

# PETROLOGIA DO COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE SERRA NEGRA, MG

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 271

Área de Concentração: Geologia Econômica e Prospecção

Por: Carla Bertuccelli Grasso

Orientador: Prof. Dr. José Affonso Brod – IG/UnB

Membros da Banca: Prof. Dr. José Affonso Brod – UnB (Orientador) Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi – USP Prof. Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira – UnB

> BRASÍLIA - DF 19/07/2010

'O sonhar é uma verdade, igualmente à luz do dia' Mestre Irineu

# AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo tema da presente dissertação, pelas rochas estudadas, por sua onipresença e por me trazer a Catalão, onde fui apresentada ao contexto geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba. À Fosfertil, pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Especialmente ao Diretor Industrial Roberto Busato, por ter autorizado a realização deste projeto e por seu motivador interesse com o desenvolvimento do mesmo. Ao meu orientador José Affonso Brod, por ter me ensinado Geologia com a sua genialidade desde o meu ingresso à Fosfertil, por sua disposição em me orientar e pela amizade construída. Ao Geólogo Carlos Cordeiro Ribeiro, por ter me descoberto em São Paulo e por ter sido um grande incentivador para a realização deste trabalho. Ao Gerente Executivo Industrial Flávio Roberto de Castro, por sua confiança em meus trabalhos. Ao Gerente de Tecnologia de Mineração Luis Antônio Pinto e Almeida, por sempre colaborar e incentivar meus planos. À equipe da filial de Patrocínio, por todo apoio com amostras e dados. Especialmente à Técnica de Mineração Michele Teixeira, por seu auxílio dedicado. A todos os membros do grupo GRAMA, pela amizade e colaboração. Especialmente à Tetê, por sua hospitalidade, ao Stalone e ao Anderson, pelo considerável auxílio com as análises de microssonda, e ao Pedro e à Elisa, pelo eficiente apoio prestado em diversas oportunidades. Ao Geólogo Nelson Chaban, pelas conversas geológicas e contribuições ao conhecimento dessas rochas. Aos amigos e colegas da Fosfertil, em especial à Maysa, Camilla, Silvanitchias e ao Capponi e Waldemar, pelo incentivo, companheirismo e alegrias do quotidiano. Aos amigos da Geo: Meduzah, Goelão, Tchück, Sarita, Meladoh, Cofre, Sabu, Roça, Delano, Manolo, Lesma, Baseis, Titcho, Jonas, Samar, Daniel, e tantos outros que eu não citei aqui, por fazerem parte da essência geológica que envolve o caminho por onde sigo. À minha família: mamãe, Bol, Leo, papai, vovó, Carlos Eduardo, tios e tias e primos e primas, pelo amor incondicional e por me ensinar com maestria que a distância física não é a mesma que a do coração. À União Estrela Guia e a todos os irmãos, pelos ensinamentos profundos e transformadores e pelos momentos mágicos. Ao José Carlos Beijatto, por seu amor, companheirismo e sonhos compartilhados. Aos amigos de Catalão: Tatiana, Marta, Simone, Linda, Marcos, Hugo e Marco Antônio, pela amizade, momentos felizes, força e compreensão nos momentos de distância. À Perolinha, por ser a amiga dedicada e companheira que me acompanhou nos momentos finais deste trabalho.

# **RESUMO**

O complexo alcalino-carbonatítico de Serra Negra localiza-se na região de Patrocínio - MG, aproximadamente a 600 km de Brasília. Sua intrusão em rochas metassedimentares da Faixa Brasília deformou as encaixantes e gerou uma conspícua estrutura dômica circular. Com cerca de 10 km de diâmetro, é o maior e, até então, menos conhecido complexo da Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP).

O complexo é formado por cerca de 70% de dunitos, que ocorrem a partir do contato externo com o quartzito encaixante, até o centro do domo. Nas porções central e norte do complexo encontram-se duas intrusões de magnesiocarbonatito. O alojamento dessas intrusões causou auréolas de brechação nos dunitos encaixantes. No interior da intrusão setentrional foram delimitadas duas regiões com predomínio de veios e diques de calciocarbonatito. Dentro desses domínios foram identificados apatita calciocarbonatitos, que gradam localmente para cumulados foscoríticos bandados. Com menos frequência, cumulados foscoríticos também estão associados aos magnesiocarbonatitos da intrusão setentrional. Perovskita bebedouritos ocorrem nas bordas das intrusões de magnesiocarbonatito. Foram encontrados também diques de traquito porfirítico e de flogopita picritos cortando as rochas do complexo.

Os diques de flogopita picrito encontrados em Serra Negra apresentam grande afinidade geoquímica com outros flogopita picritos e kamafugitos da APIP. Sua composição química e isotópica indica que essas rochas representam o líquido mais primitivo de Serra Negra. Os dunitos resultaram diretamente do fracionamento de olivina desse magma parental. Em conseqüência, o magma residual tornou-se gradualmente enriquecido em CO<sub>2</sub>, acarretando a saturação nesse componente e a separação de um par imiscível silicático-carbonatítico. Os perovskita bebedouritos são cumulados ricos em perovskita cristalizados a partir do líquido imiscível silicático, enquanto os magnesiocarbonatitos representam seu par conjugado carbonatítico. Os magnesiocarbonatitos evoluem, por cristalização fracionada, dando origem a cumulados foscoríticos precoces e cumulados magnesiocarbonatíticos tardios. A intrusão central de magnesiocarbonatito é formada principalmente por cumulados de flotação, geralmente com elevado conteúdo de Ba, que foram extraídos do líquido residual magnesiocarbonatítico e representam membros tardios da série carbonatítica. Por outro lado, os relativamente altos valores de  $\delta^{18}$ O observados em algumas amostras são sugestivos de alteração metassomática localizada, possivelmente com a introdução de Ba nessas rochas.

A acumulação dos perovskita bebedouritos levou a um contínuo enriquecimento em  $SiO_2$  e  $CO_2$  no líquido residual, acarretando um segundo evento de imiscibilidade de líquidos silicatocarbonático. O líquido silicático gerado neste evento foi félsico e deu origem aos traquitos, que representam os membros mais evoluídos da série bebedourítica. Seu conjugado imiscível é calciocarbonatítico, que originou os apatita calciocarbonatitos e foscoritos por acumulação de cristais. Com a extração dessas rochas, o magma evoluiu para um líquido calciocarbonatítico residual, que cristalizou como calciocarbonatitos relativamente puros.

Os dados obtidos neste trabalho indicam que todas as rochas do complexo de Serra Negra apresentam uma conexão genética, relacionadas entre si por processos como cristalização fracionada e imiscibilidade de líquidos. Tais processos de diferenciação magmática são frequentemente evidenciados na geração de diversos outros complexos alcalino-carbonatíticos e contribuem de forma decisiva na geração dessas rochas e das mineralizações associadas.

# ABSTRACT

The Serra Negra alkaline-carbonatite complex is located in the western portion of the Minas Gerais State, approximately 600 km from Brasilia. The complex intrudes metasedimentary rocks of the Brasília mobile belt, which are deformed into a conspicuous dome structure. With ca.10 km in diameter, this is the largest and least known alkaline-carbonatite complex in the Alto Paranaíba Igneous Province (APIP).

The complex consists of ca. 70% of dunite, which occurs from the external contact with the quartzite country rock to near the center of the dome. Two magnesiocarbonatite bodies intrude the central and northern portions of the complex respectively, causing brecciation of the previously formed dunites. Within the northern intrusion there are two small regions with predominance of calciocarbonatite veins and dikes. Within these areas, apatite calciocarbonatites grade into phoscorite cumulates, defining a magmatic banding. Subordinate phoscorite cumulates also occur associated with the northern magnesiocarbonatite intrusion. Perovskite bebedourites are spatially associated with both the northern and central magnesiocarbonatites intrusions. Phologopite picrite and porphyritic trachyte dikes cut the other alkaline rock-types.

The phlogopite picrite dikes found in Serra Negra have strong geochemical affinity with other phlogopite picrites and kamafugites from the APIP. Their chemical and isotopic composition indicate that these rocks represent the most primitive magma in the Serra Negra complex. The Serra Negra dunites are a direct result of olivine fractionation from the parental magma, which became gradually enriched in CO<sub>2</sub>, until saturation in this component led the separation of immiscible silicate-carbonatite liquids. The perovskite bebedourites are the result of perovskite accumulation from the silicate immiscible liquid, whereas magnesiocarbonatites represent the carbonatite conjugate. The magnesiocarbonatites evolved by fractional crystallization, yielding early phoscorite cumulates and late magnesiocarbonatite cumulates. The central magnesiocarbonatite intrusion is formed mainly by flotation cumulates, usually with high Ba content, which were extracted from a residual magnesiocarbonatite liquid and represent a late member of the carbonatite-series rocks. However, the  $\delta^{18}$ O in high-Ba magnesiocarbonatites suggests localized metasomatic alteration, possibly with introduction of Ba in these rocks.

The accumulation of perovskite bebedourites led to a continuous enrichment in  $SiO_2$  and  $CO_2$  in the residual silicate liquid, resulting in a second immiscibility event, at a more evolved stage in the evolution of the complex. The silicate immiscible liquid generated in this event was felsic and crystallized as trachytes, which represent the most evolved members of the

bebedourite-series rocks. The carbonate-rich conjugate formed the apatite-calciocarbonatite, and fractionated to produce phoscorite cumulates, and a calciocarbonatite residuum.

The evidence obtained in this work suggests that the different rock-types in the Serra Negra complex are genetically tied to the phlogopite picrite parental magma, but evolved through a complex combination of distinct petrogenetic processes, such as crystal fractionation and liquid immiscibility. These processes are often evidenced in the generation of several other alkaline-carbonatite complexes and play a decisive role in the generation of these rocks and the associated mineralization.

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	10
INTRODUÇÃO	10
OBJETIVOS	11
LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	12
MÉTODOS E AMOSTRAGEM	13
MINERALOGIA E CLASSIFICAÇÃO DE CARBONATITOS	14
SÉRIES PETROGENÉTICAS EM COMPLEXOS ALCALINO-CARBONATÍTICOS	16
SÉRIE IJOLÍTICA	17
SÉRIE BEBEDOURÍTICA	17
SÉRIE FOSCORÍTICA	18
SÉRIE CARBONATÍTICA	19
ORIGEM E EVOLUÇÃO DOS MAGMAS CARBONATÍTICOS	20
ORIGEM DOS CARBONATITOS NO MANTO (CARBONATITOS PRIMÁRIOS)	20
CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA	21
IMISCIBILIDADE DE LÍQUIDOS	22
DESGASEIFICAÇÃO E METASSOMATISMO	23
MINERALIZAÇÕES ASSOCIADAS A COMPLEXOS ALCALINO-CARBONATÍTICOS.	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
CAPÍTULO 2	
Contexto Geológico	
INTRODUÇÃO	32
PROVÍNCIAS ALCALINO-CARBONATÍTICAS BRASILEIRAS	32
CONTEXTO GEOLÓGICO DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO ALTO PARANAÍBA	36
O COMPLEXO DE SERRA NEGRA	39
PETROGRAFIA	45

FLOGOPITA PICRITOS46
ROCHAS DA SÉRIE BEBEDOURÍTICA47
ROCHAS DA SÉRIE CARBONATÍTICA51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS63
CAPÍTULO 3
Geochemistry and petrology of the Serra Negra Complex, Alto Paranaíba Igneous Province, SE Brazil
INTRODUCTION
GEOLOGICAL CONTEXT – ALKALINE-CARBONATITE PROVINCES IN SOUTH- CENTRAL BRAZIL
THE SERRA NEGRA COMPLEX72
PETROGRAPHY75
PHLOGOPITE PICRITES75
BEBEDOURITE-SERIES ROCKS76
CARBONATITE-SERIES ROCKS
MINERAL CHEMISTRY90
<i>OLIVINE</i>
SPINEL
MICA
CARBONATES
WHOLE – ROCK GEOCHEMISTRY
PHLOGOPITE PICRITES117
BEBEDOURITE-SERIES ROCKS120
CARBONATITE-SERIES ROCKS
STABLE CARBON AND OXIGEN ISOTOPES 126
DISCUSSION AND CONCLUSIONS – EVOLUTION OF THE SERRA NEGRA MAGMAS 129
PARENTAL MAGMA129
MAGMATIC EVOLUTION130
ACKNOWLEDGEMENTS

REFERENCES	
CAPÍTULO 4	
Conclusões	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Mapa de localização da cidade de Patrocínio
Figura 1.2 - Classificação das rochas da série ijolítica segundo Le Maitre (2002)
Figure 1.3 - Classificação das rochas da série bebedourtítica Segundo Brod et al. (2004)18
Figura 1.4 - Classificação das rochas da série foscorítica, segundo Yegorov (1993)19
Figura 1.5 - Diagrama de classificação química para carbonatitos de Woolley e Kempe (1989)20
Figura 2.1 - Localização da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Adaptado de Gibson et al. (1995a)33
Figura 2.2 - Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP). Adaptado de Oliveira et al. (2004), com a localização dos complexos plutônicos alcalino–carbonatíticos
Figura 2.3 - Imagem de satélite IKONOS (2002), mostrando conspícua expressão circular do complexo de Serra Negra. A porção mais escura do centro do domo é a lagoa norte de Serra Negra
Figura 2.4 - Vista geral da lagoa de Serra Negra. Visão do sudeste do domo42
Figura 2.5 - Mapa geológico esquemático do complexo de Serra Negra, com base em testemunhos de sondagem e dados de exploração. Os furos de sonda aqui representados referem-se aos furos que atingiram a rocha fresca
Figura 2.6 - Aspectos petrográficos dos flogopita picritos do complexo de Serra Negra. (A) feição macroscópica do flogopita picrito (amostra LG02-86). (B) Fotomicrografia de flogopita picrito mostrando glóbulos de carbonato. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG02-86). cbnt=carbonato, mt=magnetita, phl=flogopita

Figura 2.8 - Aspectos petrográficos das rochas da série bebedourítica do complexo de Serra Negra. (A) Aspecto macroscópico do dunito. Notar flogopita, provavelmente cumulus, no canto superior direito (amostra U167-39-155.5). (B) Fotomicrografia do dunito mostrando cristais de olivina cumulus e magnetita intercumulus. Observe a reação da coroa de flogopita neste último. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra Z48-42-158). (C) Aspecto macroscópico de perovskita bebedourito grosso (amostra VW131-29-86.50). (D) Fotomicrografia de perovskita bebedourito, mostrando perovskita cumulus e magnetita cumulus a intercumulus. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra X72-173.6). (E) Aspecto macroscópico do traquito porfirítico (amostra Z60-121.5). (F) Fotomicrografia de traquito porfirítico, mostrando microfenocristais de K-feldspato e biotita, em uma matriz rica em biotita. Polarizadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra Z60-121.5). bt=biotita, kf=feldspato potássico, mt=magnetita, ol=olivina, phl=flogopita, pv=perovskita.......49

Figure 2.9 - (A) Diagrama de Classificação de Woolley e Kempe (1989) mostrando os carbonatitos do complexo de Serra Negra, comparados a calciocarbonatitos e magnesiocarbonatitos de outros complexos da APIP (Tapira, Salitre e Catalão I). Os dados dos carbonatitos da APIP são de Araújo (1996), Brod

Figura 2.11 - Aspectos petrográficos dos calciocarbonatitos do complexo de Serra Negra. (A) calciocarbonatito fino (amostra LG06-32-100.30). (B) Fotomicrografia de calciocarbonatito mostrando magnetita poiquilítica. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG14-94.3B). (C) calciocarbonatito (amostra LG13-125). (D) Fotomicrografia de calciocarbonatito mostrando flogopita aluminosa (núcleo) com borda de tetraferriflogopita. O carbonato com aspecto turvo corresponde a calcita com abundantes microinclusões, provavelmente resultantes de exsolução. Luz plano-polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG06-100.30). cbnt=carbonato, mt=magnetita, phl=flogopita, TFP=tetra-ferriflogopita.

Figura 2.12 - Aspectos petrográficos dos magnesiocarbonatitos do complexo de Serra Negra (A) magnesiocarbonatito fino da intrusão norte (amostra LG02-28-86.4). (B) Fotomicrografia de magnesiocarbonatito da intrusão norte mostrando pirocloro acessório com zonação concêntrica. Luz plano–polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG08-23-107). (C) Magnesiocarbonatito grosso da intrusão central (amostra LG32-64.20). (D) Fotomicrografia de magnesiocarbonatito da intrusão central camostra LG32-64.20). (D) Fotomicrografia de magnesiocarbonatito da intrusão central mostrando cristais de tetra-ferriflogopita euédrica. Luz plano-polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG32-64.20). cbnt=carbonato, mt=magnetita, pcl=pirocloro, TFP=tetra-ferriflogopita.

Figura 2.14 - Aspectos petrográficos dos cumulados foscoríticos do complexo de Serra Negra. (A) e (C) cumulados foscoríticos bandados, com camadas bem definidas de apatita, apatita + magnetita e camadas ricas em carbonato (amostras LG-11-85 e LG14-94.3A, respectivamente). (E) Bandamento parcialmente interrompido por fluxo (amostra LG18-138.7). (B) Fotomicrografia de cumulado foscorítico mostrando apatita fina associada a carbonato. Polarizadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG11-85A). (D) Fotomicrografia de cumulado foscorítico com bandamento magmático pronunciado formado por apatita. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG04-67). (F) Fotomicrografia de cumulado foscorítico com xenocristal de flogopita aluminosa e borda de tetra-ferriflogopita. Observe a zonação concêntrica do cristal original, interrompida por dissolução e sobrecrescimento de uma borda poiquilítica com comportamento óptico diferente do núcleo. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura, cbnt=carbonato, mt=magnetita, phl=flogopita, TFP=tetra-feriflogopita.

Figure 3.2 - Geological sketch of the Serra Negra complex, based on drill core information, petrography and exploration geochemical data. The drill cores represented here refer to those reaching the fresh rock.73

Figure 3.3 - Petrographic aspects of SNC phlogopite picrites. (A) Macroscopic feature of phlogopite picrite dike in breccia (sample LG01-19-91). (B) Photomicrograph of phlogopite picrite showing

Figure 3.5 - Petrographic aspects of bebedourite-series rocks in the SNC. (A) macroscopic aspect of dunite (sample Z48-42-158). (B) Photomicrograph of dunite showing olivine and spinel cumulus and carbonate intercumulus. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample S54B-33-133). (C) Macroscopic aspect of coarse-grained perovskite bebedourite (sample X72-44-173.6). (D) Photomicrograph of perovskite bebedourite showing perovskite, olivine, phlogopite and magnetite. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm wide (sample X72-173.6). (E) Macroscopic aspect of porphyritic trachyte (sample Z60-31-121.5). (F) Microscopic aspect of porphiritic trachyte, showing microphenocrysts of K-feldspar and biotite, in a biotite-rich groundmass Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample Z60-31-121.5). Bt=biotite, Cbn=carbonate, Kf=K-feldspar, Mt=magnetite, Ol=olivine, Phl=phlogopite, Pv=perovskite...78

Figure 3.7 - Petrographic aspects of SNC apatite calciocarbonatites. (A) Apatite calciocarbonatite with olivine, fine grained and homogenous with weak banding marked by apatite and magnetite (sample LG24-36-124). (B) Photomicrograph of apatite calciocarbonatite with olivine. The apatite crystals are oriented forming a slight banding in the rock. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample LG24-36-124). (C) Apatite calciocarbonatite with olivine (sample LG03-69.5). (D) Photomicrograph of apatite calciocarbonatite showing melt inclusions in apatite. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample VW-131-30-92.5). (E) Apatite calciocarbonatite, with an incipient banding formed by concentrations of apatite (sample VW131-30-92.5). (F) Photomicrograph of an apatite-rich band. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm wide (sample VW-131-30-92.5). Ap=apatite, Cbnt=carbonate, Mt=magnetite, Ol=olivine, Phl=phlogopite.

Figure 3.26 - Trace elements patterns of SNC bebedourite-series rocks normalized to chondrite. (A) Dunites. (B) Perovskite bebedourites. (C) Trachytes. The composition of SNC phlogopite picrites is shown for comparison. 121

Figure 3.29 - Rare-earth patterns of SNC carbonatite-series rocks normalized to chondrite. ..... 125

Figure 3.30 - Carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from SNC rocks......128

# ÍNDICE DE TABELAS

Table 3.2 - Representative analyses of spinel-group minerals (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from SNC dunites, perovskite bebedourites, apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites, magnesiocarbonatites and phoscorites. b.d=below detection. Cations per formula unit calculated on the basis of 32 oxygens. ...95

Table 3.6 - Representative analyses of carbonates (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from phlogopite picrites and apatite calciocarbonatites of SNC. Cations per formula unit were normalized to a total of 2.

# **CAPÍTULO 1**

### INTRODUÇÃO

É crescente a quantidade de estudos sobre os complexos alcalino-carbonatíticos em todo o mundo, tanto movidos por interesse petrológico quanto econômico. Apesar de volumetricamente insignificantes na crosta terrestre, esses complexos são formados por magmas raros e contêm importantes jazidas de diversos minérios, como fosfato, nióbio, elementos terras raras (ETR), barita, anatásio, magnetita, vermiculita, cobre, urânio, bauxita e fluorita. Estudos petrológicos, geoquímicos, isotópicos, de química mineral e de petrologia experimental vêm sendo há tempos utilizados para compreender a origem e a evolução dos magmas carbonatíticos e suas associações (Barker, 1989; Egler, 1989; Eriksson, 1989; Kjarsgaard e Hamilton, 1989; Woolley, 1989; Woolley e Kempe, 1989; Gomes et al., 1990; Beccaluva et al., 1992; Conticelli e Peccerillo, 1992; Dalton e Wood, 1993; Yegorov, 1993; Huang et al., 1995; Harmer e Gittins, 1998; Lee e Wyllie, 1998b; Bindi et al., 1999; Brod, 1999; Brod et al., 2000; Junqueira-Brod et al., 2000; Battistini et al., 2001; Green et al., 2001; Ruberti et al., 2002; Bell e Rukhlov, 2004; Brod et al., 2004; Krasnova et al., 2004a,b; Srivastava e Sinha, 2004; Ribeiro et al., 2005a,c; Yang e Woolley, 2006; Comin-Chiaramonti et al., 2007; Melluso et al., 2008; Ribeiro, 2008; Woolley e Kjarsgaard, 2008; Gomide et al., 2009; Grasso e Brod, 2009; Barbosa et al., 2010a,b,c; Cordeiro et al., 2010a,b,c; entre outros).

O carbonatito é uma rocha magmática composta por mais de 50% de carbonatos. São conhecidos no mundo cerca de 330 carbonatitos, localizados predominantemente em ambiente intraplaca relativamente estável, mas alguns são também encontrados próximos a margens de placas e podem estar relacionados à atividade orogênica ou separação de placas (Wooley, 1989).

O magma carbonatítico forma corpos relativamente pequenos na crosta, em estruturas de derrames, *plugs, cone sheets*, diques e raramente *sills* (Barker, 1989). Afloram como estruturas complexas, multifásicas vulcânicas ou plutônicas. Os corpos plutônicos geralmente formam pequenas intrusões de forma ovalada ou circular, com diâmetro entre 1.5 e 5 km, podendo atingir mais de 10 km, e tendem a formar grupos ou províncias.

No Brasil existem dezenas de ocorrências, a maioria concentrada na borda da Bacia do Paraná, em províncias alcalinas que variam em idade do Cretácio Inferior ao Cretácio Superior. Outras ocorrências, mais restritas, incluem Angico dos Dias, na Bahia, Maicuru, no Pará e Mutum e Morro de Seis Lagos, no Amazonas.

Dentre as províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras, as mais estudadas são as de Ponta Grossa, Alto Paranaíba e Goiás. Embora existam descrições de carbonatitos nesta última (Gaspar e Danni, 1981, Moraes, 1984, Junqueira-Brod et al., 2005b), elas são escassas, e praticamente circunscritas à associação kamafugítica de Santo Antônio da Barra. Por outro lado, complexos carbonatíticos são comuns nas Províncias de Ponta Grossa (e.g. Jacupiranga, Juquiá, Ipanema, Mato Preto, Barra do Itapirapuã, Gomes et al., 1990; Huang et al., 1995; Ruberti et al., 1997; Andrade et al., 1999; Slavec et al., 2001) e do Alto Paranaíba (e.g. Tapira, Araxá, Salitre, Serra Negra e Catalão, Brod, 1999; Brod et al., 2004; Grasso et al., 2006; Palmieri et al., 2006; Ribeiro, 2008; Grasso e Brod, 2009; Gomide et al., 2009; Barbosa et al., 2010a,b,c; Cordeiro et al., 2010a,b,c). Além da separação geográfica, estas duas províncias distinguem-se por critérios petrológicos e geocronológicos: enquanto a Província de Ponta Grossa é caracterizada por idades do Cretáceo Inferior (Comin-Chiaramonti et al., 2007), com exceção de Mato Preto (Cretácio Superior - Gomes et al., 1990) e pela associação entre carbonatitos e rochas da série ijolítica, a Província do Alto Paranaíba é composta de intrusões do Cretáceo Superior, com forte afinidade potássica e associação com kamafugitos (Brod, 1999, Brod et al., 2000).

Dentre os complexos carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba o único que não conta com estudos de detalhe é o complexo de Serra Negra – MG, que constitui o tema desta dissertação.

#### **OBJETIVOS**

O presente trabalho pretende contribuir com o conhecimento sobre a origem e evolução dos carbonatitos e rochas alcalinas associadas do complexo de Serra Negra, MG, utilizando dados petrográficos, mineralógicos, geoquímicos e isotópicos, e comparar esses resultados com as informações existentes dos demais complexos alcalinos da província e outras ocorrências pelo mundo.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- ✓ Investigar a distribuição dos diferentes litotipos no complexo, utilizando informações de sondagem.
- ✓ Caracterizar petrograficamente as rochas das diferentes séries petrogenéticas que ocorrem no complexo.
- ✓ Determinar a composição química das principais fases minerais e estabelecer sequências de diferenciação com base em critérios de química mineral.
- ✓ Estabelecer a afiliação geoquímica e isotópica das rochas estudadas, e investigar sua origem, evolução, e relações mútuas dos magmas.
- ✓ Estabelecer um modelo evolutivo para o complexo de Serra Negra.

# LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

O complexo de Serra Negra localiza-se aproximadamente a 600 km de Brasília, via BR-040 até Cristalina, seguindo via BR-050 até Uberlândia e então pela BR-365 até o município de Patrocínio – MG (figura 1.1). O complexo está cerca de 20 km a leste de Patrocínio e pode ser alcançado a partir daquela cidade pela rodovia MG - 230 até o trevo para Cruzeiro da Fortaleza, num percurso de 5 km e daí pela estrada municipal para Cruzeiro da Fortaleza, num percurso de 15 km.



Figura 1.1 - Mapa de localização da cidade de Patrocínio.

#### MÉTODOS E AMOSTRAGEM

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas em testemunhos de sondagem do complexo de Serra Negra disponibilizados pela Fosfertil, em profundidades entre 60 e 200 m. A amostragem foi realizada em rochas sem evidências visíveis de alteração intempérica e/ou hidrotermal, de maneira a representar o substrato não alterado do complexo, nas áreas sondadas.

Seções delgadas polidas das amostras foram estudadas sob microscopia de luz transmitida e refletida na Fosfertil e no laboratório de microscopia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, para determinação da mineralogia, composição modal e propriedades texturais.

As seções selecionadas para obtenção de dados de química mineral (olivina, espinélio, ilmenita, mica e carbonato) foram metalizadas com carbono e a composição dos minerais de interesse foi determinada por WDS nos Laboratórios de Microssonda Eletrônica da Universidade de Brasília e da Universidade de São Paulo usando, respectivamente, uma microssonda eletrônica Cameca SX-50 e uma microssonda eletrônica JEOL JXA 8600. As condições analíticas foram fixadas em 15kV e 20 nA.

As amostras selecionadas para geoquímica de rocha total foram moídas em um moinho de ágata para evitar contaminação com elementos importantes como Nb e Ta. As concentrações de elementos maiores e traços foram determinadas por ICP-AES e ICP-MS, respectivamente, sobre amostras fundidas com metaborato de lítio, no Acme Analytical Laboratories LTD (Canadá).

Os dados dos isótopos estáveis de C e O foram obtidos pela reação das amostras de carbonato com 100% de  $H_3PO_4$  a 72°C, com o uso de um Gas Bench II System conectado a um espectômetro de massa de fonte gasosa Delta V Advantage, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

### MINERALOGIA E CLASSIFICAÇÃO DE CARBONATITOS

A mineralogia dos carbonatitos é muito variada, com mais de 280 espécies minerais diferentes descritas (Hogarth, 1989). Os minerais presentes nestas rochas incluem carbonatos, óxidos/hidróxidos, silicatos, fosfatos, sulfetos e sulfatos, dentre os quais se destacam como fases abundantes calcita, dolomita, ankerita, magnetita, ilmenita, pirocloro, flogopita, olivina, apatita, monazita, pirita, pirrotita, calcopirita e barita.

Alguns minerais apresentam substituições isomórficas típicas desta associação, como a série flogopita - tetra-ferriflogopita, que responde a concentrações muito baixas de alumínio, típicas de carbonatitos. Ilmenita de carbonatitos é tipicamente rica em Nb e Mn, enquanto a olivina é caracteristicamente pobre em Ni e rica em Mg e Mn. Carbonatos de carbonatitos comumente contêm altos teores de Sr e Ba. No caso específico de carbonatitos vulcânicos não alterados, como em Oldoynio Lengai, são característicos os carbonatos alcalinos, como a gregoryita -  $(Na_2, K_2, Ca)CO_3 - e$  a nyerereita -  $Na_2Ca(CO_3)_2$ . Apatita geralmente apresenta concentrações relativamente altas de Si, Na e ETR.

Diversos tipos de rochas alcalinas podem estar associadas a carbonatitos em complexos plutônicos, e algumas tentativas têm sido feitas no sentido de sistematizar essas associações. Uma primeira aproximação consiste em distinguir carbonatitos que ocorrem isolados, sem associação óbvia com outros tipos de rochas alcalinas (carbonatitos primários – Eggler, 1989; Harmer e Gittins, 1998; Green et al., 2001) daqueles que ocorrem associados a rochas silicáticas alcalinas e/ou foscoritos, em complexos carbonatíticos. Em uma proposta mais recente, Woolley e Kjarsgaard (2008) dividem os carbonatitos mundiais em oito classes, conforme o tipo de rocha alcalina associada:

- 1. Carbonatitos associados a melilitito (ou melilitolito).
- 2. Carbonatitos associados a nefelinito (ou ijolito).
- 3. Carbonatitos associados a basanito (ou gabro alcalino).
- 4. Carbonatitos associados a fonolito (ou feldspatóide sienito).
- 5. Carbonatitos associados a traquito (ou sienito).
- 6. Carbonatitos associados a kimberlito.
- 7. Carbonatitos associados a lamprófiro (tipicamente aillikito, alnoito).
- 8. Carbonatitos isolados.

Entretanto, essa classificação não leva em consideração a afinidade geoquímica dos magmas. Os carbonatitos das classes 2 e 3 são claramente associados a magmas sódicos, enquanto os da classe 6 são obrigatoriamente de afiliação ultrapotássica. Por outro lado, os da classe 1, 4, 5 e 7 podem ser associados tanto a magmas sódicos quanto potássicos. Adicionalmente, a classificação não contempla os kamafugitos, que são os magmas alcalinos típicos das Províncias de Goiás e do Alto Paranaíba, no Brasil (Junqueira-Brod et al., 2000, Brod et al., 2000), e de outras ocorrências na Itália e China (Conticelli e Peccerillo, 1992; Bindi et al., 1999; Perini et al., 2000; Battistini et al., 2001; Yang & Woolley, 2006), nem a presença ou ausência de foscoritos na associação, os quais têm uma importante implicação econômica (Petrov 2004).

A dificuldade de aplicar a classificação de Woolley e Kjarsgaard pode ser ilustrada para a Província Ígnea do Alto Paranaíba: nesta classificação, o complexo de Tapira encaixa-se em uma classe distinta dos demais complexos da Província, tendo em vista a descrição de melilitolitos naquele complexo. Entretanto, os melilitolitos de Tapira são extremamente raros e de distribuição restrita (Brod, 1999), e não deveriam, por si só, constituir motivo para separar aquele complexo de outros similares na província.

Assim, na presente dissertação optou-se por distinguir carbonatitos com base na afiliação química dos magmas silicáticos associados, em sódicos e potássicos. Esta simplificação não contempla o nível de detalhe de Woolley e Kjarsgaard (2008), mas permite atender às especificidades das principais províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras.

## SÉRIES PETROGENÉTICAS EM COMPLEXOS ALCALINO-CARBONATÍTICOS

Três principais tipos de magma (silicático, carbonático e fosfático-oxidado) são descritos em complexos carbonatíticos, embora nem sempre todos ocorram juntos. As relações entre estes magmas são muito complexas, envolvendo processos petrogenéticos diversos, geralmente multifásicos e recorrentes, como cristalização fracionada, imiscibilidade de líquidos, desgaseificação e metassomatismo. Cada tipo de magma pode gerar diferentes produtos durante a sua evolução, definindo séries petrogenéticas distintas.

Dentre os magmas silicáticos, o tipo de série petrogenética que ocorrerá depende fundamentalmente da afiliação geoquímica. Assim, uma das séries silicáticas mais comuns em complexos carbonatíticos é a série ijolítica, que corresponde às rochas plutônicas derivadas da diferenciação de magmas parentais de composição nefelinítica. Por outro lado, um número mais restrito de ocorrências, associadas a magmas alcalinos ultrapotássicos, como kamafugitos, caracteriza-se pela presença dos equivalentes plutônicos que formam a série bebedourítica. Em outros casos, quando os carbonatitos estão associados a rochas exclusivamente félsicas, como sienitos, torna-se mais difícil estabelecer uma distinção entre as linhagens sódica e potássica. A presença de rochas ricas em melilita (melilititos e melilitolitos) também não é distintiva destes dois grandes grupos, podendo ocorrer tanto em complexos sódicos quanto em complexos potássicos. Nas seções abaixo são detalhados os sistemas de classificação das séries petrogenéticas mais relevantes para os complexos brasileiros.

### SÉRIE IJOLÍTICA

As rochas da série ijolítica são essencialmente compostas por nefelina e clinopiroxênio, e classificadas em função das variações modais entre estes dois constituintes, conforme o diagrama da figura 1.2. Esta série é importante nos complexos carbonatíticos da Província de Ponta Grossa, como Jacupiranga, por exemplo. Entretanto, seus membros não foram, até o momento, reconhecidos na Província Ígnea do Alto Paranaíba.



Figura 1.2 - Classificação das rochas da série ijolítica segundo Le Maitre (2002).

