O	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	0,01	0,02	n.d.	0,02	0,02	0,01	
NiO	0,01		n.d.	n.d.	0,05	n.d.	
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02
Total	100,58	99,11	100,73	99,75	99,71	100,93	100,00
Si	1,011	0,998	0,979	1,001	1,012	1,009	1,010
Ti		0,001		0,000	0,002	0,002	0,000
Al				0,000	0,000		0,001
Fe ²⁺	0,090	0,042	0,177	0,125	0,153	0,151	0,054
Mn	0,009	0,007	0,018	0,011	0,023	0,020	0,008
Mg	1,879	1,954	1,844	1,861	1,765	1,791	1,915
Ca	0,002	0,000	0,004	0,000	0,031	0,015	0,001
Na			0,001				
K	0,000	0,001		0,001			
Ni	0,000				0,001		
Cr							0,000
Cátions	2,989	3,002	3,022	2,999	2,987	2,989	2,989
Fa	0,046	0,021	0,088	0,063	0,080	0,078	0,027
Fo	0,955	0,979	0,913	0,937	0,920	0,922	0,973

Fonte: Barbosa (2009). n.d., não determinado.

Tabela 7.13. Análises químicas parciais de olivinas de rochas carbonatíticas de Jacupiranga. Amostras 1 e 2 de carbonatitos, 3 a 11 da camada da zona de reação.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	a	b	a	b	a	b	c	a	b	a	b
% em peso											
SiO ₂	40,76	42,47	41,89	41,76	42,16	42,06	42,25	41,44	41,38	41,93	42,57
FeO	7,15	2,78	2,89	4,11	3,60	3,65	3,75	6,38	5,19	4,45	4,97
MnO	0,48	0,22	0,33	0,37	0,21	0,45	0,32	0,43	0,42	0,50	0,42
MgO	51,33	54,24	54,58	53,51	53,69	53,54	53,29	50,82	52,69	51,76	52,54
CaO	0,08	0,00	0,11	0,15	0,03	0,14	0,07	0,31	0,08	0,00	
Total	99,80	99,71	99,80	99,90	99,69	99,84	99,68	99,38	99,76	98,64	100,50
Si	0,9912	1,0094	0,9977	0,9991	1,0064	1,0044	1,0095	1,0067	0,9967	1,0156	1,0138
Fe ²⁺	0,1454	0,5353	0,0576	0,0822	0,0719	0,0729	0,0749	0,1298	0,1045	0,0901	0,0990
Mn	0,0099	0,0014	0,0067	0,0075	0,0042	0,0091	0,0065	0,0088	0,0086	0,0103	0,0085
Mg	1,8603	1,9215	1,9375	1,9082	1,9103	1,9056	1,8978	1,8401	1,8915	1,8685	1,8649
Ca	0,0021	0,0000	0,0028	0,0038	0,0008	0,0036	0,0018	0,0081	0,0021	0,0000	
Total	3,0088	2,9906	3,0023	3,0009	2,9936	2,9956	2,9905	2,9933	3,0033	2,9844	2,9862
Mg*	0,9275	0,9720	0,9712	0,9587	0,9637	0,9632	0,9620	0,9342	0,9476	0,9540	0,9496

Fonte: Morbidelli *et al.* (1986).

Observações: Mg* = Mg/(Mg+Fe²⁺); a, b, c, diferentes grãos.

Martins, 1984; Morbidelli *et al.*, 1986; Gaspar, 1992) e Salitre (Gaspar e Adusumilli, 1976; Cordeiro *et al.*, 2010). Além disso, em Jacupiranga, Gaspar e Wyllie (1983a) noticiaram a sua presença em rocha da zona de reação entre carbonatitos e clinopiroxenitos que afloram na região do Morro da Mina. Na primeira ocorrência em Jacupiranga, o mineral é encontrado em calciocarbonatitos na forma de borda de reação descontínua ou manchas no interior de cristais de olivina, que podem ser completamente substituídos quando em contato com carbonatos. Fraturas dentro da olivina foram penetradas por carbonatos, com as duas fases comumente separadas por uma zona de clinohumita titanífera (Mitchell, 1978). Foi nesses cristais que bordas de *chondrodita* $Mg_5(SiO_4)_2F_2$ foram reconhecidas por Gaspar (1992) durante análise por microsonda. Em algumas intrusões carbonatíticas do complexo (p. ex., C4) esse autor também observou que as olivinas estão fortemente serpentinizadas, sendo possível encontrar somente pequenas manchas de clinohumita. No segundo tipo de ocorrência, os cristais de clinohumita, bem desenvolvidos e euédricos a subédricos, são localmente abundantes e por vezes poiquilíticos com inclusões de magnetita, ilmenita e calcita (Gaspar, 1992). No complexo de Salitre, clinohumita foi somente analisada em rochas foscoríticas, estando a sua formação ligada à alteração metassomática de cristais de olivina, com magnesita e tetraferroflogopita aparecendo associadas. Uma das feições mais distintivas opticamente da clinohumita consiste no seu pleocroísmo característico em seções delgadas em que se distinguem tonalidades de amarelo-dourado a amarelo mais claro.

O quimismo da clinohumita de Jacupiranga foi exaustivamente pesquisado por Gaspar (1992) a partir de análises químicas obtidas nas intrusões carbonatíticas C1, C3 e C4, bem como nas rochas da zona de reação, onde o mineral não se acha associado diretamente com olivina. Os valores máximos determinados para TiO_2 , FeO e F da clinohumita foram, respectivamente, de 3,78%, 3,09% e 2,34%; contudo, para a chondrodita o conteúdo de TiO_2 foi um pouco mais alto, alcançando até 4,43%. As variações de Fe e Ti se correlacionam positivamente. Zonamento químico está sempre presente, mas a única variação consistente reside na tendência de enriquecimento em TiO_2 no sentido das margens dos grãos, ainda que a feição seja apenas característica dos minerais que ocorrem na zona de reação. Nas duas ocorrências carbonatíticas em que o mineral é descrito, Jacupiranga e Salitre, a sua origem é atribuída à ação de processos metasomáticos (Gaspar, 1992, e Gaspar e Adusumilli, 1976, respectivamente). Conclusão similar foi também manifestada por Mitchell (1978) para o mineral de Jacupiranga.

Zircão $ZrSiO_4$ é um acessório encontrado em carbonatitos tardios e quase sempre substituindo minerais de cristalização inicial como baddeleyíta e zirconolita. Ocorre na forma de cristais idiomórficos de hábito tetragonal-bipiramidal ou como grãos xenomórficos, preenchendo os interstícios de cristais de dolomita (Kapustin, 1980). Em Catalão II, Guarino *et al.* (2017) mencionaram a presença do mineral em pequenos veios de calciocarbonatitos cortando flogopititos. Não existem dados químicos para zircão na literatura nacional.

Titanita $CaTi(SiO_4)O$ é acessório de ocorrência generalizada em rochas alcalinas, sobretudo as de natureza sienítica, e de presença mais rara em carbonatitos, notadamente os do estágio III (Tabela 7.20). O mineral ocorre como cristais individuais, muitas vezes idiomórficos, ou como agregados ocupando as bordas dos grãos de perovskita ou, alternativamente, circundados nas margens por granadas titaníferas do tipo melanita. Esses dois últimos modos de ocorrência são característicos da titanita dos bebedouritos de Salitre (Barbosa *et al.*, 2012b). Ainda nas rochas ultramáficas desse complexo, Morbidelli *et al.* (1997) descreveram a presença de titanita, quando abundante, como fase *intercumulus* contendo relictos de clinopiroxênio, apatita e perovskita. Nas rochas da zona de reação de Jacupiranga, Morbidelli *et al.* (1986) mencionaram titanita como fase típica e importante da camada A (anfíbólica), na qual o mineral é encontrado formando agrupamentos alongados na

mesma direção dos anfibólios prismáticos ou, ainda, como pequenos grãos dispostos ao redor dos cristais maiores de opacos. Nas outras duas camadas (P e O), mais distantes da zona de contato com os clinopiroxenitos, titanita está virtualmente ausente. Dados químicos do mineral, respectivamente, em bebedouritos e em carbonatitos da zona de reação são fornecidos nos dois trabalhos acima e indicam composição relativamente homogênea para os três óxidos maiores (SiO_2 , TiO_2 e CaO) e pequena variação em Fe (Fe_2O_3 até 3,71% em Salitre; FeO até 0,94% em Jacupiranga). ETR (La, Ce, Nd mais Y) foram analisados apenas nas amostras de Salitre, com o total de ETRL_2O_3 alcançando até 0,8% (Barbosa *et al.*, 2012b). Uma única análise de titanita em sienodioritos de Juquiá, reportada por Beccaluva *et al.* (1992), demonstrou que o mineral contém mais SiO_2 e menos TiO_2 e CaO que os das ocorrências de Salitre e Jacupiranga, além de alto teor em Al_2O_3 (1,90%).

