

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA

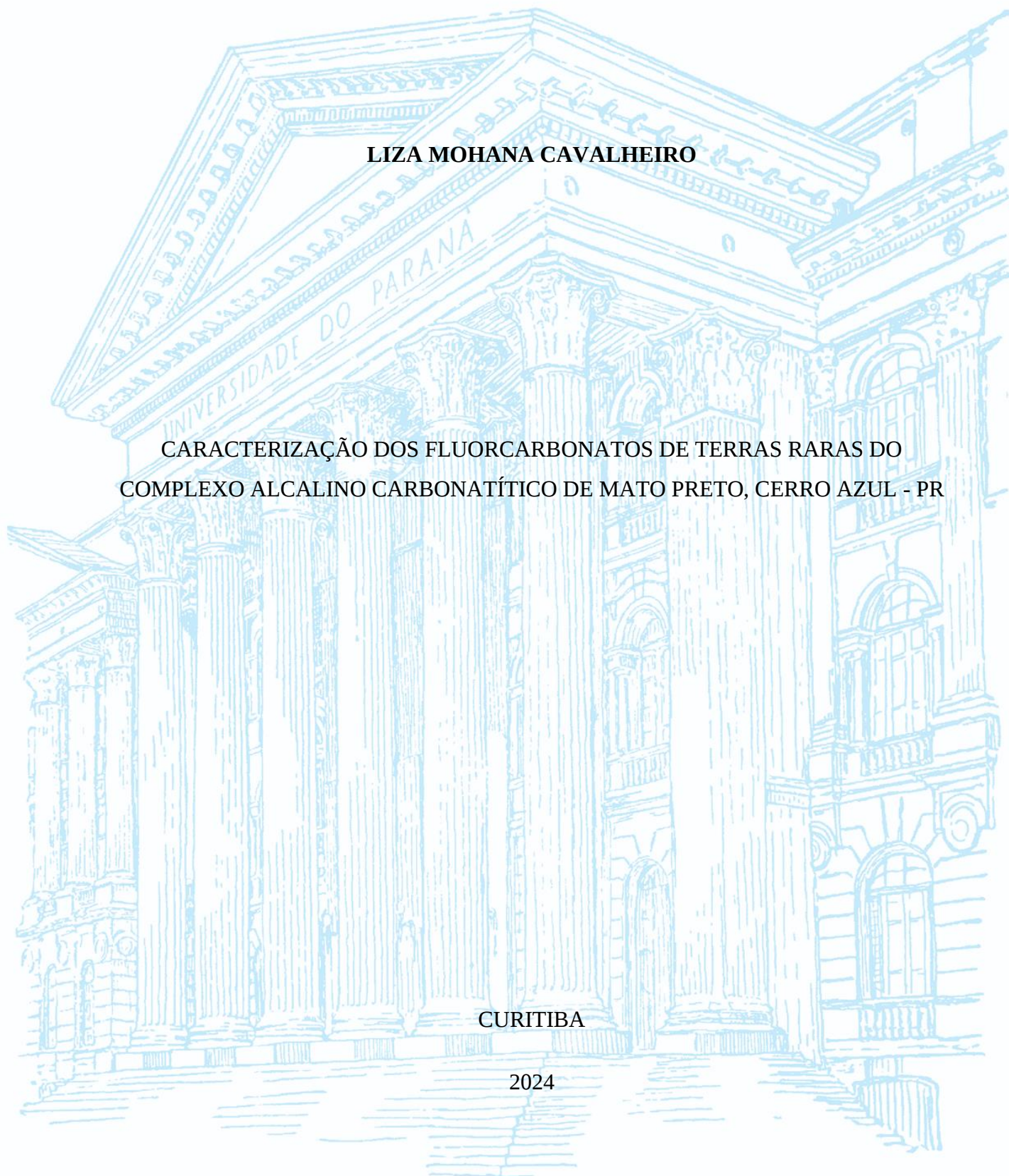
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

LIZA MOHANA CAVALHEIRO

CARACTERIZAÇÃO DOS FLUORCARBONATOS DE TERRAS RARAS DO
COMPLEXO ALCALINO CARBONATÍTICO DE MATO PRETO, CERRO AZUL - PR

CURITIBA

2024



LIZA MOHANA CAVALHEIRO

**CARACTERIZAÇÃO DOS FLUORCARBONATOS DE TERRAS RARAS DO
COMPLEXO ALCALINO CARBONATÍTICO DE MATO PRETO, CERRO AZUL – PR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Geologia da Universidade Federal do
Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Geologia.

Orientador(a): Prof.^a Dr^a Ariadne Borgo.

CURITIBA

2024

Dedico esse trabalho à criança que eu fui e que ainda existe em mim.

Obrigada, Liza-dentuça-desajeitada-e-curiosa. Deu tudo certo.

AGRADECIMENTOS

Escrevo sozinha, mas carrego muitos em meu coração, pois essa conquista não é apenas minha. Ter tido a oportunidade de cursar geologia - um curso integral em uma das melhores universidades públicas do país – e chegar hoje à conclusão dessa jornada de seis anos com a apresentação desse trabalho final é resultado da soma dos esforços de pessoas que passaram na minha vida, que me amaram, me incentivaram, me fizeram sentir querida e me ensinaram a acreditar em mim.

De todas essas pessoas, eu não poderia iniciar esse capítulo sem agradecer primeiramente à minha avó (*in memoriam*) que me ensinou a sonhar, e sonhar grande! Por essa razão, a cada conquista, por menor que seja, eu faço questão de reviver a memória dela. Mulher preta, analfabeta e pobre, que me amou, me criou e deixou em mim um legado de generosidade, gentileza e força. Rita Lee bem disse, “tem pessoas que a gente não esquece nem se esquecer”, e “de você, não esqueço jamais”, carrego sua força comigo todos os dias.

À minha mãe, Simone, que me ensinou que precisamos viver apesar de.

Ao meu irmão, Jhonathan (*in memoriam*), a memória de você me faz melhor, mais forte, afinal, aquilo que amamos sempre será parte de nós.

À Karem, Amélia, Minerva e Catarina (*in memoriam*) por serem “minha família, que eu achei sozinha. É pequena e incompleta. Mas é boa” (Experimento 626 “Stitch”, 2001).

Aos meus tios, Silmara e José Carlos (*in memoriam*) por todo o carinho e suporte.

Aos meus amigos todos, sem os quais eu não seria eu.

Especialmente por todas as risadas de doer a barriga, por todas as conversas geológicas mais suspeitas possíveis, por todo aprendizado que dividimos nesses anos: Jojo, Giu, Ag, Jeasy, Tali, Mirian, Leozinho, Saulinho, Bento e Pedro, obrigada pelo privilégio da companhia e amizade de vocês. E, Bento, obrigada por expandir a minha vida e meu coração com o presente de ser madrinha da sua primeira filha, Alice.

Agradeço também aos meus amigos tardios, mas não menos importantes. Chegaram na minha vida como um evento tectônico posterior, reativando ‘estruturas sentimentares’ [*sic*] no meu coração e fazendo a vida, não só a acadêmica, muito melhor. Obrigada por todo o incentivo, carinho e suporte: Heloísa Pilger, Gustavo Costa, Nicolas Santos e Maiara Fabri.

À orientadora, Ariadne Borgo, pelo tempo dedicado na orientação desse trabalho.

Ao professor Dr. Daniel Atencio (Fulano de Tal), do Instituto de Geociências da USP, por gentilmente se disponibilizar para realizar as microanálises em DRX.

À Pamela, pelo suporte na revisão de detalhes finais.

À Rafaela Tadra, por todo o apoio nos momentos finais da escrita desse trabalho.

Agradeço também a Bárbara Trzaskos, Fernando Mancini (meu amigo e fã da Taylor Swift), Fernando Vesely, Luís Gustavo Castro, Liliane Maia e Cristina Vale Pinto-Coelho, cada um de vocês teve, e ainda tem, uma contribuição fundamental na minha formação.

Por fim, minha gratidão à Universidade Federal do Paraná, PRAE, Setor de Ciências da Terra e ao Departamento de Geologia pela estrutura, apoio e incentivos concedidos durante todos os anos de graduação. Vocês não só me formaram como profissional, mas também como pessoa.

Estou sempre nascendo, renascendo e nascendo de novo. [...] Me transformei muitas vezes para ser eu mesma. Eu vivi muitas vidas, e o que eu vivi deixou seu legado: me fez pedra, em movimento. O imediato passa; qualquer vento leva. Mas a rocha atravessa o tempo. É porque a minha memória é cheia de passado que o meu coração está cheio de futuro.

Fernanda Montenegro, 2024.

RESUMO

O Complexo Alcalino-Carbonatítico de Mato Preto (CACMP) está localizado no município de Cerro Azul, Paraná, na região do Vale do Ribeira, próxima à divisa entre os estados de São Paulo e Paraná. Esta área é caracterizada por intensa atividade magmática alcalina. O complexo, com cerca de 24 km², é formado por quatro estruturas circulares ou irregulares, com aproximadamente 1 km de diâmetro, circundadas por rochas fenitizadas, e está alojado ao longo da Zona de Cisalhamento Morro Agudo. A caracterização petrográfica e química realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) identifica fluorcarbonatos como os principais minerais portadores de ETR (ETR) nas amostras. Foram obtidas concentrações de cério (Ce), lantânio (La) e neodímio (Nd), com predominância de Ce e La em relação ao Nd. O Ce é o elemento mais abundante com concentrações entre 10,2% e 28%, seguido por La (6,7% a 27,3%) e pelo Nd (1,4% a 7%). Essas variações evidenciam uma predominância de ETR leves (Ce e La) nos minerais analisados. Análises estatísticas indicam correlações significativas, como a forte associação positiva entre Ce e La ($r=0,7846$) e correlações negativas entre esses elementos e o cálcio (Ca), indicando possivelmente uma substituição mineral contínua entre ETR e Ca, compatível com processos de cristalização tardia. O estudo aqui apresentado é inédito no contexto do CACMP, no que diz respeito à caracterização dos fluorcarbonatos de terras raras. Estudos similares foram realizados anteriormente e focaram em outras ocorrências, como o carbonatito da Barra do Itapirapuã, na margem oposta do rio Itapirapuã. Os fluorcarbonatos de terras raras têm hábito fibrorradiado ou em forma de “plumas” alongadas, com dimensões entre 30 e 50 μm , frequentemente impregnados por óxidos de ferro, o que dificulta sua identificação óptica. Os minerais ocorrem preenchendo cavidades, em veios ou dispersos na matriz da rocha. Quimicamente, os dados sugerem que esses minerais pertencem ao grupo da bastnesita (Ce). Comparações com o carbonatito da Barra do Itapirapuã evidenciam semelhanças descritivas e de composição química. Os resultados obtidos reforçam a relevância do CACMP no cenário de mineralizações em ETR. A identificação dos fluorcarbonatos e a caracterização de suas propriedades reforçam a necessidade de estudos complementares para detalhar o potencial econômico e científico do CACMP.