#### SÉRIE BEBEDOURÍTICA

Tröger (1928) definiu bebedourito como um clinopiroxenito rico em perovskita, com cerca de 54% de diopsídio, 21% de flogopita, 14% de perovskita, 10% de minerais opacos e quantidades acessórias de apatita, feldspato potássico e olivina. A área tipo para o bebedourito é a Serra do Salitre (MG), ou seja, o complexo alcalino-carbonatítico de Salitre, na Província Ígnea do Alto Paranaíba. Presentemente, bebedouritos foram identificados em todos os complexos carbonatíticos dessa província. Embora a composição típica descrita por Tröger contenha pouco mais de 50% de diopsídio, os estudos recentes de bebedouritos em complexos da APIP (Brod, 1999, Ribeiro, 2008, Barbosa et al., 2010a, este trabalho), muitas das variações petrográficas na série bebedourítica envolvem uma mineralogia variada, em que nenhum mineral atinge mais de 50 % modal. Por exemplo, em diversos bebedouritos de Salitre e Tapira, apatita é uma fase

essencial, e não acessória. De maneira similar, os bebedouritos descritos na presente dissertação são cumulados de perovskita, nos quais este mineral atinge proporções de até 80%.

Assim, a classificação de bebedouritos não é uma tarefa simples, tendo em vista sua composição modal muito variável e envolvendo minerais que não fazem parte dos esquemas de classificação usuais. Brod et al. (2004) sugeriram um diagrama para classificação de bebedouritos da APIP, que é reproduzido na figura 1.3.



Figure 1.3 - Classificação das rochas da série bebedourtítica Segundo Brod et al. (2004).

Neste trabalho o termo bebedourito foi aplicado no mesmo sentido que em Brod (1999) e Barbosa et al. (2010a), que consideram essas rochas como cumulados com composição modal variável.

### SÉRIE FOSCORÍTICA

O sistema de classificação de rochas da série foscorítica proposto por Yegorov (1993) se baseia no conteúdo modal de apatita, magnetita e olivina. Krasnova et al. (2004a) propuseram a

modificação desta classificação para incluir outros silicatos magnesianos, tais como diopsídio ou flogopita, que deveriam ser somados ou substituir a olivina. Esta classificação teria a vantagem de incorporar um maior número de rochas, mas Cordeiro et al. (2010a) e Barbosa et al. (2010b) argumentam que o tipo de silicato presente é importante para determinar o estágio evolutivo de cada rocha, e que atribuir o nome foscorito conforme a proposta de Krasnova et al. (2004a) dificultaria essa avaliação. Pela mesma razão, optou-se por utilizar nesta dissertação a proposta original de Yegorov (1993), conforme o diagrama da figura 1.4.



Figura 1.4 - Classificação das rochas da série foscorítica, segundo Yegorov (1993).

### SÉRIE CARBONATÍTICA

Os carbonatitos são classificados com base no carbonato predominante (Woolley e Kempe, 1989). Assim, rochas com mais de 50% de carbonato, nas quais a calcita é predominante, são classificadas como calcita carbonatito. A mesma regra se aplica a carbonatitos dominados por dolomita. Duas exceções notáveis são os carbonatitos formados por carbonatos alcalinos, denominados natrocarbonatitos, e os formados por dominantemente por ankerita e/ou siderita,

denominados ferrocarbonatitos. Na impossibilidade de identificar o carbonato, Woolley e Kempe recomendam a utilização de critérios químicos para classificar os carbonatitos conforme o diagrama da figura 1.5.



Figura 1.5 - Diagrama de classificação química para carbonatitos de Woolley e Kempe (1989).

# ORIGEM E EVOLUÇÃO DOS MAGMAS CARBONATÍTICOS

Existem três maneiras a partir das quais um magma carbonatítico pode se originar: como produto inicial de fusão parcial de um manto portador de uma pequena proporção de carbonatos, como produto final de diferenciação de um líquido silicático contendo carbonato dissolvido, ou por imiscibilidade de líquidos em um sistema carbonático – silicático (Hall, 1996).

#### ORIGEM DOS CARBONATITOS NO MANTO (CARBONATITOS PRIMÁRIOS)

Carbonatitos podem ser magmas primários produzidos por fusão parcial de um manto carbonatado, sob condições apropriadas (Hall, 1996), que seriam um baixo grau de fusão parcial

(<1%) de um manto peridotítico carbonatado a profundidades superiores a 70 km, com a geração de dolomita carbonatitos (Dalton e Presnall, 1998; Wyllie e Lee, 1998, Lee e Wyllie, 2000).

A maior dificuldade em aceitar que o carbonatito possa ser um magma primário é a expectativa de altos conteúdos de Mg num líquido carbonático em equilíbrio com um peridotito do manto, o que dificulta explicar a existência dos carbonatitos calcíticos (Hall, 1996). Todavia, Dalton e Wood (1993) sugerem que estes são produtos de reação metassomática entre os carbonatitos dolomíticos e harzburgitos do manto superior, assim como carbonatitos sódicos seriam produtos de reação entre os carbonatitos dolomíticos e os lherzolitos do manto superior.

Evidências a favor da geração de carbonatitos por fusão parcial do manto foram discutidas também por Harmer e Gittins (1998), que interpretam os carbonatitos dos complexos de Buhera, Spitskop, Napak e Kerimasi, na África, como magmas primários gerados em profundidades de 70 a 100 km (2-3 GPa).

Os carbonatitos primários deveriam ocorrer, em campo, como corpos isolados e sem uma necessária associação com rochas alcalinas silicáticas. Woolley e Kjarsgaard (2008) apontam que poucos carbonatitos no mundo correspondem a esta situação e que carbonatitos primários são, provavelmente, muito raros.

### CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA

Cristalização fracionada é um processo de diferenciação magmática que corresponde à progressiva cristalização e remoção de minerais, a partir de um magma parental, com a queda de temperatura.

As fases minerais fracionadas podem se concentrar e formar rochas (cumulados) de diversas composições, por processos variados, como assentamento gravitacional de minerais mais densos ou flotação de minerais menos densos do que o magma residual, acumulação de cristais nas paredes da câmara magmática, filtragem do magma residual bombeado por pressão, ou concentração de minerais em bandas devido ao fluxo hidráulico de um magma contendo cristais em suspensão.

Em condições plutônicas, a cristalização de um magma não é instantânea, mas ocorre em um intervalo de temperatura e período de tempo. Num magma parcialmente cristalizado, os cristais coexistentes e o líquido raramente apresentam a mesma composição. Então, se os cristais são separados do magma, o líquido remanescente será diferente do magma original, resultando daí na mudança progressiva da composição do magma (Hall, 1996).

A idéia de que carbonatitos podem ser gerados por cristalização fracionada a partir de um magma de composição sílico-carbonatada é fortalecida pela grande quantidade de carbonatitos espacialmente associados com rochas silicáticas alcalinas. Além disso, diversas evidências texturais encontradas em carbonatitos, como estrutura bandada e segregações de apatita, silicatos e óxidos mostram que eles podem ser cumulados. Carbonatitos associados a rochas silicáticas com forte gradação composicional sugerem que essas rochas são produtos de cristalização fracionada (e.g. complexo de Kandaguba, na Província de Kola, Rússia; Bell & Rukhlov, 2004).

#### IMISCIBILIDADE DE LÍQUIDOS

A imiscibilidade de líquidos envolve a separação de um magma originalmente homogêneo em duas frações coexistentes. Em líquidos silicáticos, estudos experimentais identificaram uma extensão bastante limitada desse processo, além de serem raras as evidências petrográficas. Em contrapartida, em líquidos de composição silicato-carbonatada ou silicato-sulfetada, esse processo é mais generalizado, e pode ocorrer em uma escala maior (Hall, 1996).

A idéia de que a imiscibilidade de líquidos desempenha importante papel na gênese dos carbonatitos tem sido sugerida por diversos autores (Beccaluva et al., 1992; Lee e Wyllie, 1998b; Brod, 1999; Ruberti et al., 2002; Ribeiro et al., 2005c; Comin-Chiaramonti et al., 2007; Barbosa et al., 2010c, entre outros). Kjarsgaard e Hamilton (1989) propõem que a imiscibilidade é o principal processo no desenvolvimento tanto dos carbonatitos quanto das rochas silicáticas associadas, e que pode explicar a origem de muitos tipos de carbonatitos mais facilmente que qualquer outro processo.

Em termos gerais, um magma silicático com alguma quantidade de carbonato dissolvido vai se tornando mais enriquecido neste componente pela progressiva cristalização de silicatos, óxidos e fosfatos, levando à saturação e separação de um líquido carbonático imiscível. Em rochas alcalinas, esse processo é às vezes evidenciado pela ocorrência de glóbulos (ocelos) ricos em carbonatos numa matriz de composição silicática, ou ainda por inclusões microscópicas de líquidos silicáticos e carbonáticos coexistindo dentro de cristais (Hall, 1996).

A presença de glóbulos de carbonatos na matriz dos flogopita picritos no complexo alcalinocarbonatítico de Tapira (Brod, 1999) sugere que um líquido carbonático imiscível deve ter se formado num estágio muito inicial na seqüência de diferenciação de um magma silicatocarbonatado, uma vez que essas rochas representam o magma parental do complexo. Quando a imiscibilidade de líquidos carbonático-silicático ocorre, muitos elementos químicos concentramse preferencialmente em um dos dois líquidos conjugados. Portanto, 'impressões digitais' geoquímicas são geradas em cada lado do par imiscível e podem ser utilizadas para definir a ocorrência da imiscibilidade de líquidos durante a evolução de uma suíte de rocha (Brod, 1999).

#### DESGASEIFICAÇÃO E METASSOMATISMO

O metassomatismo é um processo de alteração e/ou transformação química de uma rocha pela ação de uma fase fluida reativa, que resulta na entrada e/ou saída de componentes químicos da rocha, com modificação de seus minerais.

Todos os magmas contêm gases dissolvidos. A altas pressões, a quantidade de água e outros constituintes voláteis dissolvida no magma pode ser alta, mas com a ascensão do magma a pressão diminui e os voláteis são exsolvidos (Hall, 1996), reagindo com as rochas encaixantes e provocando alterações metassomáticas.

Nos complexos carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba a intrusão de carbonatitos nas rochas silicáticas ultramáficas gerou zonas de reação cuja espessura varia de poucos centímetros a dezenas de metros, nas quais as rochas ultramáficas primárias foram convertidas em flogopititos (Brod, 1999, Brod et al., 2004). Em alguns complexos da província, como Catalão I e Araxá, a intensidade desse processo resultou na flogopitização completa de grandes áreas de rochas ultramáficas (Grasso et al., 2006; Palmieri et al., 2006), enquanto em outros complexos, como Tapira e Salitre, esse efeito é menos intenso (Brod, 1999; Barbosa et al., 2010b).

## MINERALIZAÇÕES ASSOCIADAS A COMPLEXOS ALCALINO-CARBONATÍTICOS

Carbonatitos e rochas alcalinas associadas são enriquecidos em elementos incompatíveis, como Ba, Nb, ETR, Sr, Ta, Th, U e Zr. Alguns dos mais conhecidos ou potenciais depósitos de

Cu, Nb, ETR, fluorita, fosfato e vermiculita estão associados a carbonatitos. Neles estão incluídos a reserva virtualmente inexaurível de Nb de Araxá (Brasil), o depósito de bastnaesita de Mountain Pass (Estados Unidos) e o depósito de Cu e multi-commodities de Phalaborwa (África do Sul, Mariano, 1989). Os principais minerais de interesse econômico são a apatita (P), pirocloro (Nb), monazita, bastnaesita e florencita (ETR), barita (Ba), anatásio, rutilo e brookita (Ti), magnetita (Fe) e vermiculita (Mariano, 1989).

Mineralização de fosfato em complexos carbonatíticos pode estar relacionada com a apatita primária presente nos carbonatitos frescos, como em Jacupiranga (Biondi, 2005), ou com a concentração supergênica a partir de rochas ricas em apatita, como os depósitos residuais de fosfato da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Neste último caso, a mineralização primária (magmática) precursora do depósito supergênico pode estar contida em carbonatitos e foscoritos, como em Catalão, Salitre e Araxá, ou em rochas silicáticas, como os bebedouritos de Tapira (Torres, 1996; Brod et al., 2004).

Carbonatitos e rochas alcalinas são as maiores fontes de Nb no mundo (Mariano, 1989). Esse elemento pode estar presente em pequenas quantidades em diversos minerais, como a perovskita, o rutilo e a titanita, ou ocorrer como elemento maior em alguns minerais acessórios, como o pirocloro, a ferrocolumbita e a wöhlerita. Nos complexos de Araxá e Catalão, o pirocloro se concentrou no manto de alteração, produzindo depósitos residuais (Fava, 2001; Brod et al., 2004).

Os depósitos de ETR em complexos carbonatíticos ocorrem principalmente a partir de atividade hidrotermal com ou sem concentração supergênica subseqüente (Imbernon et al., 1994; Ribeiro et al., 2005b; Yang et al., 2009). Todavia, a mineralização de bastnaesita-parisita em Mountain Pass é um caso raro de concentração de minerais primários de ETR em carbonatitos evoluídos (Mariano, 1989).

Outras mineralizações associadas a complexos alcalino-carbonatíticos incluem barita, encontrada em todos os estágios de evolução de um carbonatito, mas concentrada nos estágios tardios, cristalizando-se diretamente de um líquido carbonatítico ou a partir de fluidos carbohidrotermais de baixa temperatura (Mariano, 1989); fluorita, que é um mineral acessório comum nos carbonatitos cujas concentrações econômicas estão relacionadas à atividade hidrotermal tardia (Mariano, 1989); anatásio, concentrado no manto de intemperismo sobre rochas ricas em perovskita, geralmente nas porção bebedourítica dos complexos alcalino-carbonatíticos (Ribeiro, 2008); vermiculita, derivada do intemperismo químico de concentrações magmáticas ou metassomáticas de flogopita, e cobre, cuja única mineralização econômica significativa em carbonatitos situa-se no complexo de Phalaborwa, África do Sul (Eriksson, 1989), formada por bornita primária disseminada nos carbonatitos e calcopirita tardia, concentrada ao longo de fraturas.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Andrade, F.R.D., Moller, P., Luders, V., Dulski, P., Gilg, H.A. 1999. Hydrotermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapuã carbonatite, southern Brazil: behavior of selected trace elements and stable isotopes (C,O). Chemical Geology 155: 91-113.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Dantas, E.L. Santos, R.V., Pinto, H.S.D., Araújo, I.M.C.P. 2010c. Mineralogia e petrologia do complexo alcalino-foscoríticocarbonatítico de Salitre I (Minas Gerais, Brasil). Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Santos, R.V., Dantas, E.L. 2010b. Foscoritos do complexo de Salitre, MG, Brasil: origem e implicações petrogenéticas. Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Dantas, E.L. 2010a. Bebedourite from its type area (Salitre I complex): a key petrogenetic series in the Late-Cretaceous Alto Paranaiba kamafugite-carbonatite-phoscorite association, Central Brazil. Submetido a Earth Science Reviews.

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

Battistini, G., Montanini, A., Vernia, L., Venturelli, G., Tonarini, S. 2001. Petrology of melilitebearing rocks from the Montefiascone volcanic complex (Roman Magmatic Province): new insights into the ultrapotassic volcanism in central Italy. Lithos 59: 1-24.

Beccaluva, L., Barbieri, M., Born, H., Brotzu, P., Coltorti, M., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C.B., Macciotta, G., Morbidelli, L., Ruberti, E., Siena, F., Traversa, G. 1992. Fractional crystallization and liquid immiscibility processes in the alkaline-carbonatite complex of Juquia (São Paulo, Brazil). Journal of Petrology 33: 1371-1404.

Bell, K., Rukhlov, A.S. 2004. Carbonatites: Origin, evolution and source characteristics. In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall and A.N. Zaitsev, editors) Mineralogical Society Series, PP. 433-468.

Bindi, L., Cellai, D., Melluso, L., Conticelli, S., Morra, V., Menchetti, S. 1999. Crystal chemistry of clinopyroxene from alkaline undersatured rocks of the Monte Vulture Volcano, Italy. Lithos 46: 259-274.

Biondi, J.C. 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 707-750.

Brod, J.A. 1999. Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil. PhD Thesis, University of Durham, UK.

Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C., Seer, H.J., Moraes, L.C., Boaventura, G.R. 2000. Kamafugite affinity of the Tapira alkaline-carbonatite complex (Minas Gerais, Brazil). Revista Brasileira de Geociências 30:404-408.

Brod, J.A., Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Junqueira-Brod, T.C., Barbosa, E.S.R., Riffel, B.F., Silva, J.F., Chaban, N., Ferrarri, A.J.D. 2004. Geologia e Mineralizações dos Complexos Alcalino-Carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba. In: 42° Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Minas Gerais, Excursão 1: 1-29 (CD-ROM).

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Cundari, A., Castorina, F., Censi, P. 2007. A review of carbonatitic magmatism in the Paraná-Angola-Namíbia (PAN) system. Periodico di Mineralogia 76:2-3, 25-78.

Conticelli, S., Peccerillo, A. 1992. Petrology and geochemistry of potassic and ultrapotassic volcanism in central Italy: petrogenesis and inferences on the evolution of the mantle sources. Lithos 28: 221-240.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Dantas, E.L., Barbosa, E.S.R., 2010a. Mineral chemistry and petrology of the primary Niobium ore from the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Central Brazil. Submetido a Journal of Petrology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Gaspar, J.C., Barbosa, E.S.R., Santos, R.V., Assis, L.C., Palmieri, M., 2010b. Pyrochlore chemistry from the primary Niobium deposit of the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Brazil. Submetido a Economic Geology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Santos, R.V., 2010c. Stable O and C isotopes, and carbonate chemistry in phoscorites and Nb-rich nelsonites from the Catalão I carbonatite complex, central Brazil: implications for phosphate-iron-oxide magmas. Submetido a Contributions to Mineralogy and Petrology.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998. Carbonatitic melts along the solidus of a model lherzoite in the system CaO-MgO-Al2O3-SiO2-CO2 from 3 to 7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology 131: 123-135.

Dalton, J.A., Wood, B.J. 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 119: 511-525.

Egler, D.H. 1989. Carbonatites, primary melts, and mantle dynamics. In: K. Bell (Ed.) Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 561 – 579.

Eriksson S.C. 1989. Phalaborwa: A saga of magmatism, metassomatism and miscibility. In: K. Bell (Ed.) Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 221-254.

Fava N. 2001. O manto de intemperismo e a química do pirocloro de Catalão I: um estudo preliminar. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil.

Gaspar, J.C., Danni, J.C.M. 1981. Aspectos petrográficos e vulcanológicos da província alcalinacarbonatítica de Santo Antônio da Barra, sudoeste de Goiás. Revista Brasileira de Geociências 11(2): 74– 83.

Gomes, C.B., Ruberti, E., Morbideli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: a review. Journal of South American Earth Sciences 3: 51-63.

Gomide, C.S., Junqueira-Brod, T.C., Brod, J.A., Dardenne, M. A., Palmieri, M., Santos, R.V. 2009. Relações entre geoquímica e processos de desgaseificação em carbonatitos do complexo de Catalão I, Goiás. XI Simpósio de Geologia do Centro Oeste. Cuiabá, Brasil (CD-ROM).

Grasso, C.B., Brod. J.A. 2009. As séries bebedourítica, carbonatítica e foscorítica no complexo de Serra Negra, MG. XI Simpósio de Geologia do Centro Oeste. Cuiabá, Brasil (CD-ROM).

Grasso, C.B., Ribeiro, C.C., Brod, J. A., Gaspar, J.C. 2006. Mapeamento Geológico de detalhe (1:2000) das frentes de lavra da mina da Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A. 43° Congresso Brasileiro de Geologia. Aracaju, Brazil, pp. 1-6 (CD-ROM).

Green, D.H., Falloon, T.J., Eggins, S.M., Yaxley, G.M. 2001. Primary magmas and mantle temperatures. European Journal of Mineralogy 13: 437-451.

Hall, A. 1996. Igneous Petrology. Prentice Hall, pp. 417.

Harmer, R.E., Gittins, J. 1998. The case for primary, mantle-derived carbonatite magma. Journal of Petrology 39: 1895-1904.

Hogarth, D.D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell K (ed) Carbonatites – Genesis and evoj., Valution, Unwin Hyman, London, pp. 105-148.

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

Imbernon R.A.L., Oliveira S.M.B., Figueiredo A.M. 1994. Concentração dos ETR nos produtos de alteração intempérica do complexo alcalino-carbonatíticos de Catalão I, GO. Bol. Geoc. Centro-Oeste, 17, 25-28.

Junqueira-Brod, T.C., Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N. 2000. Mineral chemistry of kamafugites and related rocks from Águas Emendadas region, Goiás state. Revista Brasileira de Geociências 30: 403-407.

Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Jost, H., Barbosa, E.S.R., Kafino, C.V. 2005b. Emplacement of Kamafugite Lavas from the Goiás Alkaline Province, Brazil: Constraints from whole-rock simulations. Journal of South American Earth Sciences 18: 323-335.

Kjarsgaard, B.A., Hamilton, D. L. 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. In: K. Bell, Ed., Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 388-404.

Krasnova, N.I., Balaganskaya, E.G., Garcia, D. 2004b. Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. In: Wall F and Zaitsev AN (eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp. 99-132.

Krasnova, N.I., Petrov, T.G., Balaganskaya, E.G., Garcia, D., Moutte, D., Zaitsev, A.N., Wall, F. 2004a. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: Wall F and Zaitsev AN (eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp. 45-79.

Lee, W.J., Wyllie, P.J. 1998b. Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation elucidated by model systems. Journal of Petrology 39: 2005-2014.

Lee, W.J., Wyllie, P.J., 2000. The system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> at 1 GPa, metasomatic werhlites, and primary carbonatite magmas. Contributions to Mineralogy and Petrology 138: 214-228.

Le Maitre, R.W. (ed.) 2002. Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, 2nd ed. xvi + 236 pp. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press.

Mariano, A.N. 1989. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In Bell K (ed) Carbonatites – Genesis and evolution, Unwin Hyman, London, pp 149–176.

Melluso, L., Lustrino, M., Ruberti, E., Brotzu, P., Gomes, C.B., Morbidelli, L., Morra, V., Svisero, D.P., Amelio, F. 2008. Major and trace elements composition of olivine, perovskite, clinopyroxene, Cr-Fe-Ti oxides, phlogopite and host kamafugites and kimberlites, Alto Paranaíba, Brazil. The Canadian Mineralogist 46: 19-40.

Moraes, L.C. 1984. Petrologia, estratigrafia e potencial diamantífero da suíte vulcânica alcalina da região de Santo Antônio da Barra, Goiás. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 133p.

Palmieri, M., Ferrari, A.J.D., Brod, J.A., Barbosa, P.A.R. 2006. Geologia da mina de fosfato da Copebrás no Complexo Foscorítico-Carbonatítico de Catalão I. In: 43 Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, Aracaju, Brazil (CD-ROM).

Perini, G., Conticelli, S., Francalanci, L., Davidson, J. 2000. The relationship between potassic and calc-alkaline post orogenic magmatism at Vico Volcano, central Italy. Journal of Volcanology and Geothermal Research 95: 247 – 272.

Petrov, S.V. 2004. Economic deposits associated with the alkaline and ultrabasic complexes of the Kola Peninsula. In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall and A.N. Zaitsev, editors) Mineralogical Society Series, pp. 469-490.

Ribeiro, C.C. 2008. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil.
Ribeiro, C.C., Brod, J. A.; Gaspar, J.C.; Petrinovic, I.A.; Grasso, C.B.; Junqueira-Brod, T.C. 2005c. Textural evidence for liquid immiscibility in the kamafugite-carbonatite association: the alkaline-carbonatite complex of Catalão I, Alto Paranaíba Igneous Province. III Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, Cabo Frio, RJ. Anais. p.137-141.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A. 2005a. Mineralogical and field aspects of magma-fragmentation deposits in a carbonate-phosphate magma chamber: evidence from the Catalão I Complex, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 18: 355-369.

Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A. 2005b. Controle e gênese dos depósitos de monazita no Complexo Carbonatítico de Catalão I. : I Simpósio Brasileiro de Metalogenia. Gramado, RS, Anais, CD-ROM, 4p.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Antonini, P., Andrade, F.R.D. 2002. The geochemistry of the Barra do Itapitapuã carbonatites (Ponta Grossa Arch, Brazil): a multiple stockwork. Journal of South American Earth Sciences 15:215-228.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Gomes, C.B., Speziale, S., Comin-Chiaramonti, P. 1997. REE-O-C-Sr-Nd systematics in carbonatites from Barra do Itapirapuã and Mato Preto (southern Brazil). 1° South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, Abstracts, pp. 271-274.

Slavec, G.B., Mantovani, M.S.M., Shukowsky, W. 2001. Contribuição ao estudo do complexo de Juquiá. Revista Brasileira de Geociências 31 (2): 203-210.

Srivastava, R., Sinha, A. 2004. Geochemistry of early Cretaceous alkaline-ultramafic-mafic complex from Jasra, Karbi Anglong, Shillong plateau, northeastern India. Gondwana Research 7 (2): 549-561.

Torres M. G. 1996. Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina da Arafertil S. A., no complexo carbonatítico do Barreiro, Araxá, MG. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil.

Tröger, E. 1928. Alkaligesteine aus der Serra do Salitre im westlichen Minas Geraes, Brasilien. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Abt A: 202-204.

Woolley, A.R. 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell K (ed) Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, pp. 15-37.

Woolley, A.R., Kempe, D.R.C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and elemente distribution. In: Bell K (ed) Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, pp .1-14.

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

Wyllie, P.J., Lee W.J., 1998. Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle. Journal of Petrology 39: 1885-1894.

Yang, X.Y., Sun, W.D., Zhang, Y.X., Zheng, Y.F. 2009. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit in Inner Mongolia, China. Geochimica et Cosmochimica Acta 73:1417–1435.

Yang, Z., Woolley, A. 2006. Carbonatites in China: a review. Journal of Asian Earth Sciences 27:559-575.

Yegorov, L.S. 1993. Phoscorites of the Maymecha-Kotuy ijolite-carbonatite association. International Geological Reviews 35:346-358.

# **CAPÍTULO 2**

# Contexto Geológico

### INTRODUÇÃO

#### PROVÍNCIAS ALCALINO-CARBONATÍTICAS BRASILEIRAS

O volumoso magmatismo que ocorreu nas porções centro-sul do Brasil, do Cretácio Inferior até o Eoceno, abrange os derrames basálticos da Formação Serra Geral que cobre parte da Bacia do Paraná, e as províncias alcalinas situadas em suas margens. Esse magmatismo é frequentemente atribuído à influência térmica e/ou química do impacto de plumas mantélicas na base da litos fera subcontinental (Toyoda et al., 1994; Bizzi et al., 1995; Gibson et al., 1995a,b; VanDecar et al., 1995; Thompson et al., 1998).

As províncias ígneas alcalinas do sul do Brasil estão distribuídas em três grupos cronológicos principais: Cretácio Inferior, Cretácio Superior e Paleógeno. Os complexos akalino-carbonatíticos do Cretácio Inferior encontram-se principalmente ao longo do lineamento Uruguai (Anitápolis e Sapucaí), Arco de Ponta Grossa (Barra do Itapirapuã, Jacupiranga, Juquiá) e Serra do Mar (raros diques carbonatíticos, e.g. Itanhaén). Os complexos akalino-carbonatíticos do Cretácio Superior concentram-se ao longo do lineamento Iporá - Alto Paranaíba (Província Akalina de Goiás: Santo Antônio da Barra; Província Ígnea do Alto Paranaíba: Catalão I e II, Serra Negra, Salitre, Araxá, Tapira), do Arco de Ponta Grossa (Mato Preto), lineamento Taiúva-Cabo Frio e lineamento Uruguai (Lages). Os complexos alcalinos do Paleógeno estão distribuídos ao longo do lineamento Taiúva-Cabo Frio (Província Ígnea da Serra do Mar). Apenas Santo Antônio da Barra representa ocorrências de carbonatito efusivo. Este raramente está preservado, assim como as rochas alcalinas extrusivas associadas (Comin-Chiaramonti et al., 2007).

O magmatismo alcalino do Cretácio Inferior tem sido associado ao impacto da pluma mantélica de Tristão da Cunha (Gibson et al., 1997b), que também é a responsável pelos basaltos da Bacia do Paraná. O magmatismo do Cretácio Superior e Eoceno nas margens norte e nordeste da Bacia do Paraná é relacionado à pluma mantélica de Trindade (Gibson et al., 1995a, 1997a;

Thompson et al., 1998). De acordo com esse modelo, as províncias do Alto Paranaíba e de Goiás estão associadas com o impacto inicial da pluma sob o Brasil central durante o Cretácio Superior, que provocou aquecimento e fusão de porções ricas em potássio do manto litosférico sobrejacente. Por outro lado, a província Serra do Mar representaria o vazamento do manto astenosférico anomalamente quente para o sul, à medida que a litosfera espessa do Cráton São Francisco passava sobre o local da pluma, durante a migração do continente sul-americano para o oeste. Gibson et al. (1995b) enfatizam que o material astenosférico abaixo da Província Ígnea do Alto Paranaíba não sofreu fusão significativa, pois a assinatura química e isotópica da pluma não está presente nas rochas dessa Província.

No Brasil há pelo menos vinte complexos alcalino-carbonatíticos, controlados tectonicamente pelas zonas marginais das áreas cratônicas que circundam as bacias do Paraná (figura 2.1) e Amazônica.



Figura 2.1 - Localização da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Adaptado de Gibson et al. (1995a).

Os complexos de Anitápolis e Lages, localizados em Santa Catarina, são os mais meridionais dentre os complexos alcalino-carbonatíticos do Brasil. Anitápolis aflora numa depressão circular de cerca de 6 km<sup>2</sup>. É formado por flogopita piroxenitos e apatita-biotita piroxenitos, rodeados por ijolitos e nefelina sienitos, alojados em rochas granito-gnáissicas do embasamento. Foram descritos, também, raros diques de melanefenilitos e nefelinitos cortando o complexo. Um núcleo carbonatítico de cerca de 10 m<sup>2</sup> ocorre no centro da depressão em contato com os flogopita piroxenitos, enquanto diques e veios de carbonatito ocorrem espalhados pelo complexo. O complexo alcalino-carbonatítico de Lages aflora a cerca de 100 km a leste de Anitápolis, numa área em torno de 50 km<sup>2</sup>, constituído principalmente por fonolitos peralcalinos e nefelina sienitos (Comin-Chiaramonti et al., 2002).

O carbonatito Barra do Itapirapuã, localizado 300 km a sudoeste da cidade de São Paulo, é um dos diversos complexos alcalino-carbonatíticos da Província de Ponta Grossa, espacialmente associado a outros complexos alcalinos ou alcalino-carbonatíticos de idade Cretácia (Ruberti et al., 2002), como Jacupiranga, Juquiá, Cananéia e Mato Preto, na mesma província. Sua área de exposição é de cerca de 2 km<sup>2</sup>, formada por carbonatitos intemperizados, brechas magmáticas parcialmente silicificadas e granitos fenitizados (Andrade et al., 1999). O complexo é formado por magnésio e ferrocarbonatitos médios a grossos com pequeno volume de magnesiocarbonatitos finos, posteriores, além de rochas silicáticas de composição sienítica.

O complexo alcalino-carbonatítico de Jacupiranga localiza-se cerca de 240 km a sudoeste da cidade de São Paulo. É uma intrusão oval com 6.6 km comprimento e 4.8 km de largura no embasamento pré-cambriano, formada por dunitos, jacupiranguitos, melteigitos, ijolitos, urtitos, ankaratritos, gabros alcalinos, sienogabros, sienodioritos, sienitos, nefelina sienitos, carbonatitos, fonolitos e fonolitos peralcalinos. Bordas de reação no contato entre carbonatitos e jacupiranguitos foram geradas a partir das reações com os fluidos carbonatíticos, levando à formação de anfibólio, flogopita e olivina, além de bandas carbonatíticas (Gaspar e Wyllie, 1983a,b; Morbidelli et al., 1995; Brod et al., 2001).

O complexo alcalino-carbonatítico de Ipanema localiza-se 140 km a oeste da cidade de São Paulo. É um complexo com forma circular que cobre uma área de cerca de 13 km<sup>2</sup>, formado principalmente por glimeritos, shonkinitos, além de veios e diques de carbonatitos (Toledo e Souza, 1991). Foram descritos, também, fenitos nas bordas do complexo. O complexo de Juquiá (Becalluva et al., 1992) ocupa cerca de 14 km<sup>2</sup> e está localizado 150 km a sudoeste da cidade de São Paulo É uma intrusão circular, com 5 km de diâmetro, centrada no corpo carbonatítico Morro do Serrote. Olivina clinopiroxenitos dominam o setor nordeste e olivina álcali gabros ocorrem como lentes subordinadas nos piroxenitos. Nefelina sienitos ocorrem principalmente na porção sudoeste do complexo e também como corpos isolados no morro Casa da Pedra. Sienodioritos são encontrados exclusivamente na borda sul, em contato com o embasamento gnáissico. Ijolitos, com transições para melteigitos e urtitos, envolvem o núcleo carbonatítico e são limitados a norte por clinopiroxenitos e a sul por e nefelina sienitos. Diques basaníticos a fonotefríticos e fonolíticos ocorrem principalmente alojados em piroxenitos e nefelina sienitos. O embasamento gnáissico apresenta-se fenitizado.

Angico dos Dias, na Bahia, é um dos poucos complexos alcalino-carbonatíticos Paleoproterozoicos brasileiros. As rochas alcalinas estão alojadas no embasamento gnáissicomigmatítico arqueano. A maior parte do complexo é composta por sienitos e carbonatitos, com raros piroxenitos. Estes formam uma grossa camada apenas na parte sudeste do complexo, enquanto nas outras partes são finos e raros. Os contatos entre os sienitos e os carbonatitos são geralmente caracterizados por uma zona de transição (Antonini et al., 2003).

O complexo alcalino-carbonatítico de Mutum, no Amazonas, também do Paleoproterozoico, é uma intrusão circular alojada em gnaisses e migmatitos, que cobre uma área de 16 km<sup>2</sup> e cujas principais rochas são nefelina sienitos, carbonatitos, ijolitos, urtitos e fenitos (Gomes et al., 1990).

O Morro dos Seis Lagos, também no Amazonas, é uma estrutura circular, com cerca de 12 km<sup>2</sup>, alojada em migmatitos e gnaisses do Cráton de Guiana e formada por carbonatitos (Issler & Silva, 1980).

O complexo ultramáfico alcalino-carbonatítico de Maicuru localiza-se no município de Monte Alegre (Pará) e está alojado em granitos e gnaisses do Cráton de Guiana. Apresenta uma forma aproximadamente elíptica, com eixo maior e menor de 9 e 6 km, respectivamente. As principais rochas encontradas em testemunhos de sondagem são piroxenitos, com quantidades subordinadas de dunitos, sienitos, traquitos, carbonatitos, glimeritos e apatititos. Os dunitos se restringem à porção central e os sienitos e traquitos, a uma estreita faixa nas bordas do complexo. Numerosos veios de apatititos e carbonatitos cortam os piroxenitos que, em contato com os carbonatitos, estão transformados em glimeritos (Costa et al., 1991).