Outro nesossilicato de presença mais rara em complexos carbonatíticos é a *monticellita* $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, associada a rochas melilíticas e tida como uma fase típica de carbonatitos iniciais do estágio I (Tabelas 7.19 e 7.20).

7.2.8.2. Sorossilicatos

Melilita $(\text{Ca},\text{Na})\text{MgSi}_2\text{O}_7$ foi descrita em rochas ultrabásicas de Tapira e Lages (uma associação petrográfica comum aos carbonatitos magmáticos do tipo C; ver capítulos 5 e 8) e, mais recentemente, em rochas ijolíticas de Jacupiranga (Beccaluva *et al.*, 2017).

7.2.8.3. Ciclossilicatos

Nenadkevichita $(\text{Na}\square)_8\text{Nb}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{H})_4.8\text{H}_2\text{O}$ é uma fase acessória de origem certamente secundária que ocorre como inclusões muito pequenas em agregados tardios de apatita dos calcio-carbonatitos de Araxá. Análises químicas parciais reportadas por Traversa *et al.* (2001) para duas amostras indicaram valores de 34,7% e 37,6% para Nb_2O_5 e, respectivamente, de 39,3% e 37,9% para SiO_2 , de 14,4% e 14,2% para K_2O e de 1,6% e 0,3% para TiO_2 . Quando comparado à amostra proveniente de Kouzmenko do maciço de Lovozero, Rússia (Karup-Møller, 1986), o mineral se distingue pelo seu maior teor em Nb_2O_5 e natureza fortemente potássica.

Wadeíta $\text{K}_2\text{ZrS}_3\text{O}_9$ é o único mineral conhecido do grupo, tendo sido identificado em ferrocarnatitos do complexo de Catalão I por Guarino *et al.* (2017).

7.2.8.4. Inossilicatos

Clinopiroxênios representam um dos principais grupos de minerais formadores de rochas, estando presentes nos carbonatitos dos estágios I e II (Tabelas 7.19 e 7.20) e, quando de composição mais sódica, do estágio tardio. Ocorrem principalmente nas rochas alcalinas feldspáticas, ou não, associadas. Ortopiroxênios estão ausentes (Heinrich, 1966). O modo de ocorrência é extremamente diversificado, com os minerais aparecendo na forma de megacristais, fenocristais, microfenocristais, integrante de massa fundamental e fase *cumulus* ou *intercumulus* de assembleias mineralógicas em litologias cumuláticas. Clinopiroxênios mostram uma grande variedade de alterações, e Heinrich (1966) elenca como principais as seguintes: substituição por anfibólio sódico (anfibolitização), corrosão e substituição por biotita ou flogopita, corrosão e substituição por calcita, substituição por constituintes argilosos. A composição de clinopiroxênios dos diferentes tipos de rochas magmáticas apresenta variações marcantes. Em geral, uma composição diopsídica-augítica, com grande quantidade de FeO , MgO e CaO , caracteriza a maior parte dos clinopiroxênios das rochas alcalinas máficas e ultramáficas associadas, e mais rica em Al_2O_3 , Fe_2O_3 e Na_2O e com menos MgO e CaO os

tipos petrográficos intermediários como sienitos e carbonatitos. Nesses últimos, duas variedades de clinopiroxênios se fazem usualmente presentes. Segundo Kapustin (1980), nas rochas do estágio I e nas rochas da fácies diopsídica do estágio II, diopsídio ocorre com uma apreciável proporção de moléculas do outro tipo (>20%). Nos carbonatitos do estágio II da fácies egirínica, o clinopiroxênio tem uma composição mais constante (diopsídio-egirina com moléculas de diopsídio entre 40-60%). Estudos da sequência de cristalização de clinopiroxênios em rochas alcalinas em geral são indicativos de que o comportamento desses minerais é marcado principalmente por mudanças químicas na razão Mg/Fe nos estágios mais primitivos do fracionamento magmático, seguido do aumento de Fe e Na nas etapas mais evoluídas (Gomes e Comin-Chiaramonti, 2017). Essas variações são acompanhadas por mudanças nas propriedades ópticas, sendo as mais distintas as da intensidade da cor e do pleocroísmo com o aumento da concentração em Fe³⁺ e Ti. Zonamento químico é uma feição bem característica dos clinopiroxênios de rochas alcalinas, com as bordas dos cristais mais enriquecidas em Fe³⁺ e Na, ou seja, na molécula acmita. Em cristais com zonamento normal bem pronunciado, os núcleos costumam exibir tonalidades incolor a ligeiramente esverdeadas que contrastam com as de verde mais intenso junto às bordas.

As únicas análises químicas de clinopiroxênios de carbonatitos são provenientes do trabalho de Eberhardt (2014) e estão reunidas na tabela 7.14. Se empregada a classificação de Morimoto *et al.* (1988), os dados evidenciam que os clinopiroxênios são predominantemente cálcicos da série diopsídio-hedembergita, com termos mais sódicos (egirina-augita) ocorrendo em sienitos. As concentrações de ETR dos clinopiroxênios diopsídicos dos carbonatitos não mostram diferenças significativas quan-

Tabela 7.14. Composições químicas médias de clinopiroxênios de calciocarbonatitos de Tapira.

Amostra	AT-504	AT-043	AT-60
Unidade	C4	C3	C3
N	5	6	7
% em peso			
SiO ₂	50,84	51,92	54,87
TiO ₂	0,72	0,79	0,11
Al ₂ O ₃	1,22	1,18	0,03
Fe ₂ O ₃	2,32	2,35	2,41
Cr ₂ O ₃	0,00	0,04	0,03
FeO	9,05	4,07	2,17
MnO	0,36	0,24	0,29
MgO	11,42	14,08	15,96
CaO	22,56	24,06	24,30
Na ₂ O	1,12	0,44	0,57
K ₂ O	0,00	0,00	0,01
Total	99,62	99,15	100,74
Si	1,93	1,94	1,99
Ti	0,02	0,02	0,00
Al	0,05	0,05	0,00
Fe ³⁺	0,07	0,07	0,07
Fe ²⁺	0,29	0,13	0,07
Mg	0,65	0,78	0,86
Ca	0,92	0,96	0,95
Na	0,08	0,03	0,04
Cátions	4,03	3,99	3,99
Wo	51,38	51,39	50,42
En	48,62	41,83	46,06
Fs	0,00	6,78	3,51

Fonte: Eberhardt (2014), simplificada. N, número de análises.

do comparadas às dos bebedouritos, mas são muito inferiores em relação às da egirina dos sienitos (Eberhardt, 2014). Heinrich (1966) mencionou que egirina pode estar presente em carbonatitos na forma de grandes cristais isolados, euédricos a subédricos, ou de agregados fibrosos.

Anfibólios estão presentes em algumas ocorrências, embora representem constituintes essenciais tão somente em Jacupiranga, onde ocorrem na zona de reação do Morro da Mina formando a camada A, em contato direto com a rocha piroxenítica, e como parte integrante da P, mais distante da ultramáfica (Morbidelli *et al.*, 1986). São minerais menos comuns que os clinopiroxênios ou as micas, e reconhecidos em praticamente todas as fases evolutivas dos carbonatitos, ainda que sejam mais característicos dos estágios intermediários e tardios. Estão ocasionalmente associados à calcita de cristalização inicial e clinopiroxênio no estágio I, à tetraferroflogopita no estágio III, em que alcançam um máximo de abundância, e persistem até o estágio pós-carbonatito, o de veios de calcita (Hogarth, 1989). Em geral, os anfibólios são de origem secundária, hábito comumente acicular ou fibroso e clara derivação a partir de cristais de clinopiroxênio, substituindo-os pseudomorficamente.

