

Química mineral em apatita de amostras de concentrado de minerais pesados como ferramenta de prospecção

Mineral chemistry in apatite from heavy mineral pan concentrate sample as a prospecting tool

DOUGLAS ALMEIDA SILVEIRA

Dissertação de mestrado Nº 492

Orientador: Profa. Dra. Paola Ferreira Barbosa



Química mineral em apatita de amostras de concentrado de minerais pesados como ferramenta de prospecção

Mineral chemistry in apatite from heavy mineral pan concentrate sample as a prospecting tool

DOUGLAS ALMEIDA SILVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia – Instituto de Geociências – IG da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Geologia.

Área de concentração: Prospecção e Geologia Econômica

Soologia Economica

Orientador: Profa. Dra. Paola Ferreira

Barbosa.

Comissão Examinadora:

Profa. Dr^a. Paola Ferreira Barbosa (IG/UnB); Prof. Dr. Valmir da Silva Souza (IG/UnB); Prof. Dr. Ciro Alexandre Ávila (MN/UFRJ)

Ficha catalográfica elaborada automaticamente, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

```
Almeida Silveira, Douglas
Química mineral em apatita de amostras de concentrado de
minerais pesados como ferramenta de prospecção / Douglas
Almeida Silveira; orientador Paola Ferreira Barbosa. --
Brasília, 2022.
94 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Geologia) --
Universidade de Brasília, 2022.

1. Apatita. 2. Química Mineral. 3. Prospecção. 4.
Geoquímica. 5. Análises estatísticas. I. Ferreira Barbosa,
Paola, orient. II. Título.
```

i

Agradecimentos

A minha esposa Sara Silva Couto e minha filha Olivia Couto Almeida Silveira por todo amor e gentileza.

A minha mãe Nivia Rosa de Almeida que desde sempre me incentivou a buscar conhecimento como aperfeiçoamento pessoal e profissional.

Agradeço aos colegas do Serviço Geológico do Brasil – CPRM da Divisão de Geoquímica que me instigaram a pesquisar novas linhas de trabalho.

Agradeço a professora Paola Ferreira Barbosa por me acolher como aluno para orientar e ter passado, mesmo que remoto, pelo período de pós-graduação em tempos da pandemia da COVID-19.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

A apatita é um dos minerais mais comuns encontrado nas mais diversas rochas e possui variações dos elementos menores e traço na sua composição que permitem o reconhecimento do seu litotipo hospedeiro. Neste estudo, foram analisadas, em microssonda eletrônica, dos grãos de apatita identificadas em amostras de rochas e em grãos recuperados de concentrado de minerais pesados da região do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias, localizado na divisa entre o Estado da Bahia e o sul do Estado do Piauí, Brasil. Esses concentrados são provenientes dos sedimentos aluvionares a jusante do corpo carbonatítico e de canais de drenagem. A amostragem foi guiada por resultados analíticos de geoquímica regional para os elementos químicos da apatita. Os grãos também foram detectados em coberturas aluvionares por até 9,5 km no canal de drenagem até na fração areia grossa (1,0 mm) em amostra proximal e areia média (0,5 mm) em distal. Os 96 resultados analíticos em 48 grãos de apatita mostram que a maioria tem assinaturas químicas características dos litotipos metacarbonatíticos (SrO 0,882 - 1,669 wt%) e que alguns litotipos hospedeiros foram afetados por processos metassomáticos de fenitização (Si + ETRL_(Ce + La +Nd) 0,147 – 0,592 apfu). A análise estatística por principais componentes (PCA) ajudou na visualização e interpretação dos dados por meio da construção de agrupamentos das diferentes composições da apatita. Os campos das apatitas de rochas fonte carbonatíticas e silicáticas foram separados e associados aos resultados obtidos para os grãos de apatita aluvionares, resultando em derivação carbonatítica. Os resultados do uso dessa ferramenta prospectiva foram satisfatórios. Assim, foi possível classificar e detectar as fontes dos grãos de apatita aluvionares relacionandoas ao corpo carbonatítico Angico dos Dias, além de propor uma nova área potencial de ocorrência de corpos carbonatíticos a nordeste do depósito de fosfato de Angico dos Dias.

Palavras-chave: Fosfato de cálcio, mineral indicador, minerais pesados, prospecção geoquímica, análises estatísticas

ABSTRACT

Apatite is one of the most common minerals found in the most diverse rocks. It has variations of minor and trace elements in its composition that allow the recognition of its host lithotype. In this study, apatite grains identified in rock samples and in grains recovered from heavy mineral concentrates from the Angico dos Dias Carbonatitic Complex region, located on the border between the State of Bahia and the south of the State of Piauí, Brazil, were analyzed using an electronic microprobe. These concentrates come from alluvial sediments downstream of the carbonatitic body from drainage channels. Sampling was guided by regional geochemical analytical results for the chemical elements of apatite. Grains were also detected in alluvial covers for up to 9.5 km in the drainage channel up to the coarse sand fraction (1.0 mm) in the proximal sample and medium sand (0.5 mm) in the distal one. The 96 analytical results on 48 apatite grains show that most have chemical signatures characteristic of metacarbonatitic lithotypes (SrO 0.882 - 1.669 wt%) and that some host lithotypes were affected by metasomatic phenitization processes (Si + LREE_(Ce + La +Nd) 0.147 -0.592 pfu). Statistical analysis by principal components (PCA) helped visualize and interpret the data by constructing clusters of the different compositions of apatite. The apatite fields of carbonatitic and silicate source rocks were separated and associated with the results obtained for alluvial apatite grains, resulting in carbonatitic derivation. The results of using this prospective tool were satisfactory. Thus, it was possible to classify and detect the sources of alluvial apatite grains relating them to the Angico dos Dias carbonatitic body, in addition to proposing a new potential area for the occurrence of carbonatitic bodies northeast of the Angico dos Dias phosphate deposit.

Keywords: Phosphate, indicator mineral, heavy minerals, geochemical prospecting, statistical analysis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. A estrutura cristalina da apatita vista ao longo do eixo c. A célula unitária
está tracejada (Pasero et al., 2010)4
Figura 1.2. Mapa de localização da área de estudo (Luciano, 2016)8
Figura 1.3. Cráton São Francisco e suas faixas dobradas adjacentes, com destaque
para a área do projeto. Modificado de Alkmim (2004)9
Figura 1.4. Mapa geológico simplificado da região de São Raimundo Nonato.
Modificado de Do Vale (2020)11
Figura 1.5. Distribuição das 746 estações de amostragem encontradas nos
diferentes levantamentos geoquímicos realizados pelo Serviço Geológico do Brasil -
CPRM, dos quais foram utilizados os resultados analíticos
Figura 1.6. Coleta de amostras de sedimento aluvionar em a) drenagem com água
corrente e b) drenagem seca14
Figura 1.7. Amostragem mostrando em a) a coleta de amostra de concentrado de
minerais pesados e b) concentração do minerais pesados em bateia15
Figura 1.8. Amostras de rochas a) b) e c) carbonatíticas e d) e e) silicáticas do
CCAD que estavam arquivadas na litoteca da Residência de Teresina da CPRM15
Figura 1.9. Separação mineral a) magnética com imã de mão e b) por bromofómio
executadas em laboratório17
Figura 1.10. Reanálise dos concentrados de minerais pesados mostrando a)
catação manual e b) grãos de apatita encontrados nas amostras reanalisadas17
Figura 1.11. Seção polida contendo os grãos de apatita em destaque da amostra
TAD46618
Figura 1.12. Lâminas delgadas envidas para análises em microssonda eletrônica. 19
Figura 2.1. Localização do Cráton São Francisco e mapa geológico simplificado da
área de ocorrência do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias, modificado de Do
Vale et al. (2020)24
Figura 2.2. Mapas geoquímicos unielementares de P, Ca, Sr e de associação
geoquímica P-Ca-Sr-Mg. (Mapas elaborados no software ArcGIS PRO 2.5)32
Figura 2.3. Mapa geológico em relevo sombreado com as estações de amostras de
concentrado de minerais pesados selecionados a partir da interpretação de
resultados de sedimento aluvionar36

Figura 2.4. Imagem de elétrons retroespalhados a vácuo gerada em MEV de grãos
de apatita em fita de carbono exibindo superfície lisa, a) grão 6, b) grão 16, c) grão
31 e d) grão 10 da amostra TAD46637
Figura 2.5. Imagem de elétrons retroespalhados a vácuo gerada em MEV de grãos
de apatita em fita de carbono exibindo textura de dissolução, a) grão 4 e b) grão 17
da amostra TAD47138
Figura 2.6. Imagem gerada em MEV de grãos de apatita na a) lâmina delgada do
apatitito e b) seção polida da amostra TAD466 exibindo inclusões de monazita38
Figura 2.7. Box-plots dos elementos e óxidos F, Cl, P ₂ O ₅ , SrO, Na ₂ O e MnO em
grãos de apatita das amostras de rocha MQZM – meta quartzo monzonito, MSYN –
metassienito, Ap-Phl MC – apatita-flogopita metacarbonatito, Ap MC – apatita
metacarbonatito e apatitito, e de grãos de apatita aluviais da das amostras de
concentrado de minerais pesados TAD466, TAD465, TAD508, TAD471, TAD431 e
TAD43743
Figura 2.8. Box-plots dos óxidos FeO, CaO, SiO ₂ , Ce ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ em grãos
de apatita das amostras de rocha MQZM – meta quartzo monzonito, MSYN –
metassienito, Ap-Phl MC – apatita-flogopita metacarbonatito, Ap MC – apatita
metacarbonatito e apatitito, e de grãos de apatita aluviais das amostras de
concentrado de minerais pesados TAD466, TAD465, TAD508, TAD471, TAD431 e
TAD43744
Figura 2.9. Gráficos bivariados PC1 vs. PC2 a) com os scores individuais, b)
autovetores e c) scores de cada elemento na PCA49
Figura 2.10. Composição química dos grãos de apatita desse estudo no diagrama
discriminante Sr x Mn para fonte de apatita a) de Belusouva et al. (2002), e b) o
diagrama modificado por Simandl et al. (2015)51
Figura 2.11. Gráficos de dispersão SrO vs. CaO, NaO vs. CaO e ETRL (Ce2O3,
La2O3, Nd2O3)53
Figura 2.12. Gráfico Si+ETRL _(Ce,La,Nd) vs. Ca+P (apfu), atoms per formula unit,
mostrando o mecanismo de substituição [1] no metaquartzo monzonito e
metassienito evidenciando o processo de fenitização54

Figura 2.13. Grãos de apatita das amostras de concentrado de minerais pesados	
TAD466, TAD465 e TAD508 ao longo do trecho de drenagem a jusante do	
metacarbonatito Angico dos Dias5	6
Figura 2.14. Bacias de proveniência com apatitas que têm sinal geoquímico para	
carbonatitos e áreas potenciais para ocorrência de corpos carbonatíticos5	8
Anexo 3	
Figura 1. Mount de apatitas aluvionares da amostra TAD4669	3
Figura 2. Mount de apatitas aluvionares das amostras TAD471, TAD431, TAD508,	
TAD437 e TAD4659	4

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sumário estatístico dos resultados de análise em sedimento aluvionar31
Tabela 2. Autovalores e variância dos fatores segregados na análise de principais
fatores para matriz de componentes rotacionada: Delimitação dos carregamentos
para determinação dos fatores em 0,534
Tabela 3. Composição química dos grãos de apatita (wt%) analisados com
microssonda eletrônica em diferentes tipos de rochas do CCAD39
Anexo 1
Tabela 1. Dados analíticos da composição química das apatitas investigadas em microssonda (wt%)
Tabela 2. Dados dos padrões usados nas análises em microssonda eletrônica78
Tabela 3. Elementos químicos em (apfu), atoms per formula unit das composições químicas obtidas para os grãos de apatita em análises de microssonda79
Tabela 4. Sumário estatístico dos elementos não selecionados (N válidos < 70%) para análise estatística em sedimento aluvionar
Tabela 5 . Sumário estatístico dos elementos não selecionados (N válidos < 70%) para análise estatística em sedimento aluvionar
Tabela 6. Segregação de fatores pela análise fatorial para amostras de sedimento aluvionar utilizando carregamentos > 0,585

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
Motivações e Justificativa para pesquisa	2
Apatita: estrutura cristalina e composição química	3
Prospecção geoquímica	5
Objetivos	6
Localização	7
Geologia Regional	8
Geologia da área estudada	10
MATERIAIS E MÉTODOS	12
Amostragem em campo	
Técnicas analíticas	
Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES e ICP-M	
Separação e catação mineral	-
Microscopia Eletrônica de Varredura e ótica	
Microssonda Eletrônica	19
2. ARTIGO	21
1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Contexto Geológico	23
1.2. Complexo Carbonatítico Angico dos Dias	25
2. MATERIAIS E MÉTODOS	26
2.1 Amostragem em campo	27
2.2 Técnicas analíticas	28
2.2.1 Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES	e ICP-MS)
28	
2.2.2 Separação e catação mineral	28
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e ótica	29
2.2.4 Microssonda Eletrônica	29

3.	RE	SULTADOS	30
;	3.1	Química de sedimento aluvionar	30
;	3.2	Petrografia	34
;	3.3	Apatita de concentrado de minerais pesados	35
;	3.4	Química mineral	39
4.	DIS	SCUSSÃO	49
4	4.1	Composição química dos grãos de apatita	50
4	4.2	Tamanho e quantidade de grãos da apatita aluvionar	55
4	4.3	Implicações da química mineral de apatita para a prospecção	57
5.	CO	NCLUSÃO	59
6.	RE	FERÊNCIAS	61

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Motivações e Justificativa para pesquisa

A agricultura é um segmento forte da economia no Brasil. No entanto, a maioria dos solos agricultáveis no território brasileiro sofrem com deficiência em relação aos micros e macros nutrientes devido à forte lixiviação do solo consequente do clima tropical.

De acordo com o Sumário Mineral de 2018 da Agência Nacional de Mineração - ANM e com o relatório de Economia Mineral do Brasil de 2020 do Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, o Brasil é o sexto produtor mundial de fosfato, um dos insumos básicos para a produção de fertilizantes. Contudo, a produção não acompanhou o grande desenvolvimento da agropecuária nos últimos anos. Sendo assim, o país tornou-se muito dependente, sendo o principal importador e o quarto maior consumidor de fertilizantes.

O Brasil tem suas fronteiras agrícolas em franca expansão graças às técnicas de irrigação, visto os crescentes investimentos em agricultura nas regiões Centro-oeste, Norte e até Nordeste. A importância de suprir as necessidades de fertilizantes fosfatados sempre foi meta governamental. Assim, os programas Plano Nacional de Mineração 2030 e 2050 (PNM 2030 e PNM 2050), do Ministério de Minas e Energia, revela essa dependência e a necessidade de novas descobertas de rochas fosfatadas nas pesquisas geológicas, visto a clara tendência de expansão agrícola pelos próximos anos.

A fabricação de fertilizantes no Brasil usa a apatita, matéria-prima proveniente das raras ocorrências de rochas carbonatíticas. A mineralização de rochas carbonatíticas do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias (Silva et al., 1988, 1987), no estado da Bahia, está localizada no extremo noroeste do Cráton São Francisco. Os trabalhos geológicos no corpo carbonatítico se intensificaram em 1984 a partir de novas descobertas de fosfato. O grande desafio era estabelecer um empreendimento industrial para a tecnologia de exploração da época, em uma região carente de infraestrutura e de recurso hídrico do semiárido da Bahia.

As atividades de mineração nas rochas do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias (CCAD) tiveram início somente em 2005, superando o grande desafio do empreendimento, a falta de infraestrutura hídrica local. Por meio de tecnologia de concentração a seco, permitiram-se situações específicas do aproveitamento dos minérios fosfáticos, significando um aumento nas reservas, na vida útil das jazidas e na exploração mais racional do bem mineral.

Neste contexto, o conjunto de rochas do CCAD reflete a sua importância no cenário de fosfato nacional, além disso, constituindo a única lavra e fonte de fosfato da região. Portanto, existe grande relevância para estudos de prospecção regional a fim de contribuir com novas ocorrências de corpos mineralizados em apatita e contribuir com a evolução do conhecimento geológico básico da região.

Apatita: estrutura cristalina e composição química

A apatita é um mineral muito estudado, visto que inúmeras pesquisas apontam para diversas aplicações nas áreas tecnológicas, ambientais, agrárias e médicas. Esse mineral é muito versátil, pois tem a capacidade de incorporar uma vasta diversidade de elementos maiores e traço, inclusive halogênios, na sua estrutura. Estudos recentes e clássicos definem muito bem a apatita em relação a sua cristaloquímica e fórmula química, assim como suas variações composicionais (Hughes, 2015; Hughes and Rakovan, 2015; Pan and Fleet, 2002; Pasero et al., 2010).

O arranjo atômico da apatita é formado por três poliedros de cátions centrados: o prisma trigonal tricapeado M1O₉, o poliedro irregular M2O₆X (onde X é um ânion, F, OH, ou Cl), e o tetraedro TO₄; os ânions X são localizados em colunas ao longo do limites da célula unitária [0,0,z]. Na fórmula simplificada (Z=2) dois dos cinco sítios M são M1 e três são sítios M2 (Hughes and Rakovan, 2015).

O nome Apatita é o termo genérico que designa um supergrupo de minerais com mais de quarenta membros, subdivididos em cinco grupos: apatita, belovita, britolita, elestadita e hedifano. Esses minerais compõem as classes dos fosfatos (grupo aniônico PO₄ ³⁻), vanadatos (VO₄ ³⁻), arseniatos (AsO₄ ³⁻), silicatos (SiO₄ ⁴⁻) e sulfatos

(SO₄ ²⁻), sendo acessórios mais comuns na grande variedade de rochas ígneas (Hughes and Rakovan, 2015).

Segundo Pasero et al. (2010), a fórmula geral cristaloquímica desse supergrupo pode ser escrita de forma dobrada, que corresponde ao seu conteúdo da célula unitária (Figura 1.1), da seguinte maneira: ^{IX}M14 ^{VII}M26 (^{IV}TO4)6 X2 (Z=1), mas é comumente adotada na literatura mineral a fórmula simplificada: M5 (TO4)3 X (Z=2). Nas espécies minerais conhecidas, os cátions que substituem os sítios M e T são: M = Ca²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ce³⁺, La³⁺, Y³⁺, Bi³⁺; T = P⁵⁺, As⁵⁺, V⁵⁺, Si⁴⁺, S⁶⁺, B³⁺. As substituições no sítio aniônico são limitadas aos ânions monovalentes F⁻, Cl⁻, e (OH)⁻. Isso implica um total de 50 cargas negativas por célula unitária [24 O²⁻ + 2 (F⁻, Cl⁻, OH⁻)], onde a compensação de carga rege as combinações de ocupação dos sítios T e M.

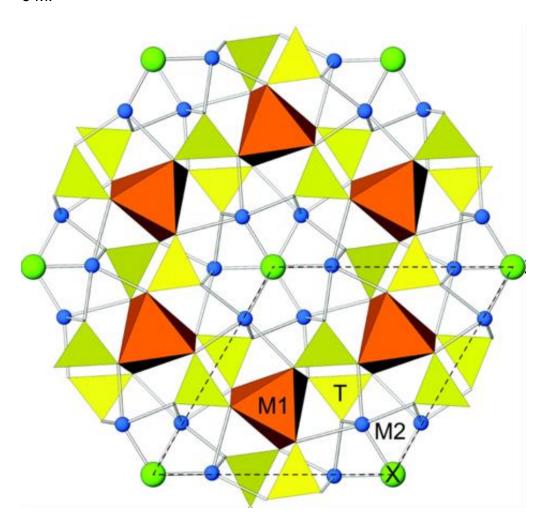


Figura 1.1. A estrutura cristalina da apatita vista ao longo do eixo c. A célula unitária está tracejada (Pasero et al., 2010).

Apatita em rochas ígneas fornece informações sobre a composição de protólitos, o comportamento de componentes voláteis em magmas e os efeitos de intemperismo. Os elementos traço na apatita também servem como impressão digital magmática única, fornecendo informações importantes sobre a proveniência ígnea, bem como para a exploração de depósitos minerais (Piccoli and Candela, 2002; Webster and Piccoli, 2015). A apatita é altamente suscetível a várias mudanças químicas e texturais induzidas por fluido em amplo intervalo de pressões e temperaturas, da superfície da Terra ao manto litosférico, tornando-a um mineral ideal para guardar registros de processos metassomáticos. O conteúdo de F, Cl, OH e CO₃ na apatita, juntamente com a possível presença de inclusões de monazita e xenotima, podem servir como valiosas "impressões digitais" desses eventos metassomáticos em rochas (Harlov, 2015).

A assinatura de elementos traço da apatita, notadamente o conteúdo de elementos terras raras, pode ser usado para distinguir os diferentes tipos de depósitos minerais e/ou identificar a influência de rochas hospedeiras, assim como, o sistema mineral fértil para ocorrência de mineralizações (Belousova et al., 2002; Mao et al., 2016).

Prospecção geoquímica

A exploração geoquímica lida com o enriquecimento ou depleção de certos elementos com afinidade à mineralização parental. Segundo Haldar (2018), a arte da geoquímica é identificar assinaturas primárias ou secundárias formadas pela dispersão natural dos elementos indicadores. O sucesso da prospecção depende inicialmente do planejamento da pesquisa de orientação para distinguir limites, *background* e anomalias. Os parâmetros enquadram ambientes geológicos, características de dispersão, contaminação, topografia, meio de amostragem, fração de tamanho, técnicas analíticas e aprimoramento de anomalias (Haldar, 2018).

A química mineral de minerais comuns em sistemas mineralizados tem o potencial de preservar a assinatura de processos intrínsecos a sua gênese. Essa ferramenta é um dos modos para se identificar as assinaturas geoquímicas críticas para os estudos de prospecção. Vários minerais já foram estudados para esse propósito, como zircão (Valley et al., 2010; Yang et al., 2014), turmalina (Griffin et al., 1996; Kalliomäki et al.,

2017; Slack and Trumbull, 2011; Trumbull et al., 2020), gahnita, espinélio (Ghosh and Praveen, 2008) e, inclusive, apatita (Andersson et al., 2019; Belousova et al., 2002; Bruand et al., 2017; La Cruz et al., 2019; Mao et al., 2016; Palma et al., 2019).

Os minerais pesados apresentam grande importância econômica, já que a concentração e volume dos minerais pesados são parâmetros importantes que se destacam quando o objetivo da pesquisa está focado na prospecção mineral (Almeida et al., 2011). A concentração de minerais pesados e recuperação de minerais indicadores em sedimentos superficiais é um dos métodos de exploração mais antigos, sendo aplicado pela primeira vez a sedimentos aluvionares. Conjuntos de minerais pesados já foram identificados para detectar uma variedade de tipos de depósitos de minério, incluindo diamante, Au, Ni-Cu, PGE, sulfeto maciço vulcanogênico metamorfizado, Cu pórfiro, U, Sn e W (McClenaghan, 2011).

Objetivos

A partir de mapas geoquímicos em escala regional, observando os resultados analíticos, os marcadores de anomalias geoquímicas e as associações geoquímicas em sedimento aluvionar, ainda não é possível prever a fonte dessas respostas anômalas. Entretanto, ao se analisar a química mineral dos grãos de minerais, recuperados em amostras de concentrados de minerais pesados, existe a possibilidade de se rastrear a fonte desses minerais.

Esta dissertação de mestrado tem por objetivo caracterizar a assinatura geoquímica da apatita nas rochas do CCAD. Assim, distinguindo suas gerações primárias, metassomáticas e secundárias no perfil laterítico residual. Além disso, caracterizar aos grãos de apatita encontrados em ambiente sedimentar aluvionar a jusante da bacia proveniência que contém o corpo mineralizado em apatita com a finalidade de caracterizar sua dispersão ao longo da drenagem por meio da morfologia e composição geoquímica.

A partir dos resultados analíticos obtidos, é possível estabelecer a relação entre a morfologia, o transporte e a fonte dos grãos de apatita coletados em amostras de concentrado de minerais pesados. Assim, a expectativa é que esse estudo apresente mais uma ferramenta a ser aplicada na prospecção mineral regional tanto para

descobertas de novos corpos mineralizados quanto para o estabelecimento da sua proximidade em relação à estação da amostra.

Localização

A área estudada está localizada na divisa entre o extremo noroeste do Estado da Bahia e o sul do Estado do Piauí, e compreende principalmente os municípios de Campo Alegre de Lourdes, Caracol e Anísio de Abreu (Figura 1.2).

O melhor acesso por terra para a área é realizado por rodovias federais asfaltadas até a cidade de São Raimundo Nonato, no Estado do Piauí, ou Campo alegre de Lourdes, no Estado da Bahia. Alternativamente, é possível chegar à cidade de Petrolina, no Estado de Pernambuco, por meio de transporte aéreo via o aeroporto Senador Nilo Coelho. A partir de Petrolina, é possível seguir até o centro urbano de Campo Alegre de Lourdes (318km).

A região está inserida na bacia hidrográfica do rio São Francisco, é caracterizada pelo clima semiárido com todos os cursos d'água intermitentes, destacando-se a vereda Pimenteira, na divisa dos estados da Bahia e do Piauí, próximo ao distrito de Peixe, no município de Campo Alegre de Lourdes.

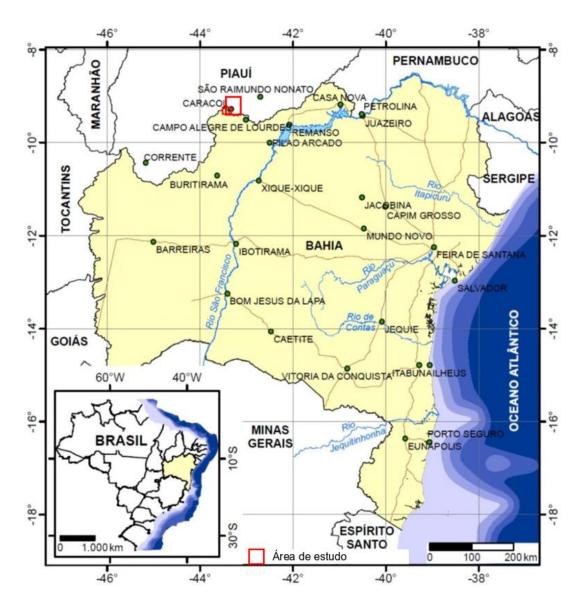


Figura 1.2. Mapa de localização da área de estudo (Luciano, 2016).