Palavras-chave: mineralogia; petrografia; terras raras; bastnesita.

ABSTRACT

The Mato Preto Alkaline-Carbonatite Complex (CACMP) is located in the municipality of Cerro Azul, Paraná, in the Ribeira Valley region, near the border between the states of São Paulo and Paraná. This area is characterized by intense alkaline magmatic activity. The complex, covering approximately 24 km², comprises four circular or irregular structures, about 1 km in diameter, surrounded by fenitized rocks, and is emplaced along the Morro Agudo Fault Zone. Petrographic and chemical characterization performed through scanning electron microscopy (SEM-EDS) identifies fluorcarbonates as the main rare earth element (REE)-bearing minerals in the samples. Concentrations of cerium (Ce), lanthanum (La), and neodymium (Nd) were determined, with Ce and La prevailing over Nd. Ce is the most abundant element, with concentrations ranging from 10.2% to 28%, followed by La (6.7% to 27.3%) and Nd (1.4% to 7%). These variations indicate a predominance of light REEs (Ce and La) in the analyzed minerals. Statistical analyses show significant correlations, including a strong positive association between Ce and La ($r=0.7846$) and negative correlations between these elements and calcium (Ca), possibly indicating continuous mineral substitution between REEs and Ca, consistent with late crystallization processes. This study represents a novel contribution to the CACMP context regarding the characterization of rare earth fluorcarbonates. Similar studies have previously focused on other occurrences, such as the Barra do Itaipapuã carbonatite on the opposite bank of the Itaipapuã River. The rare earth fluorcarbonates exhibit fibrous-radiated or “plume-like” elongated habits, measuring 30 to 50 μm , often impregnated with iron oxides, which complicates optical identification. These minerals occur filling cavities, in veins, or dispersed within the rock matrix. Chemically, the data suggest that these minerals belong to the bastnäsite (Ce) group. Comparisons with the Barra do Itaipapuã carbonatite reveal descriptive and chemical compositional similarities. The results obtained reinforce the relevance of the CACMP in the context of REE mineralization. The identification of fluorcarbonates and the characterization of their properties highlight the need for further studies to detail the economic and scientific potential of the CACMP.

Keywords: mineralogy; petrography; rare earths; bastnesita.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.....	16
Figura 2 - Mapa geológico da área de estudo.....	21
Figura 3 - Visão geral de uma das frentes de lavra da Mineração Nossa Senhora do Carmo...	24
Figura 4 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A09M5..	25
Figura 5 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A09M5.....	26
Figura 6 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A18M5.	26
Figura 7 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A18M5..	27
Figura 8 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A10M5..	28
Figura 9 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A10M5.....	28
Figura 10 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – 8/8.....	29
Figura 11 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – 8/8.	30
Figura 12 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5.	31
Figura 13 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5.	32
Figura 14 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5..	33
Figura 15 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5..	33
Figura 16 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A03M5.	34
Figura 17 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A03M5..	35
Figura 18 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5.	36
Figura 19 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5..	37
Figura 20 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5..	37
Figura 21 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5..	38
Figura 22 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A19M5..	38
Figura 23 - A18M5 - Gráfico <i>boxplot</i> com a distribuição percentual dos elementos que compõem os fluorcarbonatos analisados..	40
Figura 24 - A18M5 - Gráfico <i>boxplot</i> com o somatório dos ETR identificados.....	40
Figura 25 - A19M5 - Gráfico <i>boxplot</i> com a distribuição percentual dos elementos que compõem os fluorcarbonatos analisados.	41
Figura 26 - A19M5 - Gráfico <i>boxplot</i> com o somatório dos ETR identificados.....	42
Figura 27 - Amostra macroscópica A19M5.	43
Figura 28 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos Ce <i>versus</i> La.....	48
Figura 29 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos Ce <i>versus</i> Ca	48
Figura 30 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos La <i>versus</i> Ca.....	49

Figura 31 - Diagrama de dispersão de Ce versus Nd.	50
Figura 32 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos La <i>versus</i> Nd.	50
Figura 33 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) – A19M5..	52
Figura 34 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) – A19M5..	52
Figura 35 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) –A19M5.	53
Figura 36 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) - A19M5.....	53
Figura 37 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) - A19M5.....	54
Figura 38 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A03M5..	54
Figura 39 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) – A18M5.	55
Figura 40 - Fotomicrografia em A) luz transmitida (P//) e B) luz refletida (PX) – A10M5.....	56
Figura 41 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A10M5.	56
Figura 42 - Comparação entre os FCETR descrito por Ruberti (2008) no Carbonatito de Barra do Itapirapuã e os FCETR do CACMP.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de amostras coletadas em campo.....	17
Tabela 2 - Classificações do coeficiente de <i>Pearson</i> (p).....	19
Tabela 3 - Compilação dos valores de La e Ce presentes na composição dos FCETR, para as duas amostras analisadas.	42
Tabela 4 - Resultados obtidos em DRX para o mineral "branco".	43
Tabela 5 - Resultados obtidos em DRX para o mineral "castanho".	44
Tabela 6 – Comportamento estatístico dos ETR nas amostras analisadas.	47
Tabela 7 - Minerais do grupo da Bastnesita.	57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 PROBLEMATIZAÇÃO	13
1.2 HIPÓTESE	13
1.3 OBJETIVOS	13
1.3.1 OBJETIVO GERAL	13
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
1.4 JUSTIFICATIVA	14
1.5 LOCALIZAÇÃO	14
2 MATERIAIS E MÉTODOS	15
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.2 TRABALHOS DE CAMPO	16
2.3 ANÁLISE PETROGRÁFICA	17
2.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	18
2.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA -EDS.....	18
2.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	18
2.4.5 TRATAMENTO DOS DADOS	18
3 REVISÃO TEÓRICA	19
3.1 GEOLOGIA REGIONAL	19
3.2 PROCESSOS MAGMÁTICOS E PETROLÓGICOS.....	21
3.3 ELEMENTOS TERRAS RARAS: UMA REVISÃO.....	22
4 RESULTADOS	23
5 DISCUSSÕES	44
6 CONCLUSÕES.....	60

1 INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras (ETR) estão presentes em diversos tipos de depósitos, havendo uma predominância em carbonatitos (Manfredi *et al.*, 2013). Dos dez maiores depósitos de ETR atualmente em exploração no mundo, cinco estão associados a essas rochas ígneas (Manfredi *et al.*, 2013). Os minerais que hospedam o ETR distribuem-se em diversas classes mineralógicas, como fluoretos, fosfatos, sulfatos, volframatos e fluorcarbonatos. Apesar da ampla diversidade mineralógica, o processamento econômico desses elementos é desafiador, especialmente por envolver custos elevados. Nesse cenário, a mineralogia do depósito surge como um fator crítico na avaliação de suas previsões econômicas, sendo os fluorcarbonatos os minerais mais importantes como fontes de ETR (Mariano & Mariano, 2012).

Em todo o mundo os fluorcarbonatos destacam-se como os principais minerais explorados em depósitos de ETR. No depósito de *Bayan Obo*, na China, a bastnesita e a synchysita estão associadas a rochas carbonatíticas cuja origem ainda é debatida (Kynicky *et al.*, 2012). Fora da China, um exemplo relevante é o depósito de *Mountain Pass*, nos Estados Unidos, no qual a exploração é centrada na bastnesita de origem magmática e presente em carbonatitos (Mariano & Mariano, 2012).

A China detém cerca de 40% das reservas globais de ETR e foi responsável por 68,57% da produção mundial em 2023 (USGS, 2024), gerando preocupações sobre a segurança do fornecimento desses elementos devido à dependência de outros países e riscos políticos, econômicos e ambientais (Hurst, 2010). O Brasil, terceiro colocado em reservas globais (19% do total), possui 21 milhões de toneladas, mas sua produção anual é apenas 0,023% da produção mundial (USGS, 2024), destacando seu potencial para ampliar a produção e fortalecer sua posição no mercado global.

No território brasileiro, diversos carbonatitos apresentam anomalias nas concentrações de ETR (Manfredi *et al.*, 2013). Destaco nesse trabalho dois, o carbonatito de Barra do Itapirapuã, em São Paulo, no qual a mineralização hidrotermal de bastnesita, parisita e synchysita foi descrita por Ruberti *et al.* (2008); e o segundo, o carbonatito de Fazenda Varela (SC), que de acordo com estudos petrológicos a mineralização é de synchysita magmática (Scheibe, 1979; Scheibe & Formoso, 1982; Menegotto & Formoso, 1998; Manfredi *et al.*, 2013).

Já o Complexo Alcalino Carbonatítico de Mato Preto (CACMP), localizado em Cerro Azul, Paraná, é reconhecido como um importante depósito de fluorita (CPRM, 2015), e segundo

a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, 1984) há presença de mineralizações de ETR, barita e chumbo no local.

1.1 PROBLEMATIZAÇÃO

Ruberti (1988) destacou os desafios associados à caracterização química dos fluorcarbonatos de terras raras (FCETR) na região de Mato Preto. Esses desafios decorrem principalmente do estado avançado de alteração das rochas, tanto em afloramentos quanto em amostras de sondagem, o que compromete significativamente a qualidade das amostras para microanálises. Além disso, os fluorcarbonatos tardios apresentaram cristais de pequenas dimensões e morfologia acicular, o que dificultou ainda mais sua análise detalhada.