Esses minerais apresentam ampla variação composicional, mesmo dentro de um único corpo carbonatítico, e estão representados por membros dos grupos cálcico, sódico-cálcico e sódico. Os anfibólios de cristalização inicial tendem a apresentar composição mais cálcica (magnesio-hastingsita e edenita), enquanto os de cristalização tardia contêm maior riqueza em álcalis (magnesio-arfvedsonita, richterita, winchita, magnesio-riebeckita), de acordo com Hogarth (1989). Aparentemente, os únicos dados químicos disponíveis para os anfibólios dos carbonatitos investigados provêm do complexo de Jacupiranga e estão incluídos na tabela 7.15. Eles permitem reconhecer a presença de anfibólios cálcicos (magnesio-hastingsita), sódico-cálcicos (magnesio-katoforita, pargasita, richterita) e sódicos (magnesio-arfvedsonita), se empregada a nomenclatura de Leake (1978). Possibilitam também observar que os anfibólios mais aluminosos (pargasita e magnesio-hastingsita com teores em Al_2O_3 acima de 13%) são os mais ricos em TiO_2 . No gráfico que relaciona as proporções catiônicas de Si vs. Mg, Al, Ca e Na (Figura 7.10), observa-se variação regular no comportamento do Al, cuja concentração decresce linearmente da magnesio-hastingsita (pargasita) às variedades mais richteríticas. Uma tendência linear ligando magnesio-katoforita e richterita é também visível no diagrama para a relação Ca vs. Si, com os termos mais ricos em Ca (hastingsita) mantidos à parte. Segundo Morbidelli *et al.* (1986), os anfibólios são encontrados na zona de transição nas bordas de cristais de clinopiroxênio ou de magnetita. Aparecem ainda na forma de grãos prismáticos com distinto pleocroísmo em tonalidades de verde ou associados com calcita. Richterita e de modo subordinado magnesio-katoforita são as fases dominantes e se apresentam geralmente em contato com o clinopiroxênio. O único anfibólio presente na camada P é a richterita, exibindo maior enriquecimento em Mg relativamente ao mineral homônimo da camada A. No complexo de Ipanema, eles foram identificados por Guarino *et al.* (2012) tão somente nas rochas feldspáticas (sienitos, dioritos, shonkinitos) e cumuláticas (glimmeritos, apatititos). Embora Ruberti *et al.* (2005) tenham mencionado a presença de hastingsita nos carbonatitos dessa ocorrência, porém, sem a anexação de dados químicos comprobatórios. A exemplo de Jacupiranga, a composição é igualmente variável, rica em álcalis, e se estende desde o campo cálcico até o sódico, com a maior concentração de análises concentrada no sódico-cálcico (Figura 7.11A). Adotada a classificação de Giret *et al.* (1980), as variedades identificadas consistem em edenita nos dioritos (Mg# = 44-45), gradando de richterita (Mg# = 80-81) a magnesio-arfvedsonita (Mg# = 77-89) nos sienitos e shonkinitos (Figura 7.11B). As rochas cumuláticas glimmeritos e apatititos possuem richterita potássica com Mg# = 76-77. Anfibólios foram também descritos em

rochas do complexo de Araxá por Traversa *et al.* (2001). As poucas informações disponibilizadas indicaram que eles são minerais secundários, de hábito acicular, claramente derivados da transformação de clinopiroxênios e estão representados por dois tipos distintos, magnesio-arfvedsonita e antofilita, sendo o primeiro a fase mais comum junto aos carbonatitos e glimmeritos. Já antofilita, em conformidade com Hogarth (1989), não é um mineral característico de carbonatitos. Análises químicas parciais mostraram grande variação para as concentrações em FeO, MgO e Na₂O, altos teores em CaO e K₂O, e conteúdos muito baixos em Al₂O₃. Por outro lado, antofilita é uma fase ferromagnesiana com pequenas concentrações em CaO e K₂O. Zonamento químico é uma feição relativamente comum nos anfibólios, podendo ser do tipo normal ou reverso. No primeiro caso, as partes centrais dos cristais possuem conteúdos maiores em cálcio e magnésio, enquanto as bordas se mostram mais enriquecidas em ferro e álcalis. Para Hogarth (1989), a variação $Ca^{2+} + (Mg^{2+}, Fe^{2+}) \rightarrow Na^{+} + Fe^{3+}$ é indicativa não apenas do aumento de Fe e Na no anfibólio de cristalização posterior, mas também de mudança nas condições de formação do mineral, passando de ambiente redutor para oxidante.

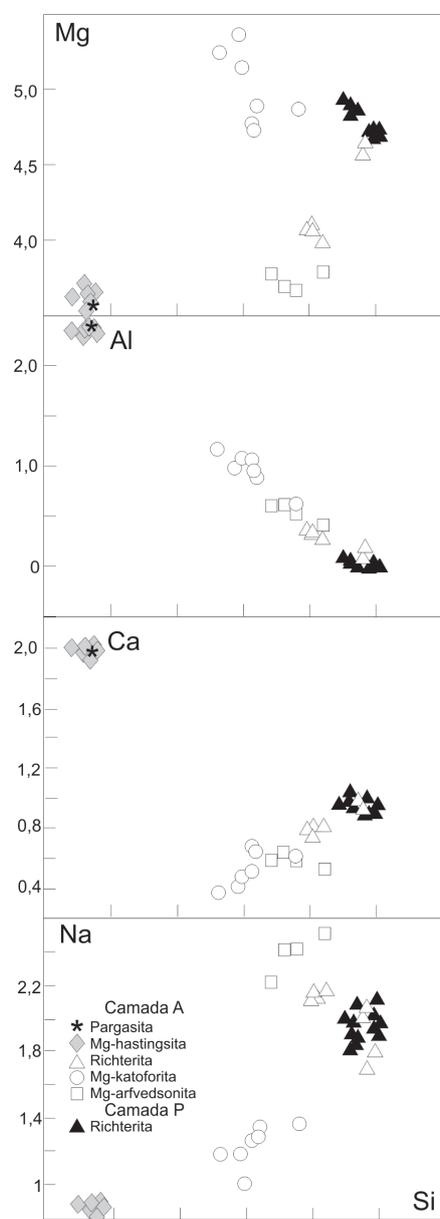


Figura 7.10. Gráfico relacionando as proporções catiônicas de Mg, Al, Ca e Na vs. Si em anfibólios das camadas A e P da zona de reação do complexo de Jacupiranga (Morbidelli *et al.*, 1986).