Geologia Regional

A área estudada está inserida no contexto geológico do Cráton São Francisco (Figura 1.3), que, por sua vez, está situado na porção centro-leste da Plataforma Sul-Americana e representa um fragmento continental antigo, composto por núcleos arqueanos unidos por cinturões orogênicos paleoproterozoicos (Alkmim, 2004; Alkmim et al., 1993; Almeida, 1977; Cordani et al., 1992; Oliveira et al., 2010). Este cráton é limitado pelas faixas móveis neoproterozoicas Brasília, a sul e oeste, Rio Preto a noroeste, Riacho do Pontal e Sergipana a norte e Araçuaí a sudeste (Almeida, 1977; Almeida et al., 1981).

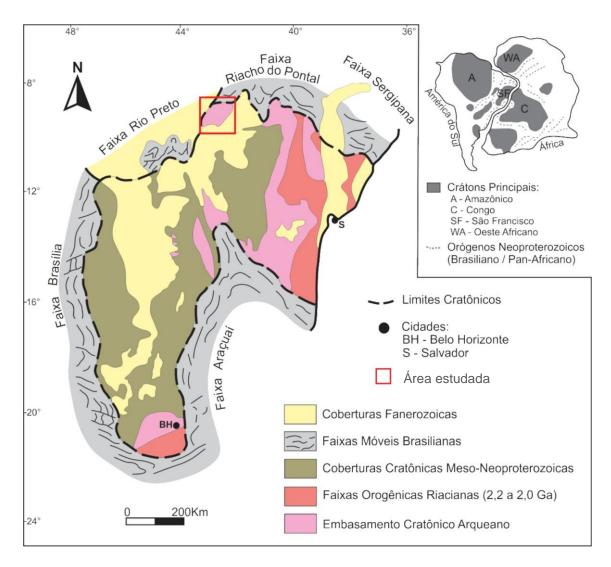


Figura 1.3. Cráton São Francisco e suas faixas dobradas adjacentes, com destaque para a área do projeto. Modificado de Alkmim (2004).

A região de estudo está inserida na borda noroeste do setor central do Cráton São Francisco (Hasui et al., 2012). É caracterizada por ser resultado de diversos processos geológicos, que influenciaram as formas de ocorrência das rochas da região que são: embasamento ígneo-metamórfico, Bloco Gavião, onde afloram rochas paleoarqueanas do tipo TTG e rochas granodioríticas e graníticas meso a neoarqueanas, gnaissificadas a migmatizadas (Barbosa and Sabaté, 2004; Barbosa et al., 2021; Martin et al., 1997; Uhlein et al., 2011). Já os principais limites de domínios tectônicos são: Faixa de Dobramento Rio Preto (Barros et al., 2020; Caxito et al., 2012; Egydio-Silva, 1987; Sá and Hackspacher, 1980; Santos, 1977); Faixa de Dobramento Riacho do Pontal, que corresponde a uma zona de cisalhamento transcorrente de direção E-W e cinemática dextral (Oliveira, 2008; Santos et al., 1984; Vauchez et al., 1995; Vauchez and Egydio-Silva, 1992); além da Bacia do Parnaíba, que corresponde uma bacia intracratônica que se instalou como uma vasta sinéclise paleozoica após a consolidação termomecânica da Plataforma Sul-Americana que, por sua vez, se seguiu à orogênese Brasiliana-Pan-africana (Klein et al., 2013).

Geologia da área estudada

Na área estudada (Figura 1.4), afloram ortognaisses de composição granítica, gnaisses migmatíticos com assinatura TTG e gnaisses miloníticos leucocráticos de composição granítica do Complexo Sobradinho-Remanso (Leite, 1997; Leite et al., 1993, 1987) de idade arqueana; quartzitos e xistos calcíferos do Complexo Serra da Boa Esperança (Leite, 1997; Leite et al., 1993); granitoides sintectônicos integrantes da Suíte Fartura do Piauí (Arcanjo and Braz Filho, 2001); sequências de rochas carbonatíticas do CCAD (Silva et al., 1988, 1987), do Paleoproterozoico; rochas de composição toleítica-alcalina do Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Alegre de Lourdes (Couto, 1989; Delgado et al., 2003; Leite et al., 1993) e granitoides alcalinos metamorfizados da Suíte Serra do Meio (Leite, 1997; Leite and Fróes, 1989; Leite et al., 1991; Plá Cid, 1994; Plá Cid and Conceição, 1993), que constituem unidade póstectônica a anorogênica de idade paleoproterozoica (Orosiriano). Há ainda coberturas de rochas sedimentares do Fanerozoico dos grupos Serra Grande, constituído por arenitos, conglomerados e calcários (Caputo and Lima, 1984; Góes and Feijó, 1994; e Canindé, uma sequência deposicional devoniana dividida em Small. 1913). formação Itaim, Pimenteira, Cabeças, Longá e Poti (Carozzi et al., 1975; Góes and Feijó, 1994; Rodrigues, 1967), da Bacia do Parnaíba e extensas áreas cobertas por sedimentos detríticos e lateríticos do Neogeno (Leite, 1997).

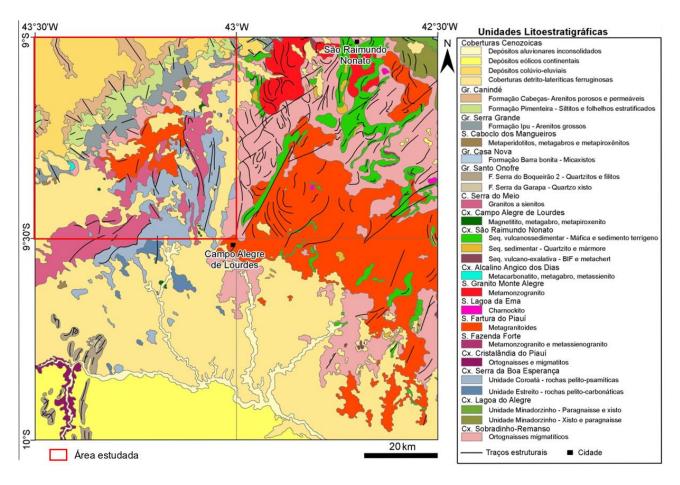


Figura 1.4. Mapa geológico simplificado da região de São Raimundo Nonato. Modificado de Do Vale (2020).

Silva et al. (1997, 1988), nos primeiros estudos do CCAD, classificaram as rochas como metacarbonatitos e/ou metasovitos, tendo na constituição mineralógica principal apatita, olivina serpentinizada, flogopita, magnetita e calcita. As rochas associadas ao complexo carbonático são constituídas por metassienitos e, subordinadamente, piroxenitos, álcali-dioritos e lamprófiros, comumente gnaissificados e/ou milonitizados. Mariano (1987), através do método U-Pb em zircão e badeleíta, apresentou uma concórdia de 2010±6 Ma, considerada como a idade de cristalização do carbonatito. Liberal and Cassola (1989) classificaram o minério como mais rico em P₂O₅ e resultante de processos de enriquecimento supergênico, devido à maior estabilidade da apatita em relação aos carbonatos e silicatos perante os processos intempéricos. Lapin et al. (1999) descreveram a morfologia linear dos corpos carbonatíticos como associada aos cinturões móveis e decorrente de falhamentos profundos. Lateralmente ao corpo carbonático, os metassienitos apresentam um zoneamento, que sugere se tratar de fenitos metassomáticos produzidos pela ação do magma carbonatítico sobre

antigos gnaisses. Gomes et al. (2001) identificaram nessas rochas teores altos de Ba, Pb, Sr, Y, baixos de Rb, U, Ta e Nb e enriquecimento de ETRL. Luciano (2016) denominou a unidade geológica como Complexo Metacarbonatítico Angico dos Dias predominam corpos de metacarbonatitos, metassienitos variados metapiroxenitos. Classifica ainda as rochas como dominantemente calciocarbonatitos constituídos por cinco litotipos petrográficos: apatita metacarbonatito; olivina-apatita metacarbonatito; flogopita-apatita-olivina metacarbonatito; olivina-apatitabiotita/flogopita metacarbonatito e metacarbonatito silicificado. A evolução das rochas metacarbonatíticas encontra-se inicialmente associada às plumas mantélicas e domeamento crustal, com consequente rifteamento da crosta arqueanapaleoproterozoica de composição tonalítica-granodiorítica-trondhjemítica do Complexo Sobradinho-Remanso.

MATERIAIS E MÉTODOS

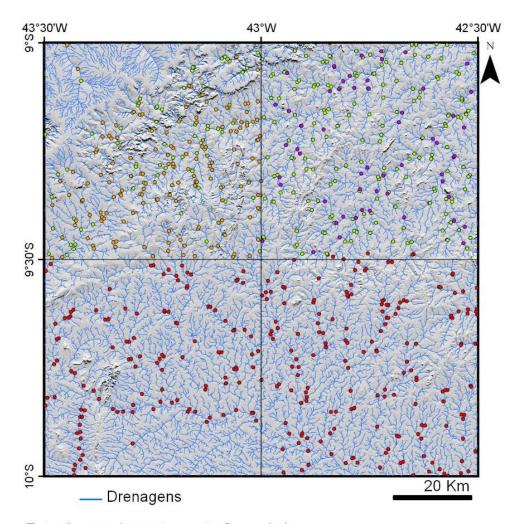
Essa pesquisa procedeu utilizando materiais amostrados em projetos pretéritos do Serviço Geológico do Brasil – CPRM na área estudada e arquivados em sua rede de litotecas.

Para o mapeamento regional de geoquímica de superfície, foram utilizadas 746 resultados analíticos de amostras de sedimento aluvionar superficial do canal ativo de drenagem, abrangendo 12.000 km² incluindo a área estudada (Figura 1.5), para selecionar as áreas anômalas; 99 duplicatas para testes de variabilidade amostral; dez amostras de concentrado de minerais pesados em bateia em pontos específicos, para analisar os grãos de apatita das bacias de proveniência anômalas e cinco amostras de rochas do CCAD para caracterizar as rochas e os grãos de apatita do depósito fonte.

Amostragem em campo

A amostragem regional de sedimento aluvionar e concentrados de minerais pesados nas diversas bacias de proveniência englobou diversos tipos litológicos. De modo

geral, predominam estações de amostragem cuja área de influência ocupa dimensão inferior a 100 km². Algumas estações de amostragem foram mais restritas, abrangendo uma área de cobertura em torno de 10 km², estando estrategicamente posicionadas a fim de se conhecer o comportamento geoquímico dos elementos e suas relações com as mineralizações dessa região (Levinson, 1974; Rose et al., 1979).



Estações por Levantamento Geoquímico

- Avaliação do Potencial Mineral da Região de São Raimundo Nonato
- Geologia e Recursos Minerais da Folha Peixe
- Geologia e Recursos Minerais da Folha São Raimundo Nonato
- Províncias Metalogenéticas do Brasil Área Médio São Francisco

Figura 1.5. Distribuição das 746 estações de amostragem encontradas nos diferentes levantamentos geoquímicos realizados pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM, dos quais foram utilizados os resultados analíticos.

Amostras de sedimento aluvionar

As amostras de sedimento aluvionar foram coletadas, de forma composta, na superfície do canal ativo da drenagem, em trechos mais retilíneos, em 5 a 10 porções e num raio máximo de 50 m. Esses múltiplos pontos de coleta envolveram uma expressiva varredura nas drenagens para melhor representatividade da amostra (Figura 1.6).



Figura 1.6. Coleta de amostras de sedimento aluvionar em a) drenagem com água corrente e b) drenagem seca.

Amostras de concentrado de minerais pesados aluvionares

As amostras de concentrados de bateia foram coletadas de forma pontual, a partir de 20 L de material aluvionar, obtidos na superfície dos trechos favoráveis na drenagem e em concentradores naturais (curvas, corredeiras, cachoeiras, sombras de matacões). O material foi concentrado e classificado no campo. Nesse procedimento, a amostra foi peneirada nas malhas 4 (< 4,76 mm), 8 (< 2,38 mm), 16 (< 1 mm), 30 (< 0,59 mm) *mesh*. O material passante foi então concentrado em bateia (Figura 1.7).



Figura 1.7. Amostragem mostrando em a) a coleta de amostra de concentrado de minerais pesados e b) concentração do minerais pesados em bateia.

Amostras de rocha

As amostras de rocha foram coletadas em afloramentos nas proximidades do depósito e nas frentes de lavra da mina de Angico dos Dias a fim de representar o complexo carbonatítico em suas diversas litofácies, incluindo as rochas carbonatíticas e silicáticas, assim como a rocha residual do perfil de intemperismo (Figura 1.8).

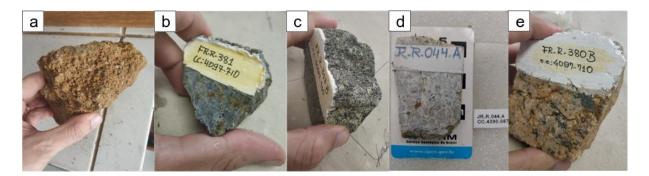


Figura 1.8. Amostras de rochas a) b) e c) carbonatíticas e d) e e) silicáticas do CCAD que estavam arquivadas na litoteca da Residência de Teresina da CPRM.

Técnicas analíticas

As amostras de sedimentos aluvionares foram tratadas totalmente pelo laboratório analítico SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA, ou seja, tanto a preparação física quanto as análises químicas, descritas a seguir, foram realizadas no mesmo laboratório a fim de se evitarem contaminações.

Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES e ICP-MS)

As amostras de sedimentos aluvionares foram secadas a 60°C em estufas, seguidas de quarteamento e peneiramento em malhas com abertura menor que 80 *mesh* (< 0,175 mm). O material passante foi então submetido a pulverização para atingir a fração 150 *mesh* (< 0,105 mm).

Após a preparação física, as amostras passaram por digestão com água régia, onde são utilizados 0,5 g de amostra misturada a 3 mL de água régia, que é caracterizada por partes de ácido clorídrico (HCI), ácido nítrico (H₂NO₃) e água na proporção 1:1:1. A mistura da polpa da amostra com a água régia foi feita em chapa aquecedora a 95°C durante 1 hora. Após digestão com os ácidos, o extrato originado foi diluído em 10 mL de água.

Os extratos foram, então, submetidos à análise em ICP-OES para os elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e S) e ICP-MS para menores e traço (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr).

Separação e catação mineral

As amostras de concentrado de minerais pesados foram peneiradas em malha de 48 mesh (< 0,297 mm), separadas por imã de mão em frações magnética e não magnética, e em líquido denso por bromofórmio (Figura 1.9). As frações obtidas foram separadas em dois grupos (< 0,3 mm e > 0,3 mm), e então seguiram para identificação através de lupa binocular, com média de 30 g para cada amostra. Os minerais foram identificados, separados e quantificados em porcentagem no total da amostra analisada.



Figura 1.9. Separação mineral a) magnética com imã de mão e b) por bromofómio executadas em laboratório.

Dez amostras em destaque foram escolhidas para serem reanalisadas pessoalmente em lupa binocular (Figura 1.10) no laboratório de petrografia do Serviço Geológico do Brasil — CPRM na Superintendência Regional de Belo Horizonte onde foi possível confirmar a presença de grãos de apatita através de testes químicos expeditos para detecção de fosfato em pequenas frações da amostra. Os grãos de apatita de cada amostra foram catados manualmente e colados em fita de carbono em base de lâmina de vidro utilizando lupa binocular onde foram observadas morfologia e geometria dos grãos.

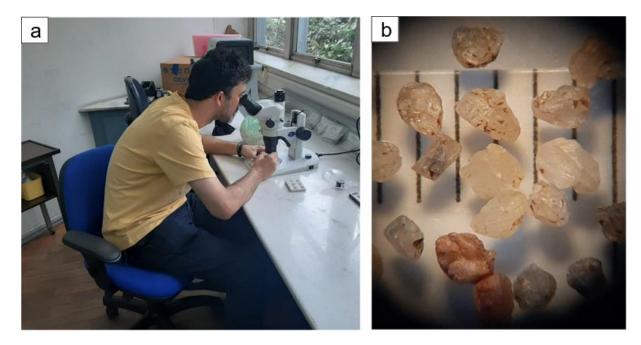


Figura 1.10. Reanálise dos concentrados de minerais pesados mostrando a) catação manual e b) grãos de apatita encontrados nas amostras reanalisadas.

Microscopia Eletrônica de Varredura e ótica

Os grãos de apatita foram recobertos com carbono para análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo FEI QUANTA 450 com filamento de tungstênio, do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, para estudos de morfologia e investigação qualitativa da composição dos grãos. Foram geradas imagens utilizando-se sensores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) com magnificação de 150 a 300 vezes e análises químicas qualitativas para a distinção dos grãos de apatita com o detector EDS (energy dispersive spectrometer) acoplado, utilizando 12,5 kV para voltagem de aceleração, 10 nA de corrente do feixe, distância de trabalho de 10 mm. Os grãos de apatita em destaque foram separados para confecção de seções polidas para análises em microssonda eletrônica (Figura 1.11).



Figura 1.11. Seção polida contendo os grãos de apatita em destaque da amostra TAD466.

A partir das amostras de rochas, foram confeccionadas lâminas delgadas (30 μm) para estudos petrográficos através de microscopia ótica com luz transmitida e polarizada utilizando microscópio Olympus BX51 trinocular, equipado com iluminação ortoscópica e conoscópica. Posteriormente, as lâminas delgadas foram polidas e recobertas com carbono para análises também em microssonda eletrônica (Figura 1.12).

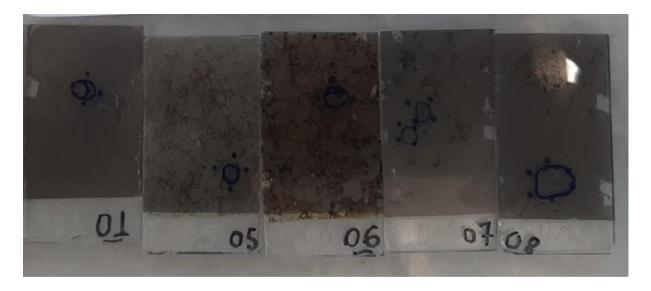


Figura 1.12. Lâminas delgadas envidas para análises em microssonda eletrônica.

Microssonda Eletrônica

As concentrações de Ca, P, F, Cl, Sr, Si, Na, Fe, Mg, Mn, Ce, La, Nd e Y foram obtidas por meio de análises em uma microssonda eletrônica (EPMA), modelo JEOL - JXA 8900RL WD/ED do Centro de Microscopia da Universidade de Minas Gerais (UFMG), eguipada com quatro espectrômetros WDS (wavelength-dispersive X-ray spectrometry) dotados de oito cristais analisadores e um espectrômetro EDS. Foram analisados dois pontos, borda e centro, em cada grão de apatita separados nos mounts das seções polidas e nas lâminas delgadas. As medidas WDS foram feitas usando voltagem de 15 kV, corrente de 20 nA e diâmetro de feixe de 5 µm. Grãos naturais de fluorapatita e clorapatita foram usados como padrões primários para os Ca Kα, Cl Kα, F Kα, e P Kα, e materiais naturais e sintéticos de silicatos e sais foram usados como os padrões primários para os Na Kα, Si Kα, Mg Kα, Fe Kα, Mn Kα, Sr $L\alpha$, Ce, $L\alpha$, La $L\alpha$, Nd $L\alpha$ e Y $L\alpha$.

Os principais elementos da apatita (Ca, P, Cl, F) foram analisados primeiro na sequência analítica como sugerido por Goldoff et al. (2012). O tempo de contagem de 20 segundos foi usado para elementos principais (Ca, P, F, Cl), e o tempo de contagem de 30 segundos foi usado para os demais elementos menores (Sr, Si, Na, Fe, Mg, Mn, Ce, La, Nd e Y), assim como sugere o protocolo analítico descrito por Pyle et al. (2002).

CAPÍTULO 2 ARTIGO

2. ARTIGO

Química mineral em apatita de amostras de concentrado de minerais pesados como ferramenta de prospecção para carbonatitos na região de Angico dos Dias, divisa – BA/PI, Brasil

Douglas Almeida Silveira^{1,2}, Paola Ferreira Barbosa¹, Cassiano Costa e Castro², Guilherme Ferreira da Silva², Joseneusa Brilhante Rodrigues²

- 1 Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasília, DF 70910-900, Brasil
 - 2 Serviço Geológico do Brasil CPRM, Brasília, DF, 70297-400 Brasil

1. INTRODUÇÃO

Os minérios fosfatados são constituídos por diversos tipos de fosfatos e os mais comuns são os fosfatos de cálcio do supergrupo da apatita. A fabricação de fertilizantes no Brasil usa a apatita, matéria-prima proveniente das raras ocorrências de rochas carbonatíticas, sendo que mais de 80% da capacidade de produção de concentrados apatíticos resulta de minérios associados a complexos carbonatíticos.

A mineralização de rochas carbonatíticas do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias (CCAD) (Silva et al., 1988, 1987), no estado da Bahia, está localizada no extremo noroeste do Cráton São Francisco. Constitui a única lavra e fonte de fosfato da região, o que reflete a sua importância no cenário de produção de fosfato. Portanto, para o conhecimento geológico básico da região, é grande a relevância de estudos de prospecção regional de novas ocorrências de corpos mineralizados em apatita.

A apatita é um mineral muito estudado, visto que inúmeras pesquisas apontam para diversas aplicações nas áreas tecnológicas, ambientais, agrárias e médicas. Esse mineral é muito versátil, pois tem a capacidade de incorporar uma vasta diversidade de elementos maiores e traço, inclusive halogênios, na sua estrutura. Estudos recentes e clássicos definem muito bem a apatita em relação a sua cristaloquímica e

fórmula química, assim como suas variações composicionais (Hughes, 2015; Hughes and Rakovan, 2015; Pan and Fleet, 2002; Pasero et al., 2010).

Segundo Pasero et al. (2010), a fórmula geral cristaloquímica desse supergrupo pode ser escrita de forma dobrada, que corresponde ao seu conteúdo da célula unitária (figura 1), da seguinte maneira: ^{IX}M14 ^{VII}M26 (^{IV}TO4)6 X2 (Z=1), mas é comumente adotada na literatura mineral a fórmula simplificada: M5 (TO4)3 X (Z=2). Nas espécies minerais conhecidas, os cátions que substituem os sítios M e T são: M = Ca²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ce³⁺, La³⁺, Y³⁺, Bi³⁺; T = P⁵⁺, As⁵⁺, V⁵⁺, Si⁴⁺, S⁶⁺, B³⁺. As substituições no sítio aniônico são limitadas aos ânions monovalentes F⁻, Cl⁻, e (OH)⁻. Isso implica um total de 50 cargas negativas por célula unitária [24 O²⁻ + 2 (F⁻, Cl⁻, OH⁻)], onde a compensação de carga rege as combinações de ocupação dos sítios T e M.

A química mineral de minerais comuns em sistemas mineralizados tem o potencial de preservar a assinatura de processos intrínsecos a sua gênese. Essa ferramenta é um dos modos para se identificar as assinaturas geoquímicas críticas para os estudos de prospecção. Vários minerais já foram estudados para esse propósito, como zircão (Valley et al., 2010; Yang et al., 2014), turmalina (Griffin et al., 1996; Kalliomäki et al., 2017; Slack and Trumbull, 2011; Trumbull et al., 2020), gahnita (Ghosh and Praveen, 2008) e, inclusive, apatita (Andersson et al., 2019; Belousova et al., 2002; Bruand et al., 2017; La Cruz et al., 2019; Mao et al., 2016; Palma et al., 2019).

A assinatura de elementos traço da apatita, notadamente o conteúdo de elementos terras raras, pode ser usada para distinguir os diferentes tipos de depósitos minerais e/ou identificar a influência de rochas hospedeiras, assim como, o sistema mineral fértil para ocorrência de mineralizações (Belousova et al., 2002; Mao et al., 2016).

Na prospecção, a concentração de minerais pesados e recuperação de minerais indicadores em sedimentos superficiais é um dos métodos mais antigos, sendo aplicado pela primeira vez a sedimentos aluvionares. Conjuntos de minerais pesados já foram identificados para detectar uma variedade de tipos de depósitos de minério, incluindo diamante, Au, Ni-Cu, PGE, sulfeto maciço vulcanogênico metamorfizado, Cu pórfiro, U, Sn e W (McClenaghan, 2011). Através da química mineral dos grãos de

minerais, recuperados em amostras de concentrados de minerais pesados, existe ainda a possibilidade de se rastrear a fonte desses minerais.

Este estudo tem por objetivo caracterizar a assinatura geoquímica da apatita nas rochas do CCAD. Assim, distinguindo suas gerações primárias, metassomáticas e secundárias no perfil laterítico residual. Além disso, caracterizar aos grãos de apatita encontrados em ambiente sedimentar aluvionar a jusante da bacia proveniência que contém o corpo mineralizado em apatita com a finalidade de caracterizar sua dispersão ao longo da drenagem por meio da morfologia e composição geoquímica.

A partir dos resultados analíticos obtidos, é possível estabelecer a relação entre a morfologia, o transporte e a fonte dos grãos de apatita coletados em amostras de concentrado de minerais pesados. Assim, a expectativa é que esse estudo apresente mais uma ferramenta a ser aplicada na prospecção mineral regional tanto para descobertas de novos corpos mineralizados quanto para o estabelecimento da sua proximidade em relação à estação da amostra.