Diante dessas limitações, o autor optou por excluir os fenitos e as venulações tardias de Mato Preto do capítulo dedicado à química mineral em seu estudo, concentrando-se no carbonatito de Barra do Itapirapuã, no estado vizinho, que apresentam condições mais adequadas para investigação microanalítica. Dessa forma, não há dados específicos sobre a mineralização de ETR no CACMP.

1.2 HIPÓTESE

Será avaliada a hipótese de que os ETR presentes no Complexo Alcalino Carbonatítico de Mato Preto (CACMP) estejam associados aos retículos cristalinos dos fluorcarbonatos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GERAL

Identificar e caracterizar os minerais portadores de ETR no CACMP.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar do ponto de vista textural, estrutural e mineralógico os minerais portadores de ETR.
- b) Caracterizar do ponto de vista químico os minerais portadores de ETR.

1.4 JUSTIFICATIVA

Visto que nos estudos anteriores não foi possível a caracterização dos FCETR no CACMP, a caracterização química e petrográfica desses minerais nesse complexo torna-se particularmente relevante. Tal relevância é reforçada pela classificação dos ETR como “estratégicos” no Plano Nacional de Mineração 2030, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME). Essa classificação considera esses elementos como recursos minerais escassos, essenciais ou críticos para o desenvolvimento do país, especialmente diante da crescente demanda prevista para os próximos anos (MME, 2011). Dessa forma, a proximidade geográfica e o potencial do CACMP justificam este estudo, que contribuirá para o aprofundamento do conhecimento sobre os minerais portadores ETR em complexos alcalino-carbonatíticos.

1.5 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo abrange a parte do CACMP em que é explotado fluorita pela Mineração Nossa Senhora do Carmo, localizada no município de Cerro Azul, Paraná, a aproximadamente 109 km a norte do município de Curitiba (Figura 1), nas coordenadas 24° 44' 50,0”S; 49° 10' 57,92” O. Sua principal via de acesso é pela PR-092 - Rodovia Gertrudes Manguer da Rosa.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados para a realização dessa pesquisa são apresentados a seguir.

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abrangeu três aspectos principais:

ETR: a literatura foi revisada para entender as propriedades geológicas e econômicas dos ETR, suas aplicações industriais e a importância de sua extração. Foi abordada a distribuição desses elementos em diferentes tipos de rochas e depósitos, com ênfase nos carbonatitos, rochas nas quais esses elementos são encontrados com frequência e em concentrações significativas.

- a) Carbonatitos: foi examinado o papel dos carbonatitos como hospedeiros potenciais para ETR, discutindo a sua formação, mineralogia e distribuição no território brasileiro. A revisão abrangeu também a importância econômica destes litotipos.
- b) Complexo Alcalino Carbonatítico de Mato Preto: foi revisada a literatura específica sobre o CACMP para compreender sua geologia, mineralogia e potencial para a ocorrência de ETR. Foram revisados estudos anteriores sobre a composição mineral, estrutura geológica e características econômicas desta ocorrência.

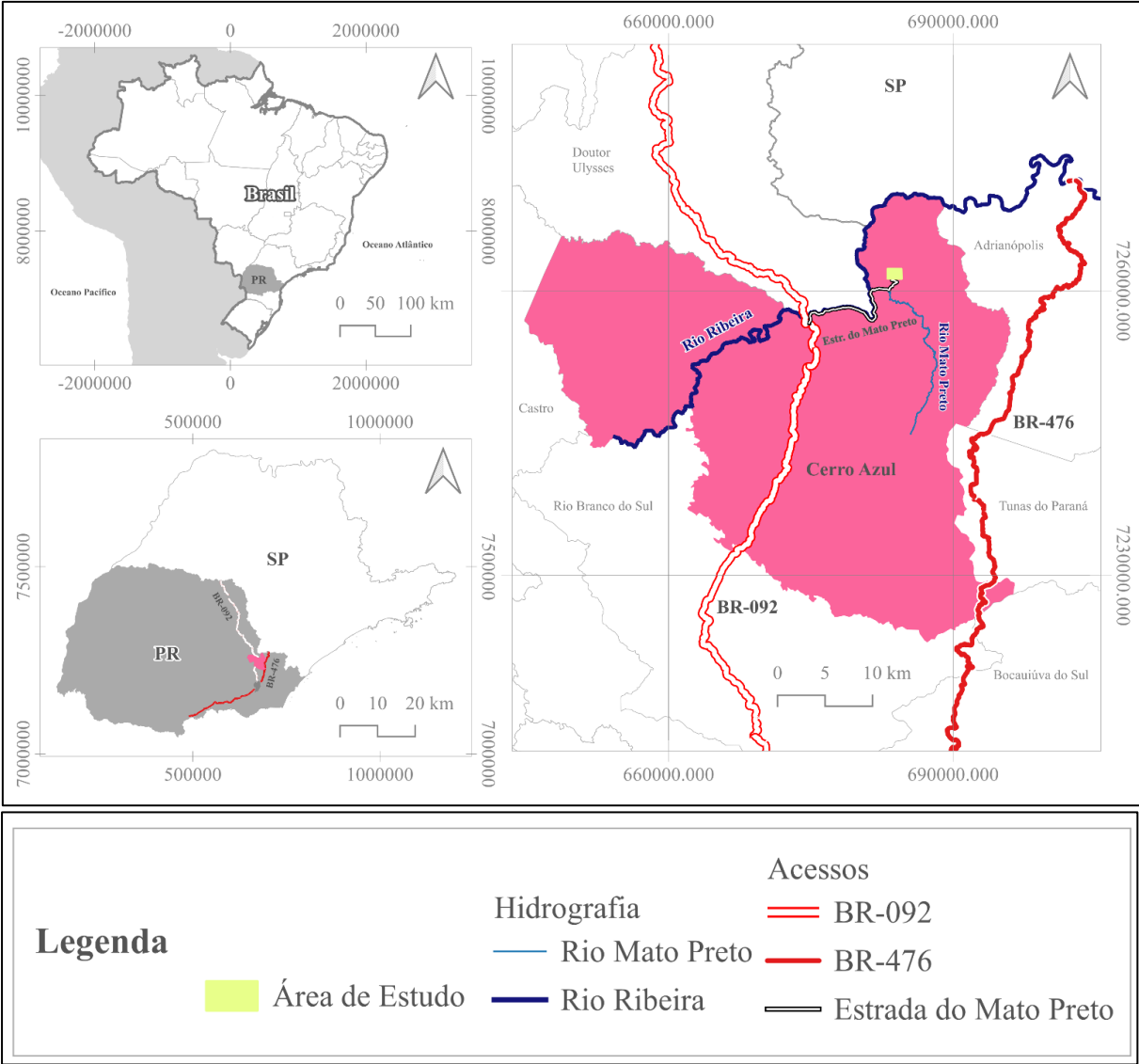


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.

2.2 TRABALHOS DE CAMPO

A etapa de trabalho de campo foi conduzida nos dias 21 e 22 de fevereiro de 2024, na Mineração Nossa Senhora do Carmo Ltda. no município de Cerro Azul – PR, inserida no contexto geológico do CACMP. O trabalho de campo teve o objetivo de coletar amostras de carbonatitos representativas do complexo.

2.3 ANÁLISE PETROGRÁFICA

Foram coletadas 18 amostras, conforme apresentado na Tabela 1. Foi adicionada a esse trabalho uma amostra de ferrocarbonatito do acervo da disciplina de Geologia Econômica, coletada no mesmo depósito (amostra 8/8).

Tabela 1 - Lista de amostras coletadas em campo.

Amostra	Petrografia Macroscópica	Petrografia Microscópica	MEV-EDS	DRX
A1M5	X	X	X	
A2M5	X			
A3M5	X	X		
A4M5	X	X		
A5M5	X	X		
A6M5	X			
A7M5	X			
A8M5	X			
8/8	X	X		
A9M5	X	X		
A10M5	X	X		
A11M5	X			
A12M5	X			
A13M5	X	X		
A14M5	X	X		
A15M5	X			
A16M5	X			
A17M5	X			
A18M5	X	X	X	
A19M5	X	X	X	X

Fonte: o autor, 2024.

Realizou-se a análise petrográfica macroscópica para descrever as estruturas, texturas e a composição mineralógica de cada amostra. A partir dessas descrições, foram selecionadas 11 amostras para análise petrográfica microscópica. As lâminas delgadas foram preparadas no Laboratório de Laminação (LAMIN) do Departamento de Geologia (DGEOL) e foram analisadas no Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM), também do DGEOL, utilizando um microscópio Olympus BX60.

As fotomicrografias foram realizadas no Instituto Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (iLAMIR) da UFPR, com um microscópio Zeiss e o *software* Axio Imager. A2M, além de fotografias das amostras de mão capturadas com uma câmera digital Nikon COOLPIX B500 16M Pixel Zoom 40X Bluetooth Wi-Fi (vermelha). As abreviações dos minerais nas fotomicrografias seguem as convenções de Whitney & Evans (2010).

2.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

2.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA -EDS

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi utilizado para imageamento em alta resolução da superfície de amostras, permitindo análises morfológicas, texturais e estruturais em escalas microscópicas. Além disso, o detector de raios X por dispersão de energia (EDS), acoplado ao MEV, possibilitou microanálises semiquantitativas, retornando os elementos químicos e os percentuais presentes nos minerais analisados, em escalas menores do que 5 micrômetros (μm). Para essa técnica foram selecionadas três amostras analisadas previamente por petrografia microscópica (Tabela 1), são elas: A01M5, A18M5 e A19M5. As lâminas foram metalizadas com ouro (Au) e analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME).

2.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

O difratômetro de raios X foi utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas ou policristalinas, permitindo análises de estruturas cristalinas, obtendo-se o tamanho e a geometria da cela unitária a partir das posições angulares dos picos de difração. Além disso, as intensidades relacionadas a esses picos fornecem informações sobre o arranjo dos átomos no interior da cela unitária (Callister Jr, 2016). Para esse estudo, foi utilizada uma porção da amostra (A19M5) (Tabela 1), que foi preparada em pó e analisada no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da USP.