Tabela 7.15. Composições químicas representativas de anfibólios da zona de reação de Jacupiranga (Morbidelli *et al.*, 1986, simplificada). Análises 1-9, camada A, anfibólica; e 10-11, camada P, flogopítica.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	P	M-H	M-H	R	R	M-K	M-K	M-A	M-A	R	R
	g	g	g	fg	f	g	g	fg	fg	fg	fg
% em peso											
SiO ₂	39,72	38,48	40,27	56,88	57,04	48,07	51,22	50,70	52,84	56,42	57,48
TiO ₂	2,86	2,76	2,72	0,15	0,00	1,16	0,64	1,80	0,39	0,30	0,25
Al ₂ O ₃	13,69	13,50	14,00	0,00	0,95	5,03	3,67	3,77	2,26	0,00	0,00
FeO	6,72	7,07	6,92	2,57	2,30	3,76	3,66	9,47	9,15	1,97	2,18
MnO	0,07	0,09	0,10	0,09	0,06	0,10	0,00	0,07	0,16	0,47	0,08
MgO	16,25	16,35	16,77	22,40	22,61	22,27	22,71	17,90	17,72	22,22	22,70
CaO	12,43	12,69	12,46	5,94	6,59	4,12	3,91	3,77	3,44	6,22	6,43
Na ₂ O	2,97	2,97	2,92	7,72	6,25	4,66	4,82	8,03	8,92	6,86	7,28
K ₂ O	1,01	0,96	0,98	0,26	0,73	3,02	3,23	0,25	0,22	0,26	0,18
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,29	0,39	0,23					0,39	0,39		
Total	96,03	95,26	97,44	96,01	96,53	99,27	93,86	96,15	95,49	94,72	96,58
=O=F	0,12	0,16	0,10					0,16	0,16		
Fe ₂ O ₃ *	1,39	4,13	2,47	0,61	2,56	4,18	4,07	10,26	6,08	1,31	0,30
FeO	5,47	3,35	4,69	2,02	0,00	0,00	0,00	0,24	3,68	0,78	1,91
Soma	96,17	95,26	97,69	96,07	96,79	92,69	94,27	97,18	96,10	94,85	96,61
Si	5,8680	5,7271	5,8463	7,9850	7,9042	7,0999	7,3975	7,2031	7,6035	7,9894	8,0011
Ti	0,3177	0,3088	0,2969	0,0158	0,0000	0,1288	0,0695	0,1923	0,0422	0,0319	0,0262
Al	2,3835	2,3671	2,3953	0,0000	0,1551	0,8755	0,6247	0,6312	0,3833	0,0000	0,0000
Fe ³⁺	0,1547	0,4625	0,2701	0,0641	0,2665	0,4644	0,4420	1,0971	0,6588	0,1399	0,0311
Fe ²⁺	0,6755	0,4171	0,5699	0,2376				0,0280	0,4422	0,0927	0,2227
Mn	0,0088	0,0113	0,0123	0,0173	0,0070	0,0125		0,0084	0,0195	0,0564	0,0094
Mg	3,5781	3,6256	3,6287	4,6868	4,6698	4,9025	4,8886	3,7904	3,800	4,6896	4,7095
Ca	1,9673	2,0227	1,9379	0,8933	0,9783	0,6519	0,6050	0,5738	0,5303	0,9436	0,9589
Na	0,8506	0,8567	0,8218	2,1011	1,6791	1,3344	1,3496	2,2117	2,4884	1,8833	1,9646
K	0,1903	0,1822	0,8115	0,0466	0,1290	0,5690	0,5951	0,0453	0,040	0,0470	0,0320
Cr	0,0023	0,0000	0,0080	0,0000	0,0000	0,0093	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
F	0,1355	0,1835	0,1056				0,0000	0,1752	0,1775	0,0000	0,0000
Total	16,1323	16,1625	16,0745	16,0410	15,7890	16,0483	15,9719	15,9566	16,1884	15,8738	15,9554
Al ^{IV}	2,1320	2,2749	2,1537	0,0000	0,0958	0,8755	0,6025	0,6312	0,3833	0,0000	
Al ^{VI}	0,2515	0,0921	0,2416	0,0000	0,0593	0,0000	0,0222	0,0000	0,0000		
Mg*	0,8117	0,8048	0,8120	0,9395	0,94,60	0,9135	0,9171	0,7711	0,7754	0,9527	0,9489
Ca	1,9673	2,0227	1,9379	0,8933	0,9783	0,6519	0,6050	0,5738	0,5303	0,9436	0,9589
Na	0,8506	0,8567	0,8218	2,1011	1,6791	1,3344	1,3496	2,2117	2,4884	1,8833	1,9646
K	0,1903	0,1822	0,8115	0,0466	0,1290	0,5690	0,5951	0,0453	0,040	0,0470	0,0320
Cr	0,0023	0,0000	0,0080	0,0000	0,0000	0,0093	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
F	0,1355	0,1835	0,1056				0,0000	0,1752	0,1775	0,0000	0,0000
Total	16,1323	16,1625	16,0745	16,0410	15,7890	16,0483	15,9719	15,9566	16,1884	15,8738	15,9554
Al ^{IV}	2,1320	2,2749	2,1537	0,0000	0,0958	0,8755	0,6025	0,6312	0,3833	0,0000	
Al ^{VI}	0,2515	0,0921	0,2416	0,0000	0,0593	0,0000	0,0222	0,0000	0,0000		
Mg*	0,8117	0,8048	0,8120	0,9395	0,9460	0,9135	0,9171	0,7711	0,7754	0,9527	0,9489

Fonte: Morbidelli *et al.* (1986), simplificada.

Abreviações: P, pargasita; M-H, Mg-hastingsita; R, richterita; M-K, Mg-katoforita; M-A, Mg-arfvedsonita; g, grãos; fg, fibras grandes; f, fibras. Mg* = Mg/(Mg+Fe³⁺+Fe²⁺O).

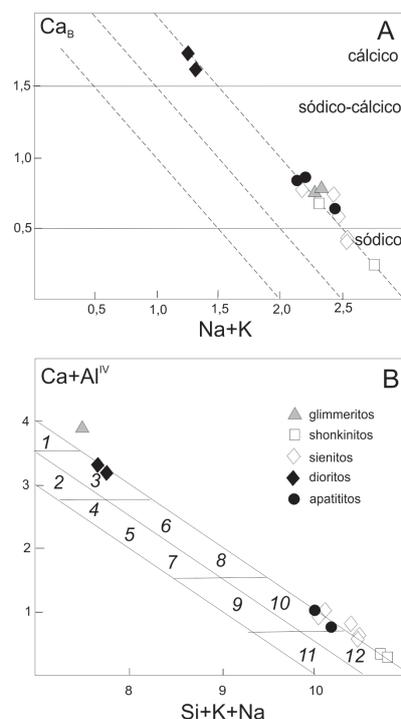


Figura 7.11. A) Diagrama Ca vs. Na+K e B) Ca+Al^{IV} vs. Si+K+Na para anfibólios de rochas do complexo de Ipanema (Guarino *et al.*, 2012, simplificada). B) Campos composicionais: 1) hastingsita; 2) hornblenda; 3) edenita; 4) hornblenda actinolítica; 5) actinolita; 6) edenita; 7) barroisita, 8) katoforita, 9) winchita, 10) richterita, 11) riebeckita, 12) arfvedsonita. Nomenclatura segundo Giret *et al.* (1980).

7.2.8.5. Filossilicatos

Micas constituem minerais de ampla distribuição em carbonatitos e alcalinas silicáticas associadas, particularmente as de composição ultrabásica. Estão presentes em todos os estágios de formação dos carbonatitos e são mais numerosas em rochas ultrabásicas e meliliticas. Segundo Kapustin (1980), *flogopita* $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ representa mais de 90% das micas, enquanto *biotita* $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ é encontrada sobretudo nos carbonatitos de cristalização inicial do estágio I. Muscovita é muito rara. Os dados indicam também que *tetraferri-flogopita* $K(Mg_3Fe^{3+})(Si_3O_{10})(OH)_2$ é componente importante do grupo das micas, sendo muito abundante em carbonatitos, com o mineral se apresentando na maior parte das vezes como típico produto de substituição de flogopita nos estágios II e III (Tabelas 7.19 e 7.20), quando ocupa a periferia dos grãos e/ou se mostra concentrado ao longo dos planos de clivagem, ou ainda de cristais de olivina e clinopiroxênio. Mais comumente tetraferri-flogopita é interpretada como o resultado de processos pós-magmáticos, ainda que possa ser também considerada um produto de cristalização primária (Heathcote e McCormick, 1989; Brod, 1999). Em estudo sobre a química das flogopitas de Tapira, Brigatti *et al.* (1996) sugeriram que a formação de tetraferri-flogopita (isto é, a substituição de $^{IV}Fe^{3+}$ acompanhada da inversão do pleocroísmo e deficiência em Al e Ti) é um processo de natureza magmática. A transição completa na série flogopita-tetraferri-flogopita foi noticiada nos trabalhos de Araújo e Gaspar (1993), Araújo (1996) e Araújo *et al.* (1998b) para as rochas de Catalão, nas quais Fe^{3+} aparece substituindo Al^{3+} no sítio tetraédrico até 1,91 cátions por fórmula unitária. O modo de ocorrência das micas é demasiado diversificado, aparecendo como grandes cristais de cristalização primária, na forma de pequenos agregados de origem secundária, como fases poiquilíticas com inclusões de apatita, como parte integrante de associação *intercumulus* em rochas cumuláticas ou, então, como produto de