## CONTEXTO GEOLÓGICO DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO ALTO PARANAÍBA

A Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP, Gibson et al., 1995a) está situada ao longo do Arco homônimo. Formada no Cretácio Superior, no oeste de Minas Gerais e sudeste de Goiás, é uma das províncias ultrapotássicas mais volumosas do mundo, com o alojamento de grande número de rochas alcalinas máficas e ultramáficas (figura 2.2).

Estas rochas ocorrem sob a forma de diques, *pipes*, veios, diatremas e complexos plutônicos, além de lavas e piroclásticas. Os magmas são, principalmente, kamafugíticos, além de kimberlíticos e lamproíticos. Nos complexos alcalino-carbonatíticos (Catalão I e II, Serra Negra, Salitre I, II e III, Araxá e Tapira) ocorrem flogopita picritos, dunitos, bebedouritos, sienitos, carbonatitos e foscoritos. A intrusão desses complexos deformou as rochas metassedimentares da Faixa Brasília, quase sempre com geração de estruturas dômicas.



Figura 2.2 - Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP). Adaptado de Oliveira et al. (2004), com a localização dos complexos plutônicos alcalino-carbonatíticos.

O complexo de Tapira, situado cerca de 30 km a sudeste de Araxá, em Minas Gerais, é o mais meridional de todos os complexos da APIP. Apresenta uma forma elíptica, com cerca de 6.5 km de diâmetro e cobre uma área de 35 km<sup>2</sup>. O complexo é formado predominantemente por piroxenito alcalino (bebedourito) com quantidades subordinadas de serpentinito (dunito), glimerito, sienito, uncompahgrito e diques potássicos ultramáficos. A intrusão fenitizou e deformou as encaixantes do Grupo Canastra em uma estrutura dômica. Os efeitos termais e metassomáticos parecem ser restritos aos quartzitos mais próximos à intrusão (poucas centenas de metros). Nas rochas encaixantes próximas ao contato, a interação com os fluidos metassomáticos resultou na formação de piroxênio sódico e feldspato. (Brod, 1999).

O complexo de Araxá, situado cerca de 6 km da cidade de Araxá, em Minas Gerais, é circular, com 4.5 km de diâmetro, está alojado em quartzitos e xistos do grupo Araxá e consiste

em uma parte central formada predominantemente por carbonatito dolomítico, rochas ricas em mica, foscoritos, lamprófiros e uma rede complexa de diques radiais e concêntricos de carbonatito com dimensão variável e pequenos veios com poucos milímetros a diversos centímetros de espessura que cortam as rochas alcalinas. A intrusão desse complexo desenvolveu fraturas radiais na encaixante, deformando-a em estrutura dômica (Traversa et al., 2001).

O complexo de Salitre, na região de Patrocínio, em Minas Gerais, é composto por três intrusões principais – Salitre I, que possui forma oval distorcida, com cerca de 7 km na direção N-S e 5 km na direção E-W, Salitre II, que é um pequeno plug (2.5 km<sup>2</sup>) localizado entre os complexos de Salitre I e Serra Negra, e Salitre III, que forma um pequeno plug sem expressão topográfica a sul de Salitre I, composto principalmente por rochas silicáticas da série bebedourítica, com carbonatitos e foscoritos subordinados. Salitre I compreende três sistemas intrusivos principais. A porção norte do complexo é ocupada por perovskita bebedouritos que formam uma pilha de cumulados. A porção sul é composta por uma segunda intrusão, formada por melanita bebedouritos, titanita bebedouritos e diques de sienito representantes dos termos finais da evolução desses bebedouritos. Ocorre ainda um sistema de diques anelares radiais de foscorito e carbonatito na porção centro-norte do complexo (Barbosa et al., 2010a,b,c).

O complexo de Catalão I situa-se cerca de 20 km a nordeste da cidade de Catalão, em Goiás. É uma intrusão aproximadamente circular, com cerca de 6 km na direção N-S e 5.5 km na direção E-W. Os tipos litológicos incluem carbonatitos, foscoritos, dunitos, bebedouritos, clinopiroxenitos, além de abundantes flogopititos metassomáticos. O centro do complexo é dominado por carbonatito, foscorito e nelsonito, e as porções mais externas, por rochas ultramáficas flogopitizadas. Foscoritos e nelsonitos apresentam um contato brusco e claramente intrusivo com o flogopitito metassomático que também hospeda diferentes estágios de carbonatito (Cordeiro et al., 2010a,b). Tanto os foscoritos quanto os nelsonitos e os carbonatitos ocorrem como uma complexa mistura de veios e diques centimétricos a métricos entrecortados (Grasso et al., 2006; Palmieri et al., 2006). A intrusão do complexo provocou a deformação dômica e fenitização dos xistos e quartzitos encaixantes do Grupo Araxá (Brod et al., 2004).

O complexo de Catalão II localiza-se aproximadamente a 8 km do complexo de Catalão I e 15 km a nordeste da cidade de Catalão. É uma intrusão bi-focal, também alojada em quartzitos, xistos e filitos do Grupo Araxá e forma um pequeno alto topográfico irregular (18 km<sup>2</sup>), alongado na direção NE-SW. Suas margens leste e oeste são sinuosas, possivelmente refletindo intrusões independentes. Os litotipos principais são foscoritos, carbonatitos, piroxenitos, sienitos, finos diques de lamprófiro com fenocristais de olivina e flogopititos metassomáticos. É frequente a fenitização no contato entre a encaixante e a intrusão (Machado Junior, 1992).

#### O COMPLEXO DE SERRA NEGRA

O complexo de Serra Negra, localizado imediatamente a norte das intrusões de Salitre I, II e III, na região de Patrocínio, Minas Gerais, é um domo circular com cerca de 10 km de diâmetro alojado em quartzitos do Grupo Canastra (figura 2.3). Poucos trabalhos existem sobre esse complexo, podendo-se afirmar que ele é o menos conhecido da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Mariano & Marchetto (1991) descreveram-no como sendo composto por um núcleo central de calciocarbonatito, com diâmetro estimado de 4.5 km, frequentemente contendo mais de 20% de apatita e até 5% de dolomita, com quantidades acessórias de flogopita, magnetita, humita, rutilo, pirocloro, baddeleyta, pirrotita e pirita.

Amaral et al. (1967) obtiveram idades de 83.7 e 83.4 Ma em biotita de peridotito. Gomes et al. (1990) compilaram idades K/Ar em torno de 83 Ma.

Recentes atividades de exploração mineral revelaram a presença de foscoritos associados aos carbonatitos. De acordo com Brod et al. (2004), há um corpo carbonatítico/foscorítico central, circundado por uma zona de bebedourito composto por diopsídio, flogopita, magnetita, perovskita, apatita, calcita e, subordinadamente, ilmenita. Dunitos e peridotitos ocorrem próximos às margens norte e nordeste. A série bebedourítica é acamadada e variações modais são comuns, com zonas de concentração de apatita ou de magnetita+perovskita. Estas zonas foram descritas por Mariano e Marchetto (1991) como sendo desde concordantes (estratos) até discordantes (diques). Gibson et al. (1995b) descreveram diques de flogopita picritos cortando dunitos na porção norte do complexo. Os únicos efeitos de contato observados no complexo são a silificação de rocha encaixante. Mariano & Marchetto (1991) enfatizam que não foram encontrados fenitos nem indicações de metassomatismo alcalino na encaixante regional do complexo, apesar de cuidadoso exame em busca dos mesmos.



Figura 2.3 - Imagem de satélite IKONOS (2002), mostrando conspícua expressão circular do complexo de Serra Negra. A porção mais escura do centro do domo é a lagoa norte de Serra Negra.

As partes mais elevadas da estrutura dômica são formadas por múltiplos anéis concêntricos de quartzitos, e as depressões entre os anéis são ocupadas por folhelhos, que são mais facilmente erodidos. A superfície do domo apresenta-se peneplanizada em aproximadamente 1250 m, apenas com uma suave depressão central. Os terrenos ao redor apresentam uma altitude média de 950 a 1050 m, contrastando fortemente com a altitude do topo do domo (Fosfertil - Relatório Interno).

As primeiras pesquisas minerais na área de Serra Negra foram realizadas em 1968-1969 pelo DNPM durante o programa de reconhecimento das chaminés alcalinas do oeste mineiro, com a execução do mapeamento geológico da estrutura dômica e de uma pesquisa preliminar com sondagem rotativa. A Cia. Meridional de Mineração (CMM) realizou uma pequena campanha de sondagem exploratória. Nas décadas de 80 e 90, foi a empresa CBMM que realizou campanhas exploratórias para pesquisar titânio.

A partir de 2003, a Fosfertil iniciou a pesquisa mineral em diversas etapas. A primeira ocorreu em 2003, com o objetivo de confirmar a existência de mineralização de fosfato indicada nas sondagens anteriores e definir, numa tentativa mais ampla, os limites da mineralização na área livre de inundação. A segunda etapa ocorreu em 2004-2005, momento em que a análise dos dados e as interpretações geológicas obtidas até então levavam à dedução de uma intrusão carbonatítica. Foi projetada a extensão da malha de sondagem para cobrir a depressão central do domo, que é em parte coberta por lâmina d'água ou por regiões pantanosas (figura 2.4). Os resultados dessa sondagem confirmaram a hipótese inicial da ocorrência de carbonatitos na depressão central de Serra Negra, ao revelar um corpo de carbonatito dolomítico com foscoritos subordinados. A terceira etapa ocorreu em 2005-2006, com o objetivo de delimitar com maior detalhe a extensão da mineralização de fosfato indicada nas campanhas anteriores, no lado leste da lagoa, e completar a malha exploratória da lagoa sul. Em 2009, a Fosfertil realizou a 'Campanha A', com o objetivo de confirmar o potencial mineral de fosfato em volta da lagoa central de Serra Negra, aonde, até aquele momento, os dados de sondagem eram escassos.

As 39 amostras utilizadas neste trabalho são provenientes das campanhas de sondagem da Fosfertil 2003, 2004-2005 e 2005-2006. Essa amostragem foi realizada de forma a englobar todas as variações litológicas do complexo. A localização das amostras está apresentada no Anexo I. Não foi possível amostrar os testemunhos de sondagem das campanhas anteriores por não estarem mais preservados, nem os da Campanha A, realizada em 2009, devido à execução das sondagens, o tratamento e a análise dos dados terem ocorrido durante a fase final do presente trabalho.



Figura 2.4 - Vista geral da lagoa de Serra Negra. Visão do sudeste do domo.

A figura 2.5 apresenta um mapa geológico esquemático do complexo de Serra Negra. Como todos os complexos da APIP estão cobertos por espessas lateritas que chegam a mais de 200 m de espessura, o acesso a afloramentos superficiais e contínuos de amostras frescas é praticamente impossível. Todavia, Catalão I e II, Araxá e Tapira apresentam excelentes exposições nas frentes de lavra de nióbio e fosfato, o que não ocorre no domo de Serra Negra, onde os afloramentos são extremamente escassos. Apenas raros afloramentos de dunitos serpentinizados ocorrem na região noroeste do domo. Portanto, o mapa geológico apresentado neste trabalho foi elaborado a partir das informações provenientes da análise dos testemunhos de sondagem, da petrografia e de interpretações geoquímicas.



Figura 2.5 - Mapa geológico esquemático do complexo de Serra Negra, com base em testemunhos de sondagem e dados de exploração. Os furos de sonda aqui representados referem-se aos furos que atingiram a rocha fresca.

Dunitos compreendem cerca de 70% do complexo e ocorrem a partir do contato externo com o quartzito encaixante, até próximo ao centro do domo. São cumulados finos, formados principalmente por olivina, além de magnetita, flogopita, pequena quantidade de carbonato intercumulus e serpentina e clinohumita como produtos de alteração.

Nas porções central e norte do complexo encontram-se duas intrusões de magnesiocarbonatito. A intrusão central é formada predominantemente por cumulados grossos de dolomita, com magnetita, flogopita e, frequentemente, barita. A intrusão setentrional é formada por dois tipos de magnesiocarbonatito. O primeiro consiste de cumulados médios a grossos de dolomita, e o segundo, de diques de magnesiocarbonatito fino, quase monominerálico, com quantidades subordinadas de magnetita e flogopita.

O alojamento dos magnesiocarbonatitos causou auréolas de brechação nos dunitos encaixantes. A maioria das brechas é formada por veios e diques de carbonatito cortando a rocha silicática, que está convertida em flogopitito. Brechas polimíticas são mais restritas, formadas por fragmentos angulosos e de tamanhos variáveis, principalmente de dunitos e bebedouritos, numa matriz formada principalmente por carbonato, sendo associadas a um estilo explosivo de intrusão carbonatítica. A existência de atividade explosiva intra-câmara foi reconhecida por Ribeiro et al. (2005a) no complexo de Catalão I, e parece ser uma feição recorrente nos complexos da APIP.

Associados aos magnesiocarbonatitos da intrusão norte, foram encontrados cumulados foscoríticos restritos, formados por apatita, carbonatos, magnetita e tetra-ferriflogopita.

No interior da intrusão setentrional, foram delimitadas duas regiões com predomínio de veios e diques de calciocarbonatitos. Ambas contêm calciocarbonatitos equigranulares, finos, com tetra-feriflogopita e magnetita que podem apresentar bandamento marcado por magnetita e tetra-ferriflogopita.

Dentro do domínio dos calciocarbonatitos ocorrem porções muito ricas em apatita, que foram classificadas como apatita calciocarbonatitos. Essas rochas apresentam bandamento difuso, textura granular hipidiomórfica e são formadas principalmente por carbonatos e apatita, além de magnetita e flogopita/tetra-ferriflogopita. Podem ainda conter olivina e quantidades acessórias de pirita, pirrotita e pirocloro. A apatita está comumente concentrada em bandas irregulares de espessura centimétrica e a olivina ocorre somente no interior dessas bandas.

Em alguns locais, os apatita calciocarbonatitos passam gradacionalmente para cumulados foscoríticos. Estas intercalações são geralmente decimétricas, mas podem atingir até dezenas de metros. Os cumulados foscoríticos consistem de apatita, carbonato, magnetita e tetra-ferriflogopita, com pirocloro acessório. A textura é granular hipidiomórfica, com apatita e, mais tardiamente, magnetita como fases cumulus. Tetra-ferriflogopita é fina a grossa e subédrica e carbonato é intercumulus ou forma bolsões centimétricos irregulares.

Algumas ocorrências de bebedourito foram encontradas, associadas às bordas das intrusões de magnesiocarbonatitos. Essas rochas apresentam textura granular hipidiomórfica grossa, localmente pegmatítica, com olivina e perovskita cumulus e flogopita e magnetita intercumulus.

Traquitos e sienitos parecem ser volumetricamente pouco importantes. Diques de traquito porfirítico de espessura centimétrica a decimétrica cortam tanto a intrusão central de magnesiocarbonatito quanto as brechas em torno da intrusão setentrional de magnesiocarbonatito. São compostos por fenocristais de K-feldspato e biotita, alem de biotita e magnetita na matriz.

Diques de flogopita picritos centimétricos a decimétricos cortam tanto a intrusão setentrional de magnesiocarbonatitos quanto sua auréola de brecha. São formados por fenocristais milimétricos de olivina e flogopita numa matriz de granulação fina, cinza escura, formada principalmente por flogopita, carbonatos, perovskita e minerais opacos. Sua estrutura é geralmente maciça.

#### PETROGRAFIA

Assim como outros complexos da APIP, como Tapira (Brod, 1999; Brod et al., 2000, 2001), Salitre (Barbosa et al., 2010a,b,c) e Catalão I (Ribeiro et al., 2001; Ribeiro, 2008; Cordeiro et al., 2010a,b,c), o complexo de Serra Negra é composto por rochas de distintas séries petrogenéticas. Além dos flogopita picritos, que também foram reconhecidos em Tapira (Brod, 1999), as rochas de Serra Negra pertencem a duas séries petrogenéticas principais, bebedourítica e carbonatítica, cujas subdivisões, com base em critérios texturais e composicionais e feições petrográficas, estão detalhadas nas próximas seções.

#### FLOGOPITA PICRITOS

Os flogopita picritos (figura 2.6) são formados por fenocristais milimétricos de olivina e flogopita em uma matriz de granulação fina, cinza-escura, formada por flogopita, carbonatos, perovskita e minerais opacos. Sua estrutura é geralmente maciça, mas alguns diques contêm fenocristais concentrados no centro, indicando diferenciação de fluxo (figura 3.3).



Figura 2.6 - Aspectos petrográficos dos flogopita picritos do complexo de Serra Negra. (A) feição macroscópica do flogopita picrito (amostra LG02-86). (B) Fotomicrografia de flogopita picrito mostrando glóbulos de carbonato. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG02-86). cbnt=carbonato, mt=magnetita, phl=flogopita.

Sob o microscópio, foram observados cerca de 20% de fenocristais de flogopita e olivina numa matriz formada por 50% de flogopita, 20% de glóbulos de carbonato, 5% perovskita, 5% de minerais opacos, além de carbonato intersticial. Os fenocristais de olivina (1 mm) são euédricos e geralmente estão serpentinizados. Os fenocristais de flogopita (1 mm) são euédricos a subédricos, geralmente com bordas alteradas para tetra-ferriflogopita. A matriz dos flogopita picritos é formada por flogopita fina (0.1 a 0.25 mm), glóbulos de carbonato, perovskita e minerais opacos finos (0.1 a 0.25 mm), subédricos a euédricos e espalhados na matriz, e carbonato intersticial (0.2 mm). Preenchimento de fraturas por serpentina é comum nestas rochas, e uma característica típica de sua alteração supergênica.

#### ROCHAS DA SÉRIE BEBEDOURÍTICA

No complexo de Serra Negra, a série bebedourítica compreende principalmente dunitos, cumulados ricos em perovskita e um grupo mais evoluído de traquitos/sienitos. O sistema de classificação proposto por Brod et al. (2004) considera bebedouritos em termos do silicato essencial (diopsídio + olivina), fosfato (apatita) e óxido (magnetita + perovskita). No entanto, a magnetita é muitas vezes uma fase intercumulus nessas rochas. Portanto, o presente trabalho adota uma versão modificada do diagrama, que desconsidera a magnetita (e quaisquer outros minerais opacos) a partir do ápice de óxido, concentrando-se apenas nas fases cumulus (figura 2.7A). Nesse diagrama, as rochas estudadas localizam-se no campo de dunitos e olivina perovskititos. Quando comparadas com bebedouritos de Tapira e Salitre, estas rochas apresentam semelhanças modais com os termos menos evoluídos da série bebedourítica daqueles complexos (Brod, 1999; Barbosa et al., 2010a), especialmente no tocante à presença de olivina e à grande abundância de perovskita. A Figura 2.7B detalha a composição modal de cada amostra. É importante notar que não existe uma gradação modal óbvia entre os dois grupos, uma vez que os dunitos são desprovidos de perovskita, ao contrário do que ocorrem em Salitre I (Barbosa et al., 2010a). Características texturais destas rochas são ilustradas na figura 2.8.







Figura 2.7 - Composição mineralógica das rochas da série bebedourítica do complexo de Serra Negra, exceto traquitos/sienitos. (A) Diagrama de classificação modificado de Brod et al. (2004) mostrando os campos de bebedouritos primitivos e bebedouritos evoluídos de Tapira (Brod, 1999) e Salitre I (Barbosa et al., 2010a). (B) composição modal das amostras estudadas.



Figura 2.8 - Aspectos petrográficos das rochas da série bebedourítica do complexo de Serra Negra. (A) Aspecto macroscópico do dunito. Notar flogopita, provavelmente cumulus, no canto superior direito (amostra U167-39-155.5). (B) Fotomicrografia do dunito mostrando cristais de olivina cumulus e magnetita intercumulus. Observe a reação da coroa de flogopita neste último. Lu z plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra Z48-42-158). (C) Aspecto macroscópico de perovskita bebedourito grosso (amostra VW 131-29-86.50). (D) Fotomicrografia de perovskita bebedourito, mostrando perovskita cumulus e magnetita cumulus a intercumulus. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra X72-173.6). (E) Aspecto macroscópico do traquito porfirítico (amostra Z60-121.5). (F) Fotomicrografia de traquito porfirítico, mostrando microfenocristais de K-

feldspato e biotita, em uma matriz rica em biotita. Polarizadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra Z60-121.5). bt=biotita, kf=feldspato potássico, mt=magnetita, ol=olivina, phl=flogopita, pv=perovskita.

Os dunitos (figura 2.8A) são cinza-escuros, faneríticos, finos, com estrutura cumulus dada por variações modais de olivina, magnetita e flogopita e pequena quantidade de carbonato intercumulus. Minerais secundários incluem serpentina e clinohumita. Olivina é uma fase cumulus, variando de 0.05 a 2 mm, com finas inclusões de minerais opacos. É freqüente a substituição das bordas de cristais de olivina por serpentina, tendo magnetita como subproduto da reação. Flogopita é fina (0.25 mm), intercumulus, subédrica à anédrica, geralmente associada à magnetita, formando bordas na última (figura 2.8B), possivelmente devido à reação da magnetita com um líquido residual rico em potássio. Magnetita é uma fase cumulus, geralmente tardia, a intercumulus, fina (0.25 mm), e ocorre também como inclusões em olivina. Carbonato é fino e intercumulus. Serpentina e clinohumita formam bordas em cristais de olivina, como produto de alteração.

Os bebedouritos (figura 2.8C) são cinza-escuros, com granulação grossa, localmente pegmatóides, compostos principalmente por perovskita, além de flogopita e magnetita, com uma textura em mosaico e estrutura maciça (figura 2.8D). Olivina é tipicamente uma fase cumulus, ocorre como cristais euédricos. Perovskita é uma fase cumulus euédrica, variando de 0.15 a mais de 3 mm, e pode ocorrer também como finas inclusões em magnetita. Magnetita é uma fase cumulus a intercumulus, variando de 0.1 a 2 mm, subédrica a anédrica. Flogopita é uma fase intercumulus, subédrica, de 0.2 a 1 mm, e com indicações de absorção regular, sugerindo uma variedade rica em Al. Flogopita anédrica a subédrica também forma finas bordas nos cristais de perovskita.

A amostra de traquito disponível para este estudo apresenta-se um pouco intemperizada, tratando-se de um dique de traquito porfirítico (figura 2.8E) constituído por microfenocristais de feldspato alcalino submilimétrico e biotita, em matriz fina rica em biotita e magnetita (figura 2.8F). A composição modal é cerca de 83% feldspato potássico, 15% de biotita, e 2% de magnetita.

#### ROCHAS DA SÉRIE CARBONATÍTICA

Três principais grupos de carbonatitos foram reconhecidos no complexo de Serra Negra: apatita calciocarbonatitos, calciocarbonatitos e magnesiocarbonatitos.

A classificação das rochas estudadas no sistema de classificação química de Woolley e Kempe (1989) é mostrada na figura 2.9A. Note que os carbonatitos de Serra Negra, tanto o cálcico quanto o magnesiano, são bastante restritos em composição, comparativamente aos carbonatitos dos complexos de Araxá, Tapira, Salitre e Catalão I. Além disso, é importante ressaltar que, para a maioria dos carbonatitos da APIP que caem no campo dos ferrocarbonatitos, o alto teor de ferro não é devido à presença de carbonato rico em ferro, mas sim de outros minerais, como óxidos (principalmente magnetita). Fato semelhante foi também evidenciado em outros complexos da APIP (Brod, 1999; Cordeiro et al., 2010a; Barbosa et al., 2010c). A Figura 2.9B detalha a composição modal de cada amostra, e as figuras 2.10, 2.11 e 2.12 ilustram características texturais.



Figure 2.9 - (A) Diagrama de Classificação de Woolley e Kempe (1989) mostrando os carbonatitos do complexo de Serra Negra, comparados a calciocarbonatitos e magnesiocarbonatitos de outros complexos da APIP (Tapira, Salitre e Catalão I). Os dados dos carbonatitos da APIP são de Araújo (1996), Brod (1999), Traversa et al. (2001), Gomes e

Comin-Chiaramonti (2005), Barbosa et al. (2010c) e Cordeiro et al. (2010a). (B) Composição modal das amostras estudadas.

Os carbonatitos do complexo de Serra Negra variam em estrutura desde bastante homogêneos a claramente bandados, com variações modais em carbonato, apatita, óxidos e olivina, e são frequentemente interpretados como o produto da segregação de minerais extraídos a partir do magma carbonatítico. Segregação magmática frequentemente produz camadas ricas em apatita e magnetita que se assemelham a rochas da série foscorítica. Estes são designados aqui como cumulados foscoríticos, e estão descritos separadamente no final desta seção.

Os apatita calciocarbonatitos são branco-acinzentados e têm tipicamente granulação fina a média (figuras 2.10A e 2.10C). Flogopita e magnetita estão presentes em quantidades subordinadas, e olivina foi encontrada em algumas amostras. Sulfetos (pirita e pirrotita) e pirocloro são acessórios comuns. Apatita (0.1 a 2 mm) é euédrica a subédrica, prismática, com bordas arredondadas, muitas vezes concentrada e orientada em bandas (figura 2.10B), e pode conter abundantes melt inclusions ricas em carbonato (figura 2.10D). Inclusões cristalinas são principalmente de flogopita e minerais opacos. Magnetita ocorre preferencialmente associada à apatita nas bandas, como cristais euédricos (2.5 mm) com inclusões de apatita e flogopita. Flogopita varia de euédrica a quase anédrica (2.5 mm), e ocorre também como finos grãos (0.1 mm). Os núcleos das lamelas de flogopita apresentam indicações de absorção normal, sugerindo composição rica em Al, mas as bordas são muitas vezes de tetra-ferriflogopita, sugerindo reação da flogopita tardiamente formada com um resíduo pobre em Al ou, alternativamente, que alguns dos cristais de flogopita podem ser xenocristais neste tipo de rocha. Mais raramente, as lamelas são integralmente compostas de tetra-ferriflogopita. O carbonato é subédrico (0.5 a 2 mm) e forma uma matriz granular com textura em mosaico. Olivina é subédrica, (1.25 mm), geralmente associada às bandas ricas em apatita. Pirocloro ocorre como pequenos grãos euédricos (0.25 mm), disseminados. Clinohumita é um produto de alteração comum nas bordas dos cristais de olivina e, em casos raros, substitui integralmente os cristais originais.



Figura 2.10 - Aspectos petrográficos dos apatita calciocarbonatitos do complexo de Serra Negra. (A) Apatita calciocarbonatito com olivina (amostra LG03-69.5). (B) Fotomicrografia de apatita calciocarbonatito com olivina. Os cristais de apatita estão orientados formando um bandamento magmático. Polarizadadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG24-36-124). (C) Apatita calciocarbonatito, com um incipiente bandamento formado por apatita (amostra VW 131-30-92.5). (D) Fotomicrografia de apatita calciocarbonatito mostrando *melt inclusions* em apatita. Polarizadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra VW 131-30-92.5). (D) Fotomicrografia de apatita calciocarbonatito mostrando *melt inclusions* em apatita. Polarizadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra VW - 131-30-92.5). ap=apatita, cbnt=carbonato, mt=magnetita, ol=olivina, phl=flogopita.

Os calciocarbonatitos apresentam coloração branca (figuras 2.11A e 2.11C), granulação fina a média, vestígios de pirocloro e representam possíveis resíduos do fracionamento de apatita, magnetita e olivina a partir dos apatita calciocarbonatitos descritos anteriormente. Estas rochas ocorrem tanto como diques de granulação fina em outras rochas, provavelmente formados por magma residual extraído desse sistema (figura 2.11A), quanto em bandas carbonatíticas em cumulados, tais como aquelas nas figuras 2.14A, 2.14C e 2.14E. O carbonato é subédrico a anédrico, 0.15 a 0.75 mm, e forma uma textura granular. Em algumas amostras, o carbonato está fortemente recristalizado ao longo de fraturas, desenvolvendo um aspecto turvo (figura 2.11D),

semelhante ao reconhecido na recristalização *subsolidus* de carbonato em Tapira (Brod, 1999) e Catalão I (Cordeiro et al., 2010c). A magnetita apresenta granulação fina a grossa, em média 0.15 mm, quase euédrica, preferencialmente concentrada em faixas, juntamente com flogopita e apatita, e às vezes tem textura poiquilítica (figura 2.11B). O tipo de mica presente é tetra-ferriflogopita euédrica a subédrica, com uma forte cor vermelha e direção de absorção em sentido invertido. Localmente, os núcleos das lamelas podem ser ricos em alumínio, com direção de absorção normal, e as bordas formadas por tetra-ferriflogopita, sugestivas de reação com um líquido residual pobre em Al (figura 2.11D). Apatita varia de 0.25 a 0.5 mm, é tipicamente subédrica a euédrica, prismática, geralmente forma bolsões de espessura milimétrica a centimétrica e que podem conter também tetra-ferriflogopita. Localmente, a apatita é rica em minerais opacos. Pirocloro é euédrico, ca. 0.6 mm, com zonação concêntrica, ocorrendo sempre dentro ou em estreita associação com os bolsões ricos em apatita.



Figura 2.11 - Aspectos petrográficos dos calciocarbonatitos do complexo de Serra Negra. (A) calciocarbonatito fino (amostra LG06-32-100.30). (B) Fotomicrografia de calciocarbonatito mostrando magnetita poiquilítica. Lu z plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG14-94.3B). (C) calciocarbonatito (amostra LG13-125). (D) Fotomicrografia de calciocarbonatito mostrando flogopita aluminosa (núcleo) com borda de tetraferriflogopita. O carbonato com aspecto turvo corresponde a calcita com abundantes microinclusões, provavelmente resultantes de exsolução. Lu z plano-polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG06-100.30). cbnt=carbonato, mt=magnetita, phl=flogopita, TFP=tetra-ferriflogopita.

Os magnesiocarbonatitos são brancos, finos (figura 2.12A) a localmente grossos (figura 2.12C), equigranulares, com barita, sulfetos e pirocloro acessórios. Carbonato é subédrico, com média de 1.75 mm e contatos entre grãos geralmente irregulares (figura 2.12B). A mica é tetra-ferriflogopita (figura 2.12D) e ocorre como pequenas lamelas, ca. 0.2 mm, euédricas e subédricas. Porções ricas em tetra-ferriflogopita são comuns, mas não o suficiente para desenvolver bandamento composicional na rocha. Tetra-ferriflogopita também ocorre como inclusões em carbonato e apatita. Apatita é rara, euédrica, prismática, com até 0.15 mm,

geralmente associada à magnetita. Esta é subédrica (0.4 a 1.8 mm), de ocorrência restrita, geralmente associada à flogopita ou formando inclusões nela. Barita (0.1 a 0.6 mm) é subédrica, disseminada. Sulfetos (até 1 mm) são principalmente pirrotita e mais raramente pirita. Mais raramente ocorrem em veios e bolsões interpretados como secundários. Pirocloro é raro, subédrico, ca. 0.25 mm. A presença de carbonato turvo sugere que algumas amostras da intrusão central podem estar levemente alteradas por metassomatismo ou intemperismo.



Figura 2.12 - Aspectos petrográficos dos magnesiocarbonatitos do complexo de Serra Negra (A) magnesiocarbonatito fino da intrusão norte (amostra LG02-28-86.4). (B) Fotomicrografia de magnesiocarbonatito da intrusão norte mostrando pirocloro acessório com zonação concêntrica. Luz plano-polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG08-23-107). (C) Magnesiocarbonatito grosso da intrusão central (amostra LG32-64.20).
(D) Fotomicrografia de magnesiocarbonatito da intrusão central mostrando cristais de tetra-ferriflogopita euédrica. Luz plano-polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG32-64.20).
(D) Fotomicrografia de magnesiocarbonatito da intrusão central mostrando cristais de tetra-ferriflogopita euédrica. Luz plano-polarizada, campo de visão = 1.5 mm de largura (amostra LG32-64.20). cbnt=carbonato, mt=magnetita, pcl=pirocloro, TFP=tetra-ferriflogopita.

#### Cumulados foscoríticos

Os cumulados foscoríticos ocorrem como camadas ricas em apatita e magnetita em calciocarbonatitos e, mais raramente, em magnesiocarbonatitos. Todos os foscoritos encontrados situam-se na intrusão norte. Suas propriedades texturais e relações nos testemunhos de sondagem sugerem que eles são cumulados separados a partir do magma carbonatítico, ao invés de foscoritos *bona fide*. Se classificadas no diagrama Yegorov (1993), essas rochas estariam nos campos dos nelsonitos e apatititos, uma vez que elas não têm olivina (figura 2.13A). Se a abordagem sugerida por Krasnova et al. (2004a) fosse adotada (ou seja, considerando outros silicatos magnesianos como a flogopita, além da olivina), elas estariam nos campos de foscoritos ricos em apatita e nelsonitos. A composição modal das amostras estudadas está apresentada na figura 2.13B, e suas características texturais são ilustradas na figura 2.14.



**LEGENDA:** 

X Cumulados foscoríticos associados a calciocarbonatitos X Cumulados foscoríticos associados a magnesiocarbonatitos



Figura 2.13 - Composição mineralógica dos cumulados foscoríticos do complexo de Serra Negra. (A) diagrama de classificação de Yegorov (1993). (B) composição modal para as amostras estudadas.

Essas rochas são cinza-escuras, com granulação grossa, grande variação modal, pirocloro e sulfetos acessórios, bandamento magmático pronunciado, e gradação para carbonatitos (figuras 2.14A e 2.14C). Às vezes, o bandamento é deformado ou interrompido devido a movimentos de magma na câmara (figura 2.14E). Microscopicamente, apresentam uma estrutura de bandamento magmático bem marcada pela apatita (figura 2.14D). A apatita é prismática, variando de 0.25 a 2 mm. Tende a ser euédrica, mas às vezes apresenta um aspecto subédrico a anédrico. Cristais de carbonato variam de 0.2 a 1.5 mm, são anédricos e intercumulus (figura 2.14B) e também formam bandas e bolsões milimétricos a centimétricos, irregulares. Magnetita varia de 0.2 a 2 mm e é subédrica a anédrica, está quase sempre em contato com a apatita e também associada à flogopita. Tetra-ferriflogopita varia de fina a grossa e de anédrica a euédrica e muitas vezes apresenta bordas tardias de tetra-ferriflogopita poiquilítica (figura 2.14F). Pirocloro (1.5 mm) apresenta coloração marrom-esverdeada, é subédrico e forma prismas com zonação concêntrica. Sulfetos (até 1 mm) são pirrotita e pirita. Ocorrem também em veios interpretados como secundários.