2.5 TRATAMENTO DOS DADOS

As análises estatísticas do comportamento dos elementos químicos obtidos a partir dos resultados de MEV-EDS, foram realizadas no *software* Excel. Para verificar a correlação entre os elementos químicos de interesse analisados, foi utilizado o coeficiente de correlação de Pearson (ρ), que mede a intensidade e a direção da relação linear entre duas variáveis (intervalares ou de razão), variando de -1 a 1 (Shimakura, 2005), de acordo com a equação 1 abaixo:

Equação 1 - Correlação de *Pearson*.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

Onde:

r = coeficiente de correlação

x_i = valores da variável x em uma amostra

$\bar{x}$ = média dos valores da variável x

y_i = valores da variável y em uma amostra

$\bar{y}$ = média dos valores da variável y

A interpretação do resultado é apresentada na Tabela 2, sendo que um valor de +1 indica correlação forte positiva, -1 indica correlação forte negativa e 0 significa ausência de correlação linear (Parreira, 2018).

Tabela 2 - Classificações do coeficiente de *Pearson* (p).

Coeficiente de correlação	Classificação
$0 < r \leq 0,1 $	Nula
$ 0,1 < r \leq 0,3 $	Fraca
$ 0,3 < r \leq 0,6 $	Moderada
$ 0,6 < r \leq 0,9 $	Forte
$ 0,9 < r < 1 $	Muito forte
$r = 1$	Perfeita

Fonte: Parreira, 2018.

3 REVISÃO TEÓRICA

3.1 GEOLOGIA REGIONAL

O Complexo Alcalino-Carbonatítico de Mato Preto localiza-se no município de Cerro Azul, Paraná, na região do Vale do Ribeira, próxima à divisa entre os estados de São Paulo e Paraná, em uma área caracterizada por intensa atividade magmática alcalina (Ruberti, 1998). Situado na porção meridional do Cinturão Ribeira (Figura 2), o complexo ocorre como uma intrusão nos metassedimentos meso a neoproterozoicos do Grupo Açungui e no Granito Três Córregos, do neoproterozoico, sendo tectonicamente controlado pelo Arco de Ponta Grossa (CPRM, 2015).

Alojado ao longo da Zona de Cisalhamento Morro Agudo, que marca o contato entre as rochas metassedimentares do Grupo Açungui e o Granito Três Córregos (Figura 2), o complexo possui aproximadamente 24 km² e é composto por quatro estruturas de formas circulares ou irregulares, cada uma com 1 km de diâmetro, circundadas por rochas fenitizadas (Santos *et al.*, 1996).

De acordo com Loureiro & Tavares (1983), estas estruturas podem ser agrupadas em duas áreas distintas, separadas pelo Rio Mato Preto, denominadas de Mato Preto I, a sul, e Mato Preto II, a norte (Figura 2).

A área denominada Mato Preto I é caracterizada por brechas carbonatíticas com abundantes clastos de feldspato potássico e veios carbonatíticos, enquanto na área denominada Mato Preto II ocorre o corpo carbonatítico principal. De acordo com Santos *et al.* (1996) os carbonatitos do complexo podem ser divididos quimicamente em duas gerações principais: (i) "tipo calcítico" associado à matriz das brechas e ocorre em maior quantidade em relação ao segundo tipo.

Trata-se de uma fase geneticamente mais antiga, composta por cerca de 95% de calcita, além de apresentar, de forma subordinada, pirocloro, apatita e minerais tardimagmáticos em veios (Santos *et al.*, 1996); (ii) "tipo dolomita a ankerita", geralmente encontrado em associação com clastos de feldspatos. Esse tipo é tardio e menos abundante, sendo restrito à matriz de brechas e vênulas que cortam diques e veios de calciocarbonatitos e fenitos (Santos *et al.*, 1996).

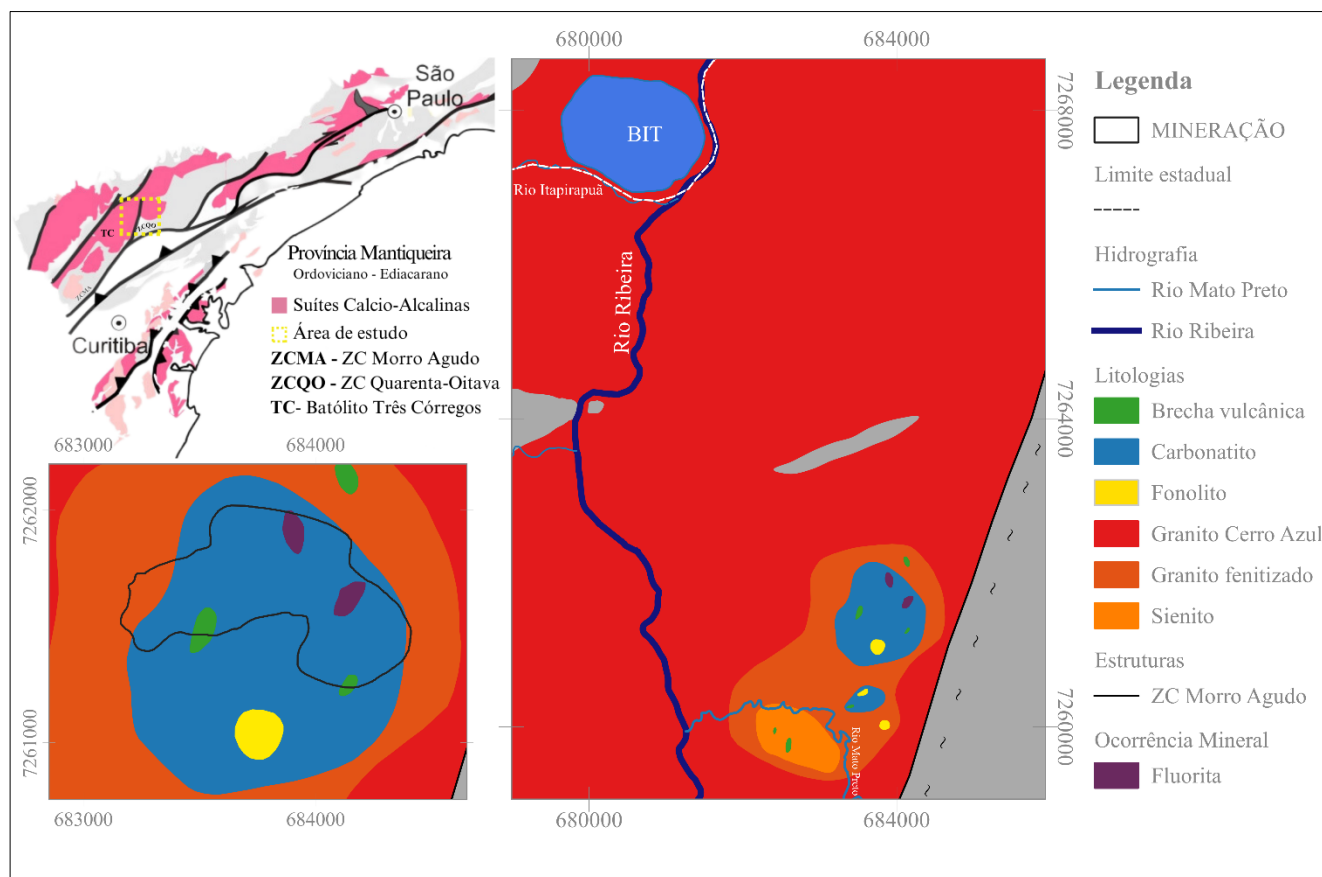


Figura 2 - Mapa geológico da área de estudo. Província Mantiqueira modificado de Caxito *et al.*, 2021; Geologia de Mato Preto modificado de CPRM 2015 e Loureiro & Tavares (1983).

3.2 PROCESSOS MAGMÁTICOS E PETROLÓGICOS

A atividade magmática teve início com a fenitização dos granitos do Complexo Três Córregos, com a atuação de soluções alcalinas provenientes dos magmas carbonatíticos que promoveram a feldspatização, cristalização de piroxênio e anfibólio alcalino, além da brechação dos minerais originais. Veios tardios, ricos em quartzo, fluorita, barita e minerais de terras raras, indicam uma intensa atividade tardimagmática, caracterizada por alta concentração de voláteis (Ruberti, 1988). O CACMP exibe fenitização potássica, tendo como principais produtos os fenitos, com feldspato potássico derivado dos sienitos e rochas encaixantes, e os glimmeritos formados pelas interações com fonolitos e rochas máficas (Santos & Dardenne, 1996).

De acordo com Ruberti (1988), a mineralogia desse depósito apresenta características específicas em diferentes estágios de formação. Os calciocarbonatitos frequentemente contêm pirocloro idiomórfico, mineral que contém em sua estrutura cristalina elementos como ETR, lantânio (La), cério (Ce), nióbio (Nb), tório (Th) e urânio (U). Nos veios tardimagmáticos ricos

em ETR, observa-se a cristalização de minerais como fluorita e FCETR (synchysita e parisita), marcando a concentração desses elementos nas fases finais do magmatismo. Posteriormente, a ação de soluções de baixa temperatura na fase tardi a pós-magmática provocou alterações nas rochas e a ocorrência de minerais como quartzo, fluorita, barita e minerais de ETR.

Dessa forma, no contexto do CACMP, em resumo, os elementos que se concentram nas fases finais do desenvolvimento magmático de Mato Preto são:

- a) Flúor (F)
- b) Elementos Terras Raras (ETR)
- c) Estrôncio (Sr)
- d) Bário (Ba)

Ainda de acordo com Ruberti (1998), esses elementos se concentraram no fluido residual devido à baixa incorporação nos retículos cristalinos dos minerais formados nas fases precoces de cristalização da rocha, razão pela qual foram incorporados em minerais como fluorita, FCETR, barita e pirocloro, presentes nos veios tardimagmáticos, brechas e nos carbonatitos "tipo dolomita a anquerita", tardios.

3.3 ELEMENTOS TERRAS RARAS – UMA REVISÃO

O termo Elementos Terras Raras (ETR) é utilizado genericamente para designar um conjunto de 17 elementos químicos, da série dos lantanídeos (La-Lu) (IUPAC, 2005) incluindo escândio (Sc) e ítrio (Y) por apresentarem afinidade geoquímica. A alta demanda global por ETR, impulsionada por suas propriedades de intenso magnetismo, estabilidade química e capacidades catalíticas, exerce pressão crescente sobre a produção e o suprimento desses elementos na indústria tecnológica (Balaram, 2019; Souza Filho & Serra, 2014).