alteração, principalmente de anfibólios, quando se dispõem nas bordas desses minerais. As micas estão comumente associadas com opacos (magnetita e ilmenita) e em muitos casos com olivinas e anfibólios. Em vários complexos (p. ex., Araxá, Anitápolis, Ipanema, Salitre) formam rochas cumúláticas com grande quantidade do mineral, juntamente com outras fases máficas como olivinas e clinopiroxênios (glimmeritos), ou são praticamente monominerálicas (biotitos, flogopititos). Quanto ao modo de formação, elas representam em geral fases de mais de uma geração e são resultantes de dois processos genéticos bem distintos: cristalização magmática primária e metassomatismo provocado por processos pós-magmáticos tardios. Nas variedades metassomáticas, a substituição dos cristais de flogopita original é feita por meio de filmes e manchas de tetraferroflogopita. As micas em geral se distinguem pela coloração e marcante pleocroísmo, propriedades essas que guardam estreita correspondência com o seu quimismo, especialmente as concentrações em TiO_2 , FeO e MgO . Tonalidades mais intensas (preto, marrom-escuro, marrom-avermelhado) refletem a maior riqueza em TiO_2 e FeO e uma razão FeO/MgO mais alta. Zonamento é muito comum e visível, com o padrão dominante nos minerais de Jacupiranga, por exemplo, indicando partes centrais dos cristais menos pleocroicas que as bordas (Morbidelli *et al.*, 1986). Nas flogopitas de Catalão, Brod *et al.* (2001) observaram que núcleos dos cristais mais fortemente zonados se mostram mais enriquecidos em Fe^{2+} , Al, Ti e Ba, enquanto as bordas possuem mais Mg, Fe^{3+} e Si. Outra feição típica das micas consiste na inversão do seu pleocroísmo ($\alpha > \beta = \gamma$), como ilustrado na figura 7.12, extraída desses últimos autores. Geralmente, a transformação de flogopita em tetraferroflogopita se faz acompanhar por mudanças nas propriedades ópticas do mineral como resultado de variações na sua composição química, em especial a entrada de Fe^{3+} na estrutura, de modo a preencher a posição tetraédrica devida à deficiência em Al. A inversão é uma feição característica e comum às micas de rochas alcalinas e carbonatitos brasileiros, como já apontado por Morbidelli *et al.* (1995a). Investigando as fases micáceas dos complexos de Catalão e Tapira, Brod *et al.* (2001) demonstraram que o seu pleocroísmo inverso está intimamente relacionado à substituição $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}$ nas flogopitas. Observaram, do mesmo modo, que a inversão do pleocroísmo se dá coincidentemente com a diminuição dos teores de MgO , Al_2O_3 e TiO_2 e simultâneo aumento de $\text{FeO}_{\text{total}}$, que ocorrem a aproximadamente 1,5 Al a.f.u. (Figura 7.12).

A investigação mais completa das micas (flogopita e tetraferroflogopita) nas ocorrências carbonatíticas em exame é devida a Brod *et al.* (2001) e focalizou principalmente os minerais de Catalão, Jacupiranga e Tapira. Entretanto, outros estudos sobre o comportamento desses constituintes merecem também atenção, como os de Morbidelli *et al.* (1986, 1997), respectivamente, em Jacupiranga e Salitre, de Gaspar e Wyllie (1982, 1987) em Jacupiranga, de Traversa *et al.* (2001) em Araxá,

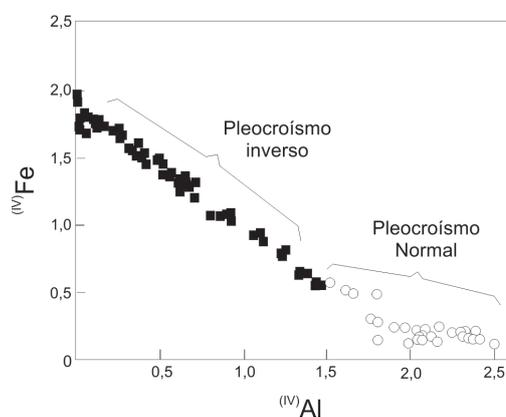


Figura 7.12. Diagrama relacionando ^{14}Fe vs. ^{14}Al (a.f.u.) na posição tetraédrica de flogopitas de Catalão I (Brod *et al.*, 2001).

de Guarino *et al.* (2012) em Ipanema, de Eberhardt (2014) em Tapira e, por último, de Guarino e Brigatti (2018) em Catalão I e II. Algumas análises químicas parciais ou totais constantes desses trabalhos encontram-se listadas nas tabelas 7.16 a 7.18. As figuras 7.13A e 7.13B mostram a composição das micas de Araxá projetada no diagrama convencional Al-Mg-Fe²⁺, com a flogopita de formação inicial gradando progressivamente para tetraferroflogopita com a diminuição de Al durante a cristalização magmática. Já os gráficos relacionando ^{IV}Al vs. Si (Figuras 7.13C e 7.13D) apontam para a deficiência em ^{IV}Al na ocupação do sítio tetraédrico.

Dados químicos demonstraram que a composição das flogopitas dos carbonatitos é muito variável, sobretudo no que diz respeito às concentrações de Al₂O₃, FeO e MgO. Essas variações possibilitaram caracterizar, por exemplo, os minerais de Jacupiranga como muito ricos em Al₂O₃ (10,88-20,90%) quando comparados aos de Catalão (0,12-10,47%), Ipanema (1,90-6,47%), Salitre (0,04-13,19%) e Tapira (0,00-0,07%). O teor em MgO apresenta também alguma oscilação, como reflexo de variações na razão Fe/(Fe+Mg), mantendo-se constantemente mais alto nas flogopitas de Jacupiranga (22,50-28,20%), Salitre (24,80-27,68%) e Tapira (21,60-23,74%). A grande riqueza em Al₂O₃ e MgO dos minerais de Jacupiranga já havia sido realçada por Brod *et al.* (2001). A proporção em TiO₂ é normalmente baixa, quase sempre inferior a 1%, ainda que algumas amostras de Catalão e Tapira possam conter conteúdos um pouco mais elevados. Uma particularidade das flogopitas de Jacupiranga consiste no seu alto conteúdo em BaO, que pode ocasionalmente atingir até 10,30%, e zonamento químico variável, sendo o padrão mais comum a presença de bordas mais enriquecidas no elemento (Gaspar e Wyllie, 1982, 1987). Além disso, cite-se também o teor elevado de Al em excesso àquele necessário para preencher o sítio tetraédrico em adição ao Si (Brod *et al.*, 2001). Como observado por Chmyz *et al.* (2017) para os casos em que Si+Al < 4, foi demonstrado por Gaspar (1989) que nas micas de Jacupiranga

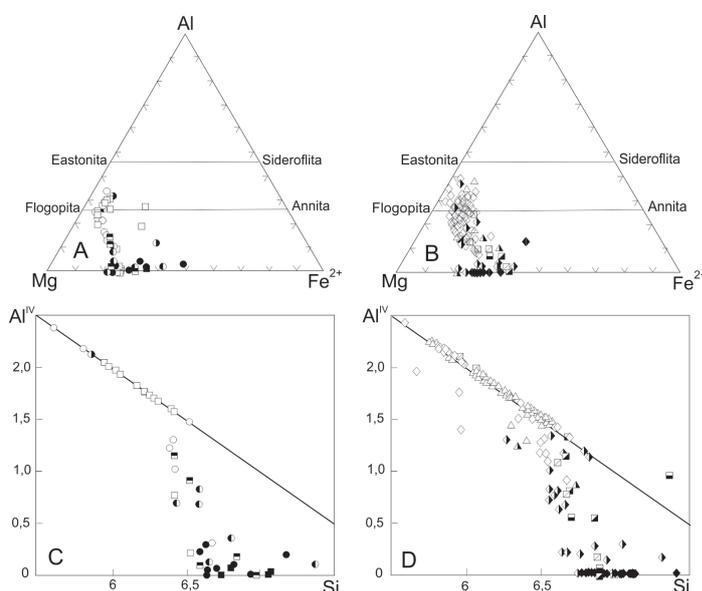


Figura 7.13. Composição de flogopitas e tetraferroflogopitas de carbonatitos (A) e rochas silicáticas ricas em mica (B) de Araxá no diagrama ternário Al-Mg-Fe²⁺ e, respectivamente, nos gráficos C e D reunindo ^{IV}Al e Si (Traversa *et al.*, 2001). *Símbolos* em A e C: quadrado vazio, núcleo, CaC; quadrado parcialmente cheio, borda, CaC; quadrado cheio, ps, CaC; círculo vazio, núcleo, MgC; círculo parcialmente cheio à esquerda, borda, MgC; ovoide vazio, núcleo, FeC; círculo parcialmente cheio à direita, borda, FeC; círculo cheio, ps, FeC. *Símbolos* em C e D: losango vazio, G, núcleo; losango parcialmente cheio, G, borda; losango cheio, ps, G; triângulo vazio, núcleo, MOP; triângulo parcialmente cheio, borda, MOP; quadrado vazio com barra, núcleo, MC; quadrado parcialmente cheio e transversalmente cheio, borda, MC; quadrado parcialmente cheio, ps, MC. *Abreviações:* CaC, calciocarbonatitos; MgC, magnesiocarbonatitos; FeC, ferrocronatitos; MOP, mica-olivina clinopiroxenitos; MC, rochas híbridas. Ps, pseudomorfos.

Tabela 7.16. Composições químicas de flogopitas de Jacupiranga (análises 1 e 2) e de Ipanema (análises 3 e 4).