Figura 2.14 - Aspectos petrográficos dos cumulados foscoríticos do complexo de Serra Negra. (A) e (C) cumulados foscoríticos bandados, com camadas bem definidas de apatita, apatita + magnetita e camadas ricas em carbonato (amostras LG-11-85 e LG14-94.3A, respectivamente). (E) Bandamento parcialmente interrompido por fluxo (amostra LG18-138.7). (B) Fotomicrografia de cumulado foscorítico mostrando apatita fina associada a carbonato. Polarizadores cruzados, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG11-85A). (D) Fotomicrografia de cumulado foscorítico com bandamento magmático pronunciado formado por apatita. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG04-67). (F) Fotomicrografia de cumulado foscorítico com xenocristal de flogopita aluminosa e borda de tetra-ferriflogopita. Observe a zonação concêntrica do cristal original, interrompida

por dissolução e sobrecrescimento de uma borda poiquilítica com comportamento óptico diferente do núcleo. Luz plano-polarizada, campo de visão = 3.5 mm de largura (amostra LG14-94.3A). ap=apatita, cbnt=carbonato, mt=magnetita, phl=flogopita, TFP=tetra-feriflogopita.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Amaral, G., Bushee, J., Cordani, U.G., Kawashita, K., Reynolds, J.H. 1967. Potassium – argon ages of alkaline rocks from Southern Brazil. Geochimica et Cosmochimica Acta 31: 117-142.

Andrade, F.R.D., Moller, P., Luders, V., Dulski, P., Gild, H.A. 1999. Hydrothermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapuã carbonatites, southern Brazil: behavior of selected trace elements and stable isotopes (C, O). Chemical Geology 155:91-113.

Antonini, P., Comin-Chiraramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Riffel, B.F., Yamamoto, E. 2003. The early proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia state, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for an enriched mantle origin. Mineralogical Magazine 67 (5): 1039-1057.

Araújo, D.P., 1996. Metassomatismo no complexo carbonatítico Catalão I: implicações para a composição do magma carbonatítico e para o metassomatismo carbonatítico no manto superior. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasil.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Dantas, E.L. Santos, R.V., Pinto, H.S.D., Araújo, I.M.C.P. 2010c. Mineralogia e petrologia do complexo alcalino-foscoríticocarbonatítico de Salitre I (Minas Gerais, Brasil). Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Santos, R.V., Dantas, E.L. 2010b. Foscoritos do complexo de Salitre, MG, Brasil: origem e implicações petrogenéticas. Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Dantas, E.L. 2010a. Bebedourite from its type area (Salitre I complex): a key petrogenetic series in the Late-Cretaceous Alto Paranaiba kamafugite-carbonatite-phoscorite association, Central Brazil. Submetido a Earth Science Reviews.

Beccaluva, L., Barbieri, M., Born, H., Brotzu, P., Coltorti, M., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C.B., Macciotta, G., Morbidelli, L., Ruberti, E., Siena, F., Traversa, G. 1992. Fractional crystallization and liquid immiscibility processes in the alkaline-carbonatite complex of Juquia (São Paulo, Brazil). Journal of Petrology 33: 1371-1404.

Bizzi L.A., De Wit M.J., Smith C.B., McDonald I., Armstrong R.A., 1995. Heterogeneous enriched mantle materials and Dupal-type magmatism along the SW margin of the São Francisco Craton, Brazil. Journal of Geodynamics 20: 469-491.

Brod, J.A. 1999. Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil. PhD Thesis, University of Durham, UK.

Brod, J.A., Gaspar, J.C., Araújo, D.P., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C. 2001. Phlogopite and tetra-ferriphlogopite from brazilian carbonatite complexes: petrogenetic constraints and implications for mineral-chemistry systematics. Journal of Asian Earth Sciences 19:265-296.

Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C., Seer, H.J., Moraes, L.C., Boaventura, G.R. 2000. Kamafugite affinity of the Tapira alkaline-carbonatite complex (Minas Gerais, Brazil). Revista Brasileira de Geociências 30:404-408.

Brod, J.A., Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Junqueira-Brod, T.C., Barbosa, E.S.R., Riffel, B.F., Silva, J.F., Chaban, N., Ferrarri, A.J.D. 2004. Geologia e Mineralizações dos Complexos Alcalino-Carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba. In: 42° Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Minas Gerais, Excursão 1: 1-29 (CD-ROM).

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Castorina, F., Censi, P., Antonini, P., Furtado, S., Ruberti, E., Scheibe, L.F. 2002. Geochemistry and geodynamic implications of the Anitápolis and Lages alkaline – carbonatites complexes, Santa Catarina statre, Brazil. Revista Brasileira de Geociências 32 (1): 43-58.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Cundari, A., Castorina, F., Censi, P. 2007. A review of carbonatitic magmatism in the Paraná-Angola-Namíbia (PAN) system. Periodico di Mineralogia 76:2-3, 25-78.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Dantas, E.L., Barbosa, E.S.R., 2010a. Mineral chemistry and petrology of the primary Niobium ore from the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Central Brazil. Submetido a Journal of Petrology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Gaspar, J.C., Barbosa, E.S.R., Santos, R.V., Assis, L.C., Palmieri, M., 2010b. Pyrochlore chemistry from the primary Niobium deposit of the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Brazil. Submetido a Economic Geology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Santos, R.V., 2010c. Stable O and C isotopes, and carbonate chemistry in phoscorites and Nb-rich nelsonites from the Catalão I carbonatite complex, central Brazil: implications for phosphate-iron-oxide magmas. Submetido a Contributions to Mineralogy and Petrology.

Costa, M.L., Fonseca, L.R., Angélica, R.S., Lemos, V.P., Lemos, R.L. 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. Journal of Geochemical Exploration 40: 193-204.

Gaspar, J.C., Wyllie, P.J. 1983a. Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil. American Mineralogist 68:195-213.

Gaspar, J.C., Wyllie, P.J. 1983b. Ilmenite (high Mg,Mn,Nb) in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil. American Mineralogist 68:960-971.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. 1995b. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. Earth and Planetary Science Letters 136: 149-165.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Mitchell J.G. 1997b. Temporal variation in magma sources related to the impact of the Tristan mantle plume. In: C.J. Hatton (Ed.) PPM'97 International Symposium on plumes, plates & mineralization (Abstracts). Pretoria, 37-38.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Leonardos, O.H., Dickin, A.P., Mitchell, J.G. 1995a. The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume – evidence from large-volume, mafic, potassic magmatism in SE Brazil. Journal of Petrology 36:189-229.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Weska, R.K., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. 1997a. Late Cretaceous rift – related upwelling and melting of the Trindade starting mantle plume head beneath western Brazil. Contributions of Mineralogy and petrology 126: 303-314.

Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P., 2005. Some notes on the Alto Paranaiba Igneous Province. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 317-340.

Gomes, C.B., Ruberti, E. Morbidelli, L. 1990. Carbonatite complexes of Brazil: a review. Journal of South American Earth Sciences 3:51-63.

Grasso, C.B., Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Gaspar, J.C. 2006. Mapeamento geológico de detalhe (1:2000) das frentes de lavra da mina da Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A. 43° Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia. Aracaju, Brazil. pp.1-6. (CD-ROM).

Issler, R.S., Silva, G.G. 1980. The Seis Lagos carbonatite complex. XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriu, Anais 3: 1564-1573.

Krasnova, N.I., Petrov, T.G., Balaganskaya, E.G., Garcia, D., Moutte, D., Zaitsev, A.N., Wall, F. 2004a. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: Wall F and Zaitsev AN (eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp. 45-79.

Machado Júnior, D.L. 1992. Geologia do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO). 37° Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, Brasil, pp. 94-95.

Mariano, A.N., Marchetto, M. 1991. Serra Negra and Salitre – carbonatite alkaline igneous complex. In: O.H. Leonardos, H.O.A. Meyer, J.C. Gaspar (Eds.), 5th International Kimberlite Conference (Field Guide Book). Araxá, CPRM, Special Publication, Brazil 3 (91):75-79.

Oliveira, I.W.B., Sachs, L.L.B., Silva, V.A., Batista, I.H., 2004. Folha SE.23-Belo Horizonte. In: C. Schobbenhaus, J.H. Gonçalves, J.O.S. Santos, M.B. Abram, R. Leão Neto, G.M.M. Matos, R.M. Vidotti, M.A.B. Ramos, J.D.A. Jesus (Editors). Carta geológica do Brasil ao millionésimo: Sistema de Informações Geográficas – SIG e 46 folhas na escala 1: 1.000.000. Brasília: CPRM. 41 CD-ROMPack.

Morbidelli, L., Gomes, C.B., Beccaluva, L., Brotzu, P., Conte, A.M., Ruberti, E., Traversa, G. 1995. Mineralogical, petrological and geochemical aspects of alkaline and alkaline-carbonatite associations from Brazil. Earth Sciences Reviews 39: 135-168.

Palmieri, M., Ferrari, J.A.D., Brod, J.A., Barbosa, P.A.R. 2006. Geologia da mina de fosfato da Copebrás no complexo foscorítico – carbonatítico de Catalão I. In: 43° Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, Aracaju, Brasil (CD-ROM).
Ribeiro, C.C. 2008. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A., Junqueira-Brod, T.C. 2001. Pipes de brecha e atividade magmática explosiva no complexo carbonatítico de Catalao I, GO. Revista Brasielira de Geociências 31: 417-426.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A. 2005a. Mineralogical and field aspects of magma-fragmentation deposits in a carbonate-phosphate magma chamber: evidence from the Catalão I Complex, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 18: 355-369.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Antonini, P., Andrade, F.R.D. 2002. The geochemistry of the Barra do Itapitapuã carbonatites (Ponta Grossa Arch, Brazil): a multiple stockwork. Journal of South American Earth Sciences 15:215-228.

Thompson, R.N., Gibson, S.A., Mitchell, J.G., Dickin, P., Leonardos, O.H., Brod, J.A., Greenwood, J.C. 1998. Migrating Cretaceous-Eocene magmatism in the Serra do Mar alkaline province, SE Brazil: melts from the deflected Trindade mantle plume? Journal of Petrology 39:1439-1526.

Toledo, M.C.M., Souza, R.V. 1991. Estudo preliminar da alteração intempérica das rochas ultramáficas ricas em apatita da mina Gonzaga de Campos, maciço alcalino de Ipanema, SP. In: III Congresso Brasileiro de Geoquímica, São Paulo. Extends Abstracts. 91-94pp.

Toyoda K., Horiuchi H., Tokonami M., 1994. Dupal anomaly of Brazilian carbonatites - geochemical correlations with hotspots in the South-Atlantic and implications for the mantle source. Earth and Planetary Science Letters 126: 315-331.

Traversa, G., Gomes, C.B., Brotzu, P., Buraglini, N., Morbidelli, L., Principato, M.S., Ronca, S., Ruberti, E. 2001. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências 73: 71-98.

VanDecar, J.C., James, D.E., Assumpção, M. 1995. Seismic evidence for a fossil mantle plume beneath South America and implications for plate sdriving forces. Nature 378: 25-31.

Woolley A.R., Kempe D.R.C., 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In K. Bell (Ed.). Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 1-14.

Yegorov, L.S. 1993. Phoscorites of the Maymecha-Kotuy ijolite-carbonatite association. International Geology Reviews 35:346-358.

### **CAPÍTULO 3**

## Geochemistry and petrology of the Serra Negra Complex, Alto Paranaíba Igneous Province, SE Brazil.

CARLA BERTUCCELLI GRASSO

Fosfertil, Fazenda Chapadão, s/n, Zona Rural CEP 75701-970, Catalão-GO, Brasil Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasília, DF, Brazil

JOSÉ AFFONSO BROD

Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasília, DF, Brazil Universidade Federal de Goiás, Instituto de Estudos Sócio-Ambientais, Goiânia, GO, Brazil

#### **ROBERTO VENTURA SANTOS**

Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasília, DF, Brazil

#### Abstract

The Serra Negra alkaline-carbonatite complex is located in the western portion of the Minas Gerais state, approximately 600 km from Brasilia. The complex intrudes metasedimentary rocks of the Brasília mobile belt, which are deformed into a conspicuous dome structure. With ca.10 km in diameter, it is the largest and least known alkaline-carbonatite complex of Alto Paranaíba Igneous Province (APIP).

The complex consists of ca. 70% of dunite, which occurs from the external contact with the quartzite country rock to near the center of the dome. Two magnesiocarbonatite bodies intruded the central and northern portions of the complex respectively, causing brecciation in dunite country rocks. Within the northern intrusion there are two small regions with a predominance of calciocarbonatite veins and dikes. Within these areas, apatite calciocarbonatites grade into phoscorite cumulates, defining a magmatic banding. Subordinate phoscorite cumulates also occur associated with the northern magnesiocarbonatite intrusion. Perovskite bebedourites are

spatially associated with both the northern and central magnesiocarbonatites intrusions. Phlogopite picrite and porphyritic trachyte dikes cut the other alkaline rock-types.

The phlogopite picrite dikes found in Serra Negra have strong geochemical affinity with other phlogopite picrites and kamafugites from the APIP. Their chemical and isotopic composition indicates that these rocks represent the most primitive magma in the Serra Negra complex. The Serra Negra dunites are a direct result of olivine fractionation from the parental magma, which became gradually enriched in CO<sub>2</sub>, until saturation in this component led the separation of immiscible silicate-carbonatite liquids. The perovskite bebedourites are the result of perovskite accumulation from the silicate immiscible liquid, whereas magnesiocarbonatites represent the carbonatite conjugate. The magnesiocarbonatites evolved by fractional crystallization, yielding an early phoscorite cumulates and a late magnesiocarbonatite cumulates. The central magnesiocarbonatite intrusion is formed mainly by flotation cumulates, usually with high Ba content, which were extracted from a residual magnesiocarbonatite liquid and represent a late member of the carbonatite-series rocks. However, the  $\delta^{18}$ O in high-Ba magnesiocarbonatites suggests localized metasomatic alteration, possibly with introduction of Ba in these rocks.

The accumulation of perovskite bebedourites led to a continuous enrichment in  $SiO_2$  and  $CO_2$  in the residual silicate liquid, resulting in a second immiscibility event, at a more evolved stage in the evolution of the complex. The silicate immiscible liquid generated in this event was felsic and crystallized as trachytes, which represent the most evolved members of the bebedourite-series rocks. The carbonate-rich conjugate formed the apatite calciocarbonatite, and fractionated to produce phoscorite cumulates, and a calciocarbonatite residuum.

Therefore, the different rock-types in the Serra Negra complex are genetically tied to the phlogopite picrite parental magma, but evolved through a complex combination of different petrogenetic processes, such as crystal fractionation and liquid immiscibility. These processes are often evidenced in the generation of several other alkaline-carbonatite complexes and play a decisive role in the generation of these rocks and the associated mineralization.

#### INTRODUCTION

There is a growing number of studies about the alkaline-carbonatite complexes around the world, driven both by economic and petrologic interest. Although volumetrically insignificant in the crust, these complexes are formed by rare magmas and contain various important ore deposits such as phosphate, niobium, REE, barite, anatase, magnetite, vermiculite, copper, uranium, bauxite and fluorite. Petrological, geochemical, isotopic, mineral chemistry and experimental petrology studies have long been used to understand the origin and evolution of carbonatite magmas and their associations (Barker, 1989; Egler, 1989; Eriksson, 1989; Kjarsgaard and Hamilton, 1989; Woolley, 1989; Woolley and Kempe, 1989; Gomes *et al.*, 1990; Beccaluva *et al.*, 1992; Conticelli and Peccerillo, 1992; Dalton and Wood, 1993; Yegorov, 1993; Harmer and Gittins, 1998; Lee and Wyllie, 1998b; Bindi *et al.*, 2001; Ruberti *et al.*, 2002; Bell and Rukhlov, 2004, Brod *et al.*, 2004; Krasnova *et al.*, 2004a,b; Srivastava and Sinha, 2004; Ribeiro *et al.*, 2005a,c; Yang and Woolley, 2006; Comin-Chiaramonti *et al.*, 2007; Melluso *et al.*, 2009; Barbosa *et al.*, 2010a,b,c; Cordeiro *et al.*, 2010a,b,c, among others).

In Brazil, the alkaline-carbonatite complexes are mostly concentrated on the edge of the Paraná Basin, in alkaline provinces ranging in age from the Early to Late Cretaceous. In this context, the Late Cretaceous Alto Paranaíba Igneous Province (APIP), at the northeast border of the Paraná Basin, is composed by kamafugites, lamproites, kimberlites and alkaline-carbonatites complexes with a strong potassic affinity (Brod, 1999; Brod *et al.*, 2000). The Serra Negra Complex (SNC), the largest and the least studied of the APIP alkaline-carbonatite complexes, is the subject of this work.

This paper aims to contribute to the knowledge about the origin and evolution of carbonatites and alkaline associated rocks in the SNC using petrographic, mineralogical, geochemical and isotopic data and to compare the results with existing information from other alkaline-carbonatite complexes from APIP and other occurrences around the world.

# GEOLOGICAL CONTEXT – ALKALINE-CARBONATITE PROVINCES IN SOUTH-CENTRAL BRAZIL

Several alkaline igneous provinces occur at the borders of the Paleozoic Parana Basin, in south-central Brazil. Numerous studies about these provinces have been carried out during the last decades (e.g Gomes *et al*, 1990; Beccaluva *et al.*, 1992; Huang *et al.*, 1995; Ruberti *et al.*, 1997; Brod, 1999; Brod *et al.*, 2000; Junqueira-Brod *et al.*, 2000; Brod *et al.*, 2001; Slavec *et al.*, 2001; Ruberti *et al.*, 2002; Brod *et al.*, 2004; Brod *et al.*, 2005b; Ribeiro *et al.*, 2005a; Comin-Chiaramonti *et al.*, 2007; Ribeiro, 2008; Gomide *et al.*, 2009; Grasso and Brod, 2009; Barbosa *et al.*, 2010a,b,c; Cordeiro *et al.*, 2010a,b,c). These provinces may be divided into three main chronological groups: Early Cretaceous, Late Cretaceous and Paleogene.

Alkaline-carbonatite complexes of Early Cretaceous age are mainly located along the Uruguay (Anitápolis and Sapucaí), Arco de Ponta Grossa (Barra do Itapirapuã, Jacupiranga, Juquiá) and Serra do Mar (rare carbonatite dykes, e.g. Itanhaén) lineaments. The alkaline-carbonatite complexes of the Late Cretaceous are concentrated along the Iporá - Alto Paranaíba lineament (Goiás Alkaline Province: Santo Antonio da Barra; Alto Paranaíba Igneous Province: Catalão I and II, Salitre, Serra Negra, Araxá, Tapira), Ponta Grossa Arch (Mato Preto), Taiúva-Cabo Frio lineament and Uruguay lineament (Lages). The paleogene alkaline complexes are distributed along the Taiúva-Cabo Frio (Serra do Mar) lineament. Only Santo Antonio da Barra, in the Goiás Alkaline Province, exhibits occurrences of effusive carbonatite and, as well as the associated alkaline extrusive rocks, these are rarely preserved (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2007).

The Early Cretaceous alkaline magmatism in South-central Brazil has been associated with the impact of the Tristan mantle plume (Gibson *et al.*, 1997b; Milner *et al.*, 1995; Milner & Le Roex, 1996), which is also responsible for the voluminous flood basalts of the Parana Basin. The magmatism from the Late Cretaceous to the Eocene in the northern and northeastern borders of the Paraná Basin has been linked to the Trindade mantle plume (Gibson *et al.*, 1995a, 1997a; Thompson *et al.*, 1998). According to this model, the alkaline magmas of the Alto Paranaíba Igneous Province were formed in the sub-continental lithospheric mantle due to heating caused by the impact of the plume in central Brazil, whereas the Serra do Mar Province represents the leaking of anomalously hot mantle to the south, as the thick lithosphere of the São Francisco craton passed over the location of the plume, during the westward migration of the South American plate.

The Alto Paranaíba Igneous Province (APIP, figure 3.1) is formed by a wide variety of igneous bodies that include dykes, pipes, plugs, diatremes, lava flows, pyroclastic deposits and large plutonic alkaline–carbonatite complexes. The magmas are mostly kamafugites with subordinate amounts of kimberlites and lamproites. This magmatism took place mainly along the Alto Paranaíba Arch, a NW-SE structure separating the Parana and São Francisco basins. The carbonatite-bearing alkaline complexes are, from north to south, Catalão II and Catalão I, Serra Negra, Salitre, Araxa and Tapira. All these rocks intruded the Late-Proterozoic Brasília mobile belt (Gibson *et al.*, 1995a).



Figure 3.1 - Geological map of Alto Paranaíba Igneous Province (APIP). Adaptaded from Oliveira *et al.* (2004), with the locations of alkaline-carbonatite plutonic complexes.

Field and whole-rock chemical evidence for a common origin of the APIP kamafugites and carbonatites from the same ultrapotassic parental magma was given by Brod (1999) and Brod *et al.* (2000). Kamafugite-carbonatite associations were also described by Stoppa and Cundari (1995) and Stoppa *et al.* (1997) in Italy and by Yang and Wooley (2006) in China. In the Goias Alkaline Province, carbonate globules from some kamafugites were interpreted by Junqueira-Brod *et al.* (2005a) as immiscible carbonatite magma.

#### THE SERRA NEGRA COMPLEX

The Serra Negra complex (SNC) is located in the western portion of the Minas Gerais state, SE Brazil, approximately 20 km from the Patrocínio city, and intrudes schists and quartzites of the Late–Proterozoic Brasília mobile belt.

Figure 3.2 shows a geological sketch of the SNC based on drill core information, petrography and exploration geochemical data. The alkaline-carbonatite complexes of the APIP are covered with laterite deposits up to 200 m thick, which severely restricts the access to fresh samples. Unlike other APIP complexes, such as Araxá, Tapira, and Catalão I and II, where good exposures are found at the bottom of phosphate and niobium mining pits, in the SNC outcrops are extremely scarce, restricted to a few serpentinized dunites in the northwest portion of the SNC.



Figure 3.2 - Geological sketch of the Serra Negra complex, based on drill core information, petrography and exploration geochemical data. The drill cores represented here refer to those reaching the fresh rock.

Dunites comprise about 70% of the complex and occur from the external contact with the quartzite country-rock to near the center of the dome. They are fine-grained cumulates comprising olivine, magnetite, phlogopite and a small amount of intercumulus carbonate.

Two magnesiocarbonatite intrusions were recognized in the central and northern portions of the complex. The central intrusion is dominated by coarse-grained magnesiocarbonatite with magnetite and phlogopite, and often containing barite. The northern intrusion is formed by two magnesiocarbonatite types. The first is a medium to coarse-grained cumulus magnesiocarbonatite and the second is fine-grained magnesiocarbonatite dikes with subordinate amounts of magnetite and phlogopite.

The magnesiocarbonatite intrusions caused brecciation in the silicate country rocks. The majority of the breccias are formed by carbonatite veins and dikes cutting and metasomatizing dunites, which are converted to phlogopitites. Polymict breccias are more restricted, formed by angular fragments of varying sizes and compositions (mostly dunites and bebedourites) in a matrix composed mainly of carbonate, and are associated with an explosive style of carbonatitic intrusion. The existence of explosive intra-camera activity was recognized by Ribeiro *et al.* (2005a) in Catalão I complex, and appears to be a recurring feature in the APIP complexes.

Restricted phoscorite cumulates are found associated with the north magnesiocarbonatite intrusion. They are formed by apatite, carbonate, magnetite and tetra-ferriphlogopite.

Two regions where veins and dykes of calciocarbonatites predominate were delimited inside the northern intrusion. In both, the calciocarbonatite is equigranular and fine-grained, with tetraferriphlogopite and magnetite.

Apatite calciocarbonatite occurs in restricted portions of the calciocarbonatite areas, exhibiting diffuse magmatic banding with hypidiomorphic granular texture. This rock contains magnetite and phlogopite/tetra-ferriphlogopite, with accessory pyrite, pyrrhotite and pyrochlore. Apatite is often concentrated in irregular bands reaching more than 1 cm thickness, which may locally contain olivine. Magnetite is a late cumulus phase.

The apatite calciocarbonatites often grade into banded phoscorite cumulates. Passages of interlayering decimeter-sized phoscorites and carbonatites may rich up to 50 m. The phoscorite cumulates are granular hypidiomorphic rocks consisting of apatite, carbonate, magnetite and tetra-ferriphlogopite with accessory pyrochlore. Apatite is an early cumulus phase, followed by

magnetite. Tetra-ferriphlogopite is fine to coarse-grained, subhedral. Carbonate occurs as intercumulus material or forming irregular centimetric pockets.

Perovskite bebedourites occur associated with the borders of both the central and northern magnesiocarbonatite intrusions. They are coarse-grained, granular, hypidiomorphic, locally pegmatitic, consisting of cumulus olivine and perovskite, and intercumulus phlogopite and magnetite.

Trachytes and syenites appear to be of volumetrically little significance. Few porphyritic trachyte dikes, ranging in thickness from centimeter to decimeter, were found in both the central and northern magnesiocarbonatite intrusions. They cut magnesiocarbonatite and breccias, being a relatively late-stage phase in the complex. They consist of K-feldspar and biotite phenocrysts set in a groundmass composed of K-feldspar, biotite, and magnetite.

Phlogopite picrite dikes are centimeter to decimeter-thick and cut the magnesiocarbonatite northern intrusion and their associated breccias. They are formed by olivine and phlogopite phenocrysts set in a fine-grained, dark gray groundmass comprising phlogopite, opaque minerals, perovskite and intersticial carbonate. Their structure is usually massive, although in some cases phenocrysts are concentrated toward the center of the dike, indicating some degree of flow differentiation.

#### PETROGRAPHY

#### PHLOGOPITE PICRITES

In SNC, the phlogopite picrites are formed by millimetric olivine and phlogopite phenocrysts set in a dark gray groundmass composed of phlogopite, carbonates, perovskite and opaque minerals. Their structure is usually massive, but in some dikes the phenocrysts are concentrated toward the center indicating flow-differentiation (figure 3.3A). The typical modal composition is ca. 20% of phlogopite and olivine phenocrysts. in a groundmass composed of 50% phlogopite, 20% of carbonate globules, 5% perovskite, 5% opaque minerals, and interstitial carbonate. The olivine phenocrysts (1 mm) are euhedral, and they are usually serpentinized (figure 3.3B). The phlogopite phenocrysts (1 mm) are euhedral to subhedral, usually with tetra-ferriflogopite rims. The groundmass is formed by fine-grained phlogopite (0.1 to 0.25 mm),

carbonate globules, opaque minerals, perovskite (0.1 to 0.25 mm), and interstitial carbonate (0.2 mm). Serpentine filling fractures of the phlogopite picrites is common, and a typical feature of supergenic alteration.



Figure 3.3 - Petrographic aspects of SNC phlogopite picrites. (A) Macroscopic feature of phlogopite picrite dike in breccia (sample LG01-19-91). (B) Photomicrograph of phlogopite picrite showing serpentinized olivine phenocryst. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm in width (sample LG02-86). Cbnt=carbonate, Mt=magnetite, Phl=phlogopite, Ol=olivine.

#### BEBEDOURITE-SERIES ROCKS

In the SNC, the bebedourite-series comprises mostly dunites, perovskite-rich cumulates, and a more evolved group of trachytes/syenites. The classification scheme proposed by Brod *et al.* (2004) considers bebedourites in terms of their essential silicate (diopside + olivine), phosphate (apatite) and oxide (magnetite + perovskite) components. However, magnetite is often an intercumulus phase in the SNC rocks. Therefore, we used a modified version of the diagram (figure 3.4A) which disregards magnetite (and any other opaque minerals) from the oxide apex, concentrating only in the cumulus phases. The studied SNC rocks plot in the diagram as dunites and olivine perovskities. When compared with Salitre and Tapira bebedourites, these rocks are modally similar to the early-stage perovskite bebedourites (Brod, 1999; Barbosa *et al.*, 2010a) in those complexes. Figure 3.4B details the modal composition of each sample. Textural features of these rocks are illustrated in figure 3.5.



KEY:

📕 Dunite 📃 Perovskite bebedourite 🌑 Primitive bebedourites of Tapira and Salitre I 🛑 Evoved bebedourites of Tapira and Salitre I



Figure 3.4 - Mineralogical composition of the bebedourite-series rocks of SNC, excluding the trachytes/syenites. (A) Classification diagram modified by Brod *et al.* (2004). The bebedourites of Tapira (Brod, 1999) and Salitre (Barbosa *et al.*, 2010a) are shown for comparison. (B) Modal composition for the studied samples.



Figure 3.5 - Petrographic aspects of bebedourite-series rocks in the SNC. (A) macroscopic aspect of dunite (sample Z48-42-158). (B) Photomicrograph of dunite showing olivine and spinel cumulus and carbonate intercumulus. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample S54B-33-133). (C) Macroscopic aspect of coarse-grained perovskite bebedourite (sample X72-44-173.6). (D) Photomicrograph of perovskite bebedourite showing perovskite, olivine, phlogopite and magnetite. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm wide (sample X72-173.6). (E) Macroscopic aspect of porphyritic trachyte (sample Z60-31-121.5). (F) Microscopic aspect of porphiritic trachyte, showing microphenocrysts of K-feldspar and biotite, in a biotite-rich groundmass Crossed polars, field of view = 3.5 mm

mm wide (sample Z60-31-121.5). Bt=biotite, Cbn=carbonate, Kf=K-feldspar, Mt=magnetite, Ol=olivine, Phl=phlogopite, Pv=perovskite.

Dunites show cumulate structures formed by modal variations in olivine, spinel and phlogopite (figure 3.5A). Secondary minerals comprise serpentine and clinohumite. Olivine is a cumulus phase (0.05 to 2 mm). Magnetite is a fine-grained (0.25 mm) cumulus phase. Sometimes, magnetite can be late cumulus to intercumulus. Phlogopite is fine-grained, intercumulus (0.25 mm). It is generally associated with magnetite, forming rims on the latter, possibly through reaction of the magnetite with a potassium-rich residual liquid. Carbonate is fine-grained, intercumulus (figure 3.5B). Serpentine and clinohumite form rims around olivine, as alteration product.

Bebedourites are coarse-grained (figure 3.5C), locally pegmatoidal, composed mostly of perovskite and subordinate phlogopite and magnetite, with a mosaic texture and massive structure. Euhedral olivine is a typical cumulus phase. Perovskite occurs as an euhedral cumulus phase (0.15 to over 3 mm, figure 3.5D) and also as fine-grained inclusions in magnetite. Magnetite is intercumulus, (0.1 to 2 mm), subhedral to anhedral. Phlogopite is an intercumulus, subhedral phase (0.2 to 1 mm), with normal absorption directions, suggesting an Al-rich variety. It also forms thin rims on perovskite.

The sample of trachyte available for this study is an altered, fine-grained porphyritic dike (figure 3.5E), formed by submilimetric alkali feldspar and biotite phenocrysts set in a very finegrained groundmass rich in biotite and magnetite (figure 3.5F). The modal composition is ca. 83% potassium feldspar, 15% biotite and 2% magnetite.

#### CARBONATITE-SERIES ROCKS

Three main groups of carbonatites were recognized in the SNC: apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites and magnesiocarbonatites.

The classification of the studied rocks in the chemical nomenclature scheme of Woolley and Kempe (1989) is shown in figure 3.6A. Note that the SNC carbonatites are fairly resctricted in composition compared with carbonatites from the Araxá, Tapira, Salitre and Catalão I complexes. Also, it should be noted that in most of the APIP carbonatites plotting in the

ferrocarbonatite field the high iron content is not due to the presence of iron carbonate, but a result from the presence of other minerals, such as oxides (mainly magnetite, e.g. Brod, 1999; Cordeiro *et al.*, 2010a; Barbosa *et al.*, 2010c). Figure 3.6B details the modal composition of each sample. Textural features of these rocks are illustrated in figures 3.7, 3.8 and 3.9.



Figure 3.6 - (A) Classification diagram of Woolley and Kempe (1989) showing the SNC carbonatites. Data for the APIP carbonatites [Araújo (1996), Brod (1999), Traversa *et al.* (2001), Gomes and Comin-Chiaramonti (2005), Cordeiro *et al.* (2010a) and Barbosa *et al.* (2010c)] are shown for comparison. (B) Modal composition for the studied samples.

SNC carbonatites vary from fairly homogeneous, to distinctively banded. These structures are expressed as modal variations in carbonate, apatite, oxides, and olivine, and are usually interpreted as the product of segregation of selected minerals from the carbonatite magma. Magmatic segregation often produces apatite and magnetite-rich layers which resemble phoscorite-series rocks. In this work these rocks are called phoscorite cumulates, and are describe separately at the end of this section.

Apatite calciocarbonatites are gravish white (figures 3.7A, 3.7C and 3.7E), typically fine to medium grained, composed of carbonates, apatite and magnetite, with minor phlogopite. These rocks may or not contain olivine. Sulfides (pyrite and pyrrhotite) and pyrochlore are common accessories. Carbonate is subhedral (0.5 to 2 mm), and forms a granular, mosaic-like groundmass. Apatite (0.1 - 2 mm) is often oriented along the banding (figure 3.7B), and may contain abundant melt (carbonate-rich) inclusions (figure 3.7D). Solid inclusions are mostly of phlogopite and opaque minerals. Magnetite (2.5 mm) occurs preferably within coarser-grained bands, with inclusions of phlogopite and apatite. Phlogopite varies from euhedral to nearly anhedral (2.5 mm), and also occurs as fine-grained flakes (0.1 mm). The cores of the phlogopite lamellae have normal absorption directions, suggesting Al-rich composition, but the rims are often of tetra-ferriphlogopite, which may suggest a reaction of the early-formed phlogopite with the residual, Al-poor liquid or, alternatively, a xenocrystic nature for some of the phlogopite in this rock-type. More rarely, the whole lamella is tetra-ferriphlogopite. Olivine is subhedral (1.25 mm), usually associated with apatite-rich bands (figure 3.7B). Pyrochlore occurs as small (0.25 mm) euhedral grains scattered in the rock. Clinohumite is a common alteration product at the rims of olivine crystals, in rare cases replacing the whole grains.



Figure 3.7 - Petrographic aspects of SNC apatite calciocarbonatites. (A) Apatite calciocarbonatite with olivine, fine grained and homogenous with weak banding marked by apatite and magnetite (sample LG24-36-124). (B) Photomicrograph of apatite calciocarbonatite with olivine. The apatite crystals are oriented forming a slight banding in the rock. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample LG24-36-124). (C) Apatite calciocarbonatite with olivine (sample LG03-69.5). (D) Photomicrograph of apatite calciocarbonatite showing melt inclusions in apatite. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample VW-131-30-92.5). (E) Apatite calciocarbonatite, with an incipient banding formed by concentrations of apatite (sample VW 131-30-92.5). (F) Photomicrograph of an apatite-

rich band. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm wide (sample VW-131-30-92.5). Ap=apatite, Cbnt=carbonate, Mt=magnetite, Ol=olivine, Ph1=phlogopite.