1.1. Contexto Geológico

A área estudada está localizada na divisa entre o extremo noroeste do Estado da Bahia e o sul do Estado do Piauí, e compreende principalmente os municípios de Campo Alegre de Lourdes, Caracol e Anísio de Abreu. A região é caracterizada pelo clima semiárido com rios intermitentes ao longo do ano. Está delimitada entre as coordenadas 09°00'00" e 09°30'00" de latitude norte e 43°00'00" e 43°30'00" de longitude oeste, possui cerca de 3.000 km² e está inserida no contexto geológico do Cráton São Francisco. Esse cráton está situado na porção centro-leste da Plataforma Sul-Americana e representa um fragmento continental antigo, composto por núcleos arqueanos unidos por cinturões orogênicos paleoproterozoicos (Alkmim, 2004; Alkmim et al., 1993; Almeida, 1977; Cordani et al., 1992; Oliveira et al., 2010).

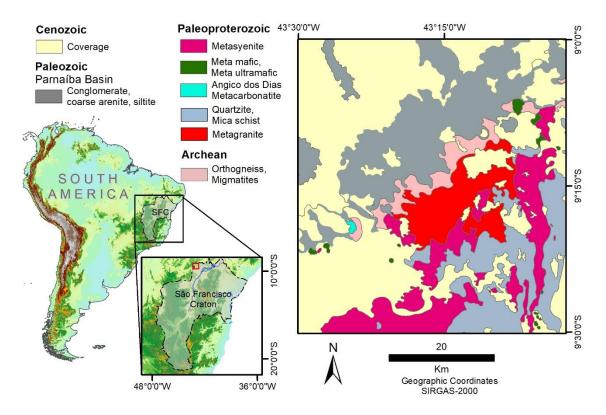


Figura 2.1. Localização do Cráton São Francisco e mapa geológico simplificado da área de ocorrência do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias, modificado de Do Vale et al. (2020).

Na área estudada (Figura 2.1), afloram ortognaisses de composição granítica, gnaisses migmatíticos com assinatura TTG e gnaisses miloníticos leucocráticos de composição granítica do Complexo Sobradinho-Remanso (Leite, 1997; Leite et al., 1993, 1987) de idade arqueana; quartzitos e xistos calcíferos do Complexo Serra da Boa Esperança (Leite, 1997; Leite et al., 1993); granitoides sintectônicos integrantes da Suíte Fartura do Piauí (Arcanjo and Braz Filho, 2001); sequências de rochas carbonatíticas do CCAD (Silva et al., 1988, 1987), do Paleoproterozoico; rochas de composição toleítica-alcalina do Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Alegre de Lourdes (Couto, 1989; Delgado et al., 2003; Leite et al., 1993) e granitoides alcalinos metamorfizados da Suíte Serra do Meio (Leite, 1997; Leite et al., 1991; Leite and Fróes, 1989; Plá Cid, 1994; Plá Cid and Conceição, 1993), que constituem unidade pós-tectônica a anorogênica de idade paleoproterozoica (Orosiriano). Há ainda coberturas de rochas sedimentares do Fanerozoico dos grupos Serra Grande, constituído por arenitos, conglomerados e calcários (Caputo and Lima, 1984; Góes and Feijó, 1994; Small, 1913), e Canindé, uma sequência deposicional devoniana

dividida em formação Itaim, Pimenteira, Cabeças, Longá e Poti (Carozzi et al., 1975; Góes and Feijó, 1994; Rodrigues, 1967), da Bacia do Parnaíba e extensas áreas cobertas por sedimentos detríticos e lateríticos do Neogeno (Leite, 1997).

1.2. Complexo Carbonatítico Angico dos Dias

Silva et al. (1997, 1988), nos primeiros estudos do CCAD, classificaram as rochas como metacarbonatitos e/ou metasovitos, tendo na constituição mineralógica principal apatita, olivina serpentinizada, flogopita, magnetita e calcita. As rochas associadas ao complexo carbonático são constituídas por metassienitos e, subordinadamente, piroxenitos, álcali-dioritos e lamprófiros, comumente gnaissificados e/ou milonitizados. Mariano (1987), através do método U-Pb em zircão e badeleíta, apresentou uma concórdia de 2010±6 Ma, considerada como a idade de cristalização do carbonatito. Liberal and Cassola (1989) classificaram o minério como mais rico em P2O5 e resultante de processos de enriquecimento supergênico, devido à maior estabilidade da apatita em relação aos carbonatos e silicatos perante os processos intempéricos. Lapin et al. (1999) descreveram a morfologia linear dos corpos carbonatíticos como associada aos cinturões móveis e decorrente de falhamentos profundos. Lateralmente ao corpo carbonático, os metassienitos apresentam um zoneamento, que sugere se tratar de fenitos metassomáticos produzidos pela ação do magma carbonatítico sobre antigos gnaisses. Gomes et al. (2001) identificaram nessas rochas teores altos de Ba, Pb, Sr, Y, baixos de Rb, U, Ta e Nb e enriquecimento de ETRL. Luciano (2016) denominou a unidade geológica como Complexo Metacarbonatítico Angico dos Dias predominam corpos de metacarbonatitos, metassienitos variados onde metapiroxenitos. Classifica ainda as rochas como dominantemente calciocarbonatitos constituídos por cinco litotipos petrográficos: apatita metacarbonatito; olivina-apatita metacarbonatito; flogopita-apatita-olivina metacarbonatito; olivina-apatitabiotita/flogopita metacarbonatito e metacarbonatito silicificado. A evolução das rochas metacarbonatíticas encontra-se inicialmente associada às plumas mantélicas e domeamento crustal, com consequente rifteamento da crosta paleoproterozoica de composição tonalítica-granodiorítica-trondhjemítica Complexo Sobradinho-Remanso.

Estudos específicos sobre a natureza da apatita nas frentes de lavra e do aproveitamento e beneficiamento econômico do minério de fosfato foram desenvolvidos por Kahn et al. (1990) e Santos (2001). Kahn et al. (1990) observaram que, nos níveis mineralizados, a apatita predominantemente é fluorapatita de granulação grossa (0,2 a 2,0 cm) e está associada principalmente a oxi-hidróxidos de ferro, seja na forma de grãos mistos com magnetita ou películas de recobrimento superficial, enquanto a carbonato-apatita neoformada supergênica, de granulação fina a criptocristalina, ocorre de forma mais restrita, como produto de reprecipitação do fósforo, seja como cimento ou auréolas circundando os grãos de apatita primária. Santos (2001) identificou três categorias maiores de apatita, que representam sete gerações: apatita magmática primária (tipo A: grãos ovoides fraturados no carbonatito não alterado, tipo B: grãos ovoides no carbonatito silicificado, tipo C: grãos ovoides no carbonatito micáceo, tipo D: grãos residuais ovoides em amostras alteradas, tipo E: fragmentos angulosos residuais em matriz ferruginizada); apatita possivelmente hidrotermal (tipo F: grãos hexagonais estruturados) e apatita supergênica (tipo G: fibrorradiada idiomórfica), além de fosfatos secundários aluminosos da família da crandalita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Essa pesquisa procedeu utilizando materiais amostrados em projetos pretéritos do Serviço Geológico do Brasil – CPRM na área estudada e arquivados em sua rede de litotecas.

Para o mapeamento regional de geoquímica de superfície, foram utilizadas 746 amostras de sedimento aluvionar superficial do canal ativo de drenagem, abrangendo 12.000 km² incluindo a área estudada, para selecionar as áreas anômalas; 99 duplicatas para testes de variabilidade amostral; dez amostras de concentrado de minerais pesados em bateia em pontos específicos, para analisar os grãos de apatita das bacias de proveniência anômalas e cinco amostras de rochas do CCAD para caracterizar as rochas e os grãos de apatita do depósito fonte.

2.1 Amostragem em campo

A amostragem regional de sedimento aluvionar e concentrados de minerais pesados nas diversas bacias de proveniência englobou diversos tipos litológicos. De modo geral, predominam estações de amostragem cuja área de influência ocupa dimensão inferior a 100 km². Algumas estações de amostragem foram mais restritas, abrangendo uma área de cobertura em torno de 10 km², estando estrategicamente posicionadas a fim de se conhecer o comportamento geoquímico dos elementos e suas relações com as mineralizações dessa região (Levinson, 1974; Rose et al., 1979).

2.1.1 Amostras de sedimento aluvionar

As amostras de sedimento aluvionar foram coletadas, de forma composta, na superfície do canal ativo da drenagem, em trechos mais retilíneos, em 5 a 10 porções e num raio máximo de 50 m. Esses múltiplos pontos de coleta envolveram uma expressiva varredura nas drenagens para melhor representatividade da amostra.

2.1.2 Amostras de concentrado de minerais pesados aluvionares

As amostras de concentrados de bateia foram coletadas de forma pontual, a partir de 20 L de material aluvionar, obtidos na superfície dos trechos favoráveis na drenagem e em concentradores naturais (curvas, corredeiras, cachoeiras, sombras de matacões). O material foi concentrado e classificado no campo. Nesse procedimento, a amostra foi peneirada nas malhas 4 (< 4,76 mm), 8 (< 2,38 mm), 16 (< 1 mm), 30 (< 0,59 mm) *mesh*. O material passante foi então concentrado em bateia.

2.1.3 Amostras de rocha

As amostras de rocha foram coletadas em afloramentos nas proximidades do depósito e nas frentes de lavra da mina de Angico dos Dias a fim de representar o complexo carbonatítico em suas diversas litofácies, incluindo as rochas carbonatíticas e silicáticas, assim como a rocha residual do perfil de intemperismo.

2.2 Técnicas analíticas

As amostras de sedimentos aluvionares foram tratadas totalmente pelo laboratório analítico SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA, ou seja, tanto a preparação física quanto as análises químicas, descrita a seguir, foram realizadas no mesmo laboratório a fim de se evitarem contaminações.

2.2.1 Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES e ICP-MS)

As amostras de sedimentos aluvionares foram secadas a 60°C em estufas, seguidas de quarteamento e peneiramento em malhas com abertura menor que 80 *mesh* (< 0,175 mm). O material passante foi então submetido a pulverização para atingir a fração 150 *mesh* (< 0,105 mm).

Após a preparação física, as amostras passaram por digestão com água régia, onde são utilizados 0,5 g de amostra misturada a 3 mL de água régia, que é caracterizada por partes de ácido clorídrico (HCI), ácido nítrico (H₂NO₃) e água na proporção 1:1:1. A mistura da polpa da amostra com a água régia foi feita em chapa aquecedora a 95°C durante 1 hora. Após digestão com os ácidos, o extrato originado foi diluído em 10 mL de água.

Os extratos foram, então, submetidos à análise em ICP-OES para os elementos maiores (AI, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e S) e ICP-MS para menores e traço (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr).

2.2.2 Separação e catação mineral

As amostras de concentrado de minerais pesados foram peneiradas em malha de 48 mesh (< 0,297 mm), separadas por imã de mão em frações magnética e não magnética, e em líquido denso por bromofórmio. As frações obtidas foram separadas em dois grupos (< 0,3 mm e > 0,3 mm), e então seguiram para identificação através de lupa binocular, com média de 30 g para cada amostra. Os minerais foram identificados, separados e quantificados em porcentagem no total da amostra analisada.

Dez amostras em destaque foram escolhidas para serem reanalisadas em lupa binocular no laboratório de petrografia do Serviço Geológico do Brasil – CPRM na Superintendência Regional de Belo Horizonte onde foi possível confirmar a presença de grãos de apatita através de testes químicos expeditos para detecção de fosfato em pequenas frações da amostra. Os grãos de apatita de cada amostra foram catados manualmente e colados em fita de carbono em base de lâmina de vidro utilizando lupa binocular onde foram observadas morfologia e geometria dos grãos.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e ótica

Os grãos de apatita foram recobertos com carbono para análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo FEI QUANTA 450 com filamento de tungstênio, do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, para estudos de morfologia e investigação qualitativa da composição dos grãos. Foram geradas imagens utilizando-se sensores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) com magnificação de 150 a 300 vezes e análises químicas qualitativas para a distinção dos grãos de apatita com o detector EDS (energy dispersive spectrometer) acoplado, utilizando 12,5 kV para voltagem de aceleração, 10 nA de corrente do feixe, distância de trabalho de 10 mm. Os grãos de apatita em destaque foram separados para confecção de seções polidas para análises em microssonda eletrônica.

A partir das amostras de rochas, foram confeccionadas lâminas delgadas (30 µm) para estudos petrográficos através de microscopia ótica com luz transmitida e polarizada utilizando microscópio Olympus BX51 trinocular, equipado com iluminação ortoscópica e conoscópica. Posteriormente, as lâminas delgadas foram polidas e recobertas com carbono para análises também em microssonda eletrônica.

2.2.4 Microssonda Eletrônica

As concentrações de Ca, P, F, Cl, Sr, Si, Na, Fe, Mg, Mn, Ce, La, Nd e Y foram obtidas por meio de análises em uma microssonda eletrônica (EPMA), modelo JEOL - JXA 8900RL WD/ED do Centro de Microscopia da Universidade de Minas Gerais (UFMG), equipada com quatro espectrômetros WDS (*wavelength-dispersive X-ray spectrometry*) dotados de oito cristais analisadores e um espectrômetro EDS. Foram

analisados dois pontos, borda e centro, em cada grão de apatita separados nos *mounts* das seções polidas e nas lâminas delgadas. As medidas WDS foram feitas usando voltagem de 15 kV, corrente de 20 nA e diâmetro de feixe de 5 μ m. Grãos naturais de fluorapatita e clorapatita foram usados como padrões primários para os Ca K α , Cl K α , F K α , e P K α , e materiais naturais e sintéticos de silicatos e sais foram usados como os padrões primários para os Na K α , Si K α , Mg K α , Fe K α , Mn K α , Sr L α , Ce, L α , La L α , Nd L α e Y L α .

Os principais elementos da apatita (Ca, P, Cl, F) foram analisados primeiro na sequência analítica como sugerido por Goldoff et al. (2012). O tempo de contagem de 20 segundos foi usado para elementos principais (Ca, P, F, Cl), e o tempo de contagem de 30 segundos foi usado para os demais elementos menores (Sr, Si, Na, Fe, Mg, Mn, Ce, La, Nd e Y), assim como sugere o protocolo analítico descrito por Pyle et al. (2002).

3. RESULTADOS

3.1 Química de sedimento aluvionar

Os resultados analíticos obtidos para sedimentos aluvionares foram explorados usando técnicas estatísticas comuns para uma variável, incluindo sumário estatístico, gráficos *box-plot*, mapas geoquímicos baseados nos percentis dos gráficos *box-plot*, análise de correlação não paramétrica e análises estatísticas mais complexas, como análise estatística multivariada por principais fatores. A utilização das ferramentas estatísticas permite investigar a estrutura, tendências e associações dos elementos analisados, auxiliando na compreensão dos processos geológicos, físicos e antropogênicos que controlam a geoquímica da matriz analisada (Carranza, 2011, 2009; Davis, 1986; Filzmoser et al., 2009a; Lapworth et al., 2012; Manly and Navarro Alberto, 2016; Reimann et al., 2008, 2002; Tabachnick and Fidell, 2013).

Dentre os elementos químicos analisados para sedimento aluvionar, vale ressaltar a importância de um grupo específico para avaliar a ocorrência de litotipos relacionados ao jazimento de apatita ligado ao CCAD. Nesse caso, os elementos cálcio, fósforo e

estrôncio formam o conjunto mais apropriado para rastrear a composição da apatita e carbonatos relacionados a esse jazimento mineral. Os mapas de elementos químicos em sedimentos aluvionares foram elaborados visando as informações pontuais representadas pela área do trecho da bacia de proveniência.

A tabela 1 mostra o sumário estatístico dos elementos de interesse. O cálcio foi detectado em 99,06%, o fósforo em 77,21% e o estrôncio em 99.20% das amostras. O cálcio tem teores entre <0,01 e 1,14 %, mediana em 0,09%, o terceiro quartil em 0.15% e anomalias geoquímicas definidas em 0.78%. O fósforo tem teores entre <50 ppm e 4233 ppm, mediana em 103 ppm e terceiro quartil em 189 ppm e anomalias geoquímicas definidas em 1237,55 ppm. O estrôncio tem teores entre <0,50 e 418 ppm, mediana em 8,90 ppm e terceiro quartil em 14,50 ppm e anomalias geoquímicas definidas em 76,13 ppm.

Tabela 1. Sumário estatístico dos resultados de análise em sedimento aluvionar.

Elemento	N Válidos	N Válidos (%)	Mín	1º Quartil (25%)	Mediana	3º Quartil (75%)	Máx	Limiar de 2 ^a ordem (Q3+1,5[Q3- Q1])	Limiar de 1ª ordem (Q3+3[Q3- Q1])
Ca-%	739/746	99,06	<0,01	0,05	0,09	0,150	1,14	0,78	4,05
P-ppm	576/746	77,21	<50,00	54	103,49	189,00	4233	1237,55	8103,38
Sr-ppm	740/746	99,20	<0,50	4,80	8,90	14,500	418	76,13	399,71

A Figura 2.2 mostra que o mapeamento geoquímico marca na região noroeste uma zona de direção SW-NE com os maiores teores (>75%) dos elementos químicos avaliados, além de, anomalias geoquímicas. As anomalias são definidas aqui por: (Q3+1,5[Q3-Q1]), anomalia de segunda ordem, e (Q3+3[Q3-Q1]), anomalia de primeira ordem, representadas por cores laranja e vermelho, respectivamente, nos mapas geoquímicos. Essa região detém duas anomalias de cálcio, duas anomalias de fósforo e dez anomalias de estrôncio. Essa zona geoquímica está delimitada na área estudada entre a escarpa da borda da bacia do Parnaíba e o embasamento cristalino englobando o CCAD. A amostra que representa o complexo carbonatítico se mostra anômala em cálcio, fósforo e fortemente anômala em estrôncio.

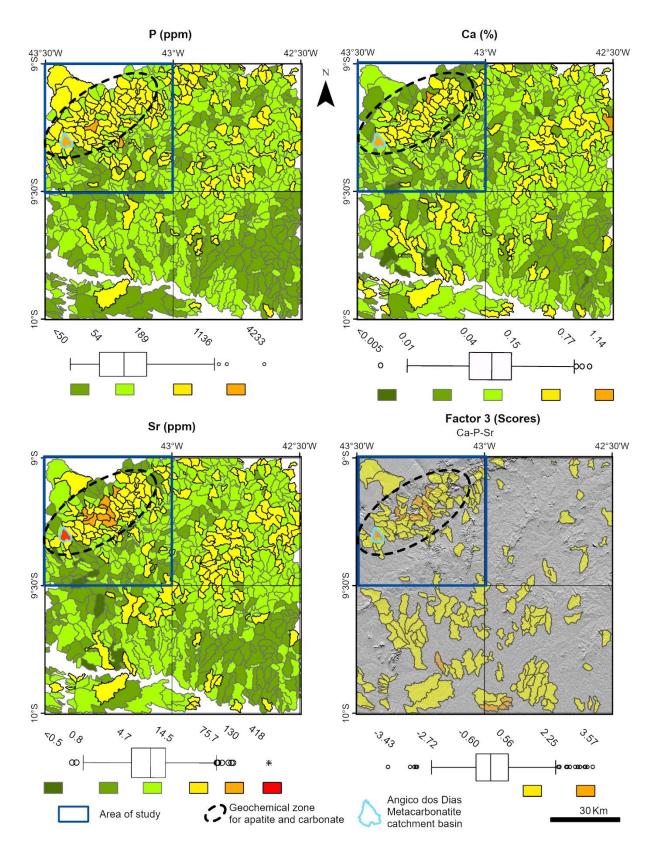


Figura 2.2. Mapas geoquímicos unielementares de P, Ca, Sr e de associação geoquímica P-Ca-Sr-Mg. (Mapas elaborados no software ArcGIS PRO 2.5)

Os teores de concentração dos elementos foram log-normalizados para se obter a melhor distribuição dos dados e reduzir a influência dos *outliers* (Grunsky, 2010; Reimann et al., 2008). Nos casos de teores abaixo do limite de detecção, os dados foram transformados pela multiplicação do limite inferior de detecção por 0,5, e nos casos de teores acima do limite de detecção superior, foi considerado o valor do limite de detecção superior sem multiplicá-lo por nenhum fator de correção.

A técnica estatística multivariada da análise fatorial identifica importantes fatores que explicam a variância de um sistema de dados entre as variáveis analisadas. Além disso, essa análise reduz o número de variáveis em poucos índices preservando as relações nos dados originais, o que permite uma interpretação mais refinada de dados geoquímicos (Davis, 1986; Manly and Navarro Alberto, 2016; Tabachnick and Fidell, 2013). Os dados geoquímicos utilizados na análise multielementar são considerados dados composicionais, portanto, os dados foram transformados pela razão-log centralizada (centred log-ratio - CLR) (Aitchison, 1986). O método de rotação utilizado foi o Varimax normalizado, o qual apresenta as melhores correlações das variáveis em relação aos fatores (Reimann et al., 2008). O critério de Kaiser foi adotado para determinar a retenção do número de fatores, que considera autovalores relevantes maiores que 1. O mapa de scores de bacias de proveniência também representa os quartis de box-plot, onde os scores mais altos indicam a força da associação geoquímica.

A tabela 2 mostra que a análise multivariada fatorial aplicada utilizando os elementos Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Ni, P, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y dos dados geoquímicos de sedimento aluvionar revela seis fatores responsáveis por 72,93% da variância do sistema. Dentre os fatores apresentados, o fator 3 (Ca-P-Sr) é o que representa a associação geoquímica dos elementos químicos da composição da apatita.

Tabela 2. Autovalores e variância dos fatores segregados na análise de principais fatores para matriz de componentes rotacionada: Delimitação dos carregamentos para determinação dos fatores em 0,5.

Fatores	Associação Geoquímica	Autovalores	Variância (%)
1	Be-Ce-La-Y	4,73	22,52
2	Cr-Fe-V-Sc	4,46	21,23
3	Ca-P-Sr	1,96	9,32
4	Cs-Li-U	1,80	8,59
5	Ba-K-Mg-Rb	1,33	6,33
6	Cu-Ni	1,04	4,94
	Total	15,32	72,93

No mapa de *scores* do fator 3 (Figura 2), são observados valores altos de *scores*, principalmente, no limite da borda da Bacia do Parnaíba com áreas de embasamento cristalino, assim como destacado nos mapas geoquímicos unielementares.

As bacias de proveniências anômalas nos elementos químicos e com valores altos de scores para o fator 3 mostrados nos mapas foram usadas na seleção de estações de amostragem de concentrado de minerais pesados onde foram estudados os grãos de apatita.

3.2 Petrografia

Os litotipos amostrados no depósito de fosfato Angico dos Dias foram classificados petrograficamente a partir do conteúdo modal de minerais constituintes. A nomenclatura e classificação utilizada é a proposta pela *International Union of Geological Sciences* (IUGS), publicada por Streckeisen (1979). Segundo essa classificação, carbonatito é definido como rocha ígnea com sílica < 10% e que contém mais de 50% de minerais magmáticos carbonatíticos primários.

Das cinco amostras coletadas, três foram classificadas como rochas carbonatíticas e duas como rochas silicáticas de afinidade alcalina, que compõe alguns dos litotipos do CCAD.

As rochas carbonatíticas foram classificadas como apatitito (rocha formada por apatita residual no manto de intemperismo onde afloram as rochas carbonatíticas), apatita metacarbonatito e apatita-flogopita metacarbonatito; já as silicáticas foram

classificados como metassienito e metaquartzo monzonito. O conteúdo de apatita nas fácies carbonatíticas varia de 8% (apatita metacarbonatito) a 15% (apatita-flogopita metacarbonatito), com pico de 60% no apatitito. Seus grãos têm tamanho entre 0,5 mm e 10 mm, com forma arredondada ovoide ou idiomórfica subédrica, raramente euédrica, e apresentam muitas fraturas que podem ser preenchidas por carbonato de cálcio e/ou monazita. Já os granitoides têm grãos de apatita de 0,1 mm, idiomórficos subédricos a euédricos pouco fraturados, como mineral acessório (1% a 2% de ocorrência).

3.3 Apatita de concentrado de minerais pesados

A Figura 2.3 mostra as estações selecionadas a partir dos resultados de sedimento aluvionar dentro da zona geoquímica definida para a composição química da apatita. Primeiramente, no canal de drenagem da bacia de proveniência área de ocorrência do CCAD, foi obtida a amostra TAD466 mais proximal, e depois as amostras TAD465 e TAD508 seguindo a jusante no canal de drenagem em trecho de 9,5 km. Adicionalmente, foram analisadas as amostras TAD429, TAD471, TAD430, TAD431, TAD432, TAD437 e TAD507, nas bacias de proveniência selecionadas dentro da zona geoquímica a nordeste do complexo carbonatítico.

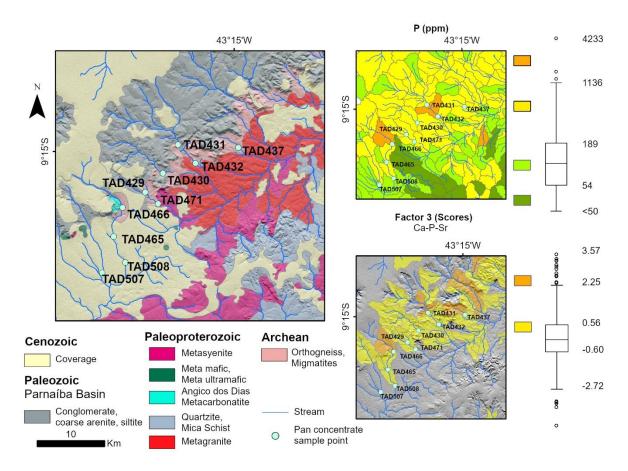


Figura 2.3. Mapa geológico em relevo sombreado com as estações de amostras de concentrado de minerais pesados selecionados a partir da interpretação de resultados de sedimento aluvionar.