Indispensáveis para a transição energética e tecnologias avançadas, esses elementos não possuem substituições viáveis em desempenho e custo (Brasil, 2023). Suas aplicações abrangem energia limpa, uso militar, setor bioquímico, incluindo sondas espectroscópicas, traçadores biológicos, marcadores imunológicos e agentes de contraste em ressonância magnética (Martins & Isolani, 2005).

O Brasil possui diferentes modelos de depósitos de ETR (Souza Filho *et al.* 2019), com reservas estimadas em 21 toneladas (USGS, 2024) e grande parte desse volume

corresponde a minerais de processamento não estabelecido ou consideravelmente complexo (Souza Filho & Serra, 2014). Essas reservas compreendem depósitos minerais em corpos intrusivos de natureza alcalina ou alcalino-carbonatítica, depósitos lateríticos, fluviais e costeiros (Souza Filho *et al.* 2019).

4 RESULTADOS

4.1 TRABALHO DE CAMPO

As amostras utilizadas no presente estudo foram coletadas na Mina *Clugger*, lavrada a céu aberto para extração de fluorita, pela mineradora Nossa Senhora do Carmo (Figuras 2 e 3). A pedreira possui diversas frentes de lavra, mas apenas aquelas em que não estavam em atividade foram acessadas. Parte das amostras foi coletada das pilhas de material detonado na base das bancadas (Figura 3), o que impossibilitou a descrição *in loco* das amostras.

As estruturas geológicas de Mato Preto são caracterizadas principalmente por estruturas tabulares ou filonianas, preenchidas por material carbonatítico, na forma de diques e veios de diferentes espessuras. Diversas amostras apresentam feições estruturais, como fraturas, veios e falhas, embora esses aspectos não tenham sido detalhados neste trabalho. Além disso, observam-se feições hidrotermais de preenchimento de estruturas como veios, vênulas e cavidades, com minerais criptocristalinos a cristalinos de dimensões subcentimétricas (<1cm) *stockworks* e brechas.



Figura 3 - Visão geral de uma das frentes de lavra com diversas bancadas da jazida de fluorita da Mineração Nossa Senhora do Carmo. O trabalho de amostragem foi concentrado nessas bancadas e nas pilhas de detonação, na base delas. Em destaque no polígono amarelo: pessoa com 1,65 m de escala na foto.

4.2 PETROGRAFIA

As rochas foram agrupadas em quatro fácies com base em suas semelhanças mineralógicas e texturais, apresentadas neste capítulo da seguinte forma:

- a) Calciocarbonatito;
- b) Ferrocarbonatito;
- c) Brechas;
- d) Minério de fluorita.

4.2.1. CALCIOCARBONATITO

A fácies calciocarbonatito é composta por rochas de cor bege claro, com carbonatos como minerais fundamentais predominantes (~60%); além de quartzo (10%), fluorita (10%) e apatita (10%). Entre as fases acessórias (10%), destacam-se pirocloro, zircão, minerais opacos e fluorcarbonatos. Esse carbonatito apresenta variações no tamanho do grão e textura. A

granulação predominante é grossa, ocorrendo granulação média a fina subordinadamente. Os cristais de carbonatos são subédricos a anédricos.

Ao microscópio, os cristais de carbonato são, por vezes, turvos, com contatos retos a curvados. Há variação textural, desde equigranular a inequigranular; maciça com arranjo em mosaico, ou orientada. A textura predominante é interligada e inequigranular, composta por cristais de carbonato finos a médios, equidimensionais, de dimensões submilimétricas a milimétricas. Os minerais opacos são em maioria magnetita e por vezes sulfetos, em grãos subidiomórficos e, em sua maioria, alterados ou substituídos nas bordas por hidr(óxidos) como goethita e hematita cor vermelho intenso e alaranjado. Nessa fácies os fluorcarbonatos não aparentam estar associados a nenhuma espécie mineral específica. A apatita exhibe hábito euédrico, com cristais alongados e terminações arredondadas e seção basal perfeita; anédrica e por vezes, é substituída por FC (Figura 4 e 5).

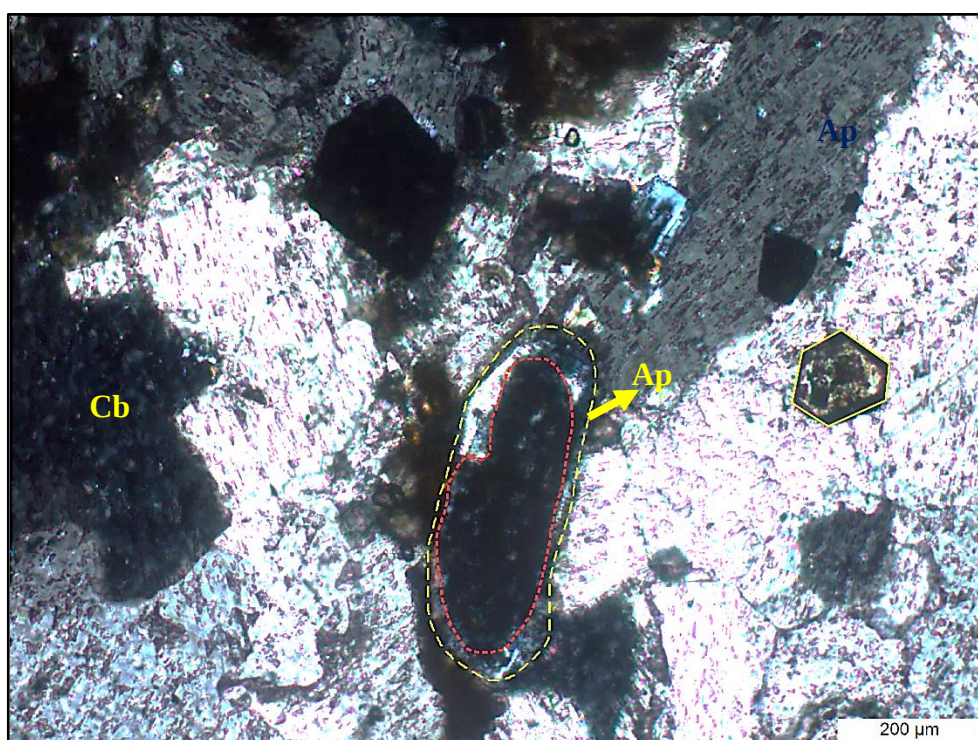


Figura 4 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A09M5. Em linha pontilhada amarela indicada por seta amarela: cristal de apatita alongado com terminações do cristal arredondadas, exibindo núcleo turvo destacado em linha pontilhada vermelha. Em linha cheia amarela: seção basal de cristal de apatita.

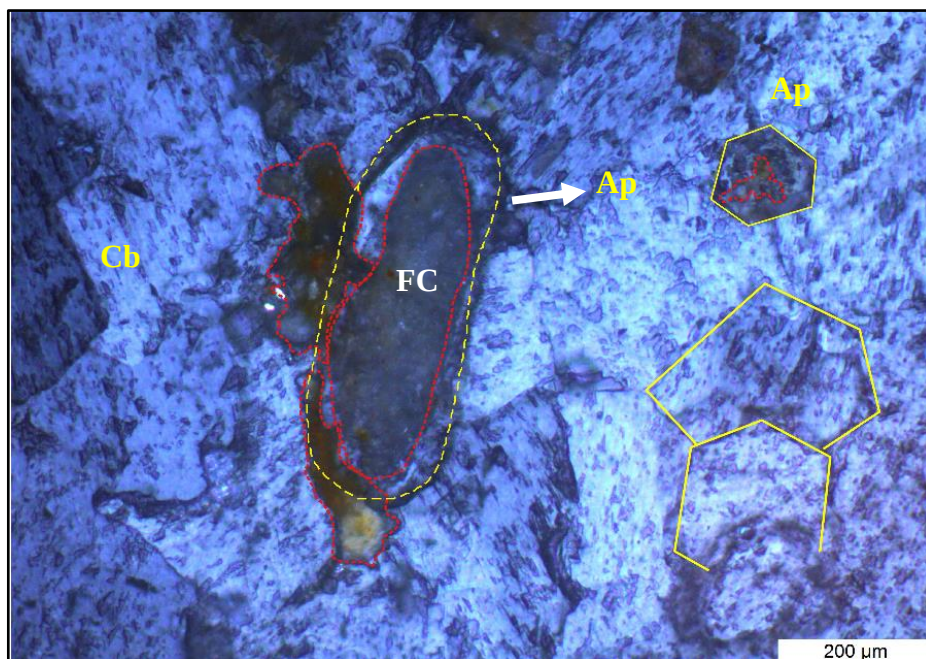


Figura 5 – Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A09M5. Em linha pontilhada amarela indicado por seta branca: cristal de apatita (Ap) alongado com terminações arredondadas, exibindo núcleo substituído por fluorcarbonatos (Fc), destacado em linha vermelha pontilhada. Em luz refletida os FC exibem refletância interna em tons de amarelo pálido e observa-se que, em razão da refletância interna, é possível identificar esses minerais em torno do cristal de apatita e, em menor quantidade, no núcleo da seção basal de apatita (em linha pontilhada vermelha), destacada em linha cheia amarela. - PX.

Os FC ocorrem como minerais micrométricos (20 a 50 μm), aciculares ou fibrorradiados, castanhos e impregnados por (hidr)óxidos de ferro (Figura 6).