Calciocarbonatites are white, medium-grained and represent possible residues of the fractionation of apatite, magnetite and olivine, from the apatite calciocarbonatites. They occur both as carbonatitic bands in cumulates (e.g. figure 3.8A), or as fine-grained dykes in other rocks (e.g. figure 3.8C), probably formed by residual magma drawn from that system. These rocks have minor amounts of apatite, phlogopite, magnetite, and accessory pyrochlore. The carbonates are subhedral to anhedral (0.15 to 0.75 mm), forming a granular texture. In some samples, carbonates are strongly recrystallized along fractures, developing a turbid aspect, similar to that recognized in subsolidus carbonate recrystallization in the Tapira (Brod, 1999) and Catalão I (Cordeiro et al., 2010c) complexes. The mica is euhedral to subhedral tetra-ferriphlogopite, with a strong pleochroism and inverted absorption directions. The cores of some lamellae may be more aluminous, showing normal absorption directions (figure 3.8D). Magnetite is fine to course-grained, averaging 0.15 mm, nearly euhedral, preferably concentrated in bands, together with phlogopite and apatite. Apatite (0.25 to 0.5 mm) is typically subhedral to euhedral, prismatic, usually forming millimetric to centimetric pockets (figure 3.8B) and may also contain tetra-ferriphlogopite. Locally, apatite is rich in opaque inclusions. Pyrochlore is euhedral (0.6 mm) and concentrically zoned, occurring always within or in close association with the apatiterich pockets.



Figure 3.8 - Petrographic aspects of SNC calciocarbonatites. (A) Calciocarbonatite band between phoscorite cumulate bands (sample LG14-28-94.3B). (B) Photomicrograph of calciocarbonatite showing apatite pocket. Crossed polars, field of view = 3.5 mm wide (sample LG03-70.3A). (C) Fine-grained calciocarbonatite (sample LG06-32-100.30). (D) Photomicrograph of calciocarbonatite showing aluminous phlogopite (core) with tetraferriphlogopite rim. Plane-polarized light, field of view = 0.75 mm wide (sample LG06-100.30). Ap=apatite, Cbnt=carbonate, Mt=magnetite, Phl=flogopite, TFP=tetra-ferriphlogopite.

Magnesiocarbonatites are white (figures 3.9A and 3.9C), fine to locally very coarse-grained, with barite, sulfides and pyrochlore acessories. Dolomite is subhedral, averaging 1.75 mm (figure 3.9B). Tetra-ferriphlogopite occurs as small (ca. 0.2 mm), euhedral and subhedral lamellae, usually associated with baryte. Mica-rich portions are common, but not enough to develop compositional banding in the rock. Tetra-ferriphlogopite also occurs as inclusions in dolomite and apatite. Apatite is very rare, euhedral, prismatic, up to 0.15 mm, usually associated with magnetite. Magnetite is subhedral (0.4 to 1.8 mm), restricted, usually associated with phlogopite or forming inclusions in the latter. Barite (0.1 to 0.6 mm) is subhedral, disseminated. Pyrochlore is subhedral (ca. 0.25 mm). Sulfides (up to 1 mm) are mostly pyrrhotite, more rarely

pyrite, occurring in veins and pockets and are interpreted as secondary. The presence of turbid carbonate (e.g. figure 3.9D) suggest that some samples from the central intrusion may be slightly altered by late-stage metasomatism or weathering.



Figure 3.9 - Petrographic aspects of SNC magnesiocarbonatites. (A) Fine to medium magnesiocarbonatite of the northern intrusion in contact with a phoscorite cumulate (sample LG20-25-91.5). (B) Photomicrograph of the northern intrusion magnesiocarbonatite showing nearly monomineralic assemblage. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm in width (sample LG08-107). (C) Coarse-grained magnesiocarbonatite showing euhedral tetra-ferriphlogopite crystals. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm in width (sample LG08-107). (C) Coarse-grained magnesiocarbonatite showing euhedral tetra-ferriphlogopite crystals. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm in width (sample LG32-64.20). Cbnt=carbonate, Mt=magnetite, Pcl=pyrochlore, Phl=phlogopite, TFP=tetra-ferriphlogopite.

#### Phoscorite Cumulates

Phoscorites occur as apatite and magnetite-rich layers in calciocarbonatites (figures 3.11A and 3.11C) and, more rarely, in magnesiocarbonatites (figure 3.9A). Their textural properties and drill core relationships suggest that they are cumulates separated from the carbonatite magma, instead of *bona fide* phoscorites. If classified in the Yegorov (1993) diagram (figure 3.10A), these rocks would plot as nelsonites and apatitites, since they do not contain olivine. If the approach suggested by Krasnova *et al.* (2004a) was adopted (i.e. considering other magnesian silicates such as phlogopite in addition to olivine), they would plot as apatite-rich phoscorites and as nelsonites. Figure 3.10B details the modal composition of each sample.



X Phoscorite cumulate associated with calciocarbonatite X Phoscorite cumulate associated with magnesiocarbonatite



Figure 3.10 - Mineralogical composition of SNC phoscorite cumulates. (A) A classification diagram of Yegorov (1993). (B) Modal composition for the studied samples.

Phoscorite cumulates have a coarse grain size (figures 3.11A and 3.11C) and pronounced magmatic banding marked by apatite and magnetite (figure 3.11B). Some samples show magmatic flow texture. Their modal composition is widely variable in terms of the essential constituents (figure 3.10B), with accessories pyrochlore and sulfides. Apatite is prismatic (0.25 to 1.2 mm), usually euhedral. Magnetite (0.2 to 2 mm) is subhedral to anhedral and may contain apatite inclusions. Tetra-ferriphlogopite (figure 3.11D) varies from euhedral to anhedral, often developing late-stage, poikilitic tetra-ferriphlogopite rims. Carbonates (0.2 to 1.5 mm) are anhedral and intercumulus, forming bands and irregular, millimetric to centimetric pockets. Pyrochlore (1.5 mm) is often concentrically zoned. Sulfides (up to 1 mm) are pirrotite and pirite. They also occur in veins interpreted as secundaries.



Figure 3.11 - Petrographic aspects of SNC phoscorite cumulus rocks. (A) Banded phoscorite cumulate associated with calciocarbonatite, showing well-defined layers of apatite and apatite+magnetite (sample LG04-67). (B)

Photomicrograph of phoscorite cumulate showing fine-grained apatite, tetra-ferriphlogopite and magnetite. Crossed polars, field of view = 3.5 mm in width (sample LG04-67). (C) Phoscorite cumulate associated with calciocarbonatite (sample LG11-18-85A). (D) Photomicrograph of phoscorite cumulus with tetra-ferriphlogopite. Plane-polarized light, field of view = 3.5 mm in width (sample LG04-67). Ap=apatite, Mt=magnetite, Phl=phlogopite, TFP=tetra-ferriphlogopite.

#### MINERAL CHEMISTRY

Chemical analyses of olivine, spinel, ilmenite, phlogopite and carbonate were obtained at the University of Brasilia, using a Cameca SX-50 electron microprobe and at the University of São Paulo using a JEOL JXA 8600 electron microprobe. In both cases, the analyses were carried out in WDS mode, with operating conditions set at 15kV and 20 nA. In this work we obtained 87 analyses of olivine, 72 analyses of spinel, 7 analyses of ilmenite, 130 analyses of mica and 55 analyses of carbonate.

#### OLIVINE

Olivine is a very important mineral in the SNC, since dunite cumulates are strongly dominant in the complex. It is also an important constituent in some apatite calciocarbonatites and a minor cumulus phase in bebedourites. Olivine is absent in magnesiocarbonatites, calciocarbonatites, phoscorite cumulates and trachytes. Representative analyses are given in table 3.1.

Forsterite contents vary from 87 to 90 mol % in dunites, 88 to 91 mol % in perovskite bebedourites and 96 to 97 mol % in apatite calciocarbonatites, classifying respectively as chrysolite, forsterite-chrysolite, and forsterite (figure 3.12). Comparativelly, Brod (1999) found 82-90 mol. % Fo in olivines from the parental magma (phlogopite picrite) of the Tapira complex.



Figure 3.12 - Classification of SNC olivines.

It is noteworthy that less evolved SNC rocks, such as dunites and bebedourites, have olivine with lower forsterite contents than the more evolved apatite calciocarbonatites. However, extremely high Fo content appears to be a hallmark of carbonatite olivine in the APIP and elsewhere (Eriksson, 1989; Morbidelli *et al.*, 1997; Krasnova *et al.*, 2004a; Lee *et al.*, 2004; Barbosa *et al.*, 2010a,b,c). Barbosa et al. (2010b,c) noted that this indicates that the factors controlling the partition coefficient of MgO and FeO between olivine and phoscorite or carbonatite magmas are different from those operating in silicate magmas, and that forsterite content in olivine can not be used to compare these rocks in terms of magmatic evolution.

If compared with other APIP alkaline-carbonatite complexes (figure 3.13A and 3.13B), the MgO/(MgO+FeO) contents of olivine in Serra Negra dunites are higher than those from Salitre I (Barbosa *et al.*, 2010a) and lower than most olivines from Catalão I (Araújo, 1996), although the field of the latter extends to lower Fo contents due to a few analyses. This suggests a progressively more evolved silicate magma composition in the sequence Catalão I – Serra Negra – Salitre I.



Figure 3.13 - MnO and NiO (wt. %) variations with MgO/(MgO+FeO) in olivines from the SNC. (A) and (B) olivines from dunites. (C) and (D) olivines from perovskite bebedourites. (E) olivines from carbonatites. The analyses are compared with the composition fields of olivine in other APIP complexes (Barbosa *et al.*, 2010a,c; Araújo, 1996; Brod, 1999; Morbidelli *et al.*, 1997).

Sample	Q90-208B-10	Q90-208B-12	Q90-208B-15	Z48-158-3-6	VW131-86-5- 30	VW131-86-5- 2B	VW131-86-5- 28B	VW131-86-5- 32	LG24-124- ol1	LG24-124- ol3
Rock	dun	dun	dun	dun	pvbeb	pvbeb	pvbeb	pvbeb	apcacarb	apcacarb
Oxides (wt	%)									
$SiO_2$	40.95	40.96	41.14	40.75	40.99	41.78	41.69	41.24	41.42	41.35
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11
$Al_2O_3$	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01
FeO	12.02	12.36	11.78	11.43	11.26	8.76	9.20	10.02	2.82	3.89
MnO	0.21	0.33	0.27	0.22	0.33	0.25	0.27	0.28	0.25	0.28
MgO	46.40	46.34	46.73	46.99	47.13	49.22	48.67	48.03	56.09	54.87
CaO	0.18	0.26	0.05	0.20	0.23	0.03	0.11	0.27	0.19	0.17
NiO	0.14	0.13	0.08	0.28	0.07	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00
$Cr_2O_3$	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00
Total	99.97	100.41	100.05	99.87	100.07	100.08	100.03	99.87	100.80	100.71
Cations (p.f.u.)										
Si	1.013	1.011	1.015	1.008	1.010	1.015	1.016	1.012	0.979	0.982
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Fe <sup>2+</sup>	0.249	0.255	0.243	0.236	0.232	0.178	0.188	0.206	0.056	0.077
Mn	0.004	0.007	0.006	0.005	0.007	0.005	0.006	0.006	0.005	0.006
Mg	1.711	1.705	1.719	1.732	1.731	1.783	1.769	1.757	1.976	1.943
Ca	0.005	0.007	0.001	0.005	0.006	0.001	0.003	0.007	0.005	0.004
Ni	0.003	0.003	0.002	0.006	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Cr	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Sum	2.985	2.988	2.986	2.992	2.989	2.986	2.983	2.989	3.021	3.015
Fo	0.873	0.870	0.876	0.880	0.882	0.909	0.904	0.895	0.972	0.962

Table 3.1 - Representative analyses of olivine (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from SNC dunites, perovskite bebedourites and apatite calciocarbonatites. Cations per formula unit calculated on the basis of 4 oxygens.

The MnO content shows significant variations in olivine from these rocks, tending to correlate negatively with the forsterite content (figures 3.13A, 3.13C and 3.13E)

CaO is low in all analyzed samples, except for one dunite sample which reached 1.13 wt. % CaO. This high CaO value is not expected in dunite olivine, and may be associated with the existence of carbonate microinclusions.

NiO is highest in dunites (reaching 0.29%), considerably lower in perovskite bebedourites (averaging 0.07%) and lowest (up to 0.01%) in apatite calciocarbonatite. When compared with other APIP complexes (figures 3.13B and 3.13D), NiO content in olivine from the SNC dunites is intermediate between that of olivine in similar rocks from Salitre I (Barbosa *et al.*, 2010a) and Catalão I (Araújo, 1996), consistent with observations made for the Fo content. Olivine from the SNC perovskite bebedourites contains less NiO than that from SNC dunites and Tapira

phlogopite picrites, but similar to Tapira bebedourites (Brod, 1999). Mitchell (1995b) point out that high content of NiO in olivine is a common feature in olivine crystallized from ultrapotassic magmas.

 $Cr_2O_3$  content is relevant only in olivines from dunites, reaching 0.10 wt. %. Compared with other alkaline-carbonatite complexes, the  $Cr_2O_3$  values are close to those found in dunites from Salitre I (Barbosa *et al.*, 2010a) and Catalão I (Araújo, 1996).

#### SPINEL

Spinel group minerals occur in rocks of all SNC series. Representative analyses are given in table 3.2. It varies in composition between pure magnetite and Cr- and/or Ti-rich magnetite (up to 21.6 wt. %  $Cr_2O_3$  and 12 wt. %  $TiO_2$ ). Magnetite is the most common species, and occurs both in silicate rocks and in carbonatites. Cr-rich magnetite is restricted to dunites, which is consistent with the observations from the Tapira complex (e.g. Brod *et al.*, 2005), where  $Cr^{3+}$  substituition for Fe<sup>3+</sup> is relevant only in spinels from primitive silicate rocks.

Different textural varieties of spinels were recognized in the SNC. In dunites and bebedourites they are a late-cumulus to intercumulus phase. In apatite calciocarbonatites, spinels occur preferably as euhedral grains within coarse-grained apatite-rich bands. In calciocarbonatites and magnesiocarbonatites, they are fine-grained, euhedral to anhedral.

Sample	Z48-158-1-1	Z48-158-2	VW131-86-5- 34	X72-173-61-1	LG24-124-2	VW131-92-5- 3	LG03-70-3a1	LG08-107-4	LG18-138-54	LG18-138-55
Rock	dun	dun	pvbeb	pvbeb	apcacarb	apcacarb	cacarb	mgcarb	phose	phose
Oxides (wt. %)										
SiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.1	0.0	b.d.	b.d.	0.1	0.0	0.0	0.0
TiO <sub>2</sub>	7.9	8.9	1.2	0.9	3.3	1.1	1.5	1.6	0.8	1.0
$Al_2O_3$	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
FeO	30.5	31.4	28.9	28.5	26.3	30.8	29.0	28.0	26.7	27.1
$Fe_2O_3$	36.2	32.7	67.5	68.0	64.2	66.6	66.1	66.1	69.1	68.2
$Cr_2O_3$	20.4	21.5	0.1	0.1	0.0	b.d.	0.0	b.d.	b.d.	b.d.
MnO	0.6	0.6	0.2	0.2	0.9	0.2	0.5	0.4	0.5	0.5
MgO	5.0	4.9	2.0	2.1	4.2	0.5	1.7	2.4	2.9	2.8
NiO	n.d.	n.d.	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.
Total	100.7	100.1	100.0	100.1	99.0	99.2	99.1	98.6	100.2	99.7
Cations (p.f.	.u.)									
Si	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ti	1.7	1.9	0.3	0.2	0.7	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2
Al	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe <sup>2+</sup>	7.4	7.6	7.3	7.2	6.6	8.0	7.4	7.2	6.7	6.8
Fe <sup>3+</sup>	7.9	7.1	15.4	15.5	14.5	15.5	15.2	15.2	15.6	15.4
Cr	4.7	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Mg	2.2	2.1	0.9	1.0	1.9	0.3	0.8	1.1	1.3	1.3
Ni	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sum	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	23.9	23.9

Table 3.2 - Representative analyses of spinel-group minerals (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from SNC dunites, perovskite bebedourites, apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites, magnesiocarbonatites and phoscorites. b.d.= below detection; n.d.= not determined. Cations per formula unit calculated on the basis of 32 oxygens.

TiO<sub>2</sub> content in spinels from dunites and bebedourites is relatively high, reaching 12 wt. %. Some of the analysed grains from bebedourites contained exsolved lamellae of high-MgO (ca. 20.8 wt. %) and high-MnO (up to 2.7 wt. %) ilmenite (table 3.3), similar to ilmenite exsolutions in magnetite from other alkaline-carbonatite complexes, such as Catalão I (Ribeiro *et al.*, 2005a; Cordeiro *et al.*, 2010a), as well as individual ilmenite from carbonatites and phoscorites (e.g. Gaspar and Wyllie, 1983b; Lee *et al.*, 2005). The maximum TiO<sub>2</sub> contents observed in spinels from SNC phoscorite cumulates and carbonatites were 5.4 and 3.5 wt. %, respectively. Barbosa *et al.* (2010b) found up to 5 wt. % TiO<sub>2</sub> in more primitive, olivine-rich phoscorites from the Salitre complex.

Sample	X72-173-6- mg3a	X72-173-6- mg4	X72-173-6- mg4a	
Rock	pvbeb	pvbeb	pvbeb	
Oxides (wt.%)				
$SiO_2$	0.00	0.01	0.01	
$Al_2O_3$	0.01	0.00	0.01	
MgO	19.64	20.12	20.78	
TiO <sub>2</sub>	56.74	57.74	58.08	
FeO	13.30	13.47	12.59	
$Fe_2O_3$	6.19	5.02	6.20	
$Cr_2O_3$	0.01	0.02	0.00	
NiO	0.00	0.00	0.00	
ZnO	0.00	0.00	0.00	
$V_2O_5$	0.00	0.00	0.00	
CaO	0.02	0.04	0.00	
MnO	2.68	2.52	2.59	
Total	98.58	98.93	100.27	
Cations (p.f.u.)				
Si	0.00	0.00	0.00	
Al	0.00	0.00	0.00	
Mg	1.30	1.32	1.35	
Ti	1.90	1.92	1.90	
Fe <sup>2+</sup>	0.49	0.50	0.46	
Fe <sup>3+</sup>	0.21	0.17	0.20	
Cr	0.00	0.00	0.00	
Ni	0.00	0.00	0.00	
Zn	0.00	0.00	0.00	
V	0.00	0.00	0.00	
Ca	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.10	0.09	0.10	
Sum	4.00	4.00	4.00	

Table 3.3 - Analyses (in wt. % oxides and cations p.f.u.) of ilmenite exsolutions in spinels from SNC perovskite bebedourites. Cations per formula unit calculated on the basis of 6 oxygens.

Figure 3.14 shows the SNC spinels in triangular plots relating titanium with iron, magnesium and chromium. The general spinel evolution trend in the APIP silicate ultramafic rocks (figures 3.14A and 3.14 C) may be gauged by the Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>) ratio and the Cr content, both decreasing with magma evolution. Ti increases at first, along the chromite-ulvospinel series, decreasing subsequentely along the ulvospinel-magnetite series. In this sense, the spinel from SNC dunites analyzed here is relatively less evolved than spinel from dunites in other APIP complexes, and more evolved than spinels from Tapira phlogopite picrites. SNC bebedourite spinels are similar in composition to those in bebedourite from Tapira and Salitre I,

and clearly more evolved than those from SNC dunites. The interpretation of spinels from carbonatites and phoscorites is less straightforward, since in this system the spinels tend to be unexpectedly Mg-rich (e.g. Barbosa *et al.*, 2010a,b; Cordeiro *et al.*, 2010a). Nevertheless, the composition of spinel in the SNC carbonatites and phoscorites is consistent with that of spinel in similar rocks from other APIP complexes (figure 3.14B).



Figure 3.14 - Composition of SNC spinels. (A) and (C) Spinels from bebedourite-series rocks. (B) Spinel from carbonatite-series rocks. The analyses are compared with the composition of spinels in the other complexes from APIP (Araújo, 1996; Morbidelli *et al.*, 1997; Melo, 1999; Brod *et al.*, 2005; Barbosa *et al.*, 2010a,b,c; Cordeiro *et al.*, 2010a).

Spinels from dunites are the only group with significant  $Cr_2O_3$  contents (2.7 to 21.6 wt. %). They also have typically high TiO<sub>2</sub> (2.8 to 10 wt. %) and MgO (0.68 to 5.16 wt. %), although the two latter features are shared with other SNC rocks, particulary bebedourites. Overall, the chromium content in SNC spinels is consistent with the observed in other alkaline-carbonatite complexes, where this element is enriched in spinels from primitive silicate rocks but very low in carbonatitites and phoscorites (Krasnova *et al.*, 2004b; Lee *et al.*, 2005; Brod *et al.*, 2005; Cordeiro *et al.*, 2010a).

MgO contents of spinel in the SNC various rock types overlap widely. They are slightly higher in spinels from dunites (up to 5.16 wt. %) and perovskite bebedourites (up to 5.76 wt. %). Compared with other complexes, the MgO content in spinel from dunites is intermediate between Catalão I and Salitre I, while MgO contents of spinels from perovskite bebedourites are close to the Tapira bebedourites and those from the carbonatite-series rocks resemble the MgO content found in spinels in similar rocks from Catalão I. Magnetite from carbonatites has generally low MgO, although a single spinel analysis from apatite calciocarbonatite yielded 6 wt. %. Magnetite from phoscorites has MgO contents comparable with those of dunites and bebedourites. High MgO values were reported by Gaspar & Wyllie (1983a), up to 10% in carbonatite magnetites from the Jacupiranga complex, but such high values were not observed in the SNC carbonatite samples studied here.

 $Al_2O_3$  (figure 3.15) is generally below 1 wt. %, with the exception of two analyses of magnetite inclusions in olivine from a SNC dunite (up to 3.37 wt. %  $Al_2O_3$ ). The content of  $Al_2O_3$  seems to decrease with magma evolution, as reported for other alkaline-carbonatite complexes, such as Tapira (Brod, 1999), Kovdor (Krasnova *et al.*, 2004b), Vuorijarvi (Karchevsky & Moutte, 2004), Sokli (Lee *et al.*, 2005) and Catalão I (Cordeiro *et al.*, 2010a). Together with MgO and MnO, the  $Al_2O_3$  decrease in magnetite is considered a good indication of magma evolution in these rocks (e.g. Lee *et al.*, 2005).



Figure 3.15 - MgO vs.  $Al_2O_3$  for SNC spinels. (A) Dunites. (B) Bebedourites. (C) Carbonatites. The analyses are compared with the composition fields of spinels in other complexes from APIP (Araújo, 1996; Morbidelli *et al.*, 1997; Brod *et al.*, 2005; Barbosa *et al.*, 2010a,c; Cordeiro *et al.*, 2010a).

The highest MnO contents are in spinels from carbonatite-series rocks (averaging 0.54 wt. % MnO in calciocarbonatites, 0.51 wt. % in phoscorite cumulates, 0.40 wt. % in magnesiocarbonatites and 0.39 wt. % in apatite calciocarbonatits), while the lowest MnO are in the bebedourite-series rocks (averaging 0.31 wt% MnO in perovskite bebedourites and 0.30 wt% in dunites).

NiO content is significant only in spinels from dunites, reaching 0.34 wt. %.

#### MICA

Phlogopite (and rare biotite, restricted to trachytes) is present in all rock-types and is the most frequent silicate in the SNC, as well as in other APIP complexes (Brod *et al.*, 2001; Ribeiro, 2008; Cordeiro *et al.*, 2010a; Barbosa *et al.*, 2010a,b,c).

Micas can be subdivided into dioctahedral and trioctahedral classes in wich the number of Y ions (mainly Al, Mg or Fe but also Mn, Cr, Ti, Li) is 4 or 6 respectively (Deer *et al.*, 1992). Phlogopite is a trioctahedral mica and accepts many possible cations substitutions (Bailey, 1984). The most common cations in the octahedral site are  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ , and, less frequently  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$  and  $Cr^{3+}$ ; tetrahedral cations are primarily  $Al^{3+}$  and  $Si^{4+}$ , but  $Fe^{3+}$  can substitute for  $Al^{3+}$  in Al-deficient micas. This latter substitution is a very common feature of

micas in carbonatites and alkaline rocks. Finally, the most common cations in the interlayer site are K and Na, with Ba, Cs, Ca and Rb as possible minor substitutes.

The substitution of octahedral Fe<sup>2+</sup> for Mg<sup>2+</sup> defines the phlogopite – annite series and is probably the most common substitution in trioctahedral micas. On the other hand, the substitution of Fe<sup>3+</sup> for Al<sup>3+</sup> in the tetrahedral site defines the phlogopite – tetra-ferriphlogopite series and is the most important tetrahedral substitution in micas from many carbonatites and alkaline rocks (Brod *et al.*, 2001). Al-deficiency in micas was interpreted by Mitchell (1995a) as a direct consequence of the peralkalinity of the magma. Reverse pleochroism ( $\alpha > \beta = \gamma$ ), induced by presence of <sup>IV</sup>Fe<sup>3+</sup>, is a diagnostic and easily recognizable feature of tetra-ferriphlogopite.

Tetra-ferriphlogopite may develop through post-magmatic process (Mitchell, 1995a, Brod *et al.*, 2001; Cordeiro *et al.*, 2010a). In this case, the post-magmatic character is identified by petrographic evidence, such as replacement rims of tetra-ferriphlogopite on pre-existing phlogopite crystals, disequilibrium textures and aggregates of anhedral tetra-ferriphlogopite occurring at the contact between carbonatites and ultramafic rocks. On the other hand, primary tetra-ferriphlogopite, in textural equilibrium with the associated phases, is also a common feature of carbonatites and phoscorites (Brod *et al.*, 2001; Barbosa *et al.*, 2010b,c; Cordeiro *et al.*, 2010a).

In the SNC phlogopite picrites, phlogopite occurs as euhedral to subhedral phenocrysts (1 mm), often with tetra-ferriphlogopite rims. In dunites and in perovskite bebedourites, phlogopite is a fine-grained intercumulus phase, with regular absorption directions, suggesting an Al-rich variety. In trachytes, the mica is biotite, rather than phlogopite, and forms euhedral phenocrysts set in a very fine-grained groundmass rich in biotite and magnetite. In apatite calciocarbonatites and phoscorite cumulates phlogopite varies from euhedral to nearly anhedral lamellae, and also as scattered, very fine-grained flakes. The cores of some phlogopite lamellae show normal absorption directions, suggesting Al-rich composition, but the rims are often tetra-ferriphlogopite, which may suggest a reaction of the early-formed phlogopite. In calciocarbonatites, the mica is subhedral to euhedral tetra-ferriphlogopite, with a deep red colour and strong, inverted absorption directions, with rare aluminous cores. In magnesiocarbonatites, all micas are tetra-ferriphlogopite occurring as small, euhedral and subhedral lamellae.

Representative analyses of SNC micas are given in tables 3.4 and 3.5. Cations are expressed on the basis of 24 O (OH,F,Cl).  $Fe^{3+}$  was recalculated as a function of tetrahedral deficiency, according to the method suggested by Brod *et al.* (2001).
								Z48-		VW131-	VW131-	X72-	Z60-
SAMPI F	U167- 157-02	U167- 157-02-5	U167- 157-05	U167- 157-14	Q90- 208B-24	Q90- 208B-28	Z48- 158-5	158-5- fl1	VW131- 86-5-21	86-5- 22C	86-5- 25B	173-6- fl2	121-5- fl2
ROCK	php	php	php	php	dun	dun	dun	dun	pybeb	pybeb	pybeb	pybeb	trach
SiO <sub>2</sub>	38.73	39.25	39.83	39.48	40.97	41.61	39.73	41.50	42.69	41.53	40.28	40.27	34.38
TiO <sub>2</sub>	2.24	3.96	2.86	2.04	1.55	1.17	0.17	0.40	0.77	0.07	0.06	1.19	3.56
	10.15	12.97	11 33	9.93	12.32	11.86	1.02	8.06	11.01	5 58	0.21	13 50	11.61
FeaOs	4 14	1.02	2 7 1	3.81	1 59	0.59	15 79	671	1 88	916	16.64	107	2 79
FeO	933	6.67	7 1 1	914	3.91	474	3.02	1.92	236	1.56	1 7 2	2.57	20.20
MnO	0.11	0.07	0.12	0.16	0.05	0.00	0.03	0.34	0.04	0.03	0.04	0.34	0.34
MgQ	20.29	20.90	21.58	20.07	25.30	24.70	24.69	26.72	27.15	26.96	25.76	26.88	11.47
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.07	0.00	0.24	0.80	0.51	0.57	0.43	0.00	0.00	0.00	0.04	0.20
K <sub>2</sub> O	0.00	10.52	10.27	10.50	0.00	0.56	0.57	10.24	0.00	10.01	0.00	10.21	8.20
R <sub>2</sub> O	9.92	0.04	0.04	0.01	9.08	9.50	9.40	0.08	9.54	0.07	9.80	0.55	0.29
BaO SrO	0.01	0.04	0.04	0.01	0.20	0.27	0.10	0.08	0.20	0.07	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.02	4.1.4	4.12	4.05	4.25	4.20	2.02	4 1 1	4.27	4.10	2.05	4.27	274
	4.02	4.14	4.13	4.05	4.23	4.20	0.00	4.11	4.27	4.10	0.00	4.27	0.02
L Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Total	0.01	99.59	100.03	99.61	100.62	90.00	98.52	100.71	100.12	0.00	98.52	100.92	97.54
-O-F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
-0=Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	98.99	99.58	100.02	99.61	100.62	99.19	98.52	100.64	100.11	99.08	98.52	100.91	97.53
24 O				,,,,,							,		,
Si	5.759	5.678	5.771	5.843	5.782	5.941	6.018	5.924	5.983	6.041	6.075	5.654	5.483
Al	1.778	2.211	1.934	1.733	2.048	1.996	0.182	1.355	1.819	0.956	0.037	2.233	2.183
Fe <sup>3+</sup>	0.463	0.111	0.295	0.425	0.169	0.063	1.800	0.721	0.198	1.003	1.889	0.113	0.334
Sítio T	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Ti	0.251	0.431	0.312	0.227	0.164	0.125	0.019	0.043	0.082	0.008	0.007	0.126	0.427
Fe <sup>2+</sup>	1.160	0.806	0.862	1.132	0.461	0.566	0.383	0.229	0.276	0.190	0.217	0.302	2.694
Mn	0.014	0.002	0.014	0.020	0.006	0.000	0.004	0.041	0.004	0.003	0.005	0.041	0.046
Mg	4.499	4.506	4.661	4.428	5.322	5.258	5.574	5.686	5.674	5.846	5.790	5.626	2.726
Sítio O	5.924	5.745	5.848	5.807	5.953	5.949	5.980	5.999	6.036	6.047	6.020	6.094	5.892
Ba	0.001	0.002	0.002	0.001	0.011	0.015	0.006	0.004	0.011	0.004	0.000	0.030	0.054
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.008	0.002	0.005	0.013	0.000	0.000	0.002	0.006	0.029	0.000	0.001	0.004	0.015
Na	0.000	0.018	0.000	0.069	0.219	0.140	0.168	0.118	0.000	0.000	0.000	0.010	0.061
Κ	1.882	1.944	1.899	1.999	1.743	1.741	1.827	1.864	1.706	1.858	1.896	1.829	1.686
Sitio A	1.890	1.967	1.906	2.082	1.974	1.896	2.003	1.993	1.745	1.861	1.897	1.873	1.816
Total	15.814	15.712	15.755	15.889	15.927	15.845	15.983	15.992	15.781	15.908	15.917	15.968	15.708
OH_F_Cl	3.993	3.998	3.996	3.994	3.998	3.999	3.973	3.989	3.997	3.985	3.973	3.998	3.995

Table 3.4 - Representative analyses of mica (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from SNC silicate rocks. Cations per formula unit calculated on the basis of 24 oxygens (OH, F, Cl).

Table 3.5 - Representative analyses of phlogopite (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from SNC carbonatites and phoscorite cumulates. Cations per formula unit calculated on the basis of 24 oxygens (OH, F, Cl).

	LG08-107-	LG08-107-fl3-	VW 131-92-5-	LG04-67-fl1-	LG18-138-7-	LG18-138-7-44-	LG18-138-7-	LG03-70-3a-
SAMPLE	f11	2	f13	2	43	1	45-1C	fl4
ROCK	mgcarb	mgcarb	apcacarb	fosc	fosc	fosc	fosc	cacarb
$SiO_2$	41.77	41.59	39.98	41.48	42.32	41.59	42.27	38.86
TiO <sub>2</sub>	0.17	0.14	0.08	0.06	0.05	0.17	0.07	0.00
$Al_2O_3$	0.63	0.66	0.10	6.68	10.13	0.15	8.62	0.05
$Fe_2O_3$	16.10	15.84	17.05	8.71	2.83	15.88	4.51	19.06
FeO	0.08	0.02	3.00	0.57	1.52	1.42	2.02	1.00
MnO	0.34	0.34	0.34	0.34	0.02	0.10	0.02	0.34
MgO	26.97	26.50	24.65	27.80	27.52	25.72	26.98	26.40
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.18	0.07	0.00	0.15	0.03	0.06	0.03
K <sub>2</sub> O	10.70	10.86	10.09	10.77	10.62	10.14	10.28	10.48
BaO	0.02	0.05	0.03	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
CaO	0.03	0.01	0.07	0.01	0.00	0.06	0.01	0.05
$H_2O$	3.48	3.48	3.56	3.90	4.22	4.00	4.18	3.82
F	1.25	1.19	0.81	0.57	0.00	0.00	0.00	0.29
Cl	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	101.70	100.85	99.85	100.92	99.45	99.27	99.05	100.38
-O=F	0.53	0.50	0.34	0.24	0.00	0.00	0.00	0.12
-O=Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	101.17	100.35	99.51	100.68	99.45	99.26	99.05	100.26
24 O								
Si	6.108	6.129	6.043	5.936	6.005	6.194	6.057	5.837
Al	0.109	0.115	0.017	1.126	1.693	0.026	1.456	0.008
Fe <sup>3+</sup>	1.784	1.757	1.940	0.938	0.302	1.780	0.486	2.154
Sítio T	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Ti	0.019	0.015	0.009	0.006	0.005	0.019	0.008	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.002	0.380	0.069	0.181	0.177	0.243	0.126
Mn	0.042	0.043	0.044	0.042	0.002	0.012	0.002	0.044
Mg	5.878	5.822	5.555	5.931	5.821	5.710	5.764	5.912
Sítio O	5.940	5.882	5.987	6.048	6.009	5.919	6.017	6.081
Ba	0.001	0.003	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Ca	0.005	0.002	0.012	0.002	0.000	0.010	0.001	0.007
Na	0.040	0.052	0.021	0.000	0.041	0.010	0.017	0.009
K	1.995	2.041	1.945	1.966	1.922	1.927	1.879	2.008
Sitio A	2.042	2.098	1.980	1.968	1.967	1.946	1.898	2.024
Total	15.982	15.980	15.967	16.016	15.976	15.865	15.915	16.106
OH_F_Cl	3.978	3.974	3.971	3.986	3.996	3.973	3.993	3.968

The phlogopites of bebedourite-series rocks show a trend of increasing  $Fe^{2+}$  and decreasing  $Mg^{2+}$ , i.e. phlogopite-annite substitution, with magmatic evolution (figure 3.16A). The slight deviation of the trend from the ideal phlogopite-annite line may be accounted for by higher

amounts of Ti (averaging 2 wt. % TiO<sub>2</sub>), which are not accounted for in this diagram. A similar deviation was found in phlogopites of silicate-plutonic series in Tapira complex (Brod *et al.*, 2001). Mica from the SNC dunites and bebedourites are among the least evolved and SNC trachytes contain the most evolved ones. It should be noted that there is a compositional gap in the SNC samples, corresponding to evolved bebedourites occurring in other complexes such as Tapira (Brod, 1999) and Salitre 1 (Barbosa *et al.*, 2010a). This may be due to the actual absence of such rocks in Serra Negra or to an incomplete sampling achieved by drilling. The phlogopites plot as member of the phlogopite – tetra-ferriphlogopite series, illustrated in figure 3.16A, belong to a sample of perovskite bebedourite (VW131-86.5) that lies within the northearn breccia aureole. Only one analysis corresponds to a phlogopite of dunite (Z48-158.5) that is close to the same breccia aureole. These tetra-ferriphlogopites can be explained by metasomatism resulting from the magnesiocarbonatite intrusion which locally affected the composition of some phlogopites.