Os grãos de apatita nas bacias de proveniência do complexo carbonatítico são abundantes na amostra proximal TAD466 (42 grãos catados), reduzindo-se, a jusante do canal de drenagem, a quantidade de grãos de apatita nas amostras TAD465 (4 grãos) e TAD508 (1 grão catado). Nas amostras TAD471, TAD431 e TAD437 localizadas a nordeste do complexo carbonatítico, foram catados vinte, oito e cinco grãos, respectivamente. Por catação manual, não foi possível verificar a ocorrência de grãos de apatita nas amostras TAD429, TAD430, TAD432 e TAD507.

Observados em lupa binocular, os grãos de apatita são translúcidos, com tamanhos e formas variadas, e coloração entre cinza e verde, podendo adotar tons vermelhos e alaranjados quando impregnados com óxidos e hidróxidos de ferro. Os grãos de apatita têm tamanhos e formas variados.

Os grãos da amostra TAD466 são maiores, com eixo maior entre 1,0 e 2,0 mm. Em direção à jusante no canal de drenagem, os tamanhos dos grãos de apatita diminuem.

Nas amostras TAD465 e TAD508, a relação entre os eixos maiores e menores varia de 0,5 a 1,0 mm e 0,5 mm, respectivamente. A amostra TAD471 possui tamanho bimodal de eixos maiores, com dez grãos medindo de 0,3 até 0,5 mm e dez grãos medindo de 0,5 até 1,0 mm. A amostra TAD431 tem grãos com eixos maiores variando entre 0,5 e 0,7 mm, já a amostra TAD437, entre 0,3 e 0,5 mm.

Apesar de apresentarem formas variáveis, em geral, os grãos de apatita são arredondados a subarredondados e subangulosos, raramente angulosos e prismáticos ou hexagonais. Na maioria, são seccionados diagonalmente e partidos ao meio longitudinalmente, conferindo forma semicircular.

Quando observados em MEV os grãos de apatita têm a superfície lisa (Figura 2.4) em sua maioria, mas por vezes exibem textura com marcas de dissolução na superfície do grão (Figura 2.5). Além disso, os grãos de apatita revelam, nas seções polidas, a presença de inclusões de monazita, tanto no interior do grão como nas bordas e em fraturas, assim como observado nas lâminas delgadas das rochas carbonatíticas (Figura 2.6).

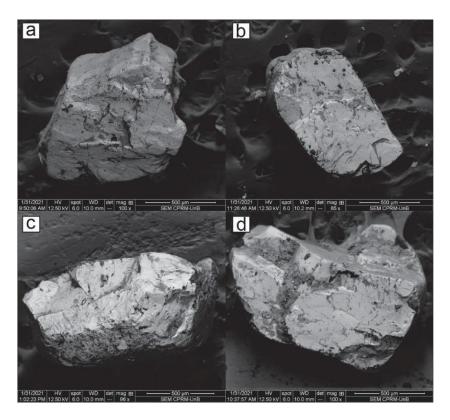


Figura 2.4. Imagem de elétrons retroespalhados a vácuo gerada em MEV de grãos de apatita em fita de carbono exibindo superfície lisa, a) grão 6, b) grão 16, c) grão 31 e d) grão 10 da amostra TAD466.

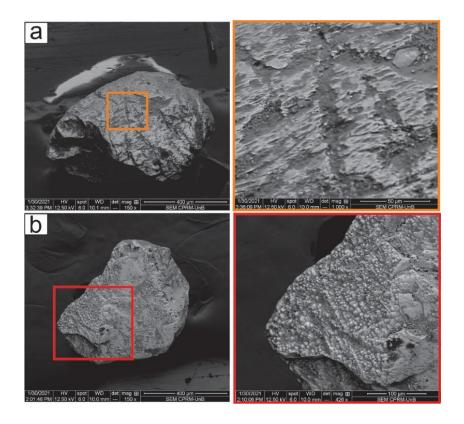


Figura 2.5. Imagem de elétrons retroespalhados a vácuo gerada em MEV de grãos de apatita em fita de carbono exibindo textura de dissolução, a) grão 4 e b) grão 17 da amostra TAD471.

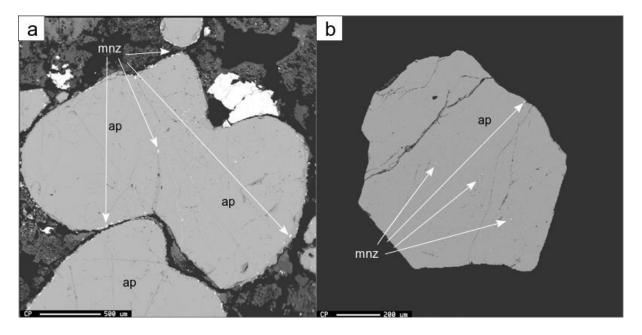


Figura 2.6. Imagem gerada em MEV de grãos de apatita na a) lâmina delgada do apatitito e b) seção polida da amostra TAD466 exibindo inclusões de monazita.

3.4 Química mineral

Foram realizados 96 pontos de análises usando EPMA em 48 grãos de apatita. Os pontos foram posicionados para avaliar diferenças composicionais entre núcleo e borda dos grãos. Foram analisados quatro grãos de apatita de cada um dos litotipos amostrados no depósito de fosfato. Os demais grãos analisados pertencem às amostras de concentrado de minerais pesados do sedimento aluvionar, sendo dez na TAD466, quatro na TAD465, um na TAD508, quatro na TAD471, três na TAD437 e seis na TAD431.

Os elementos Ca, P, F, Cl, Sr, Na, Si, Ce, La, Nd, Fe e Mn foram detectados em quase todas as amostras, o que permitiu realizar análises estatísticas simples e multivariadas. Já os elementos Mg e Y não foram detectados em quase nenhuma amostra, revelando concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento, tornando impossível utilizar esses elementos em análises estatísticas. A tabela 3 mostra o sumário estatístico para os elementos analisados.

Tabela 3. Composição química dos grãos de apatita (wt%) analisados com microssonda eletrônica em diferentes tipos de rochas do CCAD.

Fonte		Meta	quartzo mo	nzonito (nº	de grãos: 4)	Metassienito (nº de grãos: 4)							
	N	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx	N	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx		
CaO	8	54,20	54,86	55,31	55,66	56,26	8	52,83	53,57	53,67	53,80	54,00		
P_2O_5	8	38,71	39,38	40,01	40,71	42,37	8	39,03	39,98	40,25	40,35	40,58		
F	8	2,21	2,75	3,03	3,72	4,20	8	2,92	3,11	3,18	3,33	3,67		
CI	7	n.d.	0,02	0,02	0,03	0,10	6	n.d.	0,01	0,01	0,02	0,03		
SrO	8	0,14	0,15	0,20	0,30	0,49	4	n.d.	n.d.	0,01	0,02	0,34		
Na₂O	8	0,03	0,03	0,05	0,07	0,10	8	0,04	0,05	0,08	0,08	0,11		
SiO ₂	8	0,15	0,55	0,59	0,91	1,18	8	1,45	1,47	1,56	1,65	1,79		
Ce ₂ O ₃	8	0,24	0,47	0,60	0,97	1,46	8	1,85	1,90	1,93	2,03	2,66		
La ₂ O ₃	8	0,05	0,11	0,18	0,27	0,61	8	0,77	0,96	1,12	1,24	1,26		
Nd_2O_3	8	0,14	0,41	0,45	0,50	0,81	8	0,66	0,78	0,83	0,88	1,08		
MnO	6	n.d.	0,02	0,04	0,05	0,07	8	0,02	0,05	0,06	0,08	0,11		
FeO	7	n.d.	0,02	0,04	0,06	0,11	8	0,06	0,14	0,15	0,16	0,26		
MgO	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Y_2O_3	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		

n.d.: Não detectado; N: Número de análises > 0,00

Fonte	Α	patita-flo	gopita meta	carbonatit	o (nº de grâ	ăos: 4)	Apatita metacarbonatito (nº de grãos: 4)					s: 4)
	N	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx	N	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx
CaO	8	54,66	55,42	55,71	55,95	56,24	8	53,81	54,06	54,37	54,76	56,15
P_2O_5	8	38,61	39,41	40,11	41,28	41,85	8	39,58	41,48	41,71	41,98	42,07
F	8	2,89	3,06	3,36	3,82	4,80	8	1,84	2,34	2,75	3,17	3,20
CI	5	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,01	8	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04
SrO	8	0,97	1,30	1,46	1,61	1,67	8	1,15	1,20	1,22	1,25	1,26
Na₂O	7	n.d.	0,05	0,05	0,06	0,08	8	0,05	0,13	0,15	0,19	0,21
SiO ₂	8	0,15	0,22	0,23	0,26	0,32	8	0,21	0,22	0,23	0,24	0,32
Ce ₂ O ₃	8	0,13	0,22	0,37	0,42	0,51	8	0,46	0,50	0,64	0,66	0,76
La ₂ O ₃	8	0,08	0,11	0,15	0,19	0,27	8	0,20	0,21	0,23	0,28	0,30
Nd_2O_3	8	0,09	0,15	0,25	0,29	0,34	8	0,15	0,23	0,35	0,42	0,47
MnO	6	n.d.	0,02	0,04	0,05	0,10	4	n.d.	n.d.	0,00	0,03	0,05
FeO	6	n.d.	0,02	0,06	0,08	0,11	7	n.d.	0,01	0,03	0,04	0,08
MgO	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Y_2O_3	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte			Apatitito	(nº de grã	os: 4)	
	Ν	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx
CaO	8	53,80	54,17	54,53	54,70	54,83
P ₂ O ₅	8	42,06	42,50	42,88	43,19	43,46
F	8	2,10	2,64	2,72	2,82	3,36
CI	8	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04
SrO	8	1,11	1,17	1,19	1,20	1,20
Na ₂ O	8	0,05	0,07	0,10	0,13	0,14
SiO ₂	8	0,12	0,15	0,17	0,19	0,24
Ce ₂ O ₃	8	0,39	0,42	0,45	0,54	0,58
La ₂ O ₃	8	0,13	0,18	0,19	0,23	0,33
Nd_2O_3	8	0,15	0,18	0,24	0,27	0,39
MnO	4	n.d.	n.d.	0,00	0,04	0,07
FeO	8	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08
MgO	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,69
Y ₂ O ₃	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte		Apa	tita aluviona		TAD466			Ар	atita aluvioi			
	N	Mín	1º quartil	grãos: 10) Mediana	3º quartil	Máx	N	Mín	(nº c 1º quartil	de grãos: 4 Mediana		Máx
CaO	20	53,75	54,41	54,76	55,09	55,48	8	55,33	55,43	55,51	55,55	55,72
CaO	20	55,75	34,41	34,70	33,09	55,40	0	55,55	55,45	33,31	55,55	33,72
P_2O_5	20	40,50	41,11	41,51	41,94	42,61	8	38,77	39,84	40,34	40,51	40,80
F	20	2,28	2,86	3,07	3,24	4,11	8	1,96	3,16	3,38	3,62	4,99
CI	19	n.d.	0,01	0,02	0,04	0,06	5	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,06
SrO	20	0,88	1,06	1,09	1,16	1,42	8	0,88	0,97	1,09	1,25	1,45
Na ₂ O	20	0,04	0,11	0,13	0,15	0,21	8	0,04	0,05	0,08	0,10	0,17
SiO ₂	20	0,08	0,14	0,18	0,20	0,41	8	0,13	0,15	0,17	0,22	0,29
Ce ₂ O ₃	20	0,19	0,41	0,52	0,64	0,68	8	0,29	0,37	0,40	0,51	0,60
La ₂ O ₃	8	0,13	0,19	0,22	0,24	0,34	8	0,08	0,18	0,20	0,21	0,30
Nd_2O_3	20	0,09	0,21	0,28	0,33	0,46	8	0,21	0,23	0,29	0,34	0,50
MnO	16	n.d.	0,01	0,02	0,03	0,07	6	n.d.	0,01	0,03	0,07	0,08
FeO	17	n.d.	0,02	0,04	0,07	0,14	8	0,01	0,01	0,05	0,08	0,11
MgO	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Y_2O_3	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

		αA	atita aluvio	nar amost	ra TAD508		Apatita aluvionar amostra TAD471							
Fonte		, , ,		de grãos: 1			(nº de grãos: 4)							
	Ν	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx	Ν	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx		
CaO	2	54,59	54,67	54,75	54,82	54,90	8	56,18	56,47	56,57	56,70	57,03		
P ₂ O ₅	2	39,68	39,78	39,88	39,98	40,08	8	38,72	39,64	40,45	41,11	41,67		
F	2	2,53	2,71	2,88	3,06	3,23	8	2,66	2,93	3,49	3,61	4,33		
CI	2	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	6	n.d.	n.d.	0,01	0,02	0,03		
SrO	2	1,16	1,17	1,17	1,18	1,18	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Na ₂ O	2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	6	n.d.	n.d.	0,01	0,02	0,05		
SiO ₂	2	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	8	0,15	0,22	0,25	0,29	0,84		
Ce ₂ O ₃	2	0,30	0,36	0,43	0,49	0,56	8	0,02	0,02	0,15	0,20	0,23		
La ₂ O ₃	2	0,14	0,15	0,16	0,16	0,17	5	n.d.	n.d.	0,05	0,07	0,11		
Nd ₂ O ₃	2	0,21	0,24	0,28	0,32	0,35	6	n.d.	0,10	0,17	0,23	0,27		
MnO	2	0,01	0,03	0,05	0,08	0,10	8	n.d.	0,02	0,04	0,07	0,08		
FeO	2	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	7	n.d.	0,02	0,03	0,04	0,05		
MgO	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Y_2O_3	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,12		

Fonte		Apa	atita aluvior	nar amostra e grãos: 6)			Apatita aluvionar amostra TAD437 (nº de grãos: 3)						
-	N	Mín	1º quartil	Mediana		Máx	N	Mín	1º quartil	Mediana	3º quartil	Máx	
CaO	12	54,50	55,23	55,42	55,48	55,75	6	56,20	56,55	56,76	57,41	57,74	
P ₂ O ₅	12	40,10	40,40	40,88	41,43	42,16	6	39,38	40,73	41,29	41,46	41,49	
F	12	2,60	3,38	3,53	3,99	4,50	6	2,74	2,86	3,22	3,56	4,74	
CI	7	n.d.	n.d.	0,00	0,01	0,03	6	0,01	0,01	0,02	0,27	0,39	
SrO	12	0,92	1,03	1,13	1,25	1,42	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Na ₂ O	12	0,02	0,04	0,07	0,08	0,09	4	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,01	
SiO ₂	12	0,11	0,19	0,31	0,35	0,45	6	0,03	0,07	0,19	0,21	0,32	
Ce ₂ O ₃	12	0,06	0,24	0,44	0,47	0,54	4	n.d.	0,03	0,16	0,21	0,28	
La ₂ O ₃	12	0,06	0,17	0,20	0,21	0,26	5	n.d.	0,00	0,04	0,12	0,19	
Nd_2O_3	10	n.d.	0,14	0,24	0,34	0,37	6	0,03	0,05	0,08	0,13	0,21	
MnO	9	n.d.	n.d.	0,03	0,06	0,10	6	0,01	0,03	0,07	0,08	0,09	
FeO	11	n.d.	0,01	0,02	0,03	0,04	6	0,03	0,03	0,05	0,09	0,11	
MgO	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n,d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Y_2O_3	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

Na maioria dos casos, os dois pontos de análise em um grão não mostram diferenças significativas de composição entre borda e núcleo representado pela mediana dos dados apresentados nos *box-plots* (Figuras 2.7 e 2.8).

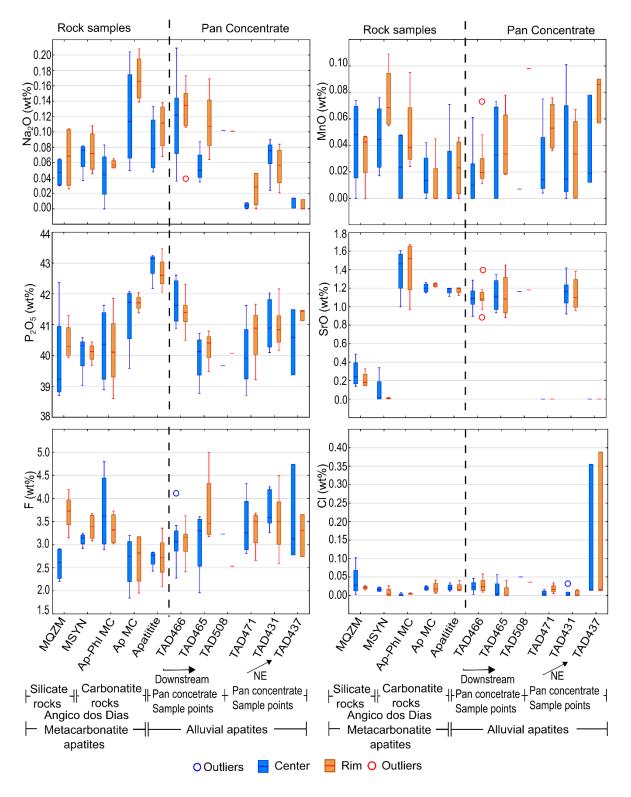


Figura 2.7. Box-plots dos elementos e óxidos F, Cl, P_2O_5 , SrO, Na_2O e MnO em grãos de apatita das amostras de rocha MQZM – meta quartzo monzonito, MSYN – metassienito, Ap-Phl MC – apatita-flogopita metacarbonatito, Ap MC – apatita metacarbonatito e apatitito, e de grãos de apatita aluviais da das amostras de concentrado de minerais pesados TAD466, TAD465, TAD508, TAD471, TAD431 e TAD437.

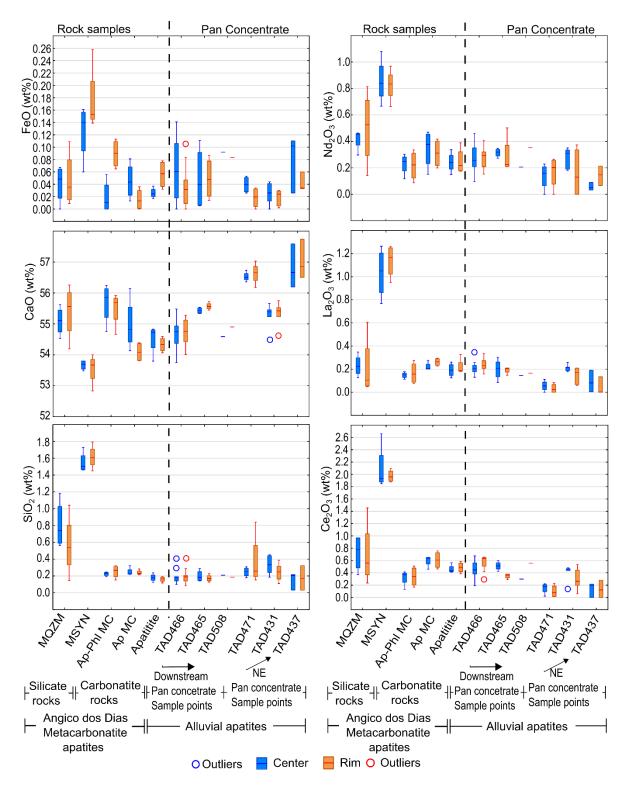


Figura 2.8. Box-plots dos óxidos FeO, CaO, SiO₂, Ce₂O₃, La₂O₃ e Nd₂O₃ em grãos de apatita das amostras de rocha MQZM – meta quartzo monzonito, MSYN – metassienito, Ap-PhI MC – apatita-flogopita metacarbonatito, Ap MC – apatita metacarbonatito e apatitito, e de grãos de apatita aluviais das amostras de concentrado de minerais pesados TAD466, TAD465, TAD508, TAD471, TAD431 e TAD437.

Os principais constituintes da apatita, CaO e P_2O_5 , têm, respectivamente, as concentrações variando de 52,83 até 57,74 wt% e de 38,61 até 43,46 wt%. As menores concentrações de CaO são encontradas em apatita do litotipo metassienito (52,83 – 54,00 wt%) e as maiores concentrações são encontradas nos grãos das estações de amostragem TAD471 e TAD437 (56,20 – 57,74 wt%), principalmente. As menores concentrações de P_2O_5 são encontradas, principalmente, em grãos de apatita do metaquartzo monzonito (38,71 – 42,36 wt%), e as maiores concentrações são encontradas em grãos de apatita do litotipo apatitito (42,06 – 43,46 wt%).

Todas as apatitas analisadas são fluorapatitas e as concentrações de flúor variam desde 1,84 até 4,99 wt%. As análises em EPMA de flúor nos grãos de apatita podem ser problemáticas já que o fluxo de raios-X medido é afetado pela orientação do cristal, nem sempre sendo possível a análise ideal perpendicular ao eixo-c (Stormer et al., 1993). Além disso, cerca de 11% dos grãos de apatita analisados tem excesso de flúor que ultrapassa a máxima concentração em fluorapatitas, que deve ser aproximadamente 3,77 wt%. Esse excesso pode indicar problemas analíticos ou excesso de flúor ligado ao grupo aniônico CO₃²⁻ (Piccoli and Candela, 2002). As menores concentrações são encontradas nos grãos dos litotipos, apatita metacarbonatito, apatitito e nos centros dos grãos do metaquartzo monzonito. As maiores concentrações são encontradas nas apatitas dos litotipos metassienito, apatita-flogopita metacarbonatito e da amostra TAD431. O cloro é o principal elemento a substituir o flúor no sítio X da estrutura cristalina da apatita, por isso existe correlação negativa entre esses dois elementos. As suas concentrações nas amostras variam de 0,005 até 0,39 wt%. As menores concentrações são encontradas em grãos dos litotipos apatita-flogopita metacarbonatito, metassienito e na amostra TAD431. As maiores concentrações no geral estão nos grãos de apatita dos litotipos apatita metacarbonatito, apatitito e no centro dos grãos do metaquartzo monzonito. O maior valor de concentração está em um grão da amostra TAD437 (0,35 – 0,39 wt%).

O estrôncio é um dos principais cátions que substituem o cálcio no sítio M na estrutura da apatita e forma extensas soluções sólidas nas apatitas naturais. São reconhecidos vários minerais de Sr no supergrupo da apatita, como stronadelphite, fluorcaphite,

fluorstrophite e miyahisaite (Hughes and Rakovan, 2015; Pan and Fleet, 2002; Pasero et al., 2010). As concentrações de SrO variam muito e, quando detectadas nos grãos de apatita, vão de 0,01 até 1,67 wt%. O Sr não foi detectado nos grãos das amostras TAD471 e TAD437. As menores concentrações são encontradas nos grãos dos litotipos metassienito (n.d. – 0.34 wt%) e metaquartzo monzonito (0,14 – 0,49 wt%), respectivamente. As concentrações de Sr nas demais amostras são muito superiores, sendo que, as maiores concentrações são encontradas nos grãos de apatita do litotipo apatita-flogopita metacarbonatito (0,97 – 1,67 wt%).

Grãos de apatita com altas concentrações de Na₂O e SiO₂ são encontradas em larvikitos, carbonatitos, xenólitos lherzolíticos e depósitos de ferro, como o de Kiruna, além disso, a ocorrência desses óxidos está relacionada aos elementos terras raras (Belousova et al., 2002). O Na substitui o Ca no sítio M na estutura da apatita e as concentrações de Na₂O nos grãos de apatita analisadas nesse estudo vão de 0,01 até 0,21 wt%. As menores e maiores concentrações são encontradas, respectivamente, nos grãos das amostras TAD471 (n.d. – 0,05 wt%) e TAD437 (n.d. – 0,01 wt%), e dos litotipos apatita metacarbonatito (0,05 – 0,21 wt%), apatitito (0,05 – 0,14 wt%) e nas apatitas aluviais das amostras TAD466 (0,04 – 0,21 wt%) e TAD465 (0,04 – 0,17 wt%). Já o Si subistitui o P no sítio T na estutura da apatita, nesse caso, as concentrações de SiO₂ vão de 0,03 até 1,79 wt%. As menores concentrações são encontradas nos grãos da amostra TAD437 (0,03 – 0,22 wt%) e dos litotipos carbonatíticos (0,12 – 0,32 wt%). As maiores concentrações são encontradas em grãos de apatita contidas nos litotipos silicáticos, metassienito (1,45 – 1,79 wt%) e metaquartzo monzonito (0,52 – 1,18 wt%).

A apatita tem capacidade de acomodar grande quantidade de elementos terras raras que substituem o Ca no sítio M da sua estrutura. Esse mecanismo de substituição é acompanhado por outras substituições, de Ca²⁺ por Na⁺ e P⁵⁺ por Si⁴⁺, para que seja alcançado o balanço de carga (Lorenz et al., 2019; Pan and Fleet, 2002; Rønsbo, 1989). Os elementos terras raras analisados se limitaram aos leves (ETRL) que apresentam maior capacidade de acomodação na estrutura da apatita (Ce, La, Nd) (Pan and Fleet, 2002). As concentrações de Ce₂O₃ vão de 0,015 até 2,66 wt%, de La₂O₃ vão de 0,04 até 1,26 wt% e de Nd₂O₃ vão de 0,03 até 1,08 wt%. As menores

concentrações do total dos ETRL analisados são encontradas nos grãos das amostras TAD471 e TAD437 (0,05-0,63 wt%). Nos grãos dos litotipos carbonatíticos e demais amostras de grãos de apatita aluvionares as concentrações são ligeiramente superiores (0,33-1,44 wt%), já dos litotipos silicáticos as concentrações são superiores no metaquartzo monzonito (0,44-2,87 wt%) e muito superiores nos grãos de apatita do metassienito (3,70-4,74 wt%).