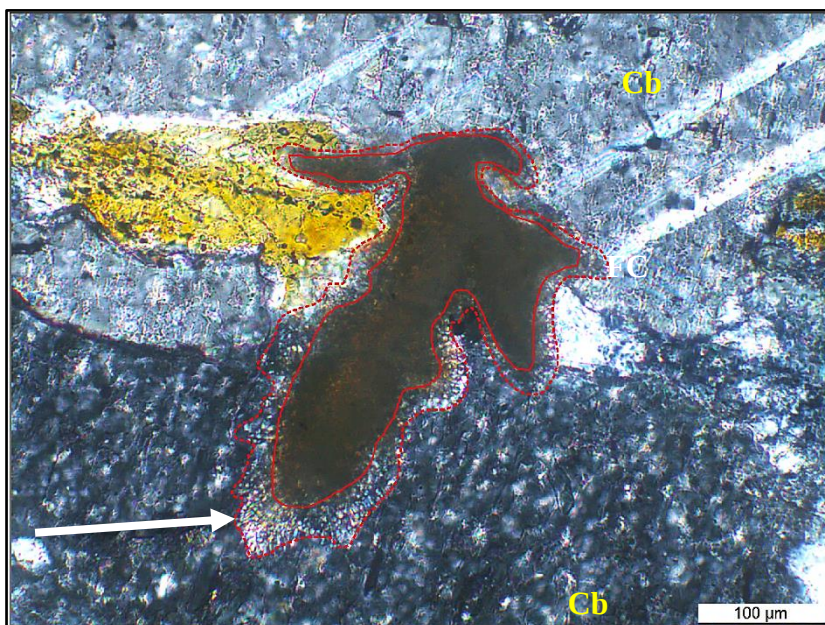


Figura 6 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A18M5. Em linha tracejada vermelha: cristal de FC em carbonato e apatita. Núcleo do cristal está impregnado por (hidr)óxidos de ferro, destacado em linha cheia vermelha - PX. Notar nas bordas do cristal, entre a linha tracejada e o limite da linha cheia, indicado pela seta branca acículas finas com cor de interferência em 2ª ordem, rosa, verde e laranja.

O quartzo e a apatita, por outro lado, frequentemente preenchem cavidades, com texturas características de preenchimento, como hábito euédrico, arranjos em “pente” e crescimento de cristais microcristalinos nas paredes das cavidades (Figura 7).

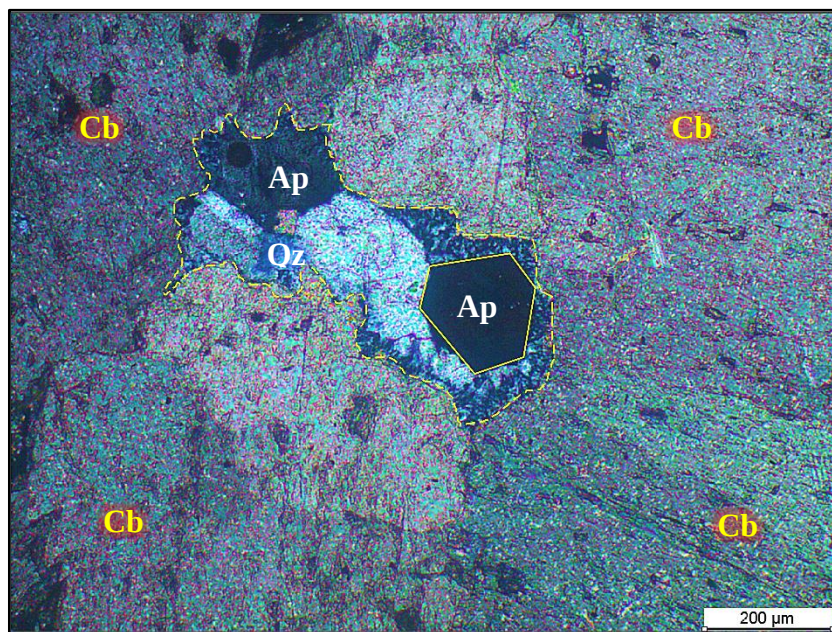


Figura 7 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A18M5. E linha pontilhada amarela: cavidade entre cristais de carbonato (Cb) preenchida por apatita (Ap) anédrica e euédrica e quartzo (Qz) microcristalino. Na borda da cavidade, Ap tem hábito acicular. A textura de preenchimento é do tipo em “pente”, com cristais microcristalinos se projetando das paredes para o centro da cavidade, exibindo aumento de cristalinidade em direção ao centro – P//.

A fluorita, comumente anédrica, também é encontrada preenchendo cavidades e, em algumas amostras, associada a (hidr)óxidos de ferro, que em certas porções, indicam zonas de interação com fluidos hidrotermais, evidenciadas por aspecto turvo dos carbonatos, alinhamento de cristais opacos e fluorita, concentração local de óxidos e precipitação de FC (Figuras 8 e 9).

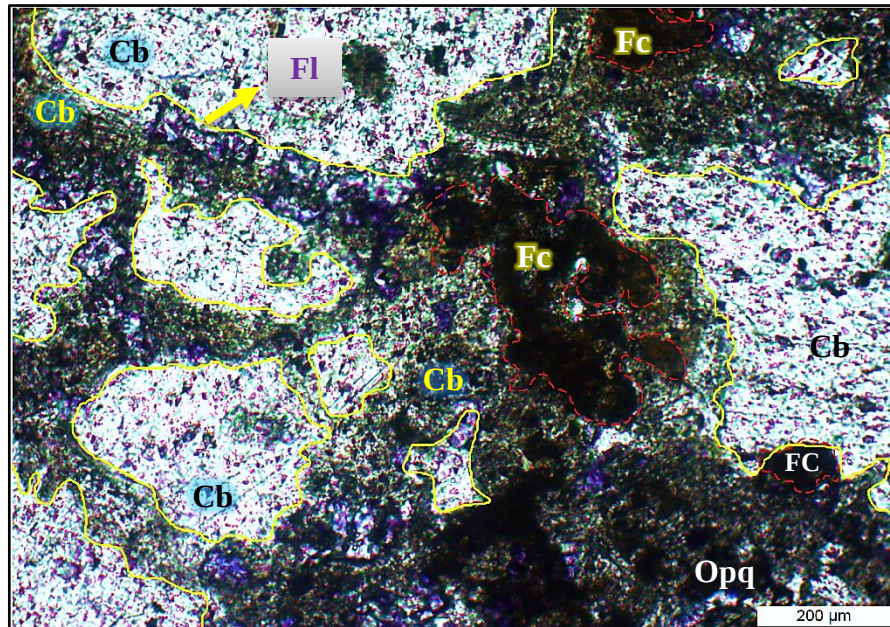


Figura 8 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A10M5. Dentro da linha cheia amarela: feição de fluxo hidrotermal com variação no tamanho dos grãos; alinhamento de cristais de fluorita (em roxo) (Fl); carbonato (Cb) fino recristalizado e com textura turva destacado com sigla Cb amarela; concentração de (hidr)óxidos de ferro e opacos (Opq); além de FC disseminados impregnados por (hidr)óxidos de ferro, destacado em linhas tracejadas em vermelho. – P//.

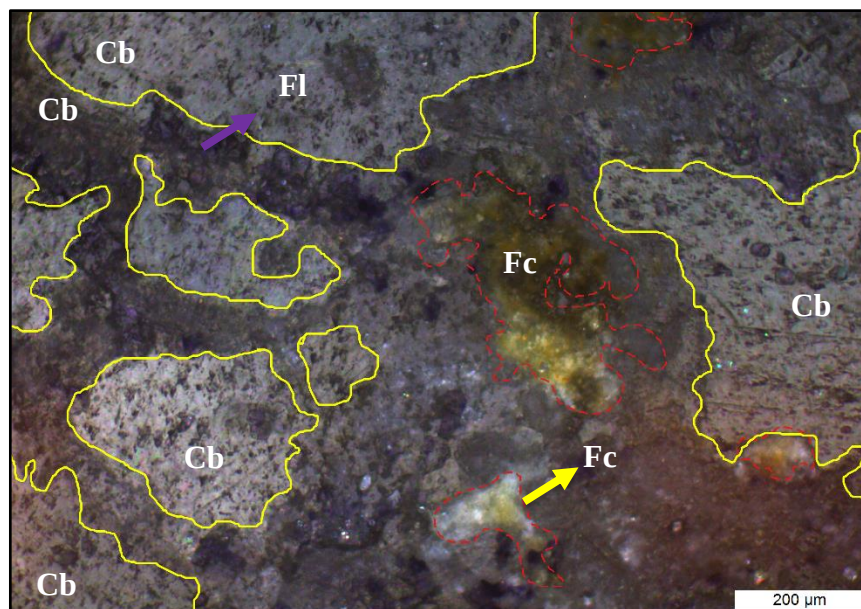


Figura 9 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A10M5. Idem a Figura 6. Notar fluorcarbonatos (Fc) com refletância interna em amarelo pálido a intenso. Em luz refletida, uma nova porção com ocorrência de FC foi identificada, indicada com a seta amarela na porção sul da fotomicrografia. A observação em luz refletida destaca os cristais de carbonato (Cb) e facilita a diferenciação entre porções com (hidr)óxidos de ferro e porções com FC.

4.2.2. FERROCARBONATITO

A fácies de ferrocarbonatito é composta por rochas de cor castanha, com carbonatos (calcita e dolomita) como minerais fundamentais predominantes (~60%); além de fluorita (20%) e apatita (10%). Entre as fases acessórias (10%), destacam-se quartzo, pirocloro, zircão, minerais opacos, fluorita e fluorcarbonatos, sendo os opacos e fluorita os mais frequentes. Esse carbonatito apresenta variações no tamanho do grão e textura, sendo a granulação fina a predominante, ocorrendo granulação média subordinadamente.

Ao microscópio, os cristais de carbonatos são anédricos, parcialmente turvos e exibem contatos retos (Figura 10) a irregulares interdigitados. A textura predominante é do tipo mosaico, composta por cristais de carbonatos fino interligados. Em algumas cavidades, observa-se preenchimento por quartzo e apatita de granulação fina, exibindo contatos lobados e serrilhados.