The phlogopites of phlogopite picrites plot very close to the phlogopite-annite line and are similar to phlogopites from Tapira phlogopite picrites (figure 3.16B).

The phlogopites of carbonatites plot very close to the tetra-ferriphlogopite end member (figure 3.16C). The phlogopites of phoscorite cumulates plot as member of the phlogopite – tetra-ferriphlogopite series spanning the whole compositional range of that series. The phlogopites from both rock groups have composition consistent with phlogopites in similar rocks elsewhere in the province.

The overall trend of magmatic evolution of phlogopite in the alkaline-silicate rocks of the APIP complexes is shown in figure 3.16 for comparison.



Figure 3.16 - Triangular classification plot showing the composition of the analysed SNC micas in the phlogopite-tetra-ferriphlogopite and the phlogopite-annite series. (A) Micas from bebedourite-series rocks. (B) Micas from phlogopite picrites. (C) Micas from carbonatite-series rocks. The analyses are compared with the composition fields and evolution trends of mica in other complexes from APIP (Morbidelli *et al.*, 1997; Brod *et al.*, 2001; Barbosa *et al.*, 2010a,c; Cordeiro *et al.*, 2010a).

Figure 3.17 compares the Mg and  $Fe^{2+}$  variation of SNC micas with data from other complexes. In the SNC phlogopite picrites phlogopite shows a slight compositional zoning towards Mg depletion and  $Fe^{2+}$  enrichment (figure 3.17A). They plot at the least evolved end of the APIP phlogopite picrite field, with the exception of one analysis from a groundmass phlogopite. Micas from the SNC bebedourites and dunites are very magnesian and plot in a much restricted range, compared with the other complexes, suggesting that they are relatively little evolved, while micas from the SNC trachytes are less magnesian and plot close to the other APIP trachytes/syenites (figure 3.17B). Phlogopite from carbonatites and phoscorite cumulates have composition very similar to other examples of these rocks from APIP, restricted to the high-magnesium end of the phlogopite-annite range (figure 3.17C).



Figure 3.17 - Phlogopite-annite substitution in micas from the SNC rocks (A) Micas from phlogopite picrites. (B) Micas from bebedourite-series rocks. (C) Micas from carbonatite-series rocks and phoscorites. The analyses are compared with the composition fields of micas in the other complexes rocks from APIP (Araújo, 1996; Morbidelli *et al.*, 1997; Brod *et al.*, 2001; Brod *et al.*, 2005; Barbosa *et al.*, 2010a,b,c; Cordeiro *et al.*, 2010a.

Figure 3.18 shows that Ti is highest in phlogopites from phlogopite picrites and trachytes, slightly lower in dunites and perovskite bebedourites and lowest in carbonatites and phoscorites. Ti increases in phlogopites with the  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$  ratio from dunites to bebedourites and in trachytes, but at different rates. This suggest that Ti is more strongly correlated with  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$  in more differentiated rocks. A similar correlation pattern was observed by Brod *et al.* (2001), increasing from wherlites and less evolved bebedourites to more evolved bebedourites and syenites, although they noted a large overlap between these rocks. Analyses of mica from the phlogopite picrites are more scattered in the diagram. If anything, they suggest a negative correlation between Ti and  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ . When considered in terms of individual samples and analyzed grains, they define two main trends. The B1 trend in figure 3.18 is defined by the cores of phlogopite phenocrysts, whereas the B2 trend is defined by the core-to-rim progression in individual grains and by the phenocryst-to-groundmass phlogopite in a single sample. The analyses from phlogopite picrites aligned with the B2 trend but at lower  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$  are from phlogopite coatings on olivine phenocrysts.





Phlogopite picrite Dunite Perovskite bebedourite Trachyte • Apatite calciocarbonatite Calciocarbonatite Magnesiocarbonatite  $\times$  Phoscorite cumulate Figure 3.18 - Ti variation with Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Mg) for SNC micas. Note the differences in the trends (A) dunites and perovskite bebedourites, (B1 and B2) phlogopite picrites, and (C) trachytes. The arrow indicates the B2 core-to-rim and phenocryst-to-groundmass progression.

Figure 3.19 shows that  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  correlate positively for micas from all silicate rock types, although there is a lower  $TiO_2$  content in the dunites and bebedourites than in the phlogopite picrites and trachytes. The general composition ranges of micas from phlogopite picrites, dunites, bebedourites, trachytes, and carbonatites/phoscorites coincide with those of similar rocks in the province. Note that the SNC dunites and bebedourites micas plot at the lower  $TiO_2$  end of the APIP range.



#### CARBONATES

Calcite and dolomite are the most important carbonate minerals in the SNC rocks. Although most calcites in nature are relatively free from other ions and fairly close in composition to pure CaCO<sub>3</sub>, while dolomite may contain small amounts of Fe<sup>2+</sup> replacing Mg (Deer *et al.*, 1992), in carbonatites and associated rocks calcites and dolomites have very distinct characteristics, in particular high amounts of Sr, Ba and REE.

In phlogopite picrites, the main carbonate is dolomite forming globular structures, suggesting liquid immiscibility. Intersticial dolomite also occurs, as a groundmass constituent. Calcite may occur in minor amounts. In dunites, carbonate is a fine-grained, intercumulus phase in equilibrium with the other minerals. Bebedourites are typically free from primary carbonates. In apatite calciocarbonatites, calcite is subhedral and forms a granular texture. Calciocarbonatites contain mostly granular, subhedral to anhedral calcite, but subordinate dolomite may also occur. Magnesiocarbonatites are composed essentially of subhedral dolomite, but minor amounts of siderite may also be present. In phoscorite cumulates, carbonate is typically anhedral, granular,

forming bands, pockets and also as intercumulus material. Both dolomite and calcite may occur, depending on which carbonatite type is associated with the apatite-rich bands. The composition of SNC carbonates is shown in figure 3.20 and representative analyses are given in table 3.6.

Sample	LG02- 86cbE1	LG02- 86cbE2	LG24-124- FLG2	VW131-92-5- cb2	LG03-70- 3acb1	LG03-70- 3acb3	LG08-107-cb3	LG08-107- mg2-1	LG18-138-7- 27	LG04-67-20-1
Rock	php	php	apcacarb	apcacarb	cacarb	cacarb	dolcarb	dolcarb	fosc	fosc
Oxides (w	t.%)									
FeO	4.76	4.33	0.05	0.06	0.07	0.05	0.70	49.09	0.05	0.95
MnO	0.30	0.38	0.04	0.10	0.19	0.02	0.23	0.03	0.11	0.16
MgO	18.52	18.04	1.08	1.13	1.26	0.03	19.70	2.52	0.86	20.81
CaO	27.68	28.01	54.72	52.94	52.47	52.44	29.84	5.78	53.60	29.66
BaO	0.00	0.00	0.11	0.36	0.63	0.02	0.00	n.d.	0.34	0.00
SrO	0.43	0.43	n.d.	1.17	3.41	2.75	1.03	n.d.	1.36	1.29
$CO_2$	45.23	44.74	44.19	43.46	44.32	42.39	45.92	37.37	43.76	52.87
Total	96.93	95.92	100.18	99.21	102.35	97.69	97.41	94.78	100.08	100.09
Cations (p	.f.u.)									
Fe <sup>2+</sup>	0.13	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	1.61	0.00	0.02
Mn	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Mg	0.89	0.88	0.05	0.06	0.06	0.00	0.94	0.15	0.04	0.96
Ca	0.96	0.98	1.94	1.91	1.86	1.94	1.02	0.24	1.92	0.99
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.01	0.01	0.00	0.02	0.07	0.06	0.02	0.00	0.03	0.02
Sum	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Table 3.6 - Representative analyses of carbonates (in wt. % oxides and cations p.f.u.) from phlogopite picrites and apatite calciocarbonatites of SNC. Cations per formula unit were normalized to a total of 2.



Figure 3.20 - Composition (mol%) of carbonates from SNC rocks.

## Dolomite

FeO content is highest in dolomites from phlogopite picrites, reaching up to 6.6 wt. %. In magnesiocarbonatites and in phoscorite cumulates FeO averages are 0.53 wt. % and 0.48 wt. %, respectively.

BaO is low in SNC dolomites, reaching up to 0.10 wt. % in phoscorites and phlogopite picrites, and 0.02 wt. % in magnesiocarbonatites.

Surprisingly, the dolomites from phlogopite picrites have the lowest SrO contents (0.47 wt. %.) associated with the lowest MgO/(MgO+MnO+FeO), compared with dolomites from magnesiocarbonatites (1.29 wt. %) and phoscorite cumulates (1.21 wt. %), as shown in figure 3.21. As a general rule, high temperature (igneous) dolomites tend to incorporate strontium combined with low contens of Fe and Mn, becoming progressively poorer in Sr and Fe-rich, as observed in dolomites from Tapira (Brod, 1999) and Catalão I (Cordeiro *et al.*, 2010). In the case of SNC, it is possible that the carbonate in phlogopite picrites underwent subsolidus recrystallization and exsolution of Sr phases. Slightly elevated  $\delta^{18}$ O (see below) are in good

agreement with this. On the other hand, there would be no reason for these dolomites to become enriched in FeO and MnO merely by sub-solidus recrystallization, which suggests the involvement of some degree of hydrothermal alteration to explain their composition.



Figure 3.21 - Sr variation of dolomite in SNC rocks.

## Calcite

FeO content in SNC calcites is very low (up to 0.48 wt. %) if compared with dolomites, which is consistent with differences in the crystal chemistry controls between these two carbonates.

SNC calcite has higher BaO and SrO contents than dolomite. BaO correlates positively with Sr, being highest in calcite from calciocarbonatites (up to 0.63 wt. % BaO). The highest SrO content occurs in calcites from calciocarbonatites (over 3 wt. % SrO). In the other carbonatite groups, the average SrO content of calcite is below 2 wt. % SrO, although olivine-bearing calciocarbonatites tend to have slightly higher SrO in calcite than the olivine-free ones (figure 3.22).



Figure 3.22 - FeCO<sub>3</sub>+MgCO<sub>3</sub>/(SrCO<sub>3</sub>+BaCO<sub>3</sub>) variations (mol%) of SNC calcite.

## WHOLE – ROCK GEOCHEMISTRY

The chemical composition of 31 samples of different SNC rock types was determined by ICP-AES (major elements) and ICP-MS (trace elements and rare-earth elements) on samples fused with LiBO<sub>4</sub> at the Acme Analytical Laboratories, Canada. Analyses are given in table 3.7.

Most of the SNC rocks are the product of crystal accumulation, and therefore not representative of a magmatic liquid. On the other hand, fine-grained dikes of phlogopite picrites, some fine-grained carbonatites and the trachyte may represent or approximate the composition of some magmatic liquid. In this context, according to field, petrographic and mineralogical evidence, Brod (1999) suggested phlogopite picrites as representative of primitive liquids from the Tapira complex, whereas bebedouritic dykes and some carbonatites, as likely to represent evolved liquids or near-liquid compositions.

SAMPLE	U167-157	LG02-86	LG01-19-91	M18-55-171	S54B-33-133	Q90-208B	U167-155.5	Q90-205.8
ROCK	FlP	FIP	FIP	Dun	Dun	Dun	Dun	Dun
$SiO_2$	31.68	32.11	28.45	36.84	35.52	34.58	36.15	35.31
$Al_2O_3$	4.55	4.90	4.07	0.23	0.17	2.20	0.15	0.34
$Fe_2O_3$	17.97	12.20	12.58	12.48	14.81	10.51	16.04	14.55
MgO	16.08	15.28	8.76	44.13	41.47	35.21	42.88	41.12
CaO	7.72	9.46	13.65	0.29	0.82	2.64	0.83	0.75
Na <sub>2</sub> O	0.13	1.27	3.04	0.01	0.07	0.08	0.01	0.02
K <sub>2</sub> O	4.74	4.56	3.54	0.42	0.76	1.79	0.27	0.32
TiO <sub>2</sub>	6.95	5.48	5.61	0.55	0.83	2.72	0.76	0.82
$P_2O_5$	1.75	0.40	2.84	0.03	0.06	0.04	0.08	0.05
MnO	0.23	0.16	0.20	0.22	0.28	0.17	0.29	0.25
LOI	6.90	13.40	16.30	3.10	3.60	8.90	1.40	5.30
$Cr_2O_3$	0.04	0.08	0.01	0.74	0.67	0.19	0.24	0.36
BaO	0.27	0.13	0.20	0.01	0.01	0.06	0.01	0.01
SrO	0.19	0.14	0.39	0	0.03	0.02	0.01	0
Total	99.20	99.58	99.64	99.06	99.11	99.12	99.11	99.21
$CO_2$	1.50	11.65	15.43	0.40	1.47	2.05	0.66	0.84
S/T OT	0.08	0.22	0.26	0.15	0.19	0.10	0.05	0.04
Ba	2410	1180	1782	87	120	536	55	117
Rb	192.40	151.80	52.60	10.50	16.70	66.20	8.60	11
Sr	1568	1196	3291	30.20	289.90	158.60	54.70	42
Cs	3.10	1.80	0.50	0.10	0.50	0.60	b.d.	b.d.
Ga	20.40	16.80	16.10	2	2.10	5.10	1.60	2.90
Та	13.70	9.80	11.70	0.10	0.40	9.30	0.50	0.20
Nb	291.30	596.10	424.40	10.10	32.40	74.70	40.50	5
Hf	20.70	10.50	17.40	0.40	0.30	1.60	1.20	0.60
Zr	771.40	408.80	843.80	18.90	14.70	56.60	34.40	31
Y	48.30	14.70	63.30	0.80	5.20	6.60	4.60	1
Th	26.30	8.90	67.40	0.90	2.30	22.30	1	0.50
U	10.20	0.20	7.60	0.40	1.60	1.60	1.20	0.10
Cr	287.36	581.56	68.42	5097	4577	1320	1628	2477
Ni	253.40	399.20	37	1329	1389	1546	1342	1002
Co	75.10	72.10	43	129.90	155.30	116.50	168.70	139.40
Sc	43	27	33	6	7	9	9	8
Cu	159.70	106.10	149.50	5.80	2.40	20.50	7.70	2.30
Pb	40.20	4.70	11.80	0.60	2.80	0.60	0.20	0.20
Zn	130	82	95	40	68	46	83	64
La	380.60	99.30	268.90	8.60	42.30	140.30	51.20	7.20
Ce	658.90	203.90	486.10	13.90	87.70	306.30	72.10	12.10
Pr	76.62	25.31	62.19	1.49	11.03	39.39	7.65	1.29
Nd	261.30	95.90	234.30	5.50	39.50	142.60	24.80	4.60
Sm	36.67	13.04	41.94	0.68	4.64	17.10	3.51	0.55
Eu	10.33	3.37	13.22	0.16	1.12	3.77	0.97	0.15
Gd	25.79	7.83	35.52	0.37	2.56	8.59	2.44	0.40
Tb	3.11	0.83	4.31	0.05	0.27	0.77	0.32	0.05
Dv	13.36	3.37	16.97	0.20	1.22	2.68	1.43	0.20
Ho	1.99	0.54	2.33	0.03	0.17	0.30	0.21	0.05
Er	3.74	1.34	4.70	0.08	0.35	0.39	0.38	0.09
Tm	0.52	0.20	0.64	0.01	0.07	0.07	0.05	0.02
Yb	2.79	1.21	3.52	0.03	0.38	0.31	0.25	0.10
Lu	0.35	0.16	0.43	0	0.02	0.03	0.03	0.01

Table 3.7 - Whole-rock chemistry of the SNC rocks. b.d.=below detection.

Table 3.7	(continue	۰D،
1 auto 5.7	(commut	Ju j

SAMPLE	Q90-208A	U18-47-141	Z48-42-158	X72-173.6	VW131-86.5	Z60-31-121.5	LG32-64.20	LG02-28-86.4
ROCK	Dun	Dun	Dun	PvBeb	PvBeb	Traq	MgCarb	MgCarb
$SiO_2$	34.04	36.45	38.08	11.05	15.45	48.68	2.86	0.32
$Al_2O_3$	0.34	0.11	0.09	0.45	0.30	14.16	1.26	0.06
$Fe_2O_3$	14.68	12.86	12.85	19.99	17.26	9.42	1.92	3.46
MgO	39.95	42.97	46.15	14.48	18.74	6.60	16.31	18.31
CaO	0.88	0.53	0.41	17.69	16.26	2.32	16.82	30.54
Na <sub>2</sub> O	0.02	b.d.	0.01	0.23	0.22	0.22	0.06	0.03
K <sub>2</sub> O	0.27	0.03	0.15	0.53	0.50	10.94	0.09	0.06
$TiO_2$	0.91	0.55	0.37	29.99	26.96	1.57	0.11	0.04
$P_2O_5$	0.05	0.03	0.04	0.08	0.05	1.61	0.26	2.96
MnO	0.23	0.19	0.22	0.21	0.19	0.16	0.33	0.18
LOI	7.50	5.10	0.33	1.90	0.90	3.10	38.89	43.31
$Cr_2O_3$	0.46	0.32	0.49	0.03	0.02	0.01	0.01	0
BaO	0.01	0	0	0.10	0.03	0.63	19.43	0.03
SrO	0.01	0	0	0.25	0.24	0.10	1.64	0.83
Total	99.35	99.14	99.20	96.99	97.11	99.52	99.97	100.14
$CO_2$	1.47	0.88	0.29	1.47	0.92	0.33	28.40	43.20
S/T OT	0.06	0.07	0.04	0.01	0.05	0.01	4.20	0.11
Ba	110	22	32	940	247	5610	200868	241
Rb	9.90	0.70	3.80	17.10	17	408.50	5.40	3.70
Sr	46.20	21.80	28.30	2139	2000	877.30	13827	7030
Cs	b.d.	b.d.	b.d.	0.20	0.30	13.60	b.d.	b.d.
Ga	3	1.60	1.40	0.25	0.25	30.40	0.25	0.80
Та	0.20	0.20	0.05	127.80	127.20	6.90	4.90	49.60
Nb	6.70	2.30	3.40	1093	973.10	434.50	1635	948.70
Hf	1.20	0.20	0.10	12.20	10.70	12.10	1.20	0.80
Zr	41	9.90	3.70	259.60	225.40	256.20	6.80	18.40
Y	1.50	0.50	0.80	142.30	107.60	70.70	42.30	12.90
Th	0.70	0.50	2	628.30	694.90	130.20	53.40	77.80
U	0.10	0.30	3.20	22.80	15.30	16.10	2.70	34.30
Cr	3154	2176	3352	191.57	130	102.63	41.05	6
Ni	1056	1469	1289	211	251.10	213.70	14.70	0.05
Co	144.50	153.70	144.80	94	97.40	13.10	7.90	9.90
Sc	8	6	6	21	16	8	17	6
Cu	2.70	2.30	1.50	4.70	7.30	12.10	0.60	1.20
Pb	0.20	0.20	1.60	1.70	0.50	41.90	27.40	1.60
Zn	63	56	53	50	38	104	27	15
La	8.10	5	3.60	3718	3392	207.10	755.70	193.30
Ce	13.50	8.60	6.90	10776	10106	350.20	1363	341.80
Pr	1.54	0.96	0.84	1117	1046	38.34	181.58	38.33
Nd	5	3.40	4.10	4223	3949	123.10	647.40	129.80
Sm	0.66	0.43	0.53	495.12	433.26	17.71	85.28	14.27
Eu	0.19	0.08	0.11	113.37	96.03	6.19	22.87	3.53
Gd	0.45	0.17	0.33	259.31	222.92	20.12	47.20	8.17
Tb	0.06	0.03	0.05	20.78	16.26	3.42	3.96	0.81
Dy	0.34	0.17	0.18	70.51	54.18	16.25	14.55	3.30
Но	0.05	0.01	0.03	7.08	4.99	2.88	1.40	0.47
Er	0.09	0.02	0.10	9.24	6.29	6.61	1.12	0.95
Tm	0.02	0.02	0.01	1.33	0.91	0.84	0.26	0.13
Yb	0.10	0.07	0.07	6.35	4.77	4.34	1.34	0.61
Lu	0.01	0.01	0.01	0.60	0.42	0.56	0.15	0.06

Table 3.7 (continued)

SAMPLE	LG20-91.5B	LG32-63.80	LG08-23-107	LG38-46-142	LG24-36-124	LG03-22-69.5	VW131-30-92.5	LG14-28-94.3A
ROCK	MgCarb	MgCarb	MgCarb	MgCarb	ApCaCarb	ApCaCarb	ApCaCarb	Fosc
$SiO_2$	0.20	0.92	0.20	0.14	1.19	2.27	2.01	2.02
$Al_2O_3$	0.02	0.34	0.02	0.01	0.05	0.04	0.06	0.24
$Fe_2O_3$	1.23	3.29	0.93	1.88	3.69	16.05	5.39	19.97
MgO	19.44	18.98	18.90	19.50	2.40	4.74	6.34	3.42
CaO	29.36	27.71	29.86	29.23	48.83	39.43	44	37.32
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.09	0.15	0.13	0.13	0.10	0.08	0.11
K <sub>2</sub> O	0.03	0.05	0.07	0.05	0.09	0.26	0.53	0.43
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.11	0.01	0.01	0.10	0.33	0.13	0.74
$P_2O_5$	0.35	0.26	0.20	0.09	5.08	11.25	10.45	15.55
MnO	0.25	0.60	0.25	0.40	0.07	0.14	0.16	0.17
LOI	46.70	45.90	47.21	47.82	36.50	24.09	28.8	17.37
$Cr_2O_3$	0	0	0	0	0	0	b.d.	0
BaO	0.10	0.17	0.12	0.24	0.20	0.15	0.13	0.12
SrO	1.43	0.65	1.98	1.18	1.52	1.16	0.70	1.51
Total	99.18	99.08	99.89	100.68	99.85	100.01	97.97	98.97
$CO_2$	45.84	43.75	47.20	47.75	36.46	23.89	23.89	17.26
S/T OT	0.01	0.36	0.01	0.07	0.04	0.20	0.10	0.11
Ba	930	1502	1034	2187	1793	1336	1325	1066
Rb	1.30	2.70	1.60	0.80	1.90	7.70	19.8	18.50
Sr	1 205 1	5517	16754	10003	12830	9811	7030	12809
Cs	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.1	0.20
Ga	0.25	0.25	0.25	0.25	1.20	1.50	2.0	5.30
Та	16.70	3.30	0.50	0.05	9.30	466.20	7.1	77.70
Nb	279.70	299.40	168.70	5.30	17.20	1961	144.1	1177
Hf	0.40	0.10	0.05	0.05	2.10	21.80	10.2	12.10
Zr	13	9.20	2.70	1.80	82	998.40	500.6	563.80
Y	4.90	72.40	9.10	9.10	65.40	43.50	41.5	75.20
Th	31	41.20	5.30	11.60	22.30	70.30	15.5	160
U	14.90	10.50	0.50	0.05	0.90	927	1.2	185.30
Cr	6	27.37	6	6	6	6	b.d.	13.68
Ni	0.05	32.40	0.05	1.60	0.05	0.80	b.d.	20.30
Co	2.10	15.90	2.80	3.60	12.20	49.50	16.1	40.70
Sc	6	23	7	10	15	16	16	11
Cu	1	4.70	0.90	0.05	185	20.40	41.6	2.20
Pb	2.70	34.50	5.90	5.40	3.30	3.80	6.7	3.50
Zn	6	30	6	10	13	48	27	76
La	82.40	818.10	112.50	135.40	492.70	434.30	623.1	685.90
Ce	152.90	1511	205.80	201	939.70	860.80	1132	1387
Pr	17.41	214.69	22.98	21.14	122.07	113.99	139.54	192.97
Nd	59.30	805.40	75.40	66.90	434.40	388.70	465.3	675
Sm	6.23	103.32	8.03	7.80	55.34	48.65	53.22	85.11
Eu	1.56	27.30	2.14	2.36	15.36	12.61	13.43	22.47
Gd	3.67	68.44	5.12	6.93	39.51	31.39	32.99	55.37
Tb	0.37	7.02	0.56	0.93	4.07	3.22	3.26	5.50
Dy	1.44	25.30	2.30	3.56	17.13	12.11	12.48	22.11
Но	0.18	2.77	0.33	0.38	2.44	1.59	1.69	3.03
Er	0.35	4.10	0.74	0.53	4.87	2.91	3.02	5.47
Tm	0.04	0.45	0.09	0.07	0.63	0.38	0.41	0.74
Yb	0.27	2.19	0.56	0.32	3.40	2	2.05	3.71
Lu	0.03	0.20	0.07	0.04	0.39	0.22	0.23	0.42

Table 3.7 (continued)

SAMPLE	LG04-67A	LG18-38-138.7	LG20-25-91.5A	LG03-70.3A	LG14-28-94.3B	LG06-32-100.3	LG13-125
ROCK	Fosc	Fosc	Fosc	CaCarb	CaCarb	CaCarb	CaCarb
$SiO_2$	1.66	1.54	0.75	0.54	0.88	0.65	0.74
$Al_2O_3$	0.12	0.08	0.02	b.d.	0.09	0.04	0.03
$Fe_2O_3$	30.94	6.31	12.51	2.20	5.88	2	4.65
MgO	6.25	4.24	2.85	3.60	3.15	2.97	4.51
CaO	28.41	45.72	43.18	48.82	45.94	48.61	45.87
Na <sub>2</sub> O	0.38	0.06	0.16	0.03	0.06	0.10	0.07
$K_2O$	0.37	0.19	0.12	0.09	0.12	0.16	0.15
TiO <sub>2</sub>	0.60	0.12	0.31	0.02	0.20	0.04	0.05
$P_2O_5$	16.44	10.26	31.76	0.48	3.32	3.62	2.59
MnO	0.20	0.11	0.10	0.13	0.14	0.11	0.14
LOI	10.31	29.30	5.70	43.11	37.52	40.21	39.69
$Cr_2O_3$	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0.04	0.14	0.06	0.31	0.26	0.27	0.39
SrO	1.02	1.10	1.48	1.57	2.23	1.91	1.34
Total	96.73	99.18	99.01	100.90	99.78	100.69	100.22
$CO_2$	10.30	29.39	5.64	42.65	37.49	40.56	40.24
S/T OT	0.01	0.11	0.25	0.46	0.03	0.25	0.45
Ba	371	1297	530	2768	2314	2391	3515
Rb	21.20	7.40	7.50	2.40	5	5.30	7.50
Sr	8590	9329	12547	13278	18833	16122	11354
Cs	0.20	b.d.	0.20	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ga	7.40	2.10	1.60	0.25	0.25	0.60	0.25
Та	104.10	12.70	126.10	22	28	23.30	8.60
Nb	16014.20	53.20	1662	97.30	373.40	291.60	129.30
Hf	22.50	17.80	2.30	6.40	1.60	1.20	2.10
Zr	551.10	901.70	56.10	326.20	73.20	46.20	89.20
Y	48.40	43.90	102.70	35.30	54.80	73.90	40.90
Th	1226.10	4.40	126.40	2.30	38.80	44.40	7.30
U	132.10	4.40	148.90	32.40	55.60	59.20	0.60
Cr	6	6	20.53	6	6	6	6
Ni	0.10	0.05	0.30	0.05	3.50	0.05	0.05
Co	22.70	24.90	15.20	45.60	12.60	17.20	43.20
Sc	12	20	5	10	8	9	13
Cu	0.40	43.30	0.60	60	0.10	31.20	25.80
Pb	2.50	3.10	5.10	5.90	6.20	7.50	18.40
Zn	89	19	47	4	25	11	24
La	728.10	388.60	1183	290.30	413.50	498.30	374.40
Ce	1754	780.20	2362	517.20	782.80	959.40	699.20
Pr	233.60	99.69	306.06	60.04	93.82	122.66	85.61
Nd	770.20	358.80	1077	202.60	321.60	427.90	291.20
Sm	89.46	46.52	130.20	24.39	41.25	54.93	36.54
Eu	22.33	12.26	33.49	6.52	10.89	15.25	9.58
Gd	50.04	31.90	87.34	16.31	28.04	38.42	24.09
Tb	4.64	3.11	8	1.80	3.03	4.24	2.53
Dy	16.39	12.38	31.04	8.28	12.79	17.99	10.54
Ho	1.88	1.66	3.89	1.26	1.93	2.60	1.45
Er	2.77	3.20	6.70	2.74	4.21	5.76	3
Tm	0.37	0.40	0.81	0.35	0.56	0.76	0.41
Yb	1.90	2.17	3.99	2.03	3.27	4.12	2.23
Lu	0.19	0.24	0.44	0.27	0.41	0.50	0.27

## PHLOGOPITE PICRITES

The SNC phlogopite picrites are strongly insaturated in silica (28.45 to 32.11 wt. %), have high carbonate contents (CO<sub>2</sub> = 1.5 to 15.43 wt. %) are very K-rich (K<sub>2</sub>O = 3.54 to 4.74 wt. %), with high MgO (8.76 to 16.08 wt. %), CaO (7.72 to 13.65 wt. %), TiO<sub>2</sub> (5.48 to 6.95 wt. %) and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (3.59 to 36.46), and low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.07 to 4.90 wt. %). The only sample with low K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (1.16) also has a slightly higher  $\delta^{18}$ O (see below), which suggest some late to post magmatic alteration.

These rocks can be classified as peralkaline  $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$  ranging from 1.17 to 2.17, highly insaturated in silica, and ultrapotassic  $(K_2O/Na_2O > 2 \text{ wt. }\%, K_2O > 3 \text{ wt. }\%$  and MgO > 8 wt. %, Foley *et al.*, 1987). Within the group of ultrapotassic rocks they have a chemical composition consistent with that of kamafugites (figure 3.23).



Figure 3.23 - Classification diagrams of ultrapotassic rocks proposed by Foley *et al.* (1987) showing compositional variations of SNC phlogopite picrites compared with other APIP phlogopite picrites (Brod, 1999; Machado Junior, 1992; Gibson *et al.*, 1995a) and APIP kamafugites (Gomes and Comin-Chiaramonti, 2005; Gibson *et al.*, 1995a; Carlson *et al.*, 2007; Melluso *et al.*, 2008).

These rocks have moderate contents of Cr (68 to 582 ppm) and Ni (37 to 399 ppm). They are rich in incompatible elements (figure 3.24A) such as Ba (1180-2410 ppm), Sr (1196-3291 ppm) and LREE (La: 99-381 ppm). The samples form a regular pattern, with negative anomalies at rubidium, potassium and phosphorus in spider diagrams normalized to chondrite values of Thompson *et al.* (1984). High concentrations of incompatible trace elements were also found in other APIP rocks (figure 3.25) and are a characteristic of the APIP magmas (Gibson *et al.*, 1995b; Brod, 1999). Figure 3.24B illustrates the REE pattern in a chondrite-normalized (Sun and 118

McDonough, 1989) diagram, where the phlogopite picrites show very high LREE (over 1000 times the chondritic abundances) and strong LREE/HREE fractionation.



Figure 3.24 - Trace elements (A) and REE (B) patterns of SNC phlogopite picrites normalized to the chondrite .



Figure 3.25 - Trace-elements patterns of SNC phlogopite picrites normalized to the chondrite compared with (A) other APIP phlogopite picrites (Brod, 1999; Machado Junior, 1992.; Gibson *et al.*, 1995a) and (B) kamafugites (Gomes and Comin-Chiaramonti, 2005; Gibson *et al.*, 1995a; Carlson *et al.*, 2007; Melluso *et al.*, 2008).

The field relationships and the mineralogical and chemical characteristics of the SNC phlogopite picrites are very similar to those described by Brod *et al.* (2000) in phlogopite picrites from the Tapira complex. As can be seen in figures 3.23 to 3.25, the SNC phlogopite picrites have strong chemical affinity with kamafugites and phlogopite picrites from other APIP

complexes. Therefore, we interpret these rocks as representative of the parental magma of SNC, in accordance with the interpretation of Brod *et al.* (2000) for the Tapira complex.

#### **BEBEDOURITE-SERIES ROCKS**

#### Dunites

The geochemical interpretation of these rocks is more difficult than that of the phlogopite picrites, since the dunites are cumulates and, therefore, not considered representatives of a magmatic liquid.

These rocks are insaturated in SiO<sub>2</sub> (34.04 to 38.08 wt. %) with high content of MgO (35.21 to 46.15 wt. %) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.51 to 16.04 wt. %), and low CaO (0.29 to 2.64 wt. %). The narrow range of major element contents among the samples is a direct consequence of their mineralogy dominated by olivine.

Dunites contain significant amounts of Cr (ranging from 1320 to 5097 ppm) and Ni (up to 1000 ppm), consistent with the primitive character of these rocks. Figure 3.26A shows the relationships between trace elements in dunites and in phlogopite picrites. The chondrite-normalised REE pattern for dunites is illustrated in Figure 3.27A. The REE contents are higher in phlogopite picrites than in dunites, due the absence or low concentrations of REE mineral hosts such as apatite and perovskite in the latter. Therefore, the extraction of large amounts of dunite cumulates should drive the evolving liquid towards a strong enrichment in these elements.



Phlogopite picrite Dunite Perovskite bebedourite Trachyte

Figure 3.26 - Trace elements patterns of SNC bebedourite-series rocks normalized to chondrite. (A) Dunites. (B) Perovskite bebedourites. (C) Trachytes. The composition of SNC phlogopite picrites is shown for comparison.



Figure 3.27 - REE patterns for SNC bebedourite-series rocks normalized to chondrite. The composition of SNC phlogopite picrites is shown for comparison.

## Perovskite bebedourites

Similarly to the dunites, the perovskite bebedourites are cumulate rocks, so their geochemical characteristics are controlled by the distribution of their minerals, i.e. perovskite, olivine, magnetite and phlogopite.

These rocks have high  $TiO_2$  contents, reaching up to 29.99 wt. % due to the high amounts of perovskite;  $SiO_2$ , MgO and  $Fe_2O_3$  contents have very little variations, up to 15.45 wt. %, 18.74

wt. % and 19.99 wt. %, respectivelly.  $Al_2O_3$  and  $K_2O$  are mainly controlled by phlogopite, reaching up to 0.45 wt. % and 0.53 wt. %, respectively.