Amostra	1	2	3	4
			I19-2	I19-3
% em peso				
Si ₂ O	38,45	41,17	40,52	40,69
TiO ₂	0,40	0,37	0,78	0,45
Al ₂ O ₃	14,53	10,88	6,47	1,90
Fe ₂ O ₃				
FeO	3,62	4,22	21,35	25,43
MnO	0,06	0,00	0,22	0,19
MgO	25,58	26,68	16,62	17,19
CaO	0,00	0,05	0,14	0,32
Na ₂ O	0,44	0,44	0,13	0,77
K ₂ O	10,67	10,67	10,02	9,44
BaO	0,00	0,00		
SrO				0,44
F			0,75	1,25
H ₂ O				
Total	93,75	94,48	97	98,1
Si	5,5790	5,9312	6,127	6,226
Ti	0,0436	0,0401	0,089	0,052
Al	2,4846	1,8472	1,153	0,344
Fe ³⁺			0,720	1,430
Fe ²⁺	0,4392	0,5084	1,979	1,822
Mn	0,0074	0,0000	0,028	0,025
Mg	5,5319	5,7288	3,745	3,912
Ca	0,0000	0,0077	0,023	0,052
Na	0,1238	0,1229	0,038	0,228
K	1,9748	1,9608	1,933	1,843
Ba	0,0000	0,0000	0,010	
Sr				0,039
F			0,4	0,6
OH			3,6	3,3
Cátions	16,1844	16,1470		
Mg*	0,9264	0,9185		

Fontes: análises 1 e 2, Morbidelli *et al.* (1986); análises 3 e 4, Guarino *et al.* (2012).

Observação: Mg* = Mg/(Mg+Fe²⁺).

Mg é direcionado para o preenchimento do sítio tetraédrico por meio da substituição ^{VI}Mg+^{IV}Si ↔ ^{IV}Mg+^{VI}Ti. Aparentemente, a julgar pelos dados de Morbidelli *et al.* (1986) listados na tabela 7.16, as flogopitas de amostras da zona de reação de Jacupiranga conteriam um pouco mais de TiO₂ na sua composição que as das demais rochas do complexo. Duas importantes conclusões podem ser ainda extraídas do trabalho de Brod *et al.* (2001): 1) as micas dos complexos da região do Alto Paranaíba (p. ex., Catalão, Salitre, Tapira) são composicionalmente similares entre si e distintas daquelas dos complexos de Jacupiranga e Juquiá; e 2) as flogopitas primárias de carbonatitos e rochas alcalinas silicáticas associadas podem apresentar processos evolutivos diferentes.

Estudo recente e minucioso sobre as micas trioctaédricas de testemunhos de sondagem de rochas cumuláticas (magnetititos, apatititos, flogopititos) e carbonatíticas (magnesiocarbonatitos de Catalão I e calcio- e ferrocarbonatitos de Catalão II), bem como de lamprófiros ultramáficos (flogopita picritos) e fenitos (sienitos e clinopiroxenitos) de Catalão II, conduzido por Guarino e Brigatti (2018) levou à caracterização de flogopita, flogopita rica em Fe³⁺ e tetraferroflogopita como fases

Tabela 7.17. Análises representativas de flogopitas de Jacupiranga. Cátions calculados na base de 24 O (OH,F,Cl).

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	C1	C1	C2	C2	C3	C3	C4	C4	C5	C5
% em peso										
SiO ₂	39,70	38,20	31,70	38,10	35,40	38,70	37,30	41,80	40,30	42,90
TiO ₂	0,17	0,28	0,02	0,05	0,01	0,11	0,03	0,00	0,07	0,03
Al ₂ O ₃	15,10	16,50	20,90	16,70	18,30	16,20	17,80	13,40	14,90	11,70
FeO	2,75	2,61	1,57	1,83	2,17	2,70	2,80	3,78	2,22	2,44
MnO	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
MgO	26,10	25,60	22,50	25,70	24,40	25,80	25,30	27,80	27,20	28,20
CaO	0,05	0,12	0,27	0,58	0,20	0,05	0,06	0,17	0,07	0,11
Na ₂ O	0,21	2,00	0,47	0,12	0,13	0,44	0,41	0,36	1,20	0,51
K ₂ O	10,20	7,23	6,63	9,59	8,99	9,56	8,94	10,00	8,94	10,30
BaO	1,57	3,11	10,30	4,15	5,03	2,54	3,56	0,10	0,89	0,26
H ₂ O	4,22	4,20	3,93	4,20	4,07	4,21	4,19	4,33	4,27	4,30
Total	100,09	99,86	98,29	101,02	98,71	100,32	100,40	101,76	100,07	100,77
Si	5,636	5,448	4,835	5,438	5,212	5,510	5,337	5,789	5,656	5,977
Ti	0,018	0,030	0,002	0,005	0,001	0,012	0,003	0,000	0,007	0,003
Al ^{IV}	2,364	2,552	3,165	2,562	2,788	2,490	2,663	2,185	2,344	1,920
Al ^{VI}	0,161	0,219	0,589	0,245	0,385	0,226	0,337	0,000	0,119	0,000
Fe ²⁺	0,327	0,311	0,200	0,218	0,267	0,322	0,335	0,438	0,261	0,284
Mn	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
Mg	5,524	5,443	5,116	5,469	5,356	5,476	5,397	5,739	5,691	5,857
Ca	0,008	0,018	0,044	0,089	0,032	0,008	0,009	0,025	0,011	0,016
Na	0,058	0,553	0,139	0,033	0,037	0,121	0,114	0,097	0,327	0,138
K	1,847	1,316	1,290	1,746	1,689	1,737	1,632	1,767	1,601	1,831
Ba	0,087	0,174	0,616	0,232	0,290	0,142	0,200	0,005	0,049	0,014
Cátions	16,032	16,065	5,996	16,037	16,058	16,045	16,028	16,047	16,067	16,042

Fonte: Brod *et al.* (2001), simplificada.

comuns, com marcante e variado pleocroísmo, nesses complexos. Análises químicas evidenciaram variações significativas nas concentrações de ^{IV}Fe, ^{IV}Al, ^{VI}Mg e ^{VI}Fe, ou ^{VI}Mg constante ou com variação limitada, sugerindo a existência dos três tipos de micas para as diferentes litologias de Catalão. No trabalho foram também fornecidas temperaturas de cristalização para as micas enriquecidas em Fe³⁺ e pobres em Ti e Al das rochas cumuláticas e carbonatíticas dos dois complexos, além dos flogopita picritos. Em Catalão I, os valores obtidos para as rochas cumuláticas foram de 742-542°C para os magnesiocarbonatitos, de 923-540 °C para os magnetitos e de 679-550 °C para os apatititos, em condições de formação geralmente de alta fugacidade de oxigênio. Em Catalão II, as rochas cumuláticas mostraram variação entre ~800 e 558 °C e condições similares de fugacidade de oxigênio, contrastando com a variabilidade dos flogopita picritos (703-631 °C e 1050-952°C) e com as condições de cristalização da mica nessas rochas em ambiente de fugacidade mais baixa.

Um acessório singular formando agregados de cristais aciculares foi identificado por Traversa *et al.* (2001) em magnesiocarbonatitos de Araxá. O mineral pertence ao grupo da lepidolita e, quimicamente, assemelha-se a uma mica litinífera referida na literatura como *tainiolita* $KLiMg_2Si_4O_{10}F_2$ (Foster, 1960; Erd *et al.*, 1983), mas não incluída na tabela 7.1.