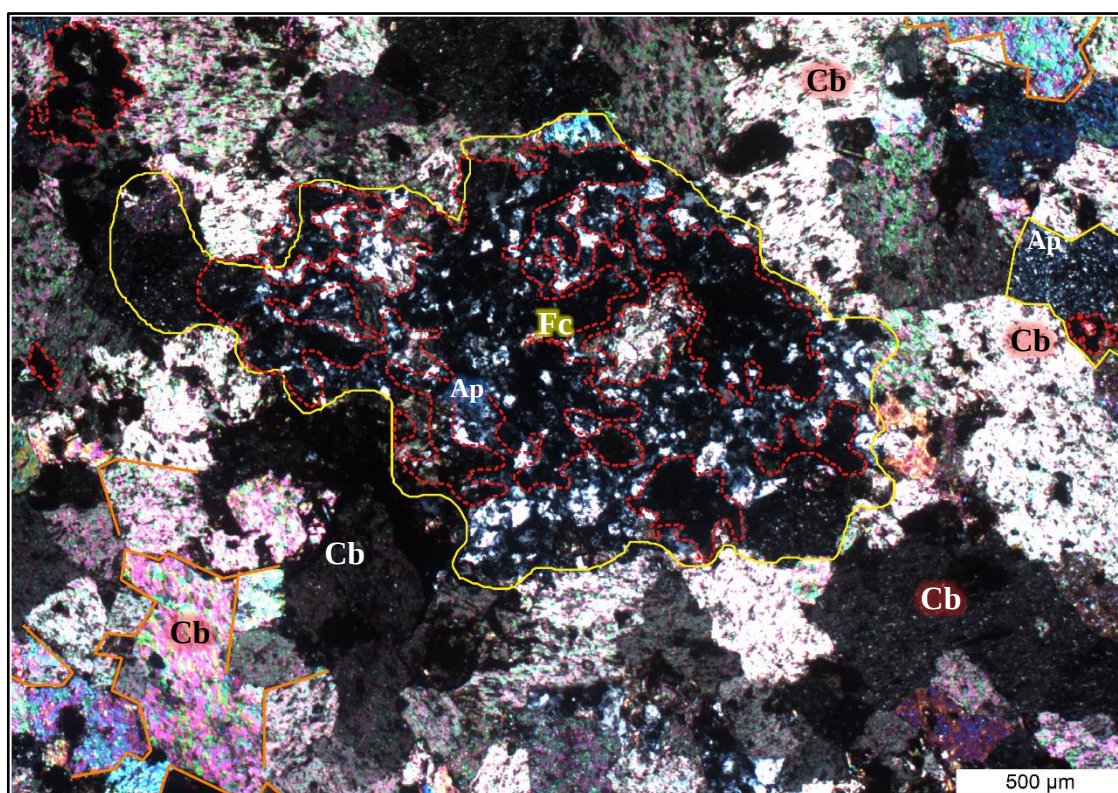


Figura 10 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – 8/8. Textura predominante do tipo mosaico com contatos retos entre cristais de carbonato (Cb) destacados em linha cheia laranja. Em linha cheia amarela: cavidade preenchida por apatita (Ap) cor azul e branco, e FC castanho escuro circulado com linha tracejada vermelha.

Os fluorcarbonatos estão presentes em concentrações traço e ocorrem predominantemente preenchendo cavidades, nos contatos entre os grãos de carbonato (Cb) ou ao longo de planos de fratura. Nessa fácies, os FC não sem associações minerais específicas evidentes; por estarem impregnados por película de (hidr)óxidos de ferro a identificação foi facilitada por microscopia em luz refletida (Figura 11)

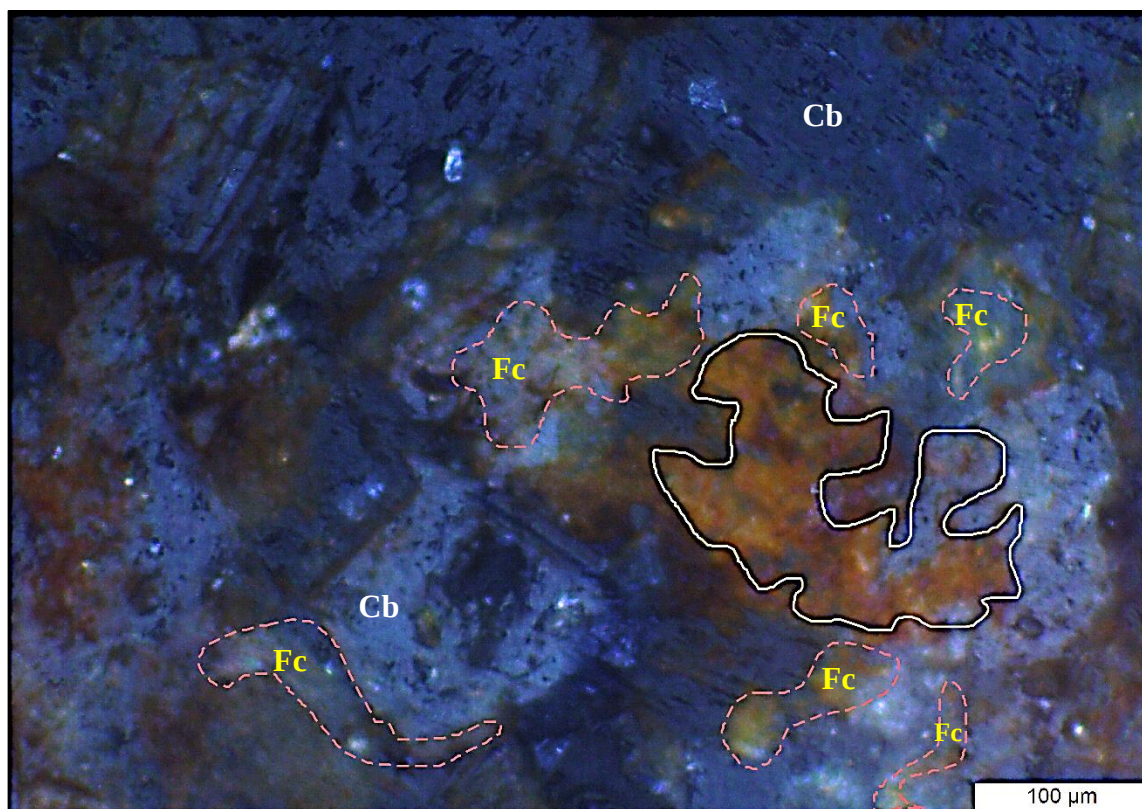


Figura 11 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) – 8/8. Em linha branca cheia: refletância interna em tons de laranja típica de (hidr)óxidos de ferro; em linha vermelha tracejada: refletância interna dos FC em tons de amarelo pálido a intenso. Notar na porção sul da fotomicrografia, FC no plano formado no contato entre cristais de Cb.

4.2.3. BRECHAS

A fácies de brecha é composta por rochas de cor bege claro a castanho com carbonatos como minerais predominantes (~55 a 65%); foi identificado um carbonato com textura zonada e exsoluções de (hidr)óxidos de ferro (Figura 13) e um carbonato límpido, não zonado (Figura 10). De maneira geral, essas brechas podem ser classificadas como brechas de matriz composta por calciocarbonatito e cimentadas por ferrocarbonatito, podendo ser setorizadas em diferentes porções com variações na granulometria e na composição mineralógica. Além disso, há uma

contribuição significativa de apatita (10–20%) e quartzo (5%–15%), frequentemente associadas a fases acessórias, como opacos, zircão, fluorita e fluorcarbonatos. As brechas que compõem essa fácies apresentam características texturais e composicionais heterogêneas. A granulação predominante é grossa ocorrendo granulação média a fina subordinadamente.

Ao microscópio, os cristais de carbonatos não zonados são de granulação grossa (Figura 12), subédricos a anédricos, parcialmente turvos, e exibem contatos retos a curvados. Os fragmentos minerais e de rocha são ora angulosos, ora arredondados.

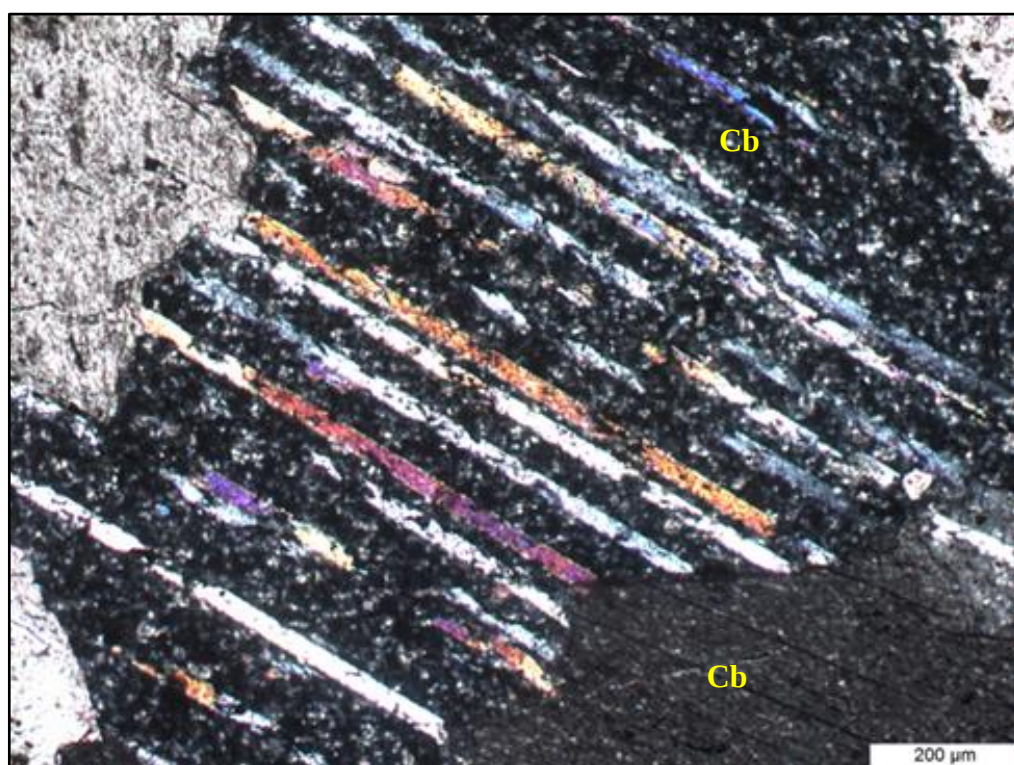


Figura 12 – Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5. Cristal de carbonato (Cb) límpido e de granulação grossa representativo da composição geral de clastos da brecha e da matriz.