Regarding the trace elements, perovskite bebedourites have much lower Cr (up to 192 ppm) and Ni (up to 251 ppm) than the dunites, suggesting that they were produced from a relatively more evolved magma. Compared with the phlogopite picrites (figure 3.26B), these rocks have higher Th, Nb, Ta, Ti, Y, and REE, lower Rb, K, P, Zr and Hf and show positive slopes for the Nb/Ta and Zr/Hf. The rare-earth element patterns for these rocks are shown in figure 3.27B. There is a strong REE enrichment relatively to the phlogopite picrites, especially in medium and light REE, which results in a much higher La/Lu in the bebedourites. Many of these features may be controlled by the high amounts of perovskite present in the perovskite bebedourites.

### Trachytes

The analysed sample of trachyte from SNC has relatively low SiO<sub>2</sub> (48.68 wt. %), high K<sub>2</sub>O (10.94 wt. %), and low Na<sub>2</sub>O (0.22 wt. %). This rock is classified as alkaline, with a peralcalinity index, calculated as molar (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 0.84, and ultrapotassic, with K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (on a wt. % basis) = 50.

In general, both the trace elements and the REE patterns of the trachyte are similar to those shown by phlogopite picrites and dunites. Trace element distribution is shown in figure 3.26C. Trachyte has slightly lower incompatible elements contents compared with the phogopite picrites, except for Ba, Rb, Th and K. The rare-earth element pattern (figure 3.27C) shows that the trachyte has lower LREE and higher HREE than the phlogopite picrites.

#### CARBONATITE-SERIES ROCKS

The different groups of carbonatites have very similar major element compositions, except for CaO and MgO that discriminate the calciocarbonatites from the magnesiocarbonatites. The SNC carbonatites have very low SiO<sub>2</sub> (up to 2.86 wt. %), alkalis (K<sub>2</sub>O up to 0.26 wt. % and Na<sub>2</sub>O up to 0.15 wt. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (up to 1.26 wt. %) and TiO<sub>2</sub> (up to 0.33 wt. %). P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents are only relevant in apatite calciocarbonatites, reaching up to 11.25 wt. %. Rocks of this group also have Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaching up to 5.88 wt. %, with the exception of the olivine-bearing apatite calciocarbonatite, where  $Fe_2O_3$  reaches up to 16.05 wt. %, probably due to the presence of significant amounts of magnetite

Figure 3.6A shows a classification of the SNC carbonatites in the diagram of Woolley and Kempe (1989). The field of the apatite calciocarbonatites extends towards the ferrocarbonatite field, but this results are from the presence of magnetite, rather than iron-rich carbonate.

Figure 3.28 illustrates the trace element distribution in the chondrite–normalized spider diagram of the SNC carbonatites, compared with SNC phlogopite picrites. There is a positive Sr anomaly and negative anomalies of Rb, K and Ti in all SNC carbonatites. Additionally, in the apatite calciocarbonatites and phoscorites there are positive anomalies of P, due to the presence of excess apatite. A magnesiocarbonatite cumulate from the central intrusion (sample LG32-64.20) shows a strong enrichment in Ba (90.000 times the chondritic composition). In general, all the magnesiocarbonatites have higher Nb/Ta than the phlogopite picrites, while the apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites and the phoscorites usually have lower Nb/Ta than the phlogopite picrites.



Figure 3.28 - Trace elements patterns of SNC carbonatite-series rocks normalized to C1-chondrite. (A) Apatite calciocarbonatites. (B) Calciocarbonatites. (C) Magnesiocarbonatites. (D) Phoscorite cumulates. The composition of SNC phlogopite picrites is shown for comparison.

Figure 3.29 illustrates the rare-earth element patterns for these rocks. Carbonatites show the strongest LREE/HREE fractionation among SNC rocks. The apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites and phoscorites are enriched in REE compared with phlogopite picrites. The magnesiocarbonatites have lower REE contents compared with phlogopite picrites, except two samples (LG32-63.80 and LG32-64.20) of magnesiocarbonatite of the central intrusion. These samples show petrographic evidence (altered, turbid carbonate) of metasomatic or weathering alteration, wich can explain their anomalous REE values.



× Phoscorite cumulate associated with calciocarbonatite × Phoscorite cumulate associated with magnesiocarbonatite Figure 3.29 - Rare-earth patterns of SNC carbonatite-series rocks normalized to chondrite.

### Phoscorite cumulates

Phosecrite cumulates have similarly low SiO<sub>2</sub> (up to 2.02 wt. %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (up to 0.24 wt. %) and TiO<sub>2</sub> (up to 0.74 wt. %) compared with the SNC carbonatites. MgO reaches 6.25 wt. %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ranges from 6.31 to 30.94 wt. % and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is much higher (10.26 to 31.76 wt. %) than carbonatites, due to the presence of abundant apatite. The content of alkalis is also extremely low, not exceeding 0.38% for Na<sub>2</sub>O and 0.43% for K<sub>2</sub>O.

Phoscorite cumulates are strongly enriched in Th, Nb, Ta, P, and LREE, and depleted in Rb, K and Ti compared with the phlogopite picrites. Additionally, the phoscorite associated with magnesiocarbonatite has the lowest Zr and Hf contents (figure 3.28D). As observed in the carbonatites, phoscorite cumulates show strong LREE/HREE fractionation and are enriched in

LREE compared with the phlogopite picrites. The phoscorite associated with magnesiocarbonatite has higher total REE contents than the phoscorites associated with calciocarbonatites (figure 3.29D).

#### STABLE CARBON AND OXIGEN ISOTOPES

C and O stable isotope data were obtained by reaction of samples with 100%  $H_3PO_4$  at 72°C, using a Gas Bench II System connected to a mass spectrometer gas source Delta V Advantage at the Laboratory of Geochronology, University of Brasilia. Most analyzed samples comprise clear carbonates, with no sign of post-magmatic low-temperature alteration, factors that may affect the isotopic composition of these rocks. Two samples of magnesiocarbonatite (LG32-63.80 and LG32-64.20), however, show petrographic evidence of alteration.

The results of carbon and oxygen isotopic composition of calcites and dolomites from the phlogopite picrites, apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites, magnesiocarbonatites and phoscorite cumulates from SNC are given in table 3.8 and shown in figure 3.30.

Sample	Rock	$\delta^{18}O$ smow	$\delta^{13}$ Cpdb
LG02-86	Phlogopite picrite	11.97	-5.09
LG01-19-91	Phlogopite picrite Apatite	10.35	-5.33
LG24-36-124	calciocarbonatite Apatite	7.53	-7.20
LG03-22-69.5	calciocarbonatite Apatite	7.42	-6.35
VW131-30-92.5	calciocarbonatite	7.91	-6.27
LG13-125	Calciocarbonatite	7.24	-6.54
LG14-28-94.3B	Calciocarbonatite	7.23	-6.91
LG06-32-100.3	Calciocarbonatite	7.28	-7.35
LG03-70.3A	Calciocarbonatite	8.23	-6.18
LG08-23-100	Magnesiocarbonatite	8.04	-6.26
LG20-91.5B	Magnesiocarbonatite	8.05	-5.95
LG32-63.80	Magnesiocarbonatite	13.99	-4.84
LG32-64.20	Magnesiocarbonatite	14.25	-4.79
LG38-46-142	Magnesiocarbonatite	8.86	-5.81
LG02-28-86.4	Magnesiocarbonatite	7.98	-6.00
LG14-28-94.3A	Phoscorite cumulate	7.89	-6.97
LG18-38-138.7	Phoscorite cumulate	7.63	-6.66
LG04-67	Phoscorite cumulate	8.59	-5.94

Table 3.8 - Carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from SNC phlogopite picrites, apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites, magnesiocarbonatites and phoscorite cumulates.

According to Taylor *et al.* (1967), primary carbonatites have  $D^{13}C_{PDB}$  values ranging between -4‰ and -8‰, and  $D^{18}O_{SMOW}$  values ranging between 6‰ and 10‰. The samples of calcites from apatite calciocarbonatites, calciocarbonatites, phoscorites and dolomites from magnesiocarbonatites and phoscorites have  $\delta^{13}C$  (-7.35 to -5.81‰) and  $\delta^{18}O$  (7.23 to 8.86‰) values within the range of mantle-derived magmas (Taylor Box) and are interpreted as primary carbonates. There are two samples of dolomite from phlogopite picrites and two samples of magnesiocarbonatites from the central intrusion which have primary  $\delta^{13}C$  (-5.33‰ to -4.79‰), but  $\delta^{18}O$  values (10.35‰ to 14.25‰) slightly higher than those expected for mantle-derived magmas. The higher values found in carbonates of the phlogopite picrites may be due to crystal fractionation, since the oxygen isotopic composition of the carbonate would be a function of the isotopic fractionation between carbonates and other minerals, as well as of the temperature and the isotopic composition of the initial melt. It is also possible that the carbonate in phlogopite picrites underwent subsolidus recrystallization, as suggested by their lower Sr contents than carbonates in other SNC rocks, wich indicate exsolution of Sr phases.



Figure 3.30 - Carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from SNC rocks.

On the other hand, the two magnesiocarbonatites samples with the highest  $\delta^{18}$ O values also show petrographic (altered, turbid carbonate) and whole-rock geochemical (strong enrichment in REE relative to other magnesiocarbonatites and to phlogopite picrites) evidence that their system was disturbed by late to post-magmatic low temperature fluid, possibly due to a metasomatism or weathering. Additionally, the high Ba content found in the sample LG32-64.20, associated with high  $\delta^{18}$ O obtained, suggests that this sample was metasomatized by a CO<sub>2</sub> and Ba-rich fluid.

It is also clear from figure 3.30 that the apatite calciocabonatites, calciocarbonatites and phoscorite cumulates have generally lower  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$  than the magnesiocarbonatites,

although all of these rock-types have a distinctively mantle-like signature. It is possible that the magnesiocarbonatites underwent evolution processes that were distinct from the other carbonatites.

# DISCUSSION AND CONCLUSIONS – EVOLUTION OF THE SERRA NEGRA MAGMAS

#### PARENTAL MAGMA

The geochemical characteristicts of the mantle source of APIP magmas has been a subject of study by several authors (e.g. Bizzi *et al.*, 1995; Gibson *et al.*, 1995b; Carlson *et al.*, 1996; Morbidelli *et al.*, 1997; Comin-Chiaramonti *et al.*, 2005; Gomes & Chiaramonti, 2005). Most studies agree that APIP magmas originated from the sub-continental lithospheric mantle, previously enriched in incompatible trace elements.

Gibson *et al.* (1995a) proposed that the Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume beneath the relatively thick lithosphere of SE Brazil is the cause of the mafic to ultramafic, potassic to ultrapotassic magmatism of APIP. In this model, the mantle plume acted as a source of heat resulting in the melting of readily-fusible portions of the sub-continental lithospheric mantle to produce the voluminous ultrapotassic magmatism of the APIP.

Several pieces of evidence point to a mantle origin for the Serra Negra magmas. The wholerock chemistry of the phlogopite picrites is close to the chemical features of the APIP kamafugites, and to phlogopite picrites in other complexes (e.g. Tapira, Brod *et al.*, 2000) and the carbon and oxygen isotope data of carbonates are consistent with a mantle origin for their host rocks.

Phlogopite picrites are present in all complexes of APIP (Gibson *et al.*, 1995a; Brod, 1999; Brod *et al.*, 2000, 2001, 2005) and were interpreted by Brod (1999) and Brod *et al.* (2000) as representative of the parental magma of the carbonatite complexes in the province. The complete absence of ijolite-series rocks, which are very common worldwide in alkaline-carbonatite complexes, was explained by Morbidelli *et al.* (1997) as due to the potassic affinity of the Province. Brod *et al.* (2000) suggest that the phlogopite picrite dikes from APIP and kamafugites from the Mata da Corda Formation originated from the same source, due to mineralogical, chemical and isotopic similarities. In the SNC, the phlogopite picrites dikes have petrographic, chemical and mineralogical characteristics very close to those of other complexes of APIP. Therefore, it is likely that these rocks are also representatives of the parental magma of Serra Negra, which, through various stages of differentiation processes involving fractional crystallization and liquid immiscibility, generated the variety of bebedourite and carbonatite-series rocks found in SNC.

### MAGMATIC EVOLUTION

Modal, whole-rock chemistry and mineral chemistry variations between dunites, perovskite bebedourite and trachytes, such as higher modal olivine, higher whole-rock MgO and more primitive spinel and phlogopite compositions, suggest that the dunites represent a less evolved stage of the bebedourite-series rocks. The mineral assemblage of the phlogopite picrites is consistent with the fractionated mineral phases that formed the dunites. Therefore, it is plausible that the phlogopite picrites originated the dunites by fractional crystallization, with the accumulation of olivine, Cr-rich spinel, and phlogopite, besides intercumulus carbonate.

As olivine and oxides fractionated to form dunites, the original phlogopite picrite magma became progressively enriched in  $CO_2$ , eventually leading to a carbonate-silicate liquid immiscibility. Petrographic evidence such as immiscible carbonate globules in phlogopite picrites suggests that liquid immiscibility may have occurred at a very early stage in the evolution of the SNC. Evidence of early-stage liquid immiscibility was also reported from the Tapira (Brod, 1999), Catalão I (Ribeiro *et al.*, 2005c) and Salitre I (Barbosa *et al.*, 2010c) complexes.

Liquid immiscibility is, therefore, a magmatic differentiation process of fundamental importance in the petrogenetic evolution of the APIP alkaline-carbonatite complexes. Brod (1999) recognized at least two immiscibility stages in the evolution of Tapira complex and Barbosa *et al.* (2010c) recognized three such events in the Salitre I complex.

The  $CO_2$  enrichment in the evolved liquid after dunite accumulation suggest that the liquid reaches a critical saturation point from which it split into two new and immiscible liquids, one that generated the perovskite bebedourites and the other with a magnesiocarbonatite composition.

The generation of high-Mg carbonatite magma by liquid immiscibility is consistent with the studies by Le Bas (1989) and Lee *et al.* (2000), who indicated that magnesiocarbonatites can be formed in the early stages of carbonatite evolution. The divalent cations, such as Ca, Mg, Sr and Ba are preferably partitioned to the carbonatite liquid, whereas highly charged cations such as Si, Ti, Zr and Hf partition to the silicate liquid, as shown by the experiments by Hamilton *et al.* (1989). The SNC magnesiocarbonatites show typical geochemical signatures of immiscibility processes (Hamilton *et al.*, 1989; Veskler *et al.*, 1998), such as Nb-Ta decoupling, high LREE/HREE fractionation ratio with La/Lu increasing in carbonatite liquid and decreasing in the perovskite bebedourite conjugate, and low relative abundances of Zr and Hf in the carbonatites.

The magnesiocarbonatite magma evolved by fractionation to produce phoscorite cumulates and late-stage magnesiocarbonatite cumulates. The phoscorite cumulates were formed by accumulation of apatite and magnetite, and intercumulus carbonate. The evidence supporting the cumulate character of these rocks are their grading into magnesiocarbonatites and the absence of phoscorite dikes cutting the magnesiocarbonatites. Additionally, these phoscorite cumulates have low Zr and Hf contents, similarly to the associated magnesiocarbonatites.

The central magnesiocarbonatites intrusion is formed mainly by coarse-grained carbonate cumulate rocks, usually with high Ba contents. These rocks probably represent an accumulation of carbonates by flotation from a late stage magnesiocarbonatite liquid . On the other hand, the heaviest oxygen isotope composition is observed in a very high-Ba carbonatite, which does not allow ruling out the possibility of localized metasomatic alteration with introduction of Ba in these rocks.

The accumulation of perovskite bebedourites, which are silicate and carbonate-poor rocks (phlogopite only, always up to 10 vol%), from the immiscible silicate branch imply a continuous  $SiO_2$  and  $CO_2$  enrichment in the residual liquid, which could then reach a new point of saturation and undergo a second silicate-carbonate immiscibility process. The resulting conjugate liquids are a felsic silicate magma, from which the trachytes crystallized, and a calciocarbonatite magma which originated the apatite calciocarbonatites and the phoscorite cumulates.

This second immiscibility event is supported by several lines of evidence (mineralogy, mineral chemistry and geochemistry) in the SNC rocks. The absence of rocks with intermediate compositions between the perovskite bebedourites and trachytes is inconsistent with a simple

crystal fractionation evolution. This compositional gap is also recorded in the chemistry of key minerals phases: for instance, while the micas from bebedourites have low values of  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ , trachyte micas yield the highest values for this ratio, but there is no gradation between them. Trachytes have a LREE/HREE lower than phlogopite picrites, whereas the apatite calciocarbonatites, apatite carbonatites and phoscorites show the opposite behavour. Nb/Ta decoupling is noticeably between conjugated liquids, although the chondrite-normalized Nb/Ta is higher in the trachytes, contrary to expectation. Hamilton *et al.* (1989) found that Ta behavior during silicate-carbonate liquid immiscibility depends on several factors, such as pressure, temperature, and composition, and it is possible that the Nb/Ta values found in this work are due to a combination of these controls. In any case, it should be noted that only one trachyte sample was analysed in this work, and futher detailing of SNC trachytes is needed to fully understand their mineralogical and chemical characteristics.

Phoscorite cumulates formed by accumulation of apatite and magnetite, and intercumulus carbonate, from the calciocarbonatite conjugate, similar to what was previously observed in association with magnesiocarbonatites. There are, also, many pieces of evidence supporting the cumulate character of these rocks, such as their grading into apatite calciocarbonatites and the absence of phoscorite dikes cutting the carbonatites. Barbosa *et al.* (2010c) described a similar feature in the Salitre I complex, where nelsonite cumulates grade into calciocarbonatites. Other phoscorites formed by accumulation of crystals from carbonatite magma were described in Phalaborwa (Eriksson, 1989) and in Kandaguba, Kola Province (Bell and Rukhlov, 2004). This is in sharp contrast with examples from Catalão I complex, where both the phoscorites responsible for the phosphate mineralization (eg. Ribeiro, 2008; Grasso *et al.*, 2006; Palmieri *et al.*, 2006) and the differentiated nelsonites responsible for the niobium mineralization (eg. Cordeiro *et al.*, 2010 a,b,c) occur as dike swarms of phosphate magma intruding the bebedourite-series rocks. This fact has important implications for the metallogenetic controls of deposits associated with different APIP complexes.

Although phoscorites associated with magnesiocarbonatites and with calciocarbonatites have similar petrographic and structural characteristics (e.g. gradational relationships with the associated carbonatites, absence of phoscorite dikes), they differ in terms of whole-rock chemistry. The phoscorites associated with magnesiocarbonatite have lower Zr and Hf and higher total REE compared with the phoscorites associated with calciocarbonatite. The Zr and Hf contents are in good agreement with their origin by fractional crystallization from the magnesiocarbonatites, who also bear this geochemical signature. Their high total REE contents compared with the phoscorites associated with calciocarbonatites may also have important metallogenetic implications for REE mineralization in the APIP complexes.

The extraction of the apatite calciocarbonatite and phoscorite cumulates drives the second immiscible carbonatite magma into a residual liquid, which crystallizes as calciocarbonatite.

The absence of apatite calciocarbonatites in the central intrusion should be noted. However, it is possible that apatite calciocarbonatites are hosted in the deeper portions of the magma chamber, in a level not yet reached by drilling.

Figure 3.31 shows a schematic flow chart of the probable sequence of events that gave origin to the SNC rocks. According to this petrogenetic model, a parental phlogopite picrite magma generated the dunites by fractional crystallization, becoming progressively enriched in  $CO_2$ . Upon  $CO_2$  saturation, still at an early stage, a pair of immiscible silicate and magnesiocarbonatite magmas was produced. The magnesiocarbonatite magma probably evolved by fractionation to produce phoscorite cumulates and a late stage magnesiocarbonatite cumulates. Magnesiocarbonatite showing extreme Ba enrichment may represent the last residue of this evolution or, alternatively, late-stage metasomatic products. The exceedingly high amounts of Ti concentrated in the early silicate branch led to extensive fractionation of perovskite bebedourite cumulates, causing a renewed increase both in  $SiO_2$  and  $CO_2$  and, eventually, to a second immiscibility event. This, in turn, generated a felsic silicate magma that crystallized as trachyte, and a phosphate-rich carbonatite magma that produced apatite calciocarbonatites, phoscorite cumulates and a calciocarbonatite residue.



Figure 3.31 - Flow chart representing the petrogenetic evolution of SNC proposed in this work.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This paper is part of a MSc thesis with the support of Fosfertil S.A. The University of Brasilia and The University of São Paulo are gratefully acknowledged for access to laboratory facilities and analytical support. This research also had financial support from the Brazilian Council for Research and Development, through research grants to JAB and RVS. Prof. Silvio R. F. Vlach is gratefully acknowledged for the help with the microprobe work at São Paulo.

#### REFERENCES

Araújo, D.P. 1996. Metassomatismo no complexo carbonatítico Catalão I: implicações para a composição do magma carbonatítico e para o metassomatismo carbonatítico do manto superior. MSc Thesis, University of Brasília, Brazil.

Bailey, S.W. 1984. Classification and structures of the micas. In: S.W. Bailey (Ed.) Micas, Mineralogical Society of America 13:1-12.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Dantas, E.L. Santos, R.V., Pinto, H.S.D., Araújo, I.M.C.P. 2010c. Mineralogia e petrologia do complexo alcalino-foscoríticocarbonatítico de Salitre I (Minas Gerais, Brasil). Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Santos, R.V., Dantas, E.L. 2010b. Foscoritos do complexo de Salitre, MG, Brasil: origem e implicações petrogenéticas. Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Dantas, E.L. 2010a. Bebedourite from its type area (Salitre I complex): a key petrogenetic series in the Late-Cretaceous Alto Paranaiba kamafugite-carbonatite-phoscorite association, Central Brazil. Submetido a Earth Science Reviews.

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

Battistini, G., Montanini, A., Vernia, L., Venturelli, G., Tonarini, S. 2001. Petrology of melilitebearing rocks from the Montefiascone volcanic complex (Roman Magmatic Province): new insights into the ultrapotassic volcanism in central Italy. Lithos 59: 1-24.

Beccaluva, L., Barbieri, M., Born, H., Brotzu, P., Coltorti, M., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C.B., Macciotta, G., Morbidelli, L., Ruberti, E., Siena, F., Traversa, G. 1992. Fractional crystallization and liquid immiscibility processes in the alkaline-carbonatite complex of Juquia (São Paulo, Brazil). Journal of Petrology 33: 1371-1404.

Bell, K., Rukhlov, A.S. 2004. Carbonatites: Origin, evolution and source characteristics. In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall and A.N. Zaitsev, editors) Mineralogical Society Series, pp 433-468.

Bindi, L., Cellai, D., Melluso, L., Conticelli, S., Morra, V., Menchetti, S. 1999. Crystal chemistry of clinopyroxene from alkaline undersatured rocks of the Monte Vulture Volcano, Italy. Lithos 46: 259-274.

Bizzi L.A., De Wit M.J., Smith C.B., McDonald I., Armstrong R.A., 1995. Heterogeneous enriched mantle materials and Dupal-type magmatism along the SW margin of the São Francisco Craton, Brazil. Journal of Geodynamics 20: 469-491.

Brod, J.A. 1999. Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil. PhD Thesis, University of Durham, UK.

Brod, J.A., Barbosa, E.S.R., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Diniz-Pinto, H.S., Sgarbi, P.B.A., Petrinovic, I.A. 2005b. The Late Cretaceous Goiás Alkaline Province (GAP), Central Brazil. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Eds.). Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 261-316.

Brod, J.A., Gaspar, J.C., Araújo, D.P., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C. 2001. Phlogopite and tetra-ferriphlogopite from Brazilian carbonatite complexes: petrogenetic constraints and implications for mineral-chemistry systematics. Journal of Asian Earth Sciences 19:265-296.

Brod, J.A., Gaspar, J.C., Diniz-Pinto, H.S., Junqueira-Brod, T.C. 2005. Spinel chemistry and petrogenetic processes in the Tapira alkaline-carbonatite complex, Minas Gerais, Brazil. Revista Brasileira de Geociências 35:23-32.

Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C., Seer, H.J., Moraes, L.C., Boaventura, G.R. 2000. Kamafugite affinity of the Tapira alkaline-carbonatite complex (Minas Gerais, Brazil). Revista Brasileira de Geociências 30:404-408.

Brod, J.A., Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Junqueira-Brod, T.C., Barbosa, E.S.R., Riffel, B.F., Silva, J.F., Chaban, N., Ferrarri, A.J.D. 2004. Geologia e Mineralizações dos Complexos Alcalino-Carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba. In: 42° Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Minas Gerais, Excursão 1: 1-29 (CD-ROM).

Carlson, R.W., Araujo, A.L.N., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Petrinovic, I.A., Hollanda, M.H.B.M., Pimentel, M.M., Sichel, S., 2007. Chemical and isotopic relationships between peridotite xenoliths and mafic–ultrapotassic rocks from Southern Brazil. Chemical Geology 242: 418-437.

Carlson, R.W., Esperança, S., Svisero, D.P., 1996. Chemical and Os isotopic study of Cretaceous potassic rocks from Southern Brazil. Contributions to Mineralogy and Petrology 125: 393-405.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Cundari, A., Castorina, F., Censi, P. 2007. A review of carbonatitic magmatism in the Paraná-Angola-Namíbia (PAN) system. Periodico di Mineralogia 76:2-3, 25-78.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Marques, L.S., Censi, P., Ruberti, E., Antonini, P., 2005. Carbonatites from southeastern Brazil: geochemistry, O-C, Sr-Nd-Pb isotopes and relationships with the magmatism from the Paraná-Angola-Namibia Province. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 657-688.

Conticelli, S., Peccerillo, A. 1992. Petrology and geochemistry of potassic and ultrapotassic volcanism in central Italy: petrogenesis and inferences on the evolution of the mantle sources. Lithos 28: 221-240.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Dantas, E.L., Barbosa, E.S.R., 2010a. Mineral chemistry and petrology of the primary Niobium ore from the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Central Brazil. Submetido a Journal of Petrology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Gaspar, J.C., Barbosa, E.S.R., Santos, R.V., Assis, L.C., Palmieri, M., 2010b. Pyrochlore chemistry from the primary Niobium deposit of the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Brazil. Submetido a Economic Geology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Santos, R.V., 2010c. Stable O and C isotopes, and carbonate chemistry in phoscorites and Nb-rich nelsonites from the Catalão I carbonatite complex, central Brazil: implications for phosphate-iron-oxide magmas. Submetido a Contributions to Mineralogy and Petrology.

Dalton, J.A., Wood, B.J. 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 119: 511-525.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. 1992. Minerais constituintes das rochas uma introdução. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pp 358.

Egler, D.H. 1989. Carbonatites, primary melts, and mantle dynamics. In: K. Bell (Ed.) Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, pp561 – 579.

Eriksson, S.C. 1989. Phalaborwa: a saga of magmatism, metasomatism and miscibility. In: Bell K (ed) Carbonatites: genesis and evolution, Unwin Hyman, London pp 221-254.

Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L. 1987. The ultrapotassic rocks: characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. Earth Science Reviews 24: 81-134.

Gaspar, J.C., Wyllie, P.J. 1983a. Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga complex, Brazil. American Mineralogist 68:195-213.

Gaspar, J.C., Wyllie, P.J. 1983b. Ilmenite (high Mg,Mn,Nb) in the carbonatites from the Jacupiranga complex, Brazil. American Mineralogist 68:960-971.

Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Leonardos O.H., 1995b. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. Earth and Planetary Science Letters 136: 149-165.

Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Mitchell J.G., 1997b. Temporal variation in magma sources related to the impact of the Tristan mantle plume. In C.J. Hatton (Ed.) PPM'97 International Symposium on plumes, plates & mineralisation (Abstracts). Pretoria, 37-38.

Gibson S.A., Thompson R.N., Leonardos O.H., Dickin A.P., Mitchell J.G., 1995a. The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume - evidence from large-volume, mafic, potassic magmatism in SE Brazil. Journal of Petrology 36: 189-229.
Gibson S.A., Thompson R.N., Weska R.K., Dickin A.P., Leonardos O.H., 1997a. Late Cretaceous rift-related upwelling and melting of the Trindade starting mantle plume head beneath western Brazil. Contributions of Mineralogy and Petrology 126: 303-314.

Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P. 2005. Some notes on the Alto Paranaiba Igneous Province. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 317-340.

Gomes, C.B., Ruberti, E., Morbideli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: a review. Journal of South American Earth Sciences 3: 51-63.

Gomide, C.S., Junqueira-Brod, T.C., Brod, J.A., Dardenne, M. A., Palmieri, M., Santos, R.V. 2009. Relações entre geoquímica e processos de desgaseificação em carbonatitos do complexo de Catalão I, Goiás. XI Simpósio de Geologia do Centro Oeste. Cuiabá, Brasil (CD-ROM).

Grasso, C.B., Brod. J.A. 2009. As séries bebedourítica, carbonatítica e foscorítica no complexo de Serra Negra, MG. XI Simpósio de Geologia do Centro Oeste. Cuiabá, Brasil (CD-ROM).

Grasso, C.B., Ribeiro, C.C., Brod, J. A., Gaspar, J.C. 2006. Mapeamento Geológico de detalhe (1:2000) das frentes de lavra da mina da Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A. 43° Congresso Brasileiro de Geologia. Aracaju, Brazil, pp. 1-6 (CD-ROM).

Green, D.H., Falloon, T.J., Eggins, S.M., Yaxley, G.M. 2001. Primary magmas and mantle temperatures. European Journal of Mineralogy 13: 437-451.

Hamilton, D.L., Bedson, P. and Esson, J., 1989. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In: K. Bell, Ed., Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 405-427.

Harmer, R.E., Gittins, J. 1998. The case for primary, mantle-derived carbonatite magma. Journal of Petrology 39: 1895-1904.

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

Junqueira-Brod, T.C., Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N. 2000. Mineral chemistry of kamafugites and related rocks from Águas Emendadas region, Goiás state. Revista Brasileira de Geociências 30: 403-407.

Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Kafino, C.V., 2005a. Kamafugitic diatremes: their textures and field relationships with examples from the Goiás Alkaline Province, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 18: 337-353.

Karchevsky, P.I., Moutte, J. 2004. The phoscorite-carbonatite complex of Vuoriyarvi, northern Karelia. In: Wall F and Zaitsev AN (Eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp 163-169.

Kjarsgaard, B.A., Hamilton, D. L. 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. In: K. Bell, Ed., Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 388-404.

Krasnova, N.I., Balaganskaya, E.G., Garcia, D. 2004b. Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. In: Wall F and Zaitsev AN (Eds). Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp 99-132.

Krasnova, N.I., Petrov, T.G., Balaganskaya, E.G., Garcia, D., Moutte, D., Zaitsev, A.N., Wall, F. 2004a. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: Wall F and Zaitsev AN (Eds). Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp 45-79.

Le Bas, M. J., 1989. Diversification of carbonatite. In: K. Bell, (Ed.). Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 428-447.

Lee, M.J., Garcia, D., Moutte, J., Williams, C.T., Wall, F. 2004. Carbonatites and phoscorites from the Sokli complex, Finland. In: Wall F and Zaitsev AN (Eds.). Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp 133–162.

Lee, M.J., Lee, J.I., Moutte, J. 2005. Compositional variation of Fe-Ti oxides from the Sokli complex, northeastern Finland. Geosciences Journal 9:1-13.

Lee, W.J., Fanelli, M.F., Cava, N., Wyllie, P.J., 2000. Calciocarbonatite and magnesiocarbonatite rocks and magmas represented in the system CaO-MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 0.2 GPa. Mineralogy and Petrology 68: 225-256.

Lee, W.J., Wyllie, P.J. 1998b. Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation elucidated by model systems. Journal of Petrology 39: 2005-2014.

Machado Júnior, D.L. 1992. Geologia do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO). 37° Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, Brasil, pp. 94-95.

Melluso, L., Lustrino, M., Ruberti, E., Brotzu, P., Gomes, C.B., Morbidelli, L., Morra, V., Svisero, D.P., Amelio, F. 2008. Major and trace elements composition of olivine, perovskite, clinopyroxene, Cr-Fe-Ti oxides, phlogopite and host kamafugites and kimberlites, Alto Paranaíba, Brazil. The Canadian Mineralogist 46: 19-40.

Melo, M.V.L.C. 1999. Química dos minerais das rochas do complexo carbonatítico de Catalão II:implicações petrogenéticas. MSc Thesis, University of Brasília, Brazil.

Milner, S.C., Le Roex, A.P., O'Connor, J.M. 1995. Age of Mesozoic igneous rocks in northwestern Namibia, and their relationship to continental breakup. Journal of Geological Society of London 152: 97-104.

Milner, S.C., Le Roex, A.P. 1996. Isotope characteristics of the Okenyenya igneous complex, northwestern Namibia: constraints on the composition of the early Tristan plume and the origin of the EM1 mantle component. Earth and Planetary Science Letters 141: 277-291.

Mitchell, R.H. 1995a. Compositional variation of micas in kimberlites, orangeites, lamproites and lamprophyres. 6<sup>th</sup> International Kimberlite Conference (Extend Abstracts). Novosibirsk, Russia. 390-392.

Mitchell, R.H. 1995b. Kimberlites, Orangeites and Related Rocks. New York: Plenum Press, pp 410.

Morbidelli L., Gomes C.B., Beccaluva L., Brotzu P., Garbarino C., Riffel B.F., Ruberti E., Traversa G., 1997. Parental magma characterization of Salitre cumulate rocks (Alto Paranaíba Alkaline Province, Brazil) as inferred from mineralogical, petrographic, and geochemical data. International Geology Review 39: 723-743.

Oliveira, I.W.B., Sachs, L.L.B., Silva, V.A., Batista, I.H., 2004. Folha SE.23-Belo Horizonte. In: C. Schobbenhaus, J.H. Gonçalves, J.O.S. Santos, M.B. Abram, R. Leão Neto, G.M.M. Matos, R.M. Vidotti, M.A.B. Ramos, J.D.A. Jesus (Eds). Carta geológica do Brasil ao millionésimo: Sistema de Informações Geográficas – SIG e 46 folhas na escala 1: 1.000.000. Brasília: CPRM. 41 CD-ROMPack.

Palmieri, M., Ferrari, A.J.D., Brod, J.A., Barbosa, P.A.R. 2006. Geologia da mina de fosfato da Copebrás no Complexo Foscorítico-Carbonatítico de Catalão I. In: 43 Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, Aracaju, Brazil (CD-ROM).

Ribeiro, C.C. 2008. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO. Ph.D. Thesis. University of Brasília, Brazil.