7.2.8.6. Tectossilicatos

Wollastonita $CaSiO_3$ é um mineral raro em carbonatitos e mais comum nas rochas alcalinas associadas. Sua presença tem sido noticiada em ijolitos, fenitos e rochas meliliticas como cristais individuais com inclusões de calcita e apatita ou como agregados, que se concentram

Tabela 7.18. Composições químicas representativas de micas de carbonatitos de Salitre.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	S12-R1	S12-R4	20B-94	ASL031	SL033	219	ASL022	FVL184	10A77A	2772A2	2772A2
	C(20)	C(22)	c1	c1	c1	c3	c3	c3	c3a	c3a	c3a
% em peso											
SiO ₂	41,99	41,60	42,40	40,88	41,28	40,90	42,30	40,89	40,97	38,51	40,86
TiO ₂	0,08	0,32	0,17	n.d.	0,06	0,44	0,03	0,13	0,18	n.d.	0,20
Al ₂ O ₃	0,04	12,31	10,35	6,67	12,10	9,41	13,12	0,09	1,36	13,19	8,68
Fe ₂ O ₃			2,13	8,09	0,96	4,31		6,43	14,82	0,82	6,09
FeO	17,87	2,06	2,94	1,30	1,33	3,26	2,26	2,96	2,96	2,43	0,72
MnO	0,05	0,11	0,03	0,04	0,16	0,01	0,11	0,13	0,02	0,06	
MgO	25,56	26,77	27,29	26,92	27,68	25,72	27,16	24,80	25,72	26,58	27,56
CaO	0,17		0,03	0,01	0,05	0,03	0,02	n.d.	0,15	n.d.	0,15
Na ₂ O	0,01	0,39	0,06	0,02	n.d.	0,08	n.d.	0,03	0,13	0,05	0,01
K ₂ O	10,1	11,38	8,57	10,81	10,66	10,35	10,79	10,26	9,04	9,92	10,93
BaO			0,18	n.d.	0,97	0,37	0,46	0,05	n.d.	2,67	0,05
F			n.a.	0,73	n.a.	n.a.	n.a.	0,58	n.a.	0,86	0,48
H ₂ O			4,19	3,75	4,21	4,09	4,29	3,70	3,89	3,69	3,93
Cl			n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	95,89	94,83	98,42	99,19	99,34	99,14	100,42	100,00	99,34	98,73	99,72
Si	6,4197	5,9160	6,036	5,965	5,869	5,924	5,916	6,131	6,099	5,635	5,872
Ti	0,0092	0,0342	0,018	0,006	0,048	0,003	0,015	0,020	0,021		
Al	0,0072	2,0631	1,737	1,147	2,028	1,606	2,162	0,015	0,239	2,275	1,470
Fe ³⁺			0,228	0,888	0,103	0,470	0,000	1,853	1,662	0,090	0,658
Fe ²⁺	2,2845	0,2450	0,350	0,158	0,158	0,395	0,264	0,371	0,367	0,297	0,087
Mn	0,0065	0,0000	0,014	0,003	0,005	0,019	0,001	0,014	0,016	0,002	0,008
Mg	5,8243	5,6741	5,790	5,854	5,867	5,555	5,662	5,544	5,708	5,798	5,905
Ca	0,0278	0,0000	0,005	0,002	0,008	0,005	0,003		0,024		0,023
Na	0,0030	0,1075	0,017	0,004		0,021		0,008	0,036	0,014	0,001
K	1,9736	2,0643	1,556	2,011	1,933	1,913	1,926	1,962	1,717	1,853	2,004
Ba	0,0000	0,0000	0,010		0,054	0,021	0,025	0,003		0,153	0,003
F				0,335				0,275		0,397	0,220
OH			3,980	3,649	3,992	3,953	4,000	3,701	3,863	3,602	3,767
Cl						0,007					
Cátions	16,5558	16,1042	15,761	16,033	16,030	15,977	15,963	15,916	15,889	16,116	16,052
Al ^{IV}	0,0072	2,0631									
Al ^{VI}	0,0000	0,0000									
Mg*	0,7183	0,9586									

Fonte: análises 1 e 2 - Morbidelli *et al.* (1997); 3 a 11 - Eberhardt (2014).

Observações: Mg* = Mg/(Mg+Fe²⁺); n.d., não determinado; n.a., não analisado.

sempre nas margens dos corpos carbonatíticos do estágio I (Kapustin, 1980). Na literatura, é referido como mineral típico dos carbonatitos formados nesse estágio (Tabela 7.19). Nas ocorrências investigadas, wollastonita foi reconhecida nos complexos de Itapirapuã (Gomes, 1970) e de Jacupiranga, ocorrendo neste último na forma de fibras radiais que preenchem fraturas nos jacupiranguitos (Menezes Jr. e Martins, 1984).

Pectolita NaCa₂Si₃O₈(OH) é um constituinte de ocorrência rara em carbonatitos e encontrado apenas nas suas zonas de contato com as rochas alcalinas associadas, principalmente clinopiroxenitos e fenitos, como mineral de cristalização tardia ou mesmo hidrotermal (Kapustin, 1980). A presença de pectolita é mencionada nos complexos de Itapirapuã (Gomes, 1970) e Lages (Traversa *et al.*, 1994; Scheibe *et al.*, 2005).

Quartzo SiO₂ representa uma fase típica de carbonatitos tardios, ocorrendo usualmente associado a veios ankeríticos-dolomíticos (Kapustin, 1980). Apresenta-se em geral como grãos

xenomórficos integrando agregados mosaicos incolores que ocupam os interstícios dos demais constituintes da rocha ou preenchendo microveios e microfraturas ao lado de calcedônia. Juntamente com apatita como cristais prismáticos de disposição radial, barita, fluorita e sulfetos disseminados (pirita, galena, esfalerita) em proporções variadas, quartzo é descrito em algumas ocorrências carbonatíticas afetadas por processos pós-magmáticos de natureza hidrotermal. Por vezes, a assembleia acima contém também agregados fibrosos de fluorocarbonatos com elementos terras raras (Figura 7.5). Mais raramente o mineral é de formação inicial e euédrico. Embora essa paragênese mineral tenha sido reconhecida em outros carbonatitos (p. ex., Juquiá, Mato Preto, Cerro Chiriguelo, Cerro Manomó), as investigações com maior profundidade sobre as atividades hidrotermais responsáveis pela sua formação foram conduzidas no complexo de Barra do Itaipapuã (Andrade *et al.*, 1999a, 1999b; Ruberti *et al.*, 2002, 2008).

Feldspatos ortoclásio/microclínio $KAlSi_3O_8$ e *albita* $NaAlSi_3O_8$, embora comuns, não são fases essenciais de carbonatitos. Os primeiros são encontrados como material reliquiar nas porções periféricas de intrusões carbonatíticas ou como cristais independentes e/ou agregados de última geração em veios ankeríticos (Kapustin, 1980). À exceção das rochas híbridas, nas quais carbonatitos foram parcialmente feldspatizados ou em rochas submetidas a processos de carbonatização, eles têm pequena importância. Albita é particularmente rara, sendo substituída por ortoclásio nas zonas de contatos de veios carbonatíticos ou está presente em zonas espessas de albitização associadas com corpos carbonatíticos do estágio II (Kapustin, 1980).

Nefelina $NaAlSiO_4$ é um mineral típico de rochas alcalinas, porém de ocorrência restrita em carbonatitos, nos quais aparece substituído por biotita ou cancrinita (Kapustin, 1980).

7.2.9. Minerais de Alteração

Aqui estão reunidas fases silicáticas as mais diversas, que resultam da modificação de minerais máficos (olivinas, clinopiroxênios, anfibólios, micas) e siálicos (feldspatos, feldspatoides) por processos de natureza variada. Ocorrem substituindo parcial ou totalmente os constituintes de cristalização prévia, concentrando-se principalmente nas suas bordas, penetrando microfraturas ou na forma de agregados. Dentre os máficos são citados com maior frequência minerais hidratados dos grupos da serpentina, clorita (celadonita), além de, mais raramente, talco. Contudo, os produtos de alteração de maior importância econômica são representados pelo mineral fosfático e de nióbio (já discutidos previamente), bem como pela vermiculita. Sob certas condições – que envolvem alteração intempérica superficial ou circulação de águas subterrâneas –, biotitas e flogopitas podem ser transformadas em vermiculita e dar origem a depósitos minerais de importância (Azzone e Ruberti, 2009). O mineral está presente em diversas ocorrências carbonatíticas e foi objeto de exploração comercial em algumas da região do Alto Paranaíba, como Catalão I e II. Porém, a sua presença tem sido noticiada em número maior de ocorrências (p. ex., Anitápolis, Ipanema, Tapira). Por sua vez, os siálicos consistem em feldspatoides (cancrinita), zeólitas (natrolita) e fases aluminosas hidratadas (gibbsita, caulinita, alunita). Os produtos de alteração mais comuns incluem ainda os já citados óxidos de ferro (hematita, goethita), além de grande número de carbonatos e fosfatos secundários.

7.3. Paragênese dos Carbonatitos

Coube a Heinrich (1966) chamar a atenção para dois aspectos cruciais ligados ao melhor entendimento da história evolutiva dessas rochas: 1) a sequência de cristalização dentro de um

corpo único de carbonatito; e 2) a sequência de desenvolvimento de carbonatitos mineralogicamente diferentes em um simples complexo. A superposição de eventos provocada por carbonatitos mais jovens, seja formados por substituição de corpos mais antigos, seja decorrentes de novas intrusões, leva comumente a modificações significativas do ponto de vista mineralógico, textural e material. Essa grande heterogeneidade composicional como resultado de múltiplos estágios de geração tem sido amplamente debatida na literatura e algumas sequências específicas têm sido definidas, partindo-se das mais velhas para mais novas, com base em estudos efetuados em determinadas ocorrências.