O cimento é composto por carbonato de granulação fina que apresenta intensa exsolução de (hidr)óxidos de ferro. O cristais exibem bordas retas e predominantemente límpidas, enquanto o centro do cristal é turvo e concentra os (hidr)óxidos de ferro (Figura 13).

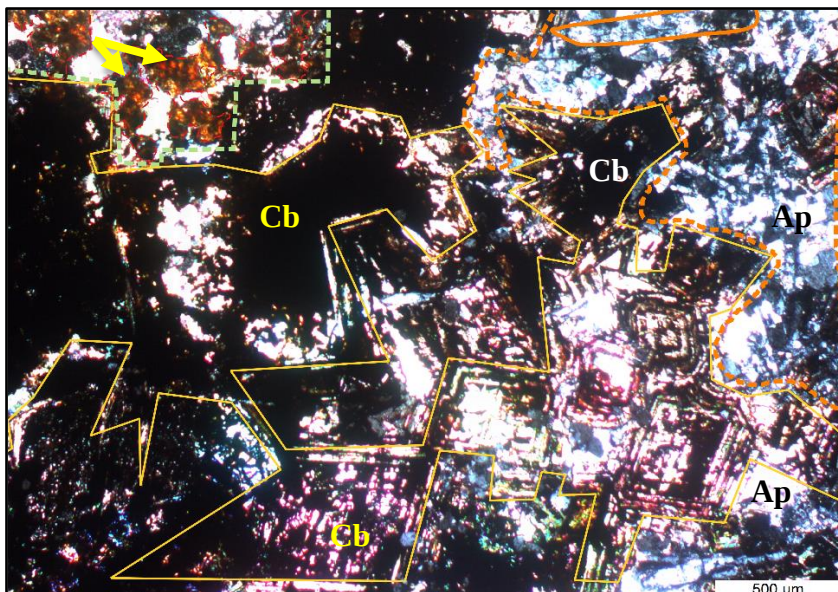


Figura 13 – Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5. Em linha cheia amarela: cristais de carbonato (Cb) zonado, com exsolução de (hidr)óxidos de ferro do centro do cristal para a borda. Notar que quanto mais próximo da borda, o cristal tende a ficar límpido. Em NNW da fotomicrografia destacado em linha verde tracejada: cristais de FC com cor castanho alaranjado. Em NNE da fotomicrografia destacado em linha laranja tracejada: cavidade preenchida por apatita (Ap); em linha laranja cheia: cristal euédrico de apatita com terminações arredondadas.

As transições entre os diferentes tipos de carbonatos refletem variações texturais que ocorrem como contatos retos e angulosos a sinuosos e curvados, com recristalização local. A fragmentação intensa gerou vênulas e veios nas quais houve percolação de fluido e consequente cristalização de minerais e (hidr)óxidos de ferro. Os fluorcarbonatos exibem cores castanho-amarelado e amarelo. São fibrorradiados e apresentam as fibras finas melhor desenvolvidas.

Predominam em zonas ferrocarbonatíticas, preenchendo cavidades e exibindo menos impregnações por (hidr)óxidos de ferro, favorecendo a observação da birrefringência com cor amarela, laranja e verde de 2ª ordem (Figura 14). Estão em associação com apatita (Figura 14) e localmente, apresentam feições semelhantes à metamictização, como porções do cristal isótropo em PX (Figura 15).

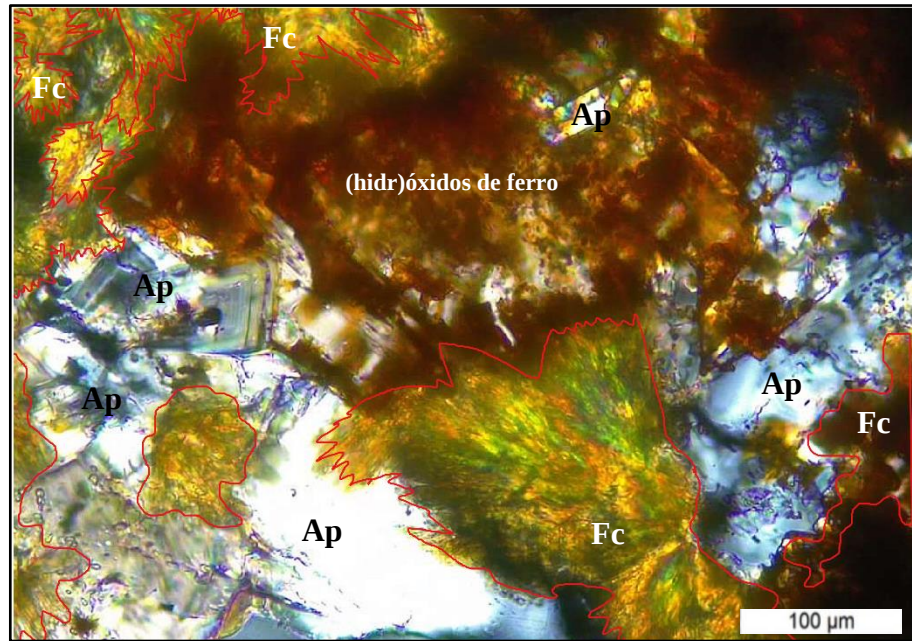


Figura 14 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5. Em linha cheia vermelha: cristais de FC fibrorradiado, com birrefringência de 2ª ordem com cores amarelo, laranja, rosa e verde. Ocorrem associados com apatita (Ap).

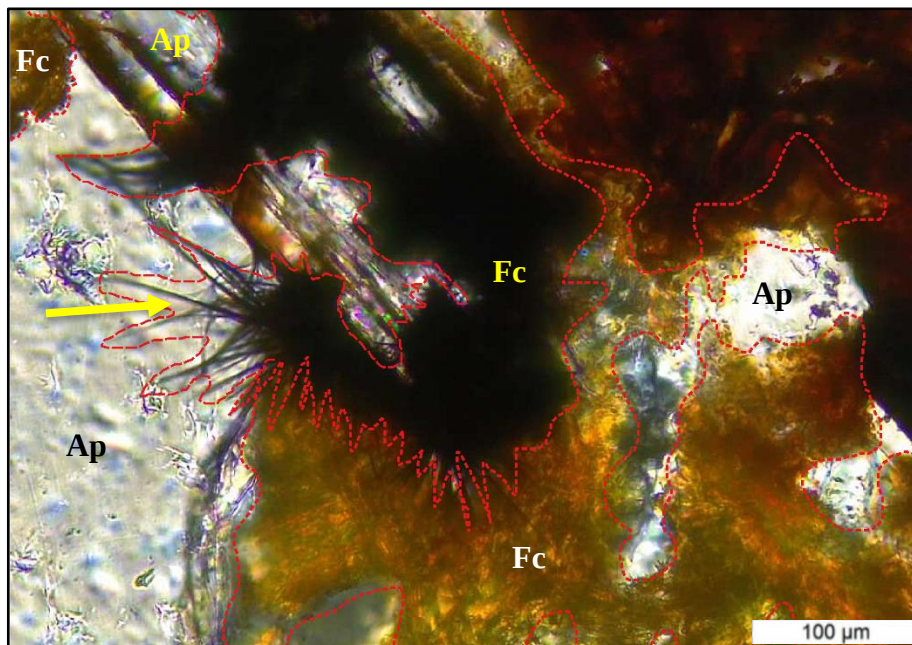


Figura 15 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A01M5. Em linha cheia vermelha: cristais de FC fibrorradiado, com porção parcialmente isotrópica (indicada com sigla de Fc em amarelo e seta amarela), aspecto semelhante ao de metamictização.

A apatita é um mineral abundante na composição dessa fácies e ocorre como cristais euédricos, por vezes radiais (Figura 16) e com extinção ondulante localmente, ou como mineral anédrico preenchendo contato intergranular. Observou-se também, assim como na amostra A09M5, a substituição de apatita por FC (Figura 17).

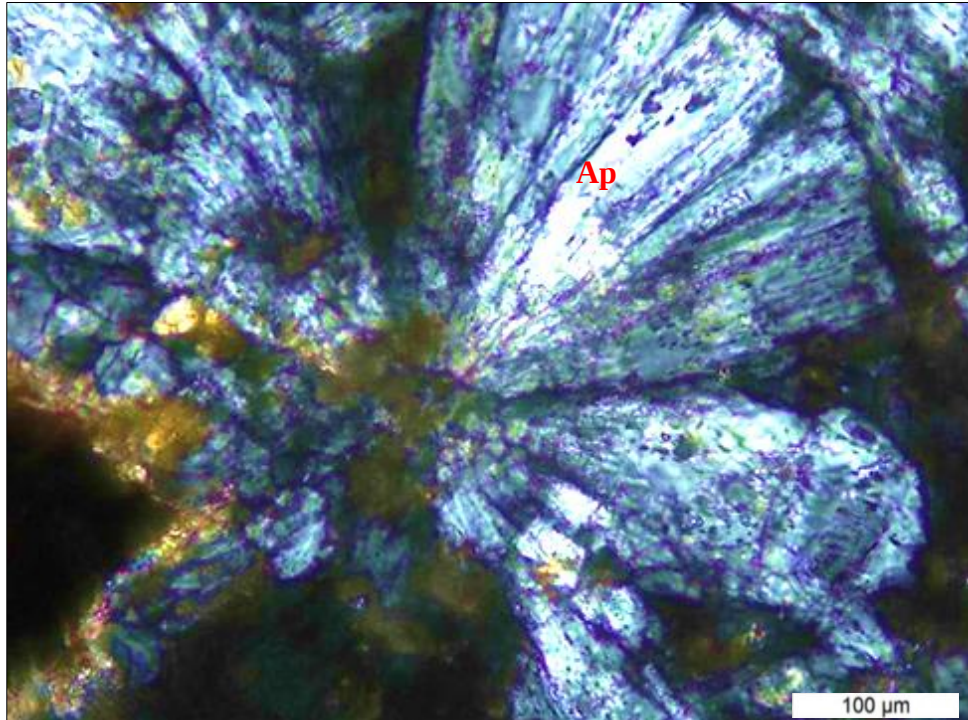


Figura 16 – Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A03M5. Cristais de apatita fibrorradiado preenchendo cavidade.