Ferro e manganês substituem o Ca no sítio M na estrutura da apatita e podem ter suas concentrações variando muito, onde concentrações baixas para ambos elementos são encontradas em grãos de apatita de carbonatitos, já altas concentrações de ferro e manganês são encontradas em grãos de apatita de rochas básicas como diabásios e em pegmatitos graníticos e granitos muito fracionados, repectivamente (Belousova et al., 2002; Mao et al., 2016). As concentrações de FeO e MnO, quando detectadas nos grãos de apatita desse estudo, vão de 0,005 até 0,26 wt% e 0,005 até 0,11 wt%. As menores concentrações para ambos são encontradas em grãos de apatita dos litotipos carbonatíticos, já as maiores concentrações são encontradas nos grãos de apatita dos litotipos silicáticos e nos grãos da amostra TAD437.

Os resultados obtidos em EPMA também foram submetidos à análise estatística multivariada. Os dados passaram pela transformação CLR e, em seguida, aplicada a Análise de Principais Componentes (PCA) com base nos elementos analisados.

PCA é uma técnica de redução de dimensão que transforma uma distribuição multivariada correlacionada em combinações lineares ortogonais das variáveis originais. Este é um método de ordenação que pega um conjunto de dados multivariado e o reorienta de tal forma que o eixo de maior variância se torna o primeiro componente principal (PC), e o eixo de segunda maior variância se torna o segundo PC, e assim por diante. Assim, os primeiros componentes costumam ser interessantes para a análise multivariada, pois normalmente respondem por uma grande proporção da variação total, já que os últimos componentes geralmente são descartados, pois podem refletir ruído e não o padrão sistemático (Forkman et al., 2019). Um gráfico bivariado de PC1 vs. PC2 irá resumir a maior quantidade de variância no conjunto de dados e será um resumo mais abrangente desse conjunto de dados do que um gráfico de quaisquer duas das variáveis originais.

A técnica PCA tem sido usada em dados geoquímicos de muitos estudos geocientíficos, e é especialmente útil para identificar conjuntos elementares relacionados a processos geológicos e geoquímicos (Filzmoser et al., 2009b; Gabriel, 1971; Gazley et al., 2015; Grunsky, 1986).

Para os dados geoquímicos desse estudo, a PC1 explica 32,3% e da variância dos dados e a PC2 17,1%. A Figura 2.9 apresenta digramas biplots da PC1 e PC2 nos quais é possível observar o arranjo dos dados separados por grupos baseado na composição química dos grãos de apatita. De acordo com os autovetores, os elementos Na, P, Sr, e Cl, (Cl com menor contribuição), formam um agrupamento; os ETRL, Si, Fe e Mn (Fe e Mn com menor contribuição) formam outro grupo e, por fim, F e Ca formam outro grupo.

A Figura 2.9 ainda mostra que as análises químicas plotadas como pontos individuais no gráfico bivariado PC1 vs. PC2 mostram que as composições químicas dos grãos de apatita de rochas silicáticas se agrupam no lado esquerdo enquanto as dos grãos de rochas carbonáticas se agrupam na parte central e superior. Para os grãos de apatita aluvionares, é possível observar que as composições químicas dos grãos de apatita das amostras TAD466, TAD465, TAD508 e TAD431 também ocupam a parte central e superior, enquanto das amostras TAD471 e TAD437, o lado direito inferior. Tais agrupamentos baseados na composição química foram utilizados para comparar a composição química dos grãos de apatita aluvionares e identificar as semelhanças para determinação das rochas fonte de acordo com os possíveis processos geoquímicos de origem da apatita.

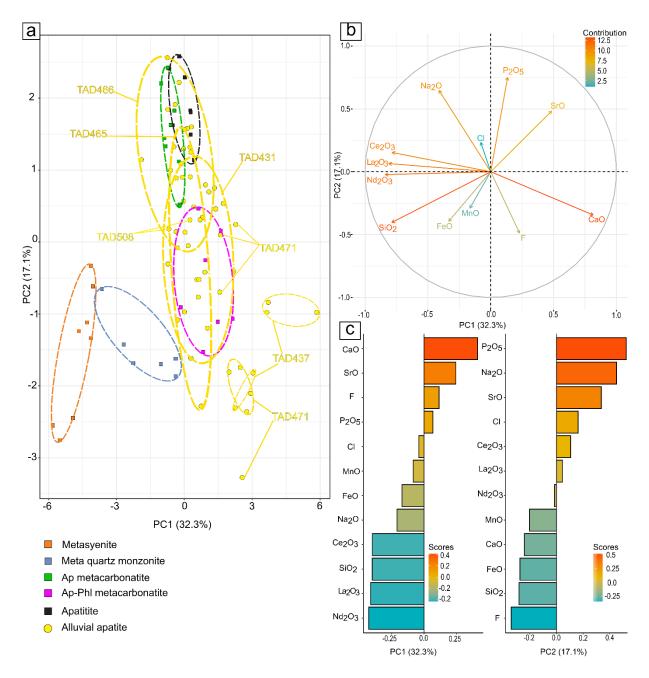


Figura 2.9. Gráficos bivariados PC1 vs. PC2 a) com os scores individuais, b) autovetores e c) scores de cada elemento na PCA.

4. DISCUSSÃO

A partir de mapas geoquímicos em escala regional, observando os resultados analíticos, os marcadores de anomalias geoquímicas e as associações geoquímicas em sedimento aluvionar, ainda não é possível prever a fonte dessas respostas

anômalas. As respostas anômalas para Ca, P e Sr podem representar níveis de rochas carbonáticas da bacia sedimentar (Bacia do Parnaíba), lentes de mármores do embasamento geológico ou novos corpos de intrusões carbonatíticas. Nesse caso, com a química mineral dos grãos de apatita, recuperados em amostras de concentrados de minerais pesados, existe a possibilidade de se rastrear a proveniência desses minerais.

4.1 Composição química dos grãos de apatita

A assinatura química da apatita para determinar sua fonte conta com alguns poucos, porém, robustos estudos, como, por exemplo, Belousova et al. (2002) e Mao et al. (2016). Esses estudos contam com análises de elementos traço em grãos de apatita dos mais variados contextos geológicos do mundo, abrangendo boa distribuição espacial e temporal. Os resultados alcançados nesse estudo tendem a corroborar com os estudos citados, principalmente no caso dos grãos de apatita derivados dos litotipos carbonatíticos.

Semelhante a Belousova et al. (2002), Mao et al. (2016) também concluíram que grãos de apatita derivados de carbonatitos são caracterizadas por altíssimas concentrações de Si (<0,05 – 1,30 wt%), V (<1,6 –1,466 ppm), Ba (1,8 – 275 ppm), Nb (<0,4–19 ppm), Sr (1,840 –22,498 ppm), baixíssimo conteúdo de W (<0,05–0,55 ppm) e enriquecimento de ETRL. Além disso, os altos valores de concentração de Sr e ETRL são atribuídos a grande abundância desses elementos no magma carbonático e fluidos relacionados. Apesar do presente estudo não utilizar técnicas analíticas com grau de detecção sensível para grande parte dos elementos traço, foi possível caracterizar a provável fonte dos grãos de apatita analisados utilizando elementos chave. No caso, os resultados de Sr e Mn se enquadram bem no diagrama discriminante de fonte, desenvolvido por Belousova et al. (2002) e então modificado por Simandl et al. (2015), apresentado na Figura 2.10, onde os grãos de apatita dos litotipos apatita metacarbonatito, apatita-flogopita metacarbonatito e apatitito, assim como em grãos de apatita aluvionares das amostras TAD466, TAD465, TAD508, TAD431 caem no campo carbonatito, então, são provavelmente derivadas de carbonatitos.

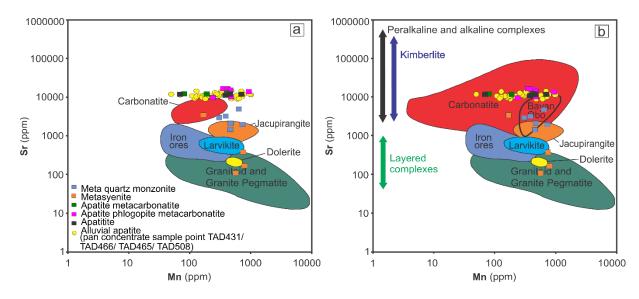


Figura 2.10. Composição química dos grãos de apatita desse estudo no diagrama discriminante Sr x Mn para fonte de apatita a) de Belusouva et al. (2002), e b) o diagrama modificado por Simandl et al. (2015).

Os grãos de apatita dos litotipos silicáticos alcalinos, por outro lado, em termos de Sr e Mn, o diagrama na Figura 2.10 mostra que a maioria dos grãos de apatita do metassienito se enquadram no grupo dos granitos e pegmatitos graníticos, enquanto os grãos de apatita do metaquartzo monzonito ficam entre os campos de jacupiranguitos e carbonatitos. Mais ainda, apatitas derivadas de rochas carbonatíticas tem em média 0,98 wt% de SiO₂ e 1,67 wt% de ETRL, superiores à média das concentrações desses elementos em rochas silicáticas (Webster and Piccoli, 2015). Entretanto, para os grãos de apatita analisadas nos litotipos silicáticos alcalinos foram observadas concentrações de SiO₂ e ETRL_(Ce, La, Nd) que superam as concentrações encontradas nas rochas carbonatíticas, principalmente as observadas no metassienito.

Os litotipos silicáticos alcalinos do CCAD não são interpretados como produtos de processos puramente magmáticos em sequências de intrusões alcalinas, mas sim, de processos hidrotermais de fenitização por fluidos alcalinos originados a partir do magma carbonatítico que metassomatiza as rochas gnáissicas encaixantes. Esse processo metassomático forma auréolas de rochas alteradas que podem se estender em escalas de centímetros a vários quilômetros de distância da fonte, dependendo de fatores como porosidade, permeabilidade e concentração de elementos entre o fluido e a rocha encaixante (Elliott et al., 2018). As assembleias minerais do estágio inicial

desse processo são muitas vezes parcialmente substituídas ou zoneadas por minerais do estágio final, o que reflete a evolução química do fluido fenitizante (Kamenetsky et al., 2021). Tal observação pode ser estabelecida na comparação entre o metaquartzo monzonito e o metassienito, onde a composição modal da assembleia mineral e a composição química dos grãos de apatita dos litotipos sugerem que o metassienito e o metaquartzo monzonito são produtos de diferentes zonas ou auréolas de fenitização, ou mesmo de protólitos diferentes. Além disso, essas rochas do CCAD são tipicamente brechadas com textura cataclástica (Luciano, 2016), o que sugere a interação entre rocha e fluido.

O gráfico de dispersão (Figura 2.11) SrO vs. CaO mostra que para os grãos de apatita dos litotipos carbonatíticos a quantidade de estrôncio se mante constante com a variação da quantidade de cálcio, entretanto, no gráfico NaO vs. CaO a quantidade de sódio diminui à medida que a de cálcio aumenta, assim como no caso do gráfico de dispersão do somatório dos óxidos de ETRL vs. CaO, onde a quantidade de ETRL diminui à medida que aumenta a de cálcio. Essa relação entre ETRL e cálcio é mais intensa ainda no caso dos grãos de apatita das rochas silicáticas. Fica claro, a partir das relações entre esses elementos, que o sódio e os ETRL tem influência nos mecanismos de substituição nos grãos de apatita dos litotipos carbonatitos e os ETRL tem forte influência no caso dos grãos de apatita do litotipos silicáticos.

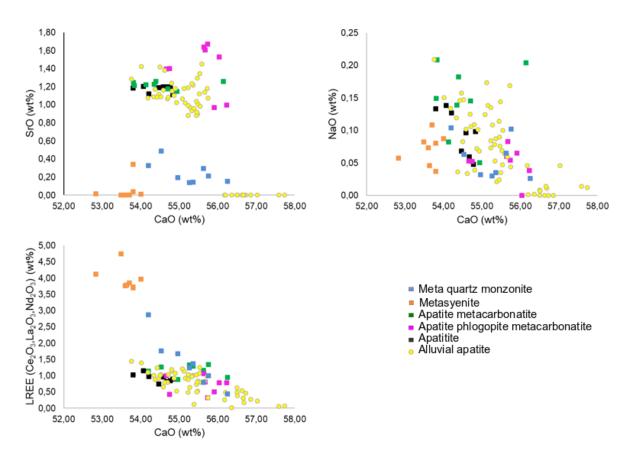


Figura 2.11. Gráficos de dispersão SrO vs. CaO, NaO vs. CaO e ETRL (Ce2O3, La2O3, Nd2O3).

Baseado nos mecanismos de substituição dos elementos químicos na estrutura da apatita:

[1]
$$ETR^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+}$$
 (Lorenz et al., 2019; Pan and Fleet, 2002)
[2] $Na^{+} + ETR^{3+} = 2Ca^{2+}$ (Roeder et al., 1987; Rønsbo, 1989)

é possível que as altas concentrações de Si e ETRL nos grãos de apatita dos litotipos silicáticos alcalinos tenham sido geradas no processo de fenitização, principalmente, através do mecanismo de substituição [1] (Figura 2.12), enquanto as concentrações desses elementos nos litotipos metacarbonatíticos através do mecanismo [2] (Figura 2.11).

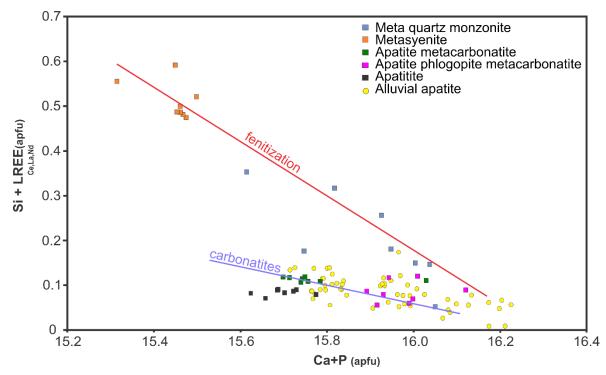


Figura 2.12. Gráfico Si+ETRL_(Ce,La,Nd) vs. Ca+P (apfu), *atoms per formula unit*, mostrando o mecanismo de substituição [1] no metaquartzo monzonito e metassienito evidenciando o processo de fenitização.

Tais observações corroboram o que foi descrito por Lapin et al. (1999) e Gomes (2001), onde, lateralmente ao corpo carbonático, os metassienitos apresentam um zoneamento, não relacionado à sequência de rochas magmáticas intrusivas alcalinas, mas sim, aos fenitos reomórficos e metassomáticos, produzidos pela ação do magma carbonatítico sobre antigos gnaisses.

Grande parte dos grãos de apatita aluvionares amostradas marcam a presença de fonte carbonatítica (TAD466, TAD465, TAD508 e TAD431), embora nem todos os grãos de apatita das estações fora do canal de drenagem do depósito de fosfato do Complexo Carbonatítico Angicos dos Dias apresentem também essa mesma assinatura química, caso das amostras TAD471 e TAD437. A baixa concentração de Sr nos grãos de apatita dessas amostras não é compatível com qualquer litotipo analisado. Belousova et al. (2002) também encontraram valores muito baixos de Sr para grãos de apatita derivadas de pegmatitos graníticos e granitos muito fracionados. Dessa forma é possível que os grãos de apatita dessas amostras provavelmente reflitam os litotipos do embasamento arqueano composto por ortognaisses e migmatitos. A amostra TAD471 ainda apresenta alguma correlação próxima ao litotipo metaquartzo monzonito pela quantidade de Si em alguns grãos analisados, entretanto

a quantidade de ETRL não é compatível com processos de fenitização marcantes como nos litotipos silicáticos. Um grão analisado na amostra TAD437 revela conteúdo de CI muito mais elevado em relação a todos outros analisados que pode estar relacionado a alguma fonte de rocha máfica ou ultramáfica.

Segundo Morton (1985), as assembleias de minerais pesados não refletem somente a composição do material proveniente da área fonte. Vários processos podem alterar a abundância relativa dos minerais pesados durante os processos sedimentares. Esses processos agem durante o intemperismo, o transporte, a deposição e a diagênese. Rochas e sedimentos das áreas fonte estão sujeitos a intemperismo, o qual pode alterar a composição das assembleias de minerais pesados. Ressalta-se, entretanto, que embora a apatita do CCAD tenha idade superior a 2.0 Ga, seja tectonicamente deformada e tenha passado por processos intempéricos e até lateríticos, os conteúdos de ETRL e Sr não sofreram perda significativas quando comparado aos grãos de apatita estudados por Belousova et al. (2002) e Mao et al. (2016). Esses são elementos chave para determinação das rochas fonte dos grãos de apatitas.

4.2 Tamanho e quantidade de grãos da apatita aluvionar

Já são bem documentados e reconhecidos os efeitos de dispersão geoquímica, em que o sinal de assinatura primária é atenuado seguindo o gradiente deposicional à medida que se afasta da fonte. Assim, podemos observar que as concentrações de fósforo em sedimentos aluvionares finos diminuem da fonte (depósito de fosfato) no CCAD seguindo o trecho do canal de drenagem nas estações de amostragem TAD466 (P 4322 ppm), TAD465 (P 275 ppm) e TAD508 (P 266 ppm), todos ainda dentro da zona geoquímica favorável a composição da apatita.

Essa dispersão também acontece para o tamanho e quantidade de grãos de apatita catados manualmente nas amostras de concentrados de minerais pesados ao longo do trecho de canal de drenagem (Figura 2.13). As amostras nas estações TAD466 (n: 42, 1,0 – 2,0 mm) TAD465 (n: 4, 0,5 – 1,0 mm) e TAD508 (n: 1, 0,5 mm) indicam um gradiente deposicional com afastamento da fonte. Mais do que isso, esse estudo mostra que os grãos de apatita dos litotipos carbonatíticos do CCAD, descritas por Kahn et al. (1990) com tamanho de 0,2 a 2,0 cm e descritas nas lâminas petrográficas

nesse estudo entre 0.05 - 1.0 cm, ainda são encontradas no sedimento aluvionar, com tamanho de até 0.5 mm e distância de até 9.5 km da fonte de ocorrência.

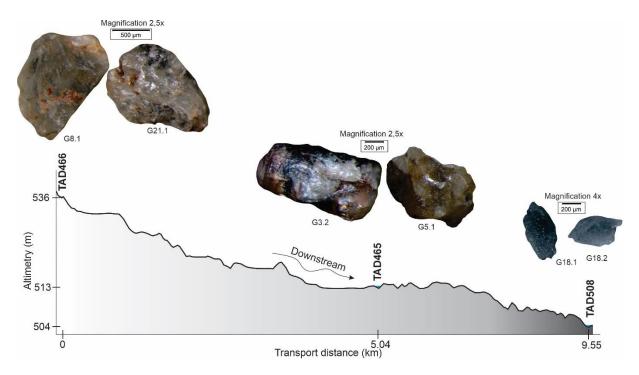


Figura 2.13. Grãos de apatita das amostras de concentrado de minerais pesados TAD466, TAD465 e TAD508 ao longo do trecho de drenagem a jusante do metacarbonatito Angico dos Dias.

Durante o transporte dos grãos minerais espera-se que os grãos mais distais apresentem grau de arredondamento maior que os proximais. Entretanto, nesse estudo, observamos que, nesse gradiente deposicional, os grãos de apatita proximais (TAD466) são mais arredondados enquanto os mais distais (TAD508) são mais irregulares. Tal característica deve-se aos grãos de apatita aluvionares serem, em sua maioria, relacionados aos tipos magmáticos primários do CCAD (Santos, 2001), apresentando forma ovoide nos litotipos metacarbonatíticos. Esses grãos ovoides quando submetidos ao transporte no canal de drenagem se quebram em formas irregulares.

Essa relação de distribuição espacial ainda pode ser melhor investigada em frações granulométricas mais finas utilizando-se equipamentos automatizados de identificação dos minerais pela sua composição. Em ambientes aluvionares, a maior parte da população dos minerais pesados indicadores correlacionados as fontes

carbonatíticas estão na fração de areia fina entre 0.125 - 0.250 mm (Luck and Simandl, 2014; Mackay and Simandl, 2015).

4.3 Implicações da química mineral de apatita para a prospecção

As apatitas aluvionares recuperadas em amostras de concentrado de minerais pesados devem indicar fontes de acordo com as ocorrências de litotipos presentes nas bacias de proveniência. Afinal, a estação de amostragem representa o ponto que recebe todo o fluxo de aporte sedimentar daquela bacia de proveniência.

Para o caso do presente estudo realizado na região do CCAD, foi possível reconhecer grãos de apatita provenientes dos litotipos carbonatíticos em grãos de apatita aluvionares de amostras de concentrado de minerais pesados a jusante do depósito de fosfato. As três estações de amostragem TAD466, TAD465 e TAD508, posicionadas da mais proximal para a mais distal, respectivamente, em trecho de nove quilômetros e meio ao longo do canal de drenagem contém grãos de apatita com a assinatura química compatível àquela dos litotipos carbonatíticos. Mais do que isso, os grãos apatita aluvionares dessas três amostras formam um conjunto de mistura de grãos de apatita dos vários litotipos carbonatíticos. Entretanto, com a ajuda da análise de principais componentes (Figura 2.9) foi possível observar que a amostra TAD466 tende a ter mais grãos se comportando quimicamente como aqueles dos litotipos apatita metacarbonatito e apatitito enquanto a amostra TAD465 tende a ter grãos de comportando mais como aqueles do litotipo apatita-flogopita se metacarbonatito.

Dado a aderência dos resultados encontrados nos grãos de apatita aluvionares das amostras de concentrado de minerais pesados no canal de drenagem a jusante do CCAD, podemos inferir categoricamente que os grãos de apatita aluvionares da amostra TAD431 são derivadas de fonte com rocha carbonatítica ainda não cartografada (Figura 2.14). De acordo com a análise de principais componentes (Figura 2.9), a rocha fonte desses grãos de apatita tem similaridade com o litotipo apatita-flogopita metacarbonatito que pode representar um novo corpo carbonatítico parcialmente encoberto pelas rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba, sendo

aflorante nas zonas de drenagem e dissecação do relevo de escarpas formadas no limite da bacia sedimentar, assim como é o caso do CCAD.

Esse resultado traz enorme impacto para o potencial de exploração de corpos carbonatíticos dentro da área da bacia de proveniência amostrada e a montante do ponto de amostragem. A possibilidade de descoberta de novos corpos carbonatíticos também sustenta que o evento magmático carbonatítico pode ser maior em área do que se conhecia.

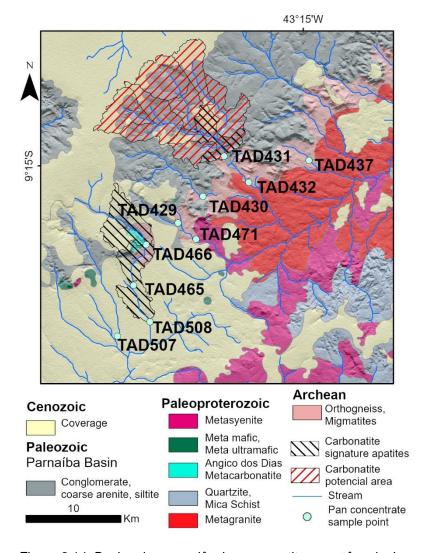


Figura 2.14. Bacias de proveniência com apatitas que têm sinal geoquímico para carbonatitos e áreas potenciais para ocorrência de corpos carbonatíticos.

Os resultados analíticos dos grãos de apatita oriundas dos litotipos silicáticos ou fenitizados trazem grande contribuição ao também ressaltar que grãos de apatita com

altíssimo conteúdo de Si e ETR, extrapolando até mesmo as altas concentrações desses elementos em apatitas derivadas de carbonatitos, são indicativos de processos de fenitização. Tal processo estaria relacionado a corpos carbonatíticos (Elliott et al., 2018) ou também a mineralizações em ETR contidas no mineral britholita do supergrupo da apatita (Lorenz et al., 2019).

Embora essa observação tenha sido feita nas rochas fontes, nenhuma das apatitas aluvionares amostradas tem sua composição similar. Tal fato pode ser explicado devido ao volume menor das rochas fontes silicáticas, fenitizadas, presentes no CCAD e à granulometria dos grãos de apatita catados manualmente, já que os grãos oriundos dos litotipos carbonatíticos são muito maiores e mais evidentes durante a catação dos grãos. Ainda sobra investigar se tais apatitas são mais suscetíveis ao desgaste durante o transporte sedimentar e se há viés granulométrico na observação.

5. CONCLUSÃO

Com o interesse em minerais fosfatados devido à grande dependência de fertilizantes no Brasil, e ainda com potencial mineral alto para novas descobertas, diferentes métodos de prospecção para depósitos fosfatados em áreas cobertas ou com acesso limitado contribuem para elevar o potencial prospectivo tanto em regiões já exploradas, aumentando suas reservas, como em regiões não exploradas, culminando em novas descobertas desses depósitos.

Nesse estudo, a apatita foi escolhida como mineral indicador de fonte para definição da assinatura geoquímica e dispersão a fim de se estabelecer mais uma ferramenta de prospecção geoquímica regional na região do Complexo Carbonatítico Angico dos Dias. Utilizando-se dos mapas geoquímicos gerados a partir de resultados prévios de análises químicas em sedimentos aluvionares, foram selecionados os melhores pontos de amostragem de concentrado de minerais pesados para se obter grãos de apatita desses sedimentos aluvionares. Então foram realizadas 96 análises em microssonda eletrônica em 48 grãos de apatita, envolvendo as apatitas das rochas

fonte do depósito de fosfato e as apatitas recuperadas nas amostras de concentrado de minerais pesados dos sedimentos aluvionares em canal de drenagem.

Os resultados químicos obtidos para a fonte das apatitas derivadas de rochas carbonatíticas, encontradas em coberturas aluvionares a até 9,5 km da fonte em canal de drenagem, corroboram os estudos realizados por Belousova et al. (2002) e Mao et al. (2016). Apatitas oriundas de rochas fenitizadas possuem concentrações de Si e ETRL maiores que as apatitas de rochas carbonatíticas e também são um marcador de zonas hidrotermais para depósitos carbonatíticos ou ETR. Entretanto, esses grãos de apatita não foram observados nas amostras de concentrado de minerais pesados devido a provável viés granulométrico.