Assim, carbonatitos dolomíticos têm sido comumente interpretados como o tipo de cristalização mais inicial, não obstante sòvitos serem também encontrados precedendo os rauhaugitos. A sequência mais usual, tida como representativa da "ordem normal", reúne: 1) sòvitos; 2) rauhaugitos; 3) carbonatito ankerítico; 4) carbonatito siderítico ou manganésífero; e 5) carbonatito com carbonatos de ETR.

Essa sequência foi trabalhada por Pozharitskaya (1962), que propôs a caracterização de quatro fases de formação para os carbonatitos: 1) carbonatitos calcíticos do estágio I; 2) carbonatitos calcíticos do estágio II; 3) calcita-dolomita e carbonatitos dolomíticos do estágio III; e 4) carbonatitos ankeríticos e sideríticos do estágio IV. As principais diferenças entre os sòvitos do primeiro e do segundo estágios residem na concentração de minerais ricos em Zr e Nb. Além disso, para cada um dos estágios foram apresentadas associações mineralógicas características.

Ainda na mesma ocasião, Ginzburg (1962) procurou consolidar essa proposta adicionando alguns elementos que poderiam contribuir para a melhor caracterização dos quatro estágios, tais como outros minerais típicos, dados texturais, descrição de processos de transformação mineralógica e mesmo informações de natureza geológica. Além disso, recomendou o emprego de alguns termos com o propósito de ajudar no processo de definição, como: 1) estágio pré-minério; 2) estágio minério ou Nb; 3) estágio minério ou ETR; e 4) estágio pós-minério, ao lado da presença de minerais diagnósticos para os diferentes estágios.

A reunião dos dados então disponíveis possibilitou reconhecer que, além dos carbonatos, muitas espécies minerais são produtos de mais de uma geração e se fazem presentes em duas ou mais associações distintas, além de exibir composição peculiar para cada uma delas. Como exemplos desses minerais, Heinrich (1966) citou flogopita, anfíbolios, monazita, magnetita, pirocloro, barita, bastnäsita e hematita. Da mesma forma, no desenvolvimento de um carbonatito, eles se mostram característicos de estágios composicionais diferentes, com o primeiro deles, o silicático, englobando não somente minerais máficos (olivina, clinopiroxênio, mica), apatita e magnetita, como também xenocristais de certos clinopiroxênios, feldspatos, hornblenda e nefelina. Esse estágio é seguido pelo carbonático, o qual se distingue do anterior pela cristalização inicial de toda a calcita disponível, uma fase rica em Ba, Sr, ETR e Mg. Ainda segundo Heinrich (1966), em muitos depósitos carbonatíticos o estágio seguinte, o terceiro, envolveria a formação de pirocloro e de minerais de Zr ao lado do concomitante desenvolvimento de anfíbolios. Em alguns casos, processos de dolomitização ou ankeritização estão presentes e atuam de forma continuada. A exsolução de dolomita a partir da calcita inicial está aparentemente associada a esse estágio. O último estágio magnético é caracterizado pelo aparecimento de carbonatos de ETR, precedidos por vezes por carbonatos sideríticos ou manganésíferos. Esse estágio é comum em grande número de ocorrências carbonatíticas, ainda que o desenvolvimento de carbonatos de ETR em quantidades significativas não seja regra geral. Quando ausentes esses minerais, o estágio é marcado pela presença de enorme variedade de constituintes que resultam da alteração intempérica

de espécies mineralógicas de formação anterior. Como exemplos, Heinrich (1966) listou algumas transformações frequentes:

- olivina → serpentina
- anfibólio → carbonato ou talco
- biotita → talco ou clorita
- flogopita → vermiculita
- pirocloro → fersmita ou columbita
- magnetita → hematita

O último estágio evolutivo é representado por veios de calcita usualmente livre de muitos outros minerais e de composição quase pura.

Nos anos seguintes outros autores se preocuparam também em definir sequências de cristalização de minerais acessórios que pudessem ajudar na decifração da paragênese dos carbonatitos. Uma discussão mais abrangente foi proporcionada por Kapustin (1980), por exemplo, o qual propôs a classificação dessas rochas em dois grandes grupos: carbonatitos de cristalização inicial e de cristalização tardia. Sabe-se que a composição mineralógica das rochas do primeiro grupo reflete em geral temperaturas mais altas e uma composição mais rica em cálcio, além de conter considerável Sr (p. ex., até 2,0% no carbonatito de Oka; Pouliot, 1970). Kapustin propôs ainda a subdivisão dos carbonatitos iniciais em dois estágios distintos de formação, apresentou as características estruturais e texturais comuns e tratou dos processos de transformação mineralógica (anfibolitização-dolomitização) que teriam afetado essas rochas. Baseado em informações da literatura internacional, embora predominantemente de procedência russa, Kapustin (1980) produziu tabela listando os minerais, formadores e acessórios, reconhecidos em grande número de ocorrências carbonatíticas, procurando distinguir as associações mais características dos vários estágios de formação dos carbonatitos.

Ainda na mesma linha de preocupação foi o trabalho de Sokolov (1985), cuja assembleia mineralógica sugerida para os diversos estágios evolutivos de carbonatitos é apresentada na tabela 7.19, extraída de Hogarth (1989) com modificações. Além da caracterização dos típicos minerais silicáticos e carbonatos (com especificação da sua natureza geoquímica), a tabela

Tabela 7.19. Os diferentes estágios de formação de carbonatitos e suas principais características

Estágio	Silicatos típicos	Carbonatos típicos	Geoquímica dos carbonatitos	Apatita	Pirocloro	Anfibólio
<i>Inicial</i> I	egirina-augita, flogopita, feldspato potássico, andradita, wollastonita, monticellita	calcita (Sr)	Ca, Sr			
II	egirina-augita, forsterita, clinohumita, albita, tetraferroflogopita	calcita (Sr), dolomita	Ca, Mg, Sr			
III	tetraferroflogopita, serpentina, egirina-augita, clinohumita	calcita, ankerita, alstonita, estroncianita	Ca, Mg, Fe, Sr			
<i>Tardio</i>	egirina, clorita, sericita	calcita manganésifera,	Mn, Fe, Ca, Mg			
IV	quartzo, flogopita	siderita, ankerita, parisita, bastnäsita, magnesita	Ce, Sr, Ba, F			
<i>Pós-carbonatito</i>	egirina, zeólitas, muscovita, prenhita	calcita, calcita manganésifera, baritocalcita	Ca, Mn, Ba, Fe			

Fonte: Hogarth (1989), modificada de Sokolov (1985).

mostra a ordem de abundância de três minerais (apatita, pirocloro, anfibólio), tidos como mais proeminentes em carbonatitos intrusivos e extrusivos.

Uma outra proposta, baseada em modificação de trabalho posterior de Sokolov (2002) feita por Comin-Chiaramonti *et al.* (2007a), é apresentada na tabela 7.20 e reúne dados sobre os principais minerais maiores e acessórios de diversas ocorrências carbonatíticas do sistema Paraná-Angola-Namíbia (PAN).

Tabela 7.20. Quadro evolutivo da composição mineralógica de carbonatitos submetidos a diferentes eventos de formação

Estágio	Principais minerais maiores	Principais minerais acessórios
I	calcita, diopsídio, forsterita, melilita, monticellita, nefelina, flogopita-biotita, apatita I, Ti-magnetita	perovskita (Nb), calzirtita (Zr, Nb), monazita (Ce, ETR)
II	Mg-calcita ± dolomita, diopsídio, tetraferroflogopita, apatita II, Mg-magnetita	baddeleyíta (Zr), pirocloro I (Nb), hatchetoloíta (Nb, Ta, U, Th), zirkelita (Zr, Nb)
III	calcita, dolomita (Fe-dolomita), tetraferroflogopita, apatita III, magnetita, titanita	pirocloro (Nb, Th, U), burbankita (Sr, Ba, ETR)
IV	dolomita (Fe-dolomita), ankerita, siderita, magnesita, fluorita rodocrosita, feldspato alcalino, quartzo	pirocloro (U, Th, Nb), bastnäsita (ETR), parisita (ETR), ancyllita (Sr, ETR), synchysita (ETR), estroncianita (Sr), celestina (Sr)

Fonte: Comin-Chiaramonti *et al.* (2007a) e referências bibliográficas.