Ribeiro, C.C., Brod, J. A.; Gaspar, J.C.; Petrinovic, I.A.; Grasso, C.B.; Junqueira-Brod, T.C. 2005c.Textural evidence for liquid immiscibility in the kamafugite-carbonatite association: the alkaline-carbonatite complex of Catalão I, Alto Paranaíba Igneous Province. III Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, Cabo Frio, RJ. Anais. p.137-141.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A. 2005a. Mineralogical and field aspects of magma-fragmentation deposits in a carbonate-phosphate magma chamber: evidence from the Catalão I Complex, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 18: 355-369.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Antonini, P., Andrade, F.R.D. 2002. The geochemistry of the Barra do Itapitapuã carbonatites (Ponta Grossa Arch, Brazil): a multiple stockwork. Journal of South American Earth Sciences 15:215-228.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Gomes, C.B., Speziale, S., Comin-Chiaramonti, P. 1997. REE-O-C-Sr-Nd systematics in carbonatites from Barra do Itapirapuã and Mato Preto (southern Brazil). 1° South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, Abstracts, pp. 271-274.

Slavec, G.B., Mantovani, M.S.M., Shukowsky, W. 2001. Contribuição ao estudo do complexo de Juquiá. Revista Brasileira de Geociências 31 (2): 203-210.

Srivastava, R., Sinha, A. 2004. Geochemistry of early Cretaceous alkaline-ultramafic-mafic complex from Jasra, Karbi Anglong, Shillong plateau, northeastern India. Gondwana Research 7 (2): 549-561.

Stoppa, F., Cundari, A. 1995. A new italian carbonatite occurrence at Cupaello (Rieti) and its genetic significance. Contribution to Mineralogy and Petrology 122:275-288.

Stoppa, F., Sharygin, V.V., Cundari, A. 1997. New data from the carbonatite-kamafugite association: The melilitolite from Pian di Celle, Italy. Mineralogy and Petrology 61:27-45.

Sun, S.R., McDonough, V.F., 1989. Chemical and isotopic systematic of oceanic-basalts: implications for mantle compositions and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (Eds.), Magmatism in the Oceanic Basins. Geol. Soc. Am. Spec. Pub 42, pp. 313–345.

Taylor H.P., Frechen J., Degens E.T., 1967. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alno District, Sweden. Geochimica et Cosmochimica Acta 31: 407-430.

Thompson, R.N., Gibson, S.A., Mitchell, J.G., Dickin, A.P., Leonardos, O.L., Brod, J.A., Greenwood J.C., 1998. Migrating Cretaceous-Eocene magmatism in the Serra do Mar alkaline province, SE Brazil: Melts from the deflected Trindade mantle plume? Journal of Petrology 39: 1493-1526.

Thompson, R.N., Morrison, M.A., Hendry, G.L., Parry, S.J. 1984. An assessment of the relative roles of crust and mantle in magma genesis: an elemental approach. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A310: 549-590.

Traversa, G., Gomes, C. B., Brotzu, P., Buraglini, N., Morbidelli, L., Principato, M. S., Ronca, S., Ruberti, E., 2001. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências 73: 71-98.

Veksler, I. V., Petibon, C., Jenner, G. A., Dorfman, A. M. and Dingwell, D. B., 1998. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. Journal of Petrology 39: 2095-2104.

Woolley, A.R. 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell, K. (Ed.). Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, pp. 15-37.

Woolley, A.R., Kempe, D.R.C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and elemente distribution. In: Bell, K. (Ed.). Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, pp .1-14.

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

Yang, Z., Woolley, A.R., 2006. Carbonatites in China: a review. Journal of Asian Earth Sciences 27: 559-575.

Yegorov, L.S. 1993. Phoscorites of the Maymecha-Kotuy ijolite-carbonatite association. International Geology Review 35:346-358.

## **CAPÍTULO 4**

## Conclusões

O complexo de Serra Negra é formado predominantemente por uma intrusão dunítica, que ocorre desde o contato externo com as rochas metassedimentares encaixantes, até próximo ao centro do domo. Essas rochas são cumulados finos, formados predominantemente por olivina, além de Cr-magnetita, flogopita aluminosa e de carbonato intercumulus.

Duas intrusões de magnesiocarbonatito foram reconhecidas, uma central e outra setentrional. A intrusão central é formada predominantemente por cumulados grossos de dolomita, por vezes com barita associada, enquanto a intrusão setentrional é formada por magnesiocarbonatitos finos a grossos com quantidades subordinadas de magnetita e flogopita. No interior da intrusão setentrional foram distinguidos calciocarbonatitos equigranulares, finos, com tetra-ferriflogopita e magnetita, associados a apatita calciocarbonatitos. Estas rochas apresentam um bandamento difuso, textura granular hipidiomórfica e contêm magnetita e flogopita/tetra-ferriflogopita, com ou sem olivina, além de pirita, pirrotita e pirocloro acessórios. Cumulados foscoríticos estão quase sempre relacionados aos apatita calciocarbonatitos por bandamento magmático gradacional, e consistem de apatita cumulus, carbonato intercumulus ou em bolsões, magnetita cumulus e tetra-ferriflogopita, com pirocloro acessório. Menos freqüentemente, ocorrem cumulados foscoríticos associados aos magnesiocarbonatitos da intrusão setentrional.

Ocorrências restritas de bebedouritos foram encontradas nas bordas das intrusões carbonatíticas. Trata-se de rochas com textura granular hipidiomórfica grossa, localmente pegmatítica, com olivina e perovskita cumulus, e flogopita e magnetita variando de intercumulus a cumulus.

Ambas intrusões carbonatíticas causaram brechação nas rochas silicáticas encaixantes. Em sua maioria, as brechas são constituídas por veios e diques de carbonatito que metassomatizaram localmente os dunitos e os bebedouritos, convertendo-os em flogopititos metassomáticos. De forma mais restrita, foram encontradas brechas polimíticas formadas por fragmentos angulares e de diversos tamanhos, principalmente de dunitos e bebedouritos, e que são associadas a um estilo explosivo de intrusão carbonatítica.

Diques de traquitos com espessura centimétrica a decimétrica ocorrem subordinadamente. Essas rochas são compostas por microfenocristais de K-feldspato e biotita numa matriz fina rica em biotita e magnetita.

O complexo é, ainda, cortado por diques de flogopita picritos centimétricos a decimétricos formados por fenocristais milimétricos de olivina e flogopita numa matriz fina, cinza-escura, formada principalmente por flogopita, carbonatos, perovskita e minerais opacos.

Os flogopita picritos foram interpretados por Brod (1999) e Brod et al. (2000) como representativos do magma parental dos complexos alcalino-carbonatíticos da APIP. No complexo de Serra Negra, a grande afinidade geoquímica dessas rochas com outros flogopita picritos e com os kamafugitos da província, sua composição química (alto conteúdo de MgO, Cr, Ni, CO<sub>2</sub> e elementos traço incompatíveis) e isotópica, sugestivas de uma origem mantélica, indicam que essas rochas são representativas do líquido mais primitivo de Serra Negra.

A história evolutiva do complexo iniciou-se, portanto, a partir do magma flogopita-picrítico e desenvolveu-se por uma combinação de cristalização fracionada e imiscibilidade de líquidos. As rochas resultantes da evolução magmática do complexo pertencem a duas séries petrogenéticas relacionadas, as séries bebedourítica e carbonatítica.

A série bebedourítica é dominante, representada pelos dunitos, perovskita bebedouritos e traquitos. Os dunitos resultaram diretamente do fracionamento de cristais de olivina do magma flogopita-picrítico, que tornou-se enriquecido em  $CO_2$  à medida que esses cristais foram sendo extraídos do magma. O carbonato intercumulus presente nos dunitos é consistente com a origem dessas rochas a partir de um magma silicático rico em  $CO_2$ .

O gradual enriquecimento em  $CO_2$ , devido ao fracionamento de olivina e Cr-magnetita, acarretou na saturação desse componente no magma, resultando na separação, por imiscibilidade, de um líquido silicático e outro carbonático. Diversas evidências indicam esse processo de imiscibilidade de líquidos, tais como a existência de glóbulos imiscíveis de carbonato nos flogopita picritos, a variação abrupta na mineralogia dos perovskita bebedouritos comparativamente à dos dunitos, e as assinaturas geoquímicas típicas de processos de imiscibilidade. Os perovskita bebedouritos são cumulados formados logo após o primeiro evento de imiscibilidade, a partir do conjugado silicático fortemente enriquecido em TiO<sub>2</sub>. O conjugado carbonatítico correspondente era rico em magnésio e evolui, por cristalização fracionada, dando origem a cumulados foscoríticos precoces e cumulados magnesiocarbonatíticos tardios. A intrusão central de magnesiocarbonatito é formada principalmente por cumulados de flotação, geralmente com alto conteúdo de Ba, que foram extraídos de um líquido residual magnesiocarbonatítico e representam membros tardios da série carbonatítica. Contudo, a composição elevada de  $\delta^{18}$ O observada em carbonatitos com alta concentração de Ba não permite descartar a possibilidade de alteração metassomática localizada com a introdução de Ba nessas rochas.

A acumulação dos perovskita bebedouritos levou a um contínuo enriquecimento tanto em  $SiO_2$  quanto em  $CO_2$  no líquido residual, acarretando um novo ponto de saturação e uma segunda imiscibilidade de líquidos silicato-carbonático. Os líquidos conjugados resultantes neste caso foram um magma silicático félsico, a partir do qual cristalizaram os traquitos, representantes dos diferenciados mais evoluídos da série bebedourítica, e um magma calciocarbonatítico, que originou os apatita calciocarbonatitos e foscoritos por acumulação de cristais, e os calciocarbonatitos por cristalização direta do líquido residual.

Relações de contato, tais como o caráter gradacional e a ausência de diques foscoríticos cortando os carbonatitos, sugerem que os foscoritos de Serra Negra são cumulados a partir de um magma carbonatítico, e não representam rochas formadas a partir de um líquido fosfático. Esta situação é contrastante com a observada no complexo de Catalão I, onde os foscoritos responsáveis pela mineralização de fosfato (e.g. Ribeiro, 2008; Grasso et al., 2006; Palmieri et al., 2006) e seus diferenciados nelsoníticos, responsáveis pela mineralização de nióbio (e.g. Cordeiro et al., 2010a,b,c) ocorrem como diques de magma fosfático que intrudem rochas da série bebedourítica. Este fato tem importantes implicações para os controles metalogenéticos das jazidas associadas a diferentes complexos na Província Ígnea do Alto Paranaíba.

Embora foscoritos associados a magnesiocarbonatitos e a calciocarbonatitos tenham características petrográficas e relações de contato semelhantes, eles apresentam diferenças em termos de química de rocha total. O conteúdo mais elevado de ETR nos foscoritos associados a

magnesiocarbonatitos em comparação com o foscoritos associados a calciocarbonatitos pode ter importantes implicações metalogenéticas na mineralização de ETR nos complexos da APIP.

Os dados obtidos neste trabalho indicam que todas as rochas do complexo de Serra Negra estão geneticamente relacionadas e evoluíram a partir de um magma parental com a composição de um flogopita picrito, por uma combinação de eventos recorrentes de cristalização fracionada e imiscibilidade de líquidos. Tais processos de diferenciação magmática, evidenciados também na geração de diversos outros complexos alcalino-carbonatíticos, contribuem de forma decisiva na geração dessas rochas e das mineralizações associadas.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Amaral, G., Bushee, J., Cordani, U.G., Kawashita, K., Reynolds, J.H. 1967. Potassium – argon ages of alkaline rocks from Southern Brazil. Geochimica et Cosmochimica Acta 31: 117-142.

Andrade, F.R.D., Moller, P., Luders, V., Dulski, P., Gilg, H.A. 1999. Hydrotermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapuã carbonatite, southern Brazil: behavior of selected trace elements and stable isotopes (C,O). Chemical Geology 155: 91-113.

Antonini, P., Comin-Chiraramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Riffel, B.F., Yamamoto, E. 2003. The early proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia state, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for an enriched mantle origin. Mineralogical Magazine 67 (5): 1039-1057.

Araújo, D.P., 1996. Metassomatismo no complexo carbonatítico Catalão I: implicações para a composição do magma carbonatítico e para o metassomatismo carbonatítico no manto superior. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasil.

Bailey, S.W. 1984. Classification and structures of the micas. In: S.W. Bailey (Ed.) Micas, Mineralogical Society of America 13:1-12.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Dantas, E.L. Santos, R.V., Pinto, H.S.D., Araújo, I.M.C.P. 2010c. Mineralogia e petrologia do complexo alcalino-foscoríticocarbonatítico de Salitre I (Minas Gerais, Brasil). Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Cordeiro, P.F.O., Santos, R.V., Dantas, E.L. 2010b. Foscoritos do complexo de Salitre, MG, Brasil: origem e implicações petrogenéticas. Em preparação.

Barbosa, E.S.R., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Dantas, E.L. 2010a. Bebedourite from its type area (Salitre I complex): a key petrogenetic series in the Late-Cretaceous Alto Paranaiba kamafugite-carbonatite-phoscorite association, Central Brazil. Submetido a Earth Science Reviews.

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

Battistini, G., Montanini, A., Vernia, L., Venturelli, G., Tonarini, S. 2001. Petrology of melilitebearing rocks from the Montefiascone volcanic complex (Roman Magmatic Province): new insights into the ultrapotassic volcanism in central Italy. Lithos 59: 1-24.

Beccaluva, L., Barbieri, M., Born, H., Brotzu, P., Coltorti, M., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C.B., Macciotta, G., Morbidelli, L., Ruberti, E., Siena, F., Traversa, G. 1992. Fractional crystallization and liquid immiscibility processes in the alkaline-carbonatite complex of Juquia (São Paulo, Brazil). Journal of Petrology 33: 1371-1404.

Bell, K., Rukhlov, A.S. 2004. Carbonatites: Origin, evolution and source characteristics. In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall and A.N. Zaitsev, editors) Mineralogical Society Series, PP. 433-468.

Bindi, L., Cellai, D., Melluso, L., Conticelli, S., Morra, V., Menchetti, S. 1999. Crystal chemistry of clinopyroxene from alkaline undersatured rocks of the Monte Vulture Volcano, Italy. Lithos 46: 259-274.

Biondi, J.C. 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 707-750.

Bizzi L.A., De Wit M.J., Smith C.B., McDonald I., Armstrong R.A., 1995. Heterogeneous enriched mantle materials and Dupal-type magmatism along the SW margin of the São Francisco Craton, Brazil. Journal of Geodynamics 20: 469-491.

Brod, J.A. 1999. Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil. PhD Thesis, University of Durham, UK.

Brod, J.A., Barbosa, E.S.R., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Diniz-Pinto, H.S., Sgarbi, P.B.A., Petrinovic, I.A. 2005b. The Late Cretaceous Goiás Alkaline Province (GAP), Central Brazil. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Eds.). Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 261-316.

Brod, J.A., Gaspar, J.C., Araújo, D.P., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C. 2001. Phlogopite and tetra-ferriphlogopite from brazilian carbonatite complexes: petrogenetic constraints and implications for mineral-chemistry systematics. Journal of Asian Earth Sciences 19:265-296.

Brod, J.A., Gaspar, J.C., Diniz-Pinto, H.S., Junqueira-Brod, T.C. 2005. Spinel chemistry and petrogenetic processes in the Tapira alkaline-carbonatite complex, Minas Gerais, Brazil. Revista Brasileira de Geociências 35:23-32.

Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C., Seer, H.J., Moraes, L.C., Boaventura, G.R. 2000. Kamafugite affinity of the Tapira alkaline-carbonatite complex (Minas Gerais, Brazil). Revista Brasileira de Geociências 30:404-408.

Brod, J.A., Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Junqueira-Brod, T.C., Barbosa, E.S.R., Riffel, B.F., Silva, J.F., Chaban, N., Ferrarri, A.J.D. 2004. Geologia e Mineralizações dos Complexos Alcalino-Carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba. In: 42° Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Minas Gerais, Excursão 1: 1-29 (CD-ROM).

Carlson, R.W., Araujo, A.L.N., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Petrinovic, I.A., Hollanda, M.H.B.M., Pimentel, M.M., Sichel, S., 2007. Chemical and isotopic relationships between peridotite xenoliths and mafic–ultrapotassic rocks from Southern Brazil. Chemical Geology 242: 418-437.

Carlson, R.W., Esperança, S., Svisero, D.P., 1996. Chemical and Os isotopic study of Cretaceous potassic rocks from Southern Brazil. Contributions to Mineralogy and Petrology 125: 393-405.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Castorina, F., Censi, P., Antonini, P., Furtado, S., Ruberti, E., Scheibe, L.F. 2002. Geochemistry and geodynamic implications of the Anitápolis and Lages alkaline – carbonatites complexes, Santa Catarina statre, Brazil. Revista Brasileira de Geociências 32 (1): 43-58.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Cundari, A., Castorina, F., Censi, P. 2007. A review of carbonatitic magmatism in the Paraná-Angola-Namíbia (PAN) system. Periodico di Mineralogia 76:2-3, 25-78.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Marques, L.S., Censi, P., Ruberti, E., Antonini, P., 2005. Carbonatites from southeastern Brazil: geochemistry, O-C, Sr-Nd-Pb isotopes and relationships with the magmatism from the Paraná-Angola-Namibia Province. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 657-688.

Conticelli, S., Peccerillo, A. 1992. Petrology and geochemistry of potassic and ultrapotassic volcanism in central Italy: petrogenesis and inferences on the evolution of the mantle sources. Lithos 28: 221-240.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Dantas, E.L., Barbosa, E.S.R., 2010a. Mineral chemistry and petrology of the primary Niobium ore from the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Central Brazil. Submetido a Journal of Petrology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Gaspar, J.C., Barbosa, E.S.R., Santos, R.V., Assis, L.C., Palmieri, M., 2010b. Pyrochlore chemistry from the primary Niobium deposit of the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Brazil. Submetido a Economic Geology.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Santos, R.V., 2010c. Stable O and C isotopes, and carbonate chemistry in phoscorites and Nb-rich nelsonites from the Catalão I carbonatite complex, central Brazil: implications for phosphate-iron-oxide magmas. Submetido a Contributions to Mineralogy and Petrology.

Costa, M.L., Fonseca, L.R., Angélica, R.S., Lemos, V.P., Lemos, R.L. 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. Journal of Geochemical Exploration 40: 193-204.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998. Carbonatitic melts along the solidus of a model lherzoite in the system CaO-MgO-Al2O3-SiO2-CO2 from 3 to 7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology 131: 123-135.

Dalton, J.A., Wood, B.J. 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 119: 511-525.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. 1992. Minerais constituintes das rochas uma introdução. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pp 358.

Egler, D.H. 1989. Carbonatites, primary melts, and mantle dynamics. In: K. Bell (Ed.) Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 561 – 579.

Eriksson S.C. 1989. Phalaborwa: A saga of magmatism, metassomatism and miscibility. In: K. Bell (Ed.) Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 221-254.

Fava N. 2001. O manto de intemperismo e a química do pirocloro de Catalão I: um estudo preliminar. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil.

Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L. 1987. The ultrapotassic rocks: characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. Earth Science Reviews 24: 81-134.

Gaspar, J.C., Danni, J.C.M., 1981. Aspectos petrográficos e vulcanológicos da província alcalinacarbonatítica de Santo Antônio da Barra, sudoeste de Goiás. Revista Brasileira de Geociências 11(2): 74– 83.

Gaspar, J.C., Wyllie, P.J. 1983a. Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil. American Mineralogist 68:195-213.

Gaspar, J.C., Wyllie, P.J. 1983b. Ilmenite (high Mg,Mn,Nb) in the carbonatites from the Jacupiranga Complex, Brazil. American Mineralogist 68:960-971.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. 1995b. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. Earth and Planetary Science Letters 136: 149-165.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Mitchell J.G. 1997b. Temporal variation in magma sources related to the impact of the Tristan mantle plume. In: C.J. Hatton (Ed.) PPM'97 International Symposium on plumes, plates & mineralization (Abstracts). Pretoria, 37-38.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Leonardos, O.H., Dickin, A.P., Mitchell, J.G. 1995a. The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume – evidence from large-volume, mafic, potassic magmatism in SE Brazil. Journal of Petrology 36:189-229.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Weska, R.K., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. 1997a. Late Cretaceous rift – related upwelling and melting of the Trindade starting mantle plume head beneath western Brazil. Contributions of Mineralogy and petrology 126: 303-314.

Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P., 2005. Some notes on the Alto Paranaiba Igneous Province. In: P. Comin-Chiaramonti, C.B. Gomes (Editors), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, Brazil, pp. 317-340.

Gomes, C.B., Ruberti, E., Morbideli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: a review. Journal of South American Earth Sciences 3: 51-63.

Gomide, C.S., Junqueira-Brod, T.C., Brod, J.A., Dardenne, M. A., Palmieri, M., Santos, R.V. 2009. Relações entre geoquímica e processos de desgaseificação em carbonatitos do complexo de Catalão I, Goiás. XI Simpósio de Geologia do Centro Oeste. Cuiabá, Brasil (CD-ROM). Grasso, C.B., Brod. J.A. 2009. As séries bebedourítica, carbonatítica e foscorítica no complexo de Serra Negra, MG. XI Simpósio de Geologia do Centro Oeste. Cuiabá, Brasil (CD-ROM).

Grasso, C.B., Ribeiro, C.C., Brod, J. A., Gaspar, J.C. 2006. Mapeamento Geológico de detalhe (1:2000) das frentes de lavra da mina da Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A. 43° Congresso Brasileiro de Geologia. Aracaju, Brazil, pp. 1-6 (CD-ROM).

Green, D.H., Falloon, T.J., Eggins, S.M., Yaxley, G.M. 2001. Primary magmas and mantle temperatures. European Journal of Mineralogy 13: 437-451.

Hall, A. 1996. Igneous Petrology. Prentice Hall, pp. 417.

Hamilton, D.L., Bedson, P. and Esson, J., 1989. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In: K. Bell, Ed., Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 405-427.

Harmer, R.E., Gittins, J. 1998. The case for primary, mantle-derived carbonatite magma. Journal of Petrology 39: 1895-1904.

Hogarth, D.D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell K (ed) Carbonatites – Genesis and evoj., Valution, Unwin Hyman, London, pp. 105-148.

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

Imbernon R.A.L., Oliveira S.M.B., Figueiredo A.M. 1994. Concentração dos ETR nos produtos de alteração intempérica do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, GO. Bol. Geoc. Centro-Oeste, 17, 25-28.

Issler, R.S., Silva, G.G. 1980. The Seis Lagos carbonatite complex. XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriu, Anais 3: 1564-1573.

Junqueira-Brod, T.C., Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N. 2000. Mineral chemistry of kamafugites and related rocks from Águas Emendadas region, Goiás state. Revista Brasileira de Geociências 30: 403-407.

Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Jost, H., Barbosa, E.S.R., Kafino, C.V. 2005b. Emplacement of Kamafugite Lavas from the Goiás Alkaline Province, Brazil: Constraints from wholerock simulations. Journal of South American Earth Sciences 18: 323-335.

Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Kafino, C.V., 2005a. Kamafugitic diatremes: their textures and field relationships with examples from the Goiás Alkaline Province, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 18: 337-353.

Karchevsky, P.I., Moutte, J. 2004. The phoscorite-carbonatite complex of Vuoriyarvi, northern Karelia. In: Wall F and Zaitsev AN (Eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp 163-169.

Kjarsgaard, B.A., Hamilton, D. L. 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. In: K. Bell, Ed., Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 388-404.

Krasnova, N.I., Balaganskaya, E.G., Garcia, D. 2004b. Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. In: Wall F and Zaitsev AN (eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp. 99-132.

Krasnova, N.I., Petrov, T.G., Balaganskaya, E.G., Garcia, D., Moutte, D., Zaitsev, A.N., Wall, F. 2004a. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: Wall F and Zaitsev AN (eds) Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp. 45-79.

Le Bas, M. J., 1989. Diversification of carbonatite. In: K. Bell, (Ed.). Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 428-447.

Lee, W.J., Fanelli, M.F., Cava, N., Wyllie, P.J., 2000. Calciocarbonatite and magnesiocarbonatite rocks and magmas represented in the system CaO-MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 0.2 GPa. Mineralogy and Petrology 68: 225-256.

Lee, M.J., Garcia, D., Moutte, J., Williams, C.T., Wall, F. 2004. Carbonatites and phoscorites from the Sokli complex, Finland. In: Wall F and Zaitsev AN (Eds.). Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province, 1st ed. Mineralogical Society Series, London, pp 133–162.

Lee, M.J., Lee, J.I., Moutte, J. 2005. Compositional variation of Fe-Ti oxides from the Sokli complex, northeastern Finland. Geosciences Journal 9:1-13.

Lee, W.J., Wyllie, P.J. 1998b. Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation elucidated by model systems. Journal of Petrology 39: 2005-2014.

Lee, W.J., Wyllie, P.J., 2000. The system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> at 1 GPa, metasomatic werhlites, and primary carbonatite magmas. Contributions to Mineralogy and Petrology 138: 214-228.

Le Maitre, R.W. (ed.) 2002. Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, 2nd ed. xvi + 236 pp. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press.

Machado Júnior, D.L. 1992. Geologia do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO). 37° Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, Brasil, pp. 94-95.

Mariano, A.N. 1989. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In Bell K (ed) Carbonatites – Genesis and evolution, Unwin Hyman, London, pp 149–176.

Mariano, A.N., Marchetto, M. 1991. Serra Negra and Salitre – carbonatite alkaline igneous complex. In: O.H. Leonardos, H.O.A. Meyer, J.C. Gaspar (Eds.), 5th International Kimberlite Conference (Field Guide Book). Araxá, CPRM, Special Publication, Brazil 3 (91):75-79. Melluso, L., Lustrino, M., Ruberti, E., Brotzu, P., Gomes, C.B., Morbidelli, L., Morra, V., Svisero, D.P., Amelio, F. 2008. Major and trace elements composition of olivine, perovskite, clinopyroxene, Cr-Fe-Ti oxides, phlogopite and host kamafugites and kimberlites, Alto Paranaíba, Brazil. The Canadian Mineralogist 46: 19-40.

Melo, M.V.L.C. 1999. Química dos minerais das rochas do complexo carbonatítico de Catalão II:implicações petrogenéticas. MSc Thesis, University of Brasília, Brazil.

Milner, S.C., Le Roex, A.P. 1996. Isotope characteristics of the Okenyenya igneous complex, northwestern Namibia: constraints on the composition of the early Tristan plume and the origin of the EM1 mantle component. Earth and Planetary Science Letters 141: 277-291.

Milner, S.C., Le Roex, A.P., O'Connor, J.M.1995. Age of Mesozoic igneous rocks in northwestern Namibia, and their relationship to continental breakup. Journal of Geological Society of London 152: 97-104.

Mitchell, R.H. 1995a. Compositional variation of micas in kimberlites, orangeites, lamproites and lamprophyres. 6<sup>th</sup> International Kimberlite Conference (Extend Abstracts). Novosibirsk, Russia. 390-392.

Mitchell, R.H. 1995b. Kimberlites, Orangeites and Related Rocks. New York: Plenum Press, pp 410.

Moraes, L.C. 1984. Petrologia, estratigrafia e potencial diamantífero da suíte vulcânica alcalina da região de Santo Antônio da Barra, Goiás. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 133p.

Morbidelli, L., Gomes, C.B., Beccaluva, L., Brotzu, P., Conte, A.M., Ruberti, E., Traversa, G. 1995. Mineralogical, petrological and geochemical aspects of alkaline and alkaline-carbonatite associations from Brazil. Earth Sciences Reviews 39: 135-168.

Morbidelli L., Gomes C.B., Beccaluva L., Brotzu P., Garbarino C., Riffel B.F., Ruberti E., Traversa G., 1997. Parental magma characterization of Salitre cumulate rocks (Alto Paranaíba Alkaline Province, Brazil) as inferred from mineralogical, petrographic, and geochemical data. International Geology Review 39: 723-743.

Oliveira, I.W.B., Sachs, L.L.B., Silva, V.A., Batista, I.H., 2004. Folha SE.23-Belo Horizonte. In: C. Schobbenhaus, J.H. Gonçalves, J.O.S. Santos, M.B. Abram, R. Leão Neto, G.M.M. Matos, R.M. Vidotti, M.A.B. Ramos, J.D.A. Jesus (Editors). Carta geológica do Brasil ao millionésimo: Sistema de Informações Geográficas – SIG e 46 folhas na escala 1: 1.000.000. Brasília: CPRM. 41 CD-ROMPack.

Palmieri, M., Ferrari, A.J.D., Brod, J.A., Barbosa, P.A.R. 2006. Geologia da mina de fosfato da Copebrás no Complexo Foscorítico-Carbonatítico de Catalão I. In: 43 Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, Aracaju, Brazil (CD-ROM).

Perini, G., Conticelli, S., Francalanci, L., Davidson, J. 2000. The relationship between potassic and calc-alkaline post orogenic magmatism at Vico Volcano, central Italy. Journal of Volcanology and Geothermal Research 95: 247 – 272.

Petrov, S.V. 2004. Economic deposits associated with the alkaline and ultrabasic complexes of the Kola Peninsula. In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall and A.N. Zaitsev, editors) Mineralogical Society Series, pp. 469-490.

Ribeiro, C.C. 2008. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil.

Ribeiro, C.C., Brod, J. A.; Gaspar, J.C.; Petrinovic, I.A.; Grasso, C.B.; Junqueira-Brod, T.C. 2005c.Textural evidence for liquid immiscibility in the kamafugite-carbonatite association: the alkaline-carbonatite complex of Catalão I, Alto Paranaíba Igneous Province. III Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, Cabo Frio, RJ. Anais. p.137-141.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A., Junqueira-Brod, T.C. 2001. Pipes de brecha e atividade magmática explosiva no complexo carbonatítico de Catalao I, GO. Revista Brasielira de Geociências 31: 417-426.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A. 2005a. Mineralogical and field aspects of magma-fragmentation deposits in a carbonate-phosphate magma chamber: evidence from the Catalão I Complex, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 18: 355-369.

Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A. 2005b. Controle e gênese dos depósitos de monazita no Complexo Carbonatítico de Catalão I. : I Simpósio Brasileiro de Metalogenia. Gramado, RS, Anais, CD-ROM, 4p.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Antonini, P., Andrade, F.R.D. 2002. The geochemistry of the Barra do Itapitapuã carbonatites (Ponta Grossa Arch, Brazil): a multiple stockwork. Journal of South American Earth Sciences 15:215-228.

Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Gomes, C.B., Speziale, S., Comin-Chiaramonti, P. 1997. REE-O-C-Sr-Nd systematics in carbonatites from Barra do Itapirapuã and Mato Preto (southern Brazil). 1° South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, Abstracts, pp. 271-274.

Slavec, G.B., Mantovani, M.S.M., Shukowsky, W. 2001. Contribuição ao estudo do complexo de Juquiá. Revista Brasileira de Geociências 31 (2): 203-210.

Srivastava, R., Sinha, A. 2004. Geochemistry of early Cretaceous alkaline-ultramafic-mafic complex from Jasra, Karbi Anglong, Shillong plateau, northeastern India. Gondwana Research 7 (2): 549-561.

Stoppa, F., Cundari, A. 1995. A new italian carbonatite occurrence at Cupaello (Rieti) and its genetic significance. Contribution to Mineralogy and Petrology 122:275-288.

Stoppa, F., Sharygin, V.V., Cundari, A. 1997. New data from the carbonatite-kamafugite association: The melilitolite from Pian di Celle, Italy. Mineralogy and Petrology 61:27-45.

Sun, S.R., McDonough, V.F., 1989. Chemical and isotopic systematic of oceanic-basalts: implications for mantle compositions and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (Eds.), Magmatism in the Oceanic Basins. Geol. Soc. Am. Spec. Pub 42, pp. 313–345.

Taylor H.P., Frechen J., Degens E.T., 1967. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alno District, Sweden. Geochimica et Cosmochimica Acta 31: 407-430.

Thompson, R.N., Gibson, S.A., Mitchell, J.G., Dickin, P., Leonardos, O.H., Brod, J.A., Greenwood, J.C. 1998. Migrating Cretaceous-Eocene magmatism in the Serra do Mar alkaline province, SE Brazil: melts from the deflected Trindade mantle plume? Journal of Petrology 39:1439-1526.

Thompson, R.N., Morrison, M.A., Hendry, G.L., Parry, S.J. 1984. An assessment of the relative roles of crust and mantle in magma genesis: an elemental approach. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A310: 549-590.

Toledo, M.C.M., Souza, R.V. 1991. Estudo preliminar da alteração intempérica das rochas ultramáficas ricas em apatita da mina Gonzaga de Campos, maciço alcalino de Ipanema, SP. In: III Congresso Brasileiro de Geoquímica, São Paulo. Extends Abstracts. 91-94pp.

Torres M. G. 1996. Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina da Arafertil S. A., no complexo carbonatítico do Barreiro, Araxá, MG. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil.

Toyoda K., Horiuchi H., Tokonami M., 1994. Dupal anomaly of Brazilian carbonatites - geochemical correlations with hotspots in the South-Atlantic and implications for the mantle source. Earth and Planetary Science Letters 126: 315-331.

Traversa, G., Gomes, C.B., Brotzu, P., Buraglini, N., Morbidelli, L., Principato, M.S., Ronca, S., Ruberti, E. 2001. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências 73: 71-98.

Tröger, E. 1928. Alkaligesteine aus der Serra do Salitre im westlichen Minas Geraes, Brasilien. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Abt A: 202-204.

VanDecar, J.C., James, D.E., Assumpção, M. 1995. Seismic evidence for a fossil mantle plume beneath South America and implications for plate sdriving forces. Nature 378: 25-31.

Veksler, I. V., Petibon, C., Jenner, G. A., Dorfman, A. M. and Dingwell, D. B., 1998. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. Journal of Petrology 39: 2095-2104.

Woolley, A.R. 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell K (ed) Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, pp. 15-37.

Woolley, A.R., Kempe, D.R.C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and elemente distribution. In: Bell K (ed) Carbonatites: Genesis and Evolution, Unwin Hyman, pp .1-14.

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

Wyllie, P.J., Lee W.J., 1998. Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle. Journal of Petrology 39: 1885-1894.

Yang, X.Y., Sun, W.D., Zhang, Y.X., Zheng, Y.F. 2009. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit in Inner Mongolia, China. Geochimica et Cosmochimica Acta 73:1417–1435.

Yang, Z., Woolley, A. 2006. Carbonatites in China: a review. Journal of Asian Earth Sciences 27:559-575.

Yegorov, L.S. 1993. Phoscorites of the Maymecha-Kotuy ijolite-carbonatite association. International Geological Reviews 35:346-358.

## LISTA DE ANEXOS

- Anexo I Localização das amostras utilizadas neste trabalho.
- Anexo II Análise modal de rocha do complexo de Serra Negra.
- Anexo III Análises de olivina de rochas do complexo de Serra Negra.
- Anexo IV Análises de espinélio de rochas do complexo de Serra Negra.
- Anexo V Análises de ilmenita de rochas do complexo de Serra Negra.
- Anexo VI Análises de mica de rochas do complexo de Serra Negra.
- Anexo VII Análises de carbonato de rochas do complexo de Serra Negra.
- Anexo VIII Análises de rocha total do complexo de Serra Negra.
- Anexo IX Análise de isótopos estáveis (C-O) do complexo de Serra Negra.