Análises estatísticas simples e multivariada (PCA) auxiliaram na interpretação e visualização dos dados de química mineral com possível agrupamento e definição dos campos dos litotipos fonte e provável fonte dos grãos de apatita aluvionares. Com isso, ainda foi possível estabelecer, dentro de uma das bacias de proveniência amostrada, nova área potencial provável de ocorrência de corpo carbonatítico não cartografado e o litotipo mais provável de origem das apatitas aluvionares dessa bacia de proveniência baseado na composição química desses grãos de apatita.

Por fim, a ferramenta testada de prospecção envolvendo química de apatita como mineral indicador teve resultados satisfatórios com boa relação entre rocha fonte e a cobertura aluvionar em canal de drenagem. Mais ainda, muitos outros minerais indicadores podem ser utilizados para a definição de rochas fonte de carbonatito, como é o caso do pirocloro e da série columbita – tantalita (Mackay and Simandl, 2015), além de outros tipos de depósito que podem ser prospectados.

AGRADECIMENTOS

Esse estudo foi possível graças a cooperação do Serviço Geológico do Brasil – CPRM que incentivou o autor a pesquisar sobre o tema, além de, também, ceder os resultados de geoquímica prospectiva e amostras de rochas e concentrados de minerais pesados levantados em projetos pretéritos.

Esse estudo permitiu validar o acervo de amostras nas litotecas do Serviço Geológico do Brasil – CPRM, e serve de estímulo para que os mais diversos pesquisadores de

geociências possam utilizá-lo em pesquisas futuras que contribuem com a disseminação do conhecimento geológico.

Experimentos e análises envolvendo microscopia eletrônica foram realizados no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil (http://www.microscopia.ufmg.br). Dessa forma, os autores gostariam de agradecer ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

- Aitchison, J., 1986. The Statistical Analysis of Compositional Data, The Statistical Analysis of Compositional Data. Chapman and Hall, London. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4109-0
- Alkmim, F., 2004. O que faz de um cráton um cráton? O cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. Geol. do Cont. Sul-Americano Evolução e obra Fernando Flávio Marques Almeida 17–35.
- Alkmim, F.F., Brito Neves, B.B. de, Alves, J.A.C., 1993. Arcabouço tectônico do cráton do São Francisco: uma revisão, in: Craton Do Sao Francisco: Trabalhos Apresentados Na Reuniao Preparatoria Do Segundo Simposio Sobre o Craton Do Sao Francisco PP Salvador. SBG/SGM/CNPq.
- Almeida, N.M. de, Lehugeur, L.G. de O., Freire, G.S.S., Santos, D.M., Aguiar Neto, A.B. de, 2011. Assembléia de minerais pesados da plataforma continental-porção oeste do Estado do Ceará, Brasil.
- Almeida, F.F.M., 1977. O cráton do São Francisco. Rev. Bras. geociências 7, 349–364.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. Earth Sci. Rev. 17, 1–29. https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9

- Andersson, S.S., Wagner, T., Jonsson, E., Fusswinkel, T., Whitehouse, M.J., 2019.
 Apatite as a tracer of the source, chemistry and evolution of ore-forming fluids:
 The case of the Olserum-Djupedal REE-phosphate mineralisation, SE Sweden.
 Geochim. Cosmochim. Acta 255, 163–187.
 https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.04.014
- Arcanjo, J.B.A., Braz Filho, P.A., 2001. Curimatá: folha SC.23-Z-A Corrente: folha SC.23-Y-B (Parcial) Xique-Xique: folha SC.23-Z-B (Parcial). Brasília.
- Barbosa, J.S., Luciano, R.L., Cruz Filho, B.E. da., Santana, J. dos S., Moraes, A.M.V. de., VI. Mascarenhas, J. de F., 2021. PROGRAMA GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL DO BRASIL LEVANTAMENTOS GEOLÓGICOS E INTEGRAÇÃO GEOLÓGICA REGIONAL MAPA TECTÔNICO-GEOCRONOLÓGICO DO ESTADO DA BAHIA IMPLICAÇÕES METALOGENÉTICAS MAPA TECTÔNICO-GEOCRONOLÓGICO DO ESTADO DA BAHIA IMPLICAÇÕ. Salvador.
- Barbosa, J.S.F., Sabaté, P., 2004. Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: Geodynamic features. Precambrian Res. 133, 1–27. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.03.001
- Barros, R. de A., Caxito, F. de A., Egydio-Silva, M., Dantas, E.L., Pinheiro, M.A.P., Rodrigues, J.B., Basei, M.A.S., Virgens-Neto, J. das, Freitas, M. de S., 2020. Archean and Paleoproterozoic crustal evolution and evidence for cryptic Paleoarchean-Hadean sources of the NW São Francisco Craton, Brazil: Lithochemistry, geochronology, and isotope systematics of the Cristalândia do Piauí Block. Gondwana Res. 88, 268–295. https://doi.org/10.1016/J.GR.2020.07.004
- Belousova, E.A., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Fisher, N.I., 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type. J. Geochemical Explor. 76, 45–69. https://doi.org/10.1016/S0375-6742(02)00204-2
- Bruand, E., Fowler, M., Storey, C., Darling, J., 2017. Apatite trace element and isotope applications to petrogenesis and provenance. Am. Mineral. 102, 75–84.

- https://doi.org/10.2138/am-2017-5744
- Caputo, M. V., Lima, E.C., 1984. Estratigrafia, idade e correlação do Grupo Serra Grande, Bacia do Parnaíba, in: XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. SBG, Rio de Janeiro, pp. 740–753.
- Carozzi, A. V., Falkenhein, F.U.M., Carneiro, R.G., 1975. Análise ambiental e evolução tectônica sinsedimentar da seção siluro-eocarbonífero da Bacia do Maranhão. Seção Explor. do Petróleo 7, 1–60.
- Carranza, E.J.M., 2011. Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. J. Geochemical Explor. 110, 167–185. https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2011.05.007
- Carranza, E.J.M., 2009. Edited by, 1st ed, Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS. Elsevier Science B.V., Amsterdam. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1874-2734(09)70001-4
- Caxito, F.A., Uhlein, A., Sanglard, J.C.D., Dias, T.G., Mendes, M.D.C.O., 2012.

 Depositional systems and stratigraphic review proposal of the Rio Preto Fold Belt, northwestern Bahia/southern Piauí. Rev. Bras. Geociências 42.

 https://doi.org/10.5327/Z0375-75362012000300007
- Cordani, U.G., Iyer, S.S., Taylor, P.N., Kawashita, K., Sato, K., McReath, I., 1992.

 Pb□Pb, Rb□Sr, and K□Ar systematics of the Lagoa Real uranium province (south-central Bahia, Brazil) and the Espinhaço cycle (ca. 1.5-1.0 Ga). J. South Am. Earth Sci. 5, 33–46. https://doi.org/10.1016/0895-9811(92)90058-7
- Couto, L.F., 1989. Estudo petrológico do complexo Máfico-Ultramáfico de Campo alegre de Lourdes (Ba) e dos Óxidos de Fe, Ti, (V) associados. Universidade de Brasília.
- Davis, J.C., 1986. Statistics and Data Analysis in Geology, Second. ed. John Wiley & Sons, New York.
- Delgado, I., Souza, J., Da Silva, L., da Silveira Filho, N.C., Santos, R., Pedreira, A., Guimarães, J., Angelim, L., Vasconcelos, A., Gomes, I., Filho, J., Valente, C.,

- Perrotta, M., 2003. Geotectônica do Escudo Atlântico Geotectonics of the Atlantic Shield, in: BIZZI, L.A., SCHOBBENHAUS, C., VIDOTTI, R.M., GONÇALVES, J.H. (Eds.), Geologia, Tectônica e Recursos Minerais Do Brasil. CPRM, Brasília, pp. 227–334.
- Do Vale, J.A.R., Carvalho, C.D., Pedrosa Junior, N.C., Uchoa Filho, E.C., Freitas, M. de S., Mota, E.S.A., Silveira, D.A., Abreu, F. de P. da S. e L., 2020. Mapa Geológico da Região de São RaimundoNonato.
- Egydio-Silva, M., 1987. O sistema de dobramentos Rio Preto e suas relações com o Cráton São Francisco. Universidade de São Paulo.
- Elliott, H.A.L., Wall, F., Chakhmouradian, A.R., Siegfried, P.R., Dahlgren, S., Weatherley, S., Finch, A.A., Marks, M.A.W., Dowman, E., Deady, E., 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: A review. Ore Geol. Rev. 93, 38–59. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2017.12.003
- Filzmoser, P., Hron, K., Reimann, C., 2009a. Univariate statistical analysis of environmental (compositional) data: Problems and possibilities. Sci. Total Environ. 407, 6100–6108. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2009.08.008
- Filzmoser, P., Hron, K., Reimann, C., 2009b. Principal component analysis for compositional data with outliers, in: Environmetrics. pp. 621–632. https://doi.org/10.1002/env.966
- Forkman, J., Josse, J., Piepho, H.P., 2019. Hypothesis Tests for Principal Component Analysis When Variables are Standardized. J. Agric. Biol. Environ. Stat. 24, 289–308. https://doi.org/10.1007/S13253-019-00355-5
- Gabriel, K.R., 1971. The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. Biometrika 58, 453–467. https://doi.org/10.1093/biomet/58.3.453
- Gazley, M., Collins, K., Roberston, J., Hines, B., Fisher, L., McFarlane, A., 2015. Application of principal component analysis and cluster analysis to mineral exploration and mine geology, in: AusIMM New Zealand Branch Annual Conference 2015. Australasian Institute of Mining and Metallurgy (AusIMM),

- New Zealand Branch, Dunedin, pp. 131–139.
- Ghosh, B., Praveen, M.N., 2008. Indicator minerals as guides to base metal sulphide mineralisation in Betul Belt, central India. J. Earth Syst. Sci. 117, 521. https://doi.org/10.1007/s12040-008-0050-x
- Góes, A.M.O., Feijó, F.J., 1994. Bacia do Parnaíba. Bol. Geociências da Petrobras 8, 57–67.
- Goldoff, B., Webster, J.D., Harlov, D.E., 2012. Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-dependent intensity variation of halogens. Am. Mineral. 97, 1103–1115. https://doi.org/10.2138/am.2012.3812
- Gomes, C., Antonini, P., Castorina, F., Comin-Chiaramonti, P., Yamamoto, E., 2001.

 A associação alcalino-carbonatítica pre-cambriana de Angico dos Dias:
 características geoquímicas, in: VI CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS
 PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA e XII SEMANA DE GEOQUÍMICA.
 Faro/Portugal, pp. 96–97.
- Griffin, W.L., Slack, J.F., Ramsden, A.R., Win, T.T., Ryan, C.G., 1996. Trace elements in tourmalines from massive sulfides deposits and tourmalinites; geochemical controls and exploration applications. Econ. Geol. 91, 657–675. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.4.657
- Grunsky, E.C., 2010. The interpretation of geochemical survey data. Geochemistry Explor. Environ. Anal. 10, 27–74. https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-210
- Grunsky, E.C., 1986. Recognition of alteration in volcanic rocks using statistical analysis of lithogeochemical data. J. Geochemical Explor. 25, 157–183. https://doi.org/10.1016/0375-6742(86)90012-9
- Haldar, S.K., 2018. Exploration Geochemistry. Miner. Explor. 85–101. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814022-2.00005-8
- Harlov, D.E., 2015. Apatite: A fingerprint for metasomatic processes. Elements 11, 171–176. https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.171

- Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., de Almeida, F.F.M., Bartorelli, A., 2012. Geologia do brasil, 1st ed. Beca, São Paulo.
- Hughes, J.M., 2015. The many facets of apatite. Am. Mineral. 100, 1033–1039. https://doi.org/10.2138/am-2015-5193
- Hughes, J.M., Rakovan, J.F., 2015. Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals. Elements 11, 165–170. https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.165
- Kahn, H., Speck Casso, M., Alberto Ikeda Oba, C., da Silva Liberal, G., Fernando Riffel, B., 1990. Caracterização Tecnológica do Minério Residual de Fosfato de Angico dos Dias, BA, in: 14º Encontro Nacional De Tratamento De Minérios E Hidrometalurgia. Salvador, pp. 196–211.
- Kalliomäki, H., Wagner, T., Fusswinkel, T., Sakellaris, G., 2017. Major and trace element geochemistry of tourmalines from Archean orogenic gold deposits: Proxies for the origin of gold mineralizing fluids? Ore Geol. Rev. 91, 906–927. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2017.08.014
- Kamenetsky, V.S., Doroshkevich, A.G., Elliott, H.A.L., Zaitsev, A.N., 2021.
 Carbonatites: Contrasting, Complex, and Controversial. Elements 17, 307–314.
 https://doi.org/10.2138/gselements.17.5.307
- Klein, E.L., Angélica, R.S., Harris, C., Jourdan, F., Babinski, M., 2013. Mafic dykes intrusive into Pre-Cambrian rocks of the São Luís cratonic fragment and Gurupi Belt (Parnaíba Province), north–northeastern Brazil: Geochemistry, Sr–Nd–Pb–O isotopes, 40Ar/39Ar geochronology, and relationships to CAMP magmatism. Lithos 172–173, 222–242. https://doi.org/10.1016/J.LITHOS.2013.04.015
- La Cruz, N.L., Simon, A.C., Wolf, A.S., Reich, M., Barra, F., Gagnon, J.E., 2019. The geochemistry of apatite from the Los Colorados iron oxide—apatite deposit, Chile: implications for ore genesis. Miner. Depos. 54, 1143–1156. https://doi.org/10.1007/s00126-019-00861-z
- Lapin, A. V., Riwanuchi, W., Ploshko, V. V., 1999. CARBONATITOS LINEARES DE CINTURÕES MÓVEIS: UMA SÍNTESE. Rev. Bras. Geociências 29, 483–490.

- Lapworth, D.J., Knights, K. V., Key, R.M., Johnson, C.C., Ayoade, E., Adekanmi, M.A., Arisekola, T.M., Okunlola, O.A., Backman, B., Eklund, M., Everett, P.A., Lister, R.T., Ridgway, J., Watts, M.J., Kemp, S.J., Pitfield, P.E.J., 2012.
 Geochemical mapping using stream sediments in west-central Nigeria:
 Implications for environmental studies and mineral exploration in West Africa.
 Appl. Geochemistry 27, 1035–1052.
 https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2012.02.023
- Leite, C. de M.M., 1997. Campo Alegre de Lourdes Peixe: folha SC.23-X-D-IV folha SC.23-X-D-I. Brasília.
- Leite, C.M.M., Conceição, H., Cruz, M.J., 1991. Plutonismo hiperalcalino supersaturado da Província de Campo Alegre de Lourdes: evolução mineraloquímica e suas implicações, in: III CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. Sociedade Brasileira de Geoquímica, São Paulo, pp. 717–721.
- Leite, C.M.M., Fróes, R.J.B., 1989. Características petroquímicas do granito Alcalino Serra do Meio (Campo Alegre de Lourdes-Bahia), in: Il Congresso Brasileiro De Geoquímica. SBGq, Rio de Janeiro, pp. 157–167.
- Leite, C.M.M., Morais, A.M. V., Sá, E.P., E, S.E., 1987. Projeto Remanso, fase I: relatório final. Salvador.
- Leite, C.M.M., Santos, R.A., Conceição, H.A., 1993. A província Toleiítico-Alcalina de Campo Alegre de Lourdes: geologia e evolução tectônica, in: II Simpósio Cráton Do São Francisco. SBG, Salvador, pp. 56–59.
- Levinson, A.A., 1974. Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Co., Calgary.
- Liberal, G.S., Cassola, H.L., 1989. O depósito de fosfato Angico dos Dias, Ba; geologia, beneficiamento e aproveitamento econômico, in: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. São Paulo, pp. 266–287.
- Lorenz, M., Altenberger, U., Trumbull, R.B., Lira, R., Luchi, M.L. De, Günter, C., Eidner, S., 2019. Chemical and textural relations of britholite- And apatite-group minerals from hydrothermal REE mineralization at the Rodeo de los Molles

- deposit, Central Argentina. Am. Mineral. 104, 1840–1850. https://doi.org/10.2138/am-2019-6969
- Luciano, R.L., 2016. PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DAS ROCHAS

 METACARBONATÍTICAS DO COMPLEXO ANGICO DOS DIAS, DIVISA

 BAHIA/PIAUÍ, BRASIL. Universidade Estadual Paulista.
- Luck, P., Simandl, G.J., 2014. X-ray fl uorescence in stream sediment chemistry and indicator mineral surveys, Lonnie carbonatite complex, British Columbia, in:
 Geological Fieldwork 2013, British Columbia Ministry of Energy and Mines,
 British Columbia Geological Survey Paper 2014-1. British Columbia Geological Survey, Victoria, BC, pp. 169–182.
- Mackay, D.A.R., Simandl, G.J., 2015. Pyrochlore and columbite-tantalite as indicator minerals for specialty metal deposits. Geochemistry Explor. Environ. Anal. 15, 167–178. https://doi.org/10.1144/geochem2014-289
- Manly, B.F.J., Navarro Alberto, J.A., 2016. Multivariate Statistical Methods, Fourth. ed, Biometrical Journal. Chapman and Hall/CRC, New York. https://doi.org/10.1201/9781315382135
- Mao, M., Rukhlov, A.S., Rowins, S.M., Spence, J., Coogan, L.A., 2016. Apatite Trace Element Compositions: A Robust New Tool for Mineral Exploration*. Econ. Geol. 111, 1187–1222. https://doi.org/10.2113/econgeo.111.5.1187
- Mariano, A.N., 1987. Analytival report on rocks from Angico dos Dias. Bahia.
- Martin, H., Peucat, J.J., Sabaté, P., Cunha, J.C., 1997. Crustal evolution in the early Archaean of South America: example of the Sete Voltas Massif, Bahia State, Brazil. Precambrian Res. 82, 35–62. https://doi.org/10.1016/S0301-9268(96)00054-X
- McClenaghan, M.B., 2011. Overview of common processing methods for recovery of indicator minerals from sediment and bedrock in mineral exploration.
 Geochemistry Explor. Environ. Anal. 11, 265–278. https://doi.org/10.1144/1467-7873/10-IM-025
- Morton, A.C., 1985. Heavy Minerals in Provenance Studies, in: Zuffa, G.G. (Ed.),

- Provenance of Arenites. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 249–277. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2809-6_12
- Oliveira, E.P., McNaughton, N.J., Armstrong, R., 2010. Mesoarchaean to Palaeoproterozoic growth of the northern segment of the Itabuna–Salvador–Curaçá orogen, São Francisco craton, Brazil. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 338, 263 LP 286. https://doi.org/10.1144/SP338.13
- Oliveira, R.G., 2008. Arcabouço Geofísico, Isostasia e causas do magnetismo Cenozóico da Província Borborema e de margem continental (Nordeste do Brasil). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Palma, G., Barra, F., Reich, M., Valencia, V., Simon, A.C., Vervoort, J., Leisen, M.,
 Romero, R., 2019. Halogens, trace element concentrations, and Sr-Nd isotopes in apatite from iron oxide-apatite (IOA) deposits in the Chilean iron belt:
 Evidence for magmatic and hydrothermal stages of mineralization. Geochim.
 Cosmochim. Acta 246, 515–540. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.12.019
- Pan, Y., Fleet, M.E., 2002. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. Rev. Mineral. Geochemistry 48, 13–49. https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2
- Pasero, M., Kampf, A.R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J., White, T.J., 2010.

 Nomenclature of the apatite supergroup minerals. Eur. J. Mineral. 22, 163–179.

 https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022
- Piccoli, P.M., Candela, P.A., 2002. Apatite in Igneous Systems. Rev. Mineral. Geochemistry 48, 255–292. https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.6
- Plá Cid, J., 1994. Granitogênese Alcalina de Campo Alegre de Lourdes (Norte Bahia): Petrografia, Mineraloquímica e Geoquímica. Universidade Federal da Bahia.
- Plá Cid, J., Conceição, H., 1993. Magmatismo granítico alcalino na faixa de dobramento Riacho do Pontal, divisa Bahia-Piauí, in: XV SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE. SBG/INPE, Natal, pp. 90–92.
- Pyle, J.M., Spear, F.S., Wark, D.A., 2002. Electron Microprobe Analysis of REE in

- Apatite, Monazite and Xenotime: Protocols and Pitfalls. Rev. Mineral. Geochemistry 48, 337–362. https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.8
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., Dutter, R., 2008. Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. Appl. Geochemistry 17, 185–206. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00066-X
- Rodrigues, R., 1967. Estudos sedimentológico e estratigráficos dos depósitos silurianos e devonianos da Bacia do Parnaíba. Belém.
- Roeder, P.L., MacArthur, D., Ma, X.-P., Palmer, G.R., Mariano, A.N., 1987.

 Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite.

 Am. Mineral. 72, 801–811.
- RØnsbo, Jø.G., 1989. Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq Intrusion, South Greenland, and the petrological implications*. Am. Mineral. 74, 896–901.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, J.S., 1979. Geochemistry in Mineral Exploration, 2nd ed. Academic Press, London.
- Sá, E.F.J., Hackspacher, P.C., 1980. Reconhecimento estrutural na borda nordeste do cráton do São Francisco, in: XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. SGB, Camboriú, pp. 1719–1731.
- Santos, A.R., M.P.R., S.U., 1977. Sensoriamento remoto aplicado ao mapeamento geológico regional Folha Rio São Francisco. INPE.
- Santos, C.N., 2001. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-metacarbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias, BA. Universidade de São Paulo.
- Santos, E.J. dos, Brito Neves, B.B. de, Almeida, F.F.M. de, Hasui, Y., 1984.

 Província Borborema, in: O Pré-Cambriano Do Brasil. Edgard Blücher, São

- Paulo, pp. 123-186.
- Silva, A.B., Liberal, G.S., Riffel, B.F., Issa Filho, A., 1997. Depósito de fosfato de Angico dos Dias, Campo Alegre de Lourdes, Bahia, Principais Depósitos Minerais do Brasil. DNPM.
- Silva, A.B., S., L.G., Grossi Sad, J.H., Issa Filho, A., Rodrigues, C.S., RIFFEL, B.F., 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (Bahia, Brasil), uma associação metacarbonatíticas pré-cambriana. Geochim. Bras. 2, 81–108.
- Silva, A.B., S., L.G., Issa Filho, A., Rodrigues, C.S., Riffel, B.F., 1987. Depósito de fosfato em carbonatito pré-cambriano, Angico dos Dias-Ba.
- Simandl, G.J., Mackay, D.A.R., Ma, X., Luck, P., Gravel, J., Grcic, B., Redfearn, M., 2015. Direct and indirect indicator minerals in exploration for carbonatite and related ore deposits an orientation survey, British Columbia, Canada, in: McClenaghan, M.B., Layton-Matthews, D. (Eds.), 27th International Applied Geochemistry Symposium. Association of Applied Geochemists, Tucson, AZ, pp. 33–39.
- Slack, J.F., Trumbull, R.B., 2011. Tourmaline as a Recorder of Ore-Forming Processes. Elements 7, 321–326. https://doi.org/10.2113/gselements.7.5.321
- Small, H.L., 1913. Geologia e supprimento d'agua subterrânea no Ceará e parte do Piauhy. Rio de Janeiro.
- Stormer, J.C., Pierson, M.L., Tacker, R.C., 1993. Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. Am. Mineral. 78, 641–648.
- Streckeisen, A., 1979. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks: Recommendations and suggestions of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Geology 7, 331–335. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1979)7<331:CANOVR>2.0.CO;2
- Tabachnick, B.G., Fidell, L.S., 2013. Using Multivariate Statistics, 6th ed, Always learning. Pearson Education, United Kingdom.

- Trumbull, R.B., Codeço, M.S., Jiang, S.Y., Palmer, M.R., Slack, J.F., 2020. Boron isotope variations in tourmaline from hydrothermal ore deposits: A review of controlling factors and insights for mineralizing systems. Ore Geol. Rev. 125, 103682. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2020.103682
- Uhlein, A., de Andrade Caxito, F., Sanglard, J.C.D., Uhlein, G.J., Suckau, G.L., 2011. Estratigrafia e tectônica das faixas neoproterozóicas da porção norte do Craton do São Francisco. Geonomos 19, 8–31.
- Valley, P.M., Fisher, C.M., Hanchar, J.M., Lam, R., Tubrett, M., 2010. Hafnium isotopes in zircon: A tracer of fluid-rock interaction during magnetite—apatite ("Kiruna-type") mineralization. Chem. Geol. 275, 208–220. https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2010.05.011
- Vauchez, A., Egydio-Silva, M., 1992. Termination of a continental-scale strike-slip fault in partially melted crust: The West Pernambuco shear zone, northeast Brazil. Geology 20, 1007–1010. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<1007:TOACSS>2.3.CO;2
- Vauchez, A., Neves, S., Caby, R., Corsini, M., Egydio-Silva, M., Arthaud, M., Amaro, V., 1995. The Borborema shear zone system, NE Brazil. J. South Am. Earth Sci. 8, 247–266. https://doi.org/10.1016/0895-9811(95)00012-5
- Webster, J.D., Piccoli, P.M., 2015. Magmatic apatite: A powerful, yet deceptive, mineral. Elements 11, 177–182. https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.177
- Yang, W.-B., Niu, H.-C., Shan, Q., Sun, W.-D., Zhang, H., Li, N.-B., Jiang, Y.-H., Yu, X.-Y., 2014. Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr–REE–Nb mineralization.

 Miner. Depos. 49, 451–470. https://doi.org/10.1007/s00126-013-0504-1

Anexo 1

Tabela 1. Dados analíticos da composição química das apatitas investigadas em microssonda (wt%).

N.º	F	Na2O	Ce2O3	CaO	SrO	MgO	Nd2O3	CI	Y2O3	SiO2	MnO	P2O5	FeO	La2O3	Total	Comment
1	2,72	0,05	0,44	54,77	1,20	0,00	0,23	0,02	0,00	0,24	0,07	43,15	0,02	0,17	101,93	M2101726-FR-R-376A - 01 C
2	2,72	0,07	0,39	54,46	1,19	0,00	0,18	0,04	0,00	0,16	0,05	43,46	0,07	0,19	101,81	M2101726-FR-R-376A - 01 B
3	2,43	0,10	0,43	54,83	1,11	0,00	0,25	0,03	0,00	0,18	0,00	43,17	0,03	0,22	101,74	M2101726-FR-R-376A - 02 C
4	3,36	0,10	0,45	54,59	1,20	0,00	0,18	0,02	0,00	0,17	0,01	42,60	0,04	0,33	101,62	M2101726-FR-R-376A - 02 B
5	2,81	0,13	0,56	53,80	1,19	0,00	0,34	0,02	0,00	0,12	0,00	43,25	0,02	0,13	101,18	M2101726-FR-R-376A - 03 C
6	2,71	0,13	0,53	54,21	1,12	0,69	0,25	0,01	0,00	0,19	0,04	42,61	0,08	0,19	101,61	M2101726-FR-R-376A - 03 B
7	2,84	0,06	0,41	54,67	1,20	0,00	0,15	0,01	0,00	0,17	0,00	42,18	0,04	0,26	100,79	M2101726-FR-R-376A - 04 C
8	2,10	0,14	0,58	54,07	1,20	0,00	0,39	0,01	0,00	0,12	0,00	42,06	0,03	0,18	99,99	M2101726-FR-R-376A - 04 B
9	3,12	0,07	1,95	53,60	0,00	0,00	0,67	0,01	0,00	1,47	0,03	40,32	0,16	1,14	101,23	M2101727-FR-R-380B - 01 - C
10	3,19	0,11	2,09	53,70	0,00	0,00	0,66	0,01	0,00	1,45	0,11	40,19	0,26	1,10	101,51	M2101727-FR-R-380B - 01 - B
11	2,92	0,08	1,90	53,80	0,34	0,00	0,86	0,02	0,00	1,46	0,02	40,32	0,06	0,96	101,50	M2101727-FR-R-380B - 02 - C
12	3,60	0,06	2,01	52,83	0,02	0,00	0,84	0,00	0,00	1,79	0,08	40,44	0,15	1,26	101,57	M2101727-FR-R-380B - 02 - B
13	3,24	0,08	2,66	53,48	0,00	0,00	0,82	0,02	0,00	1,73	0,06	39,03	0,13	1,26	101,14	M2101727-FR-R-380B - 03 - C
14	3,08	0,09	1,91	54,00	0,01	0,00	0,83	0,00	0,00	1,62	0,06	39,68	0,14	1,24	101,36	M2101727-FR-R-380B - 03 - B
15	3,17	0,04	1,85	53,80	0,04	0,00	1,08	0,01	0,00	1,53	0,08	40,58	0,15	0,77	101,76	M2101727-FR-R-380B - 04 - C
16	3,67	0,05	1,88	53,64	0,00	0,00	0,97	0,03	0,00	1,59	0,06	40,08	0,16	0,95	101,50	M2101727-FR-R-380B - 04 - B
17	1,84	0,20	0,46	56,15	1,26	0,00	0,15	0,02	0,00	0,32	0,04	39,58	0,08	0,28	99,60	M2101729-FR-R-381- 01 - C
18	1,95	0,15	0,46	53,81	1,24	0,00	0,20	0,04	0,00	0,28	0,00	41,39	0,04	0,29	99,02	M2101729-FR-R-381- 01 - B
19	2,93	0,08	0,65	54,14	1,22	0,00	0,47	0,01	0,00	0,22	0,01	41,51	0,06	0,21	100,27	M2101729-FR-R-381- 02 - C
20	3,17	0,18	0,76	54,39	1,26	0,00	0,24	0,01	0,00	0,23	0,00	42,04	0,02	0,30	101,26	M2101729-FR-R-381- 02 - B
21	3,20	0,15	0,63	54,71	1,18	0,00	0,44	0,03	0,00	0,22	0,02	42,07	0,01	0,20	101,49	M2101729-FR-R-381- 03-C
22	2,48	0,14	0,52	54,35	1,23	0,00	0,39	0,01	0,00	0,23	0,00	41,68	0,00	0,24	100,21	M2101729-FR-R-381- 03-B
23	2,56	0,05	0,65	54,94	1,15	0,00	0,31	0,02	0,00	0,23	0,00	41,95	0,03	0,20	101,01	M2101729-FR-R-381- 04 - C
24	3,16	0,21	0,70	53,83	1,21	0,00	0,42	0,02	0,00	0,21	0,05	41,74	0,00	0,23	100,44	M2101729-FR-R-381- 04 - B
25	2,86	0,12	0,44	54,34	1,09	0,00	0,35	0,03	0,00	0,17	0,02	41,12	0,00	0,21	99,54	M2101731 - TAD466 - 4 C
26	2,85	0,13	0,64	54,19	1,08	0,00	0,30	0,06	0,00	0,18	0,01	41,33	0,01	0,16	99,73	M2101731 - TAD466 - 4 B

27	4,11	0,04	0,38	54,37	1,17	0,00	0,24	0,04	0,00	0,41	0,01	40,88	0,02	0,26	100,19	M2101731 - TAD466 - 5 C
28	3,56	0,04	0,66	54,81	1,15	0,00	0,21	0,04	0,00	0,41	0,03	41,11	0,04	0,27	100,82	M2101731 - TAD466 - 5 B
29	3,07	0,14	0,25	55,48	0,90	0,00	0,09	0,02	0,00	0,10	0,06	41,66	0,06	0,19	100,72	M2101731 - TAD466 - 8 C
30	3,21	0,11	0,29	55,28	0,97	0,00	0,18	0,02	0,00	0,08	0,02	40,50	0,04	0,17	99,53	M2101731 - TAD466 - 8 B
31	3,07	0,13	0,39	54,70	1,07	0,00	0,23	0,02	0,00	0,13	0,00	42,47	0,00	0,18	101,07	M2101731 - TAD466 - 12 C
32	3,17	0,16	0,53	54,47	1,11	0,00	0,15	0,03	0,00	0,20	0,07	41,64	0,02	0,24	100,45	M2101731 - TAD466 - 12 B
33	3,30	0,07	0,45	54,86	1,10	0,00	0,27	0,02	0,00	0,19	0,00	42,43	0,02	0,20	101,51	M2101731 - TAD466 - 14 C
34	3,22	0,17	0,63	55,12	1,18	0,00	0,29	0,01	0,00	0,19	0,03	41,61	0,08	0,22	101,40	M2101731 - TAD466 - 14 B
35	2,77	0,14	0,56	55,16	1,02	0,00	0,19	0,03	0,00	0,19	0,00	42,61	0,06	0,17	101,71	M2101731 - TAD466 - 21 C
36	3,16	0,15	0,64	54,43	1,08	0,00	0,36	0,01	0,00	0,15	0,02	40,97	0,05	0,24	99,92	M2101731 - TAD466 - 21 B
37	2,99	0,21	0,64	53,75	1,29	0,00	0,46	0,04	0,00	0,29	0,03	40,91	0,11	0,34	99,79	M2101731 - TAD466 - 25 C
38	2,87	0,15	0,65	54,01	1,42	0,00	0,41	0,02	0,00	0,29	0,01	41,42	0,00	0,34	100,38	M2101731 - TAD466 - 25 B
39	3,06	0,07	0,19	54,93	1,03	0,00	0,21	0,01	0,00	0,14	0,01	42,28	0,14	0,13	100,91	M2101731 - TAD466 - 30 C
40	2,67	0,14	0,42	55,23	0,88	0,01	0,26	0,01	0,00	0,14	0,05	41,82	0,11	0,21	100,81	M2101731 - TAD466 - 30 B
41	2,28	0,15	0,46	54,52	1,09	0,00	0,35	0,05	0,00	0,15	0,03	41,60	0,07	0,23	100,00	M2101731 - TAD466 - 37 - C
42	2,41	0,12	0,66	55,08	1,07	0,00	0,29	0,05	0,00	0,21	0,02	41,39	0,02	0,27	100,56	M2101731 - TAD466 - 37 - B
43	3,42	0,11	0,68	54,80	1,24	0,00	0,29	0,00	0,00	0,18	0,00	41,25	0,11	0,23	100,86	M2101731 - TAD466 - 42 C
44	3,63	0,11	0,51	54,71	1,08	0,00	0,32	0,01	0,00	0,10	0,02	42,32	0,00	0,21	101,49	M2101731 - TAD466 - 42 B
45	3,48	0,06	0,46	55,67	1,14	0,00	0,18	0,00	0,00	0,24	0,10	42,03	0,01	0,19	102,10	M2101732 - TAD431 3C
46	4,50	0,04	0,25	55,75	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	41,15	0,03	0,07	101,16	M2101732 - TAD431 3B
47	3,26	0,07	0,48	55,23	1,19	0,00	0,33	0,03	0,00	0,45	0,01	41,82	0,03	0,22	101,75	M2101732 - TAD431 4C
48	2,60	0,02	0,06	55,38	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	40,17	0,02	0,06	98,29	M2101732 - TAD431 4B
49	3,70	0,08	0,47	54,50	1,42	0,00	0,29	0,00	0,00	0,44	0,07	40,62	0,04	0,26	100,33	M2101732 - TAD431 5C
50	3,93	0,03	0,44	54,62	1,38	0,00	0,15	0,00	0,00	0,39	0,03	41,29	0,02	0,21	100,84	M2101732 - TAD431 5B
51	3,47	0,09	0,13	55,46	0,92	0,00	0,19	0,01	0,00	0,19	0,01	41,17	0,02	0,18	100,37	M2101732 - TAD431 6C
52	3,58	0,08	0,20	55,23	0,99	0,00	0,12	0,02	0,00	0,16	0,07	40,53	0,00	0,18	99,64	M2101732 - TAD431 6B
53	4,25	0,08	0,44	55,33	1,23	0,00	0,33	0,00	0,00	0,33	0,00	40,28	0,04	0,21	100,73	M2101732 - TAD431 7C
54	3,01	0,08	0,27	55,47	1,30	0,00	0,37	0,01	0,00	0,32	0,03	40,44	0,03	0,16	100,21	M2101732 - TAD431 7B
55	4,19	0,02	0,46	55,45	1,04	0,00	0,35	0,00	0,00	0,34	0,02	40,10	0,00	0,22	100,42	M2101732 - TAD431 8C

56	3,42	0,07	0,54	55,52	1,12	0,00	0,34	0,00	0,00	0,30	0,06	42,16	0,01	0,21	102,30	M2101732 - TAD431 8B
57	3,55	0,01	0,22	56,50	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,18	0,02	40,06	0,03	0,04	99,34	M2101732 - TAD471 2C
58	2,66	0,05	0,14	57,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,15	0,04	41,67	0,01	0,09	100,71	M2101732 - TAD471 2B
59	4,33	0,01	0,19	56,52	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,23	0,08	38,72	0,03	0,07	98,46	M2101732 - TAD471 4C
60	3,59	0,00	0,23	56,63	0,00	0,00	0,27	0,02	0,00	0,84	0,04	40,85	0,03	0,05	101,02	M2101732 - TAD471 4B
61	2,96	0,00	0,17	56,73	0,00	0,00	0,19	0,02	0,00	0,31	0,01	41,63	0,05	0,11	100,92	M2101732 - TAD471 8C
62	3,43	0,05	0,02	56,18	0,00	0,00	0,25	0,03	0,00	0,23	0,07	39,22	0,00	0,00	98,01	M2101732 - TAD471 8B
63	2,81	0,00	0,02	56,36	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,27	0,00	39,78	0,05	0,00	98,20	M2101732 - TAD471 15C
64	3,68	0,01	0,02	56,69	0,00	0,00	0,15	0,02	0,12	0,29	0,08	40,93	0,03	0,00	100,45	M2101732 - TAD471 15B
65	3,13	0,01	0,20	56,66	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,22	0,08	40,60	0,10	0,08	99,80	M2101732 - TAD437 1C
66	3,31	0,00	0,12	56,86	0,00	0,00	0,15	0,02	0,00	0,17	0,09	41,47	0,06	0,00	100,84	M2101732 - TAD437 1B
67	2,78	0,00	0,22	56,20	0,00	0,00	0,09	0,36	0,00	0,20	0,01	39,38	0,11	0,19	98,28	M2101732 - TAD437 2C
68	2,74	0,00	0,28	56,51	0,00	0,00	0,21	0,39	0,00	0,32	0,09	41,44	0,03	0,13	100,91	M2101732 - TAD437 2B
69	4,74	0,01	0,00	57,59	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,03	0,02	41,49	0,03	0,00	101,98	M2101732 - TAD437 3C
70	3,65	0,01	0,00	57,74	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00	0,03	0,06	41,13	0,03	0,00	101,19	M2101732 - TAD437 3B
71	3,11	0,05	0,60	55,54	1,35	0,00	0,35	0,01	0,00	0,15	0,00	40,73	0,01	0,30	100,86	M2101732 - TA465 - 1C
72	3,18	0,06	0,35	55,58	1,45	0,00	0,24	0,00	0,00	0,18	0,05	40,39	0,07	0,21	100,41	M2101732 - TA465 - 1B
73	1,96	0,09	0,52	55,37	1,22	0,00	0,27	0,06	0,00	0,22	0,00	39,96	0,01	0,22	99,05	M2101732 - TA465 - 2C
74	3,27	0,17	0,29	55,72	1,18	0,00	0,50	0,04	0,00	0,23	0,08	40,80	0,01	0,20	101,10	M2101732 - TA465 - 2B
75	3,60	0,04	0,42	55,49	1,01	0,00	0,33	0,00	0,00	0,14	0,07	38,77	0,07	0,08	98,52	M2101732 - TA465 - 3C
76	4,99	0,10	0,38	55,54	0,99	0,00	0,21	0,00	0,00	0,16	0,02	40,43	0,03	0,21	100,96	M2101732 - TA465 - 3B
77	3,49	0,05	0,50	55,33	0,93	0,00	0,31	0,00	0,00	0,29	0,07	40,29	0,11	0,19	100,09	M2101732 - TA465 - 4C
78	3,66	0,11	0,38	55,45	0,88	0,00	0,21	0,00	0,00	0,13	0,02	39,49	0,09	0,15	99,02	M2101732 - TA465 - 4B
79	2,53	0,10	0,56	54,90	1,18	0,00	0,35	0,04	0,00	0,19	0,10	40,08	0,08	0,17	99,20	M2101732 - TAD508 - 1B
80	3,23	0,10	0,30	54,59	1,16	0,00	0,21	0,05	0,00	0,21	0,01	39,68	0,09	0,14	98,40	M2101732 - TAD508 - 1C
81	2,33	0,03	0,97	54,96	0,20	0,00	0,46	0,03	0,00	0,87	0,07	38,95	0,04	0,25	98,17	M2101725 - JR-R-044A 1C
82	3,72	0,03	0,24	56,26	0,15	0,00	0,14	0,02	0,00	0,15	0,00	41,30	0,02	0,06	100,51	M2101725 - JR-R-044A 1B
83	2,21	0,03	0,59	55,26	0,14	0,00	0,45	0,02	0,00	0,62	0,00	42,37	0,06	0,20	101,01	M2101725 - JR-R-044A 2C
84	3,74	0,04	0,62	55,36	0,15	0,00	0,61	0,02	0,00	0,56	0,05	40,07	0,01	0,15	99,78	M2101725 - JR-R-044A 2B

85	2,88	0,06	0,97	54,53	0,49	0,00	0,45	0,10	0,00	1,18	0,07	38,71	0,07	0,35	98,62	M2101725 - JR-R-044A 3C
86	3,15	0,10	1,46	54,20	0,33	0,00	0,81	0,03	0,00	1,04	0,04	40,51	0,11	0,61	101,05	M2101725 - JR-R-044A 3B
87	2,91	0,07	0,37	55,63	0,29	0,00	0,30	0,00	0,00	0,56	0,03	39,53	0,00	0,13	98,59	M2101725 - JR-R-044A 4C
88	4,20	0,10	0,50	55,76	0,21	0,00	0,45	0,02	0,00	0,52	0,05	39,94	0,05	0,05	100,07	M2101725 - JR-R-044A 4B
89	4,09	0,00	0,36	56,04	1,53	0,00	0,30	0,00	0,00	0,24	0,05	38,90	0,00	0,11	99,89	M2101728 - FR-R-313B 1C
90	3,07	0,06	0,51	55,65	1,64	0,00	0,34	0,00	0,00	0,30	0,04	40,00	0,11	0,22	100,64	M2101728 - FR-R-313B 1B
91	2,89	0,08	0,41	55,68	1,61	0,00	0,24	0,01	0,00	0,22	0,00	41,16	0,00	0,15	101,23	M2101728 - FR-R-313B 2C
92	3,73	0,05	0,17	55,74	1,67	0,00	0,09	0,01	0,00	0,23	0,04	40,23	0,08	0,08	100,53	M2101728 - FR-R-313B 2B
93	3,15	0,04	0,38	56,24	1,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,19	0,05	41,63	0,06	0,15	101,80	M2101728 - FR-R-313B 3C
94	3,02	0,07	0,24	55,92	0,97	0,00	0,16	0,00	0,00	0,15	0,02	41,85	0,07	0,10	101,29	M2101728 - FR-R-313B 3B
95	4,80	0,05	0,13	54,75	1,40	0,00	0,12	0,00	0,00	0,25	0,00	39,58	0,02	0,18	99,25	M2101728 - FR-R-313B 4C
96	3,57	0.05	0,44	54,66	1,40	0,00	0.28	0,00	0.00	0.32	0,10	38,61	0,11	0,27	98,31	M2101728 - FR-R-313B 4B

Tabela 2. Dados dos padrões usados nas análises em microssonda eletrônica.

Element	Standard name	Wt.(%)	ZAF Fac.	Z	Α	F
F	A408-15k20n	3,38	3,305	21,527	0,1535	1
Na2O	Jadelan15k20n	13,4	5,54	10,7442	0,5134	1,0042
Ce2O3	CePO4_15K20n	69,8116	0,43	0,4561	0,9427	1
CaO	A408-15k20n	54,68	0,8885	0,95	0,9352	1,0001
SrO	Celestit15K20n	56,2	3,408	4,3528	0,7792	1,0048
MgO	MgO_15K20n	100	5,4677	7,8316	0,6982	1
Nd2O3	NdPO4_15K20n	70,3315	0,3435	0,3614	0,9506	1
P2O5	A408-15k20n	41,39	2,8276	3,4004	0,8273	1,0051
Y2O3	YPO4_15K20n	61,4	3,0939	3,8549	0,8026	1
SiO2	QuartzoSm15k20	99,99	3,5665	4,3603	0,818	1
MnO	Rodon_15K20n	37,66	0,2686	0,2742	0,9765	1,0034
CI	CIApa_15K20n	6,81	1,7355	2,0208	0,8458	1,0154
FeO	MagSM_15k20n	90,93	0,2174	0,2206	0,9854	1
La2O3	LaPO4_15K20n	69,6554	0,4818	0,5135	0,9382	1

Tabela 3. Elementos químicos em (apfu), atoms per formula unit das composições químicas obtidas para os grãos de apatita em análises de microssonda.

Análise	Ca	Sr	Na	Се	La	Nd	Mn	Fe	Р	Si	F	Cl	ОН	Fonte
M2101726-FR-R-376A - 01 C	9,667	0,114	0,015	0,027	0,010	0,014	0,010	0,002	6,018	0,039	1,419	0,006	0,575	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 01 B	9,603	0,113	0,022	0,023	0,011	0,010	0,006	0,010	6,055	0,026	1,417	0,011	0,572	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 02 C	9,680	0,106	0,031	0,026	0,013	0,015	0,000	0,004	6,022	0,030	1,266	0,009	0,725	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 02 B	9,725	0,116	0,031	0,027	0,020	0,011	0,001	0,006	5,997	0,029	1,765	0,005	0,230	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 03 C	9,555	0,114	0,043	0,034	0,008	0,020	0,000	0,003	6,069	0,021	1,473	0,005	0,522	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 03 B	9,676	0,108	0,041	0,032	0,012	0,015	0,006	0,011	6,011	0,032	1,430	0,004	0,566	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 04 C	9,800	0,116	0,019	0,025	0,016	0,009	0,000	0,005	5,974	0,029	1,502	0,003	0,495	Apatitito
M2101726-FR-R-376A - 04 B	9,742	0,117	0,045	0,036	0,011	0,023	0,000	0,005	5,988	0,020	1,114	0,004	0,882	Apatitito
M2101727-FR-R-380B - 01 - C	9,702	0,000	0,024	0,121	0,071	0,040	0,004	0,023	5,766	0,249	1,664	0,003	0,333	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 01 - B	9,718	0,000	0,035	0,129	0,068	0,040	0,016	0,036	5,746	0,245	1,702	0,002	0,296	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 02 - C	9,719	0,033	0,026	0,118	0,060	0,052	0,002	0,008	5,756	0,246	1,558	0,005	0,437	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 02 - B	9,543	0,002	0,019	0,124	0,078	0,050	0,011	0,021	5,772	0,302	1,917	0,000	0,083	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 03 - C	9,799	0,000	0,027	0,166	0,080	0,050	0,009	0,018	5,650	0,295	1,750	0,007	0,243	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 03 - B	9,805	0,001	0,029	0,118	0,077	0,050	0,008	0,020	5,693	0,275	1,652	0,000	0,348	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 04 - C	9,681	0,004	0,012	0,114	0,048	0,065	0,011	0,021	5,769	0,257	1,686	0,003	0,311	Metassienito
M2101727-FR-R-380B - 04 - B	9,723	0,000	0,015	0,116	0,059	0,058	0,008	0,022	5,740	0,270	1,963	0,007	0,030	Metassienito
M2101729-FR-R-381- 01 - C	10,295	0,125	0,068	0,029	0,017	0,009	0,006	0,012	5,734	0,055	0,998	0,005	0,997	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 01 - B	9,790	0,122	0,049	0,029	0,018	0,012	0,000	0,005	5,950	0,048	1,048	0,012	0,940	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 02 - C	9,807	0,120	0,027	0,040	0,013	0,028	0,001	0,008	5,941	0,037	1,569	0,004	0,427	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 02 - B	9,755	0,122	0,059	0,046	0,018	0,014	0,000	0,003	5,958	0,038	1,680	0,003	0,316	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 03-C	9,793	0,114	0,047	0,039	0,012	0,026	0,003	0,002	5,950	0,037	1,690	0,007	0,302	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 03-B	9,811	0,120	0,045	0,032	0,015	0,023	0,000	0,000	5,946	0,039	1,319	0,002	0,680	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 04 - C	9,844	0,112	0,016	0,040	0,012	0,019	0,000	0,004	5,940	0,038	1,354	0,006	0,641	Ap Carbonatito
M2101729-FR-R-381- 04 - B	9,734	0,119	0,068	0,043	0,014	0,025	0,006	0,000	5,964	0,036	1,689	0,007	0,305	Ap Carbonatito
M2101731 - TAD466 - 4 C	9,909	0,108	0,039	0,028	0,013	0,021	0,003	0,000	5,924	0,029	1,540	0,008	0,452	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 - TAD466 - 4 B	9,856	0,106	0,044	0,040	0,010	0,018	0,002	0,001	5,939	0,031	1,531	0,017	0,452	Apatita aluvionar TAD466

M2101731	- TAD466 - 5 C	9,919	0,115	0,012	0,024	0,016	0,015	0,001	0,003	5,893	0,070	2,212	0,010	0,000	Apatita aluvionar TAD466
	- TAD466 - 5 B	9,925	0,113	0,013	0,041	0,017	0,013	0,004	0,006	5,881	0,069	1,901	0,012	0,087	Apatita aluvionar TAD466
M2101731	- TAD466 - 8 C	9,983	0,087	0,047	0,015	0,012	0,006	0,009	0,009	5,923	0,016	1,632	0,004	0,364	Apatita aluvionar TAD466
M2101731	- TAD466 - 8 B	10,129	0,096	0,036	0,018	0,011	0,011	0,002	0,006	5,864	0,014	1,738	0,007	0,255	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	TAD466 - 12 C	9,772	0,103	0,040	0,024	0,011	0,014	0,000	0,000	5,995	0,022	1,620	0,006	0,374	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	- TAD466 - 12 B	9,840	0,109	0,051	0,033	0,015	0,009	0,010	0,003	5,944	0,034	1,690	0,007	0,302	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	TAD466 - 14 C	9,785	0,106	0,023	0,028	0,012	0,016	0,000	0,003	5,979	0,031	1,736	0,006	0,259	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	- TAD466 - 14 B	9,904	0,115	0,056	0,038	0,014	0,018	0,004	0,012	5,907	0,032	1,710	0,004	0,286	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	TAD466 - 21 C	9,789	0,098	0,044	0,034	0,010	0,011	0,000	0,008	5,975	0,031	1,450	0,007	0,543	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	- TAD466 - 21 B	9,929	0,107	0,048	0,040	0,015	0,022	0,003	0,007	5,906	0,025	1,701	0,003	0,296	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	- TAD466 - 25 C	9,820	0,127	0,069	0,040	0,022	0,028	0,004	0,016	5,906	0,050	1,610	0,010	0,380	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	- TAD466 - 25 B	9,785	0,139	0,049	0,040	0,021	0,025	0,002	0,000	5,929	0,048	1,537	0,007	0,456	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	TAD466 - 30 C	9,830	0,099	0,022	0,012	0,008	0,012	0,002	0,020	5,977	0,024	1,616	0,003	0,381	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	- TAD466 - 30 B	9,913	0,086	0,044	0,026	0,013	0,016	0,007	0,015	5,932	0,024	1,415	0,004	0,582	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	TAD466 - 37 - C	9,855	0,106	0,048	0,028	0,015	0,021	0,004	0,009	5,942	0,025	1,214	0,013	0,772	Apatita aluvionar TAD466
M2101731 -	TAD466 - 37 - B	9,938	0,104	0,040	0,040	0,017	0,018	0,002	0,003	5,900	0,035	1,285	0,015	0,700	Apatita aluvionar TAD466
M2101731	- TAD466 - 42 C	9,922	0,121	0,036	0,042	0,014	0,017	0,000	0,015	5,901	0,031	1,826	0,001	0,174	Apatita aluvionar TAD466
M2101731	- TAD466 - 42 B	9,790	0,105	0,034	0,031	0,013	0,019	0,002	0,000	5,983	0,017	1,915	0,003	0,083	Apatita aluvionar TAD466
M2101732	2 - TAD431 3C	9,917	0,110	0,019	0,028	0,011	0,011	0,014	0,002	5,917	0,040	1,831	0,000	0,169	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 3B	10,085	0,105	0,014	0,016	0,004	0,000	0,000	0,004	5,881	0,033	2,400	0,000	0,000	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 4C	9,867	0,115	0,024	0,029	0,013	0,020	0,001	0,004	5,903	0,075	1,717	0,009	0,274	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 4B	10,213	0,096	0,007	0,004	0,004	0,000	0,000	0,003	5,854	0,019	1,413	0,000	0,587	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 5C	9,944	0,140	0,027	0,029	0,016	0,018	0,010	0,006	5,857	0,075	1,993	0,000	0,007	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 5B	9,884	0,135	0,011	0,027	0,013	0,009	0,005	0,003	5,905	0,066	2,097	0,001	0,000	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 6C	10,048	0,090	0,030	0,008	0,011	0,011	0,002	0,003	5,893	0,031	1,854	0,003	0,143	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 6B	10,115	0,098	0,028	0,012	0,011	0,007	0,010	0,000	5,864	0,028	1,933	0,005	0,063	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 7C	10,113	0,122	0,026	0,027	0,013	0,020	0,000	0,006	5,817	0,056	2,294	0,001	0,000	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 7B	10,109	0,128	0,025	0,017	0,010	0,023	0,005	0,004	5,824	0,054	1,619	0,004	0,377	Apatita aluvionar TAD431
M2101732	2 - TAD431 8C	10,163	0,103	0,008	0,029	0,014	0,021	0,002	0,000	5,807	0,058	2,267	0,001	0,000	Apatita aluvionar TAD431
															Apatita aluvioriai TAD431

M2101732 - TAD431 8B	9,870	0,108	0,022	0,033	0,013	0,020	0,008	0,001	5,922	0,050	1,793	0,000	0,207	Apatita aluvionar TAD431
M2101732 - TAD471 2C	10,366	0,000	0,003	0,014	0,003	0,014	0,002	0,004	5,807	0,031	1,920	0,000	0,080	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 2B	10,197	0,000	0,015	0,008	0,005	0,000	0,006	0,001	5,887	0,026	1,404	0,001	0,595	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 4C	10,567	0,000	0,002	0,012	0,004	0,008	0,011	0,004	5,720	0,040	2,387	0,000	0,000	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 4B	10,170	0,000	0,000	0,014	0,003	0,016	0,005	0,005	5,796	0,141	1,900	0,004	0,095	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 8C	10,144	0,000	0,000	0,010	0,007	0,011	0,002	0,007	5,881	0,051	1,564	0,005	0,431	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 8B	10,456	0,000	0,015	0,001	0,000	0,015	0,010	0,000	5,769	0,040	1,882	0,010	0,108	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 15C	10,399	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,008	5,799	0,046	1,531	0,002	0,467	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD471 15B	10,250	0,000	0,004	0,001	0,000	0,009	0,011	0,004	5,848	0,048	1,965	0,005	0,030	Apatita aluvionar TAD471
M2101732 - TAD437 1C	10,297	0,000	0,005	0,012	0,005	0,002	0,011	0,014	5,829	0,036	1,676	0,004	0,319	Apatita aluvionar TAD437
M2101732 - TAD437 1B	10,201	0,000	0,000	0,007	0,000	0,009	0,012	0,008	5,879	0,029	1,750	0,005	0,245	Apatita aluvionar TAD437
M2101732 - TAD437 2C	10,429	0,000	0,000	0,014	0,012	0,006	0,002	0,016	5,774	0,035	1,520	0,104	0,376	Apatita aluvionar TAD437
M2101732 - TAD437 2B	10,134	0,000	0,000	0,017	0,008	0,013	0,013	0,005	5,873	0,054	1,452	0,110	0,438	Apatita aluvionar TAD437
M2101732 - TAD437 3C	10,306	0,000	0,005	0,000	0,000	0,003	0,003	0,004	5,868	0,006	2,503	0,004	0,000	Apatita aluvionar TAD437
M2101732 - TAD437 3B	10,372	0,000	0,004	0,000	0,000	0,004	0,008	0,005	5,839	0,005	1,935	0,004	0,061	Apatita aluvionar TAD437
M2101732 - TA465 - 1C	10,084	0,132	0,015	0,037	0,019	0,021	0,000	0,001	5,843	0,026	1,664	0,002	0,334	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 1B	10,141	0,143	0,021	0,022	0,013	0,014	0,007	0,010	5,822	0,030	1,710	0,000	0,289	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 2C	10,180	0,121	0,029	0,033	0,014	0,017	0,000	0,001	5,806	0,037	1,063	0,016	0,920	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 2B	10,088	0,116	0,055	0,018	0,012	0,030	0,011	0,002	5,835	0,038	1,748	0,012	0,240	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 3C	10,395	0,102	0,012	0,027	0,005	0,021	0,011	0,011	5,739	0,025	1,993	0,000	0,007	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 3B	10,152	0,097	0,033	0,024	0,013	0,013	0,003	0,004	5,839	0,027	2,693	0,000	0,000	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 4C	10,123	0,092	0,018	0,031	0,012	0,019	0,009	0,016	5,824	0,049	1,887	0,000	0,113	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TA465 - 4B	10,289	0,089	0,038	0,024	0,009	0,013	0,003	0,013	5,790	0,022	2,005	0,000	0,000	Apatita aluvionar TAD465
M2101732 - TAD508 - 1B	10,104	0,118	0,034	0,035	0,010	0,022	0,014	0,012	5,828	0,032	1,376	0,010	0,613	Apatita aluvionar TAD508
M2101732 - TAD508 - 1C	10,147	0,117	0,034	0,019	0,009	0,013	0,001	0,013	5,828	0,036	1,772	0,015	0,214	Apatita aluvionar TAD508
M2101725 - JR-R-044A 1C	10,210	0,020	0,011	0,061	0,016	0,029	0,011	0,005	5,716	0,150	1,279	0,010	0,711	Qtz Monzonito
M2101725 - JR-R-044A 1B	10,158	0,015	0,008	0,014	0,004	0,009	0,000	0,003	5,892	0,025	1,981	0,006	0,013	Qtz Monzonito
M2101725 - JR-R-044A 2C	9,807	0,013	0,010	0,036	0,012	0,026	0,000	0,009	5,940	0,102	1,156	0,006	0,838	Qtz Monzonito
M2101725 - JR-R-044A 2B	10,145	0.014	0,012											

	Qtz Monzonito	0,389	0,030	1,581	0,205	5,684	0,010	0,010	0,028	0,022	0,061	0,021	0,049	10,134	M2101725 - JR-R-044A 3C
	Qtz Monzonito	0,308	0,007	1,684	0,176	5,798	0,015	0,006	0,049	0,038	0,090	0,034	0,032	9,817	M2101725 - JR-R-044A 3B
	Qtz Monzonito	0,413	0,001	1,586	0,097	5,766	0,000	0,005	0,018	0,008	0,023	0,022	0,029	10,271	M2101725 - JR-R-044A 4C
	Qtz Monzonito	0,000	0,006	2,270	0,088	5,784	0,007	0,007	0,027	0,003	0,031	0,034	0,021	10,220	M2101725 - JR-R-044A 4B
:0	Ap Phl Carbonatito	0,000	0,000	2,243	0,041	5,710	0,000	0,007	0,019	0,007	0,023	0,000	0,154	10,411	M2101728 - FR-R-313B 1C
:0	Ap Phl Carbonatito	0,342	0,001	1,657	0,052	5,775	0,016	0,005	0,020	0,014	0,032	0,020	0,162	10,167	M2101728 - FR-R-313B 1B
	Ap Phl Carbonatito	0,462	0,002	1,536	0,037	5,860	0,000	0,000	0,014	0,010	0,025	0,027	0,157	10,031	M2101728 - FR-R-313B 2C
:0	Ap Phl Carbonatito	0,000	0,002	2,011	0,040	5,806	0,011	0,006	0,005	0,005	0,010	0,018	0,165	10,183	M2101728 - FR-R-313B 2B
:0	Ap Phl Carbonatito	0,339	0,000	1,661	0,032	5,878	0,008	0,007	0,015	0,009	0,023	0,012	0,097	10,052	M2101728 - FR-R-313B 3C
:0	Ap Phl Carbonatito	0,405	0,001	1,594	0,026	5,915	0,009	0,003	0,010	0,006	0,015	0,021	0,094	10,001	M2101728 - FR-R-313B 3B
	Ap Phl Carbonatito	0,000	0,000	2,632	0,043	5,816	0,003	0,000	0,007	0,011	0,008	0,018	0,141	10,183	M2101728 - FR-R-313B 4C
	Ap Phl Carbonatito	0,020	0,001	1,980	0,056	5,735	0,015	0,014	0,018	0,018	0,028	0,018	0,142	10,275	M2101728 - FR-R-313B 4B

Tabela 4. Sumário estatístico dos elementos selecionados (N válidos > 70%) para análise estatística em sedimento aluvionar

Elemento	Limite Inferior	Limite Superior	N Válidos	N Válidos (%)	Mínimo	Média	Máximo	1º Quartil (25%)	Mediana	3º Quartil (75%)	Limiar de 2 ^a ordem (Q3+1,5[Q3- Q1])	Limiar de 1 ^a ordem (Q3+3[Q3- Q1])
Al-%	0,01	15	744	99,73	<0,01	0,61	5,45	0,29	0,470	0,760	3,22	13,68
Ba-ppm	5	10000	732	98,12	<5,00	54,91	1664,00	20,00	36,000	64,000	366,36	2097,15
Be-ppm	0,1	100	679	91,02	<0,10	0,44	2,10	0,20	0,400	0,600	3,12	16,20
Bi-ppm	0,02	10000	534	71,58	<0,02	0,06	6,47	0,01	0,040	0,060	0,88	12,96
Ca-%	0,01	15	739	99,06	<0,01	0,12	1,14	0,05	0,090	0,150	0,78	4,05
Ce-ppm	0,05	1000	746	100,00	3,22	54,02	348,63	24,59	41,699	71,700	356,99	1777,46
Co-ppm	0,1	10000	746	100,00	0,20	3,23	25,80	1,10	2,200	4,100	29,50	212,30
Cr-ppm	1	10000	726	97,32	<1,00	17,59	611,00	8,00	13,000	18,000	60,75	205,03
Cs-ppm	0,05	1000	741	99,33	< 0.05	0,42	2,74	0,20	0,320	0,530	2,29	9,86
Cu-ppm	0,5	10000	727	97,45	<0,50	7,08	67,00	3,20	5,600	8,800	40,13	183,01
Fe-%	0,01	15	744	99,73	<0,01	1,27	5,48	0,73	1,065	1,590	5,11	16,43
Ga-ppm	0,1	10000	746	100,00	0,30	2,97	21,40	1,30	2,400	4,000	21,59	116,52
K-%	0,01	15	741	99,33	<0,01	0,10	0,77	0,05	0,070	0,120	0,45	1,66
La-ppm	0,1	10000	746	100,00	1,8	28,52	181,8	12,70	22,500	37,500	190,27	965,41
Li-ppm	1	50000	564	75,60	<1,00	2,64	14,00	1,00	2,000	4,000	32,00	256,00
Mg-%	0,01	15	672	90,08	<0,01	0,06	0,83	0,02	0,040	0,070	0,46	3,00
Mn-ppm	5	10000	744	99,73	<5,00	244,88	3461,00	117,00	194,499	308,000	1315,52	5618,82
Mo-ppm	0,05	10000	672	90,08	<0,05	0,44	7,14	0,17	0,300	0,550	3,20	18,63
Nb-ppm	0,05	1000	687	92,09	<0,05	1,63	19,84	0,31	0,700	1,690	21,51	273,82
Ni-ppm	0,5	10000	674	90,35	<0,50	5,13	57,80	1,90	3,500	6,200	36,55	215,43
P-ppm	50	10000	576	77,21	<50,00	160,95	4233,00	54,00	103,499	189,000	1237,55	8103,38
Pb-ppm	0,2	10000	746	100,00	1,70	8,62	517,00	4,70	6,500	9,000	23,85	63,19
Rb-ppm	0,2	10000	746	100,00	0,40	13,38	83,40	5,80	9,700	17,700	94,36	503,05
Sc-ppm	0,1	10000	734	98,39	<0,10	1,96	10,90	0,90	1,500	2,600	12,77	62,69
Sn-ppm	0,3	1000	638	85,52	<0,15	1,78	467,00	0,40	0,600	1,000	3,95	15,63
Sr-ppm	0,5	10000	740	99,20	<0,50	13,19	418,00	4,80	8,900	14,500	76,13	399,71
Th-ppm	0,1	10000	746	100,00	0,40	7,59	92,60	3,30	5,100	8,900	39,42	174,59
U-ppm	0,05	10000	746	100,00	0,10	1,14	8,88	0,49	0,790	1,380	6,52	30,83
V-ppm	1	10000	732	98,12	<1,00	18,36	164,00	9,00	15,000	24,000	104,51	455,11
Y-ppm	0,05	10000	746	100,00	0,65	9,30	54,23	4,37	7,250	11,770	52,03	229,96
Zn-ppm	1	10000	737	98,79	<1,00	16,19	126,00	8,00	13,000	21,000	89,31	379,85
Zr-ppm	0,5	10000	678	90,88	<0,50	3,30	40,70	1,20	2,149	4,100	25,89	163,53

Tabela 5. Sumário estatístico dos elementos não selecionados (N válidos < 70%) para análise estatística em sedimento aluvionar.

Elemento	Limite Inferior	Limite Superior	N Válidos	N Válidos (%)	Mínimo	Média	Máximo	1º Quartil (25%)	Mediana	3º Quartil (75%)	Limiar de 2 ^a ordem (Q3+1,5[Q3- Q1])	Limiar de 1 ^a ordem (Q3+3[Q3- Q1])
Au-ppb	10	1000	0	0,00	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Pd-ppb	10	2500	0	0,00	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Pt-ppb	10	2500	0	0,00	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ag-ppm	0,01	10	243	32,57	<0,01	0,03	1,580	0,005	0,005	0,030	0,44	6,48
As-ppm	1	10000	94	12,60	<1,00	<1,00	13,000	0,500	0,500	0,500	0,50	0,50
B-ppm	10	10000	0	0,00	<10,00	<10,00	<10,00	5,000	5,000	5,000	5,00	5,00
Cd-ppm	0,01	10000	483	64,75	<0,01	0,02	0,380	0,005	0,010	0,030	0,44	6,48
Ge-ppm	0,1	10000	95	12,73	<0,10	<0,10	0,500	0,050	0,050	0,050	0,05	0,05
Hf-ppm	0,05	500	310	41,55	<0,05	0,07	1,080	0,025	0,025	0,080	0,46	2,62
Hg-ppm	0,01	10000	202	27,08	<0,01	0,01	1,160	0,005	0,005	0,010	0,03	0,08
In-ppm	0,02	500	129	17,29	<0,02	<0,02	0,100	0,010	0,010	0,010	0,01	0,01
Na-%	0,01	15	285	38,20	<0,01	0,01	1,290	0,005	0,005	0,010	0,03	0,08
Re-ppm	0,1	10000	0	0,00	<0,10	<0,10	<0,10	0,050	0,050	0,050	0,05	0,05
S-%	0,01	5	302	40,48	<0,01	0,01	0,100	0,005	0,005	0,010	0,03	0,08
Sb-ppm	0,05	10000	298	39,95	<0,05	0,16	6,990	0,025	0,025	0,110	1,02	9,37
Se-ppm	1	1000	11	1,47	<1,00	<1,00	2,000	0,500	0,500	0,500	0,50	0,50
Ta-ppm	0,05	500	146	19,57	<0,05	<0,05	0,490	0,025	0,025	0,025	0,03	0,03
Te-ppm	0,05	1000	83	11,13	<0,05	0,05	1,410	0,025	0,025	0,025	0,03	0,03
Ti-%	0,01	15	486	65,15	<0,01	0,03	0,660	0,005	0,020	0,040	0,91	20,48
W-ppm	0,1	10000	166	22,25	<0,10	0,31	36,300	0,050	0,050	0,050	0,05	0,05

Tabela 6. Segregação de fatores pela análise fatorial para amostras de sedimento aluvionar utilizando carregamentos > 0,5.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Ba (ppm)	0,14	0,33	0,26	-0,33	0,65	0,08
Be (ppm)	0,73	0,14	0,09	0,21	0,22	-0,09
Ca (%)	0,07	-0,09	0,87	0,07	0,16	0,15
Co (ppm)	0,42	0,49	0,22	-0,05	0,41	0,24
Cr (ppm)	-0,19	0,64	-0,03	0,11	0,06	0,40
Cs (ppm)	-0,05	0,09	0,05	0,86	0,04	-0,06
Cu (ppm)	-0,06	0,11	0,20	-0,13	-0,10	0,80
Fe (%)	-0,37	0,61	-0,05	-0,11	0,13	0,03
K (%)	0,08	-0,20	0,05	0,18	0,87	-0,01
Li (ppm)	0,08	0,24	0,18	0,56	0,19	0,44
Mg (%)	0,21	0,10	0,43	0,21	0,74	0,04
Ni (ppm)	0,05	0,32	-0,01	-0,08	0,12	0,70
P (ppm)	0,12	0,38	0,69	-0,06	-0,04	-0,02
Rb (ppm)	0,36	-0,29	-0,05	0,41	0,68	-0,05
Sr (ppm)	-0,10	0,12	0,80	-0,01	0,35	0,09
Th (ppm)	0,37	-0,05	-0,39	0,44	0,28	-0,24
U (ppm)	0,29	-0,27	-0,13	0,72	0,13	-0,28
V (ppm)	-0,02	0,83	0,13	-0,04	-0,16	0,22
Y (ppm)	0,90	-0,09	0,08	-0,03	0,02	0,07
ETRL (ppm)	0,88	-0,11	-0,09	0,04	0,20	-0,04
Sc (ppm)	0,23	0,73	0,25	0,09	-0,14	0,10

Anexo 2

AMOSTRA: FR-R-313 B

Características Mesoscópicas

Rocha de coloração cinza claro esverdeado, de granulação fina a média < 4 mm, rica em feldspato, quartzo, biotita e não magnética.

Mineralogia / Composição

3	• •	
Carbonato	60%	
Flogopita	16%	
Apatita	15%	
Serpentina	5%	
Opaco	3%	
Zircão	<1%	
Titanita	<1%	
<u> </u>		

Observações

Rocha carbonatítica de granulação fina a média, fraturada, mostrando fenocristais de apatita, de flogopita castanha avermelhada em forma de placas e de pseudoformos de olivina, substituídos por serpentina e carbonato, atingem até 4 mm. Estão distribuídos em matriz rica em carbonato de granulação fina, mostrando também opaco (magnetita), zircão com inclusão de titanita e cristais aciculares de serpentina recortando os minerais. São comuns ainda vênulas recortando a rocha, preenchidas por opaco, serpentina e carbonato.

Rocha

apatita – flogopita metacarbonatito

AMOSTRA: FR-R-376 A

Características Mesoscópicas

Brecha mostrando fragmentos de coloração cinza, atingindo até 10 mm.

Mineralogia / Composição

•	noralogia / Composição			
	Fragmentos de apatita	60%		
	Opaco	15%		
	Material silicoso	25%		

Observações

Rocha constituída por fragmentos mineralógicos de apatita arredondados a subarredondados e angulosos, medindo até 10 mm, cimentados por quartzo em cristais lamelares impregnados por material opaco avermelhado.

Rocha

Apatitito		

AMOSTRA: FR-R-380 B

Características Mesoscópicas

Rocha de coloração rosada, de granulação média a grossa, rica em feldspato potássico e piroxênio.

Mineralogia / Composição

Clinor	piroxênio	30%
Felds	pato potássico	74%
Plagio	oclásio	4%
Apatit	ta	1%
Opac	0	<1%
Epido	oto	<1%

Observações

Rocha mostrando granulação média a grossa, intensamente fraturada (catáclase).

Feldspato potássico pertitíco ocorre em cristais intensamente fraturados. Plagioclásio ocorre em cristais alterados, com alteração de coloração cinza escuro, que confere um aspecto sujo ao mineral. Clinopiroxênio em cristais prismáticos de coloração verde pálido, trata-se de aegirina augita. Opaco e apatita são os acessórios presentes. Epidoto é raro.

Rocha

aegirina augita metassienito

AMOSTRA: FR-R-381

Características Mesoscópicas

Rocha de coloração cinza claro azulado, de granulação média a grossa, rica em carbonato e apatita.

Mineralogia / Composição

Carbonato	87%
Apatita	8%
Flogopita	2%
Opaco	3%

Observações

Rocha carbonatítica de granulação média a grossa, mostrando carbonato de granulação grossa, mostrando inclusos apatita medindo até 0,5 mm, em cristais isolados e agrupados, mostrando também opaco (magnetita). Flogopita ocorre em raras lamelas.

Rocha

apatita metacarbonatito

AMOSTRA: JR-R-044

Características Mesoscópicas

Amostra de rocha de cor branca, granulação grossa, aparentemente maciça e composta por grãos de feldspato e escassos minerais máficos.

Mineralogia / Composição

Plagioclasio (albita)	45%
Feldspato Potássico	27%
Quartzo	20%
Anfibolio	5%
Apatita	2%
Titanita	1%
Opaco	<1%
Biotita	<1%

Observações

Lâmina de rocha com textura metagranular subedral definida principalmente por grandes cristais de plagioclásio deformados e parcialmente recristalizados. Também ocorrem agregados de minerais formados principalmente por anfibólio e, secundariamente, por titanita, opaco, biotita e apatita. O quartzo é relativamente escasso e, assim como o FK, é de difícil individualização/identificação, visto que os feldspatos ocorrem intercrescidos. Os cristais de plagioclásio (albita) são provavelmente porfiroclastos (remanescentes da rocha original pré-metamórfica) e ocorrem com extinção ondulante e/ou sub-grãos, com bordas recristalizadas e cortados, geralmente, por diversas vênulas ou bandas de recristalização dinâmica que contém pequenos grãos recristalizados. O anfibólio possui pleocroísmo em tons de verde claro e, provavelmente, se trata de um anfibólio alcalino (fotomicrografia 3). Grandes cristais de apatita ocorrem dispersos pela rocha.

Trata-se de uma rocha ortometamórfica classificada, em função do protólito, como meta quartzo monzonito.

Rocha

Meta quartzo monzonito

Anexo 3

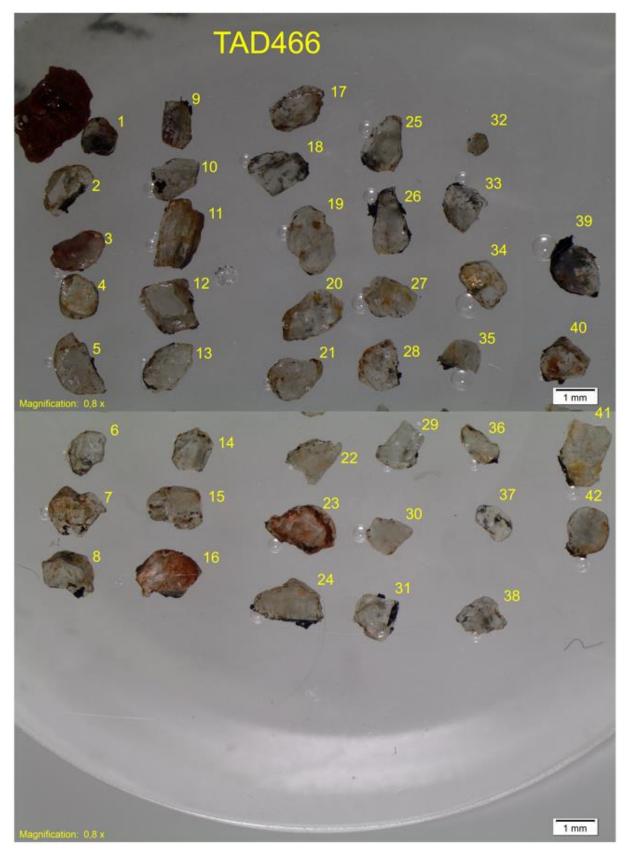


Figura 1. *Mount* de apatitas aluvionares da amostra TAD466.

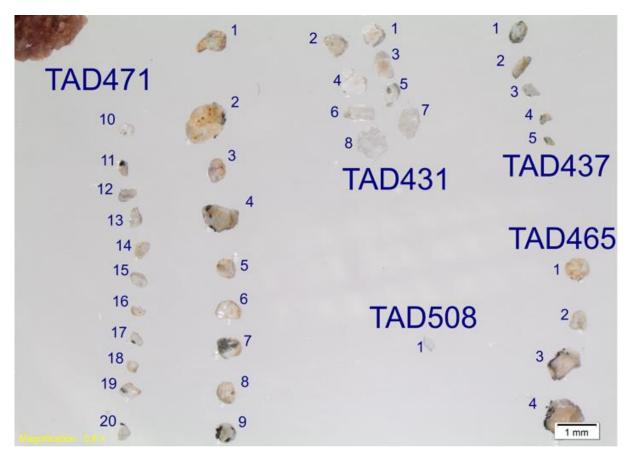


Figura 2. Mount de apatitas aluvionares das amostras TAD471, TAD431, TAD508, TAD437 e TAD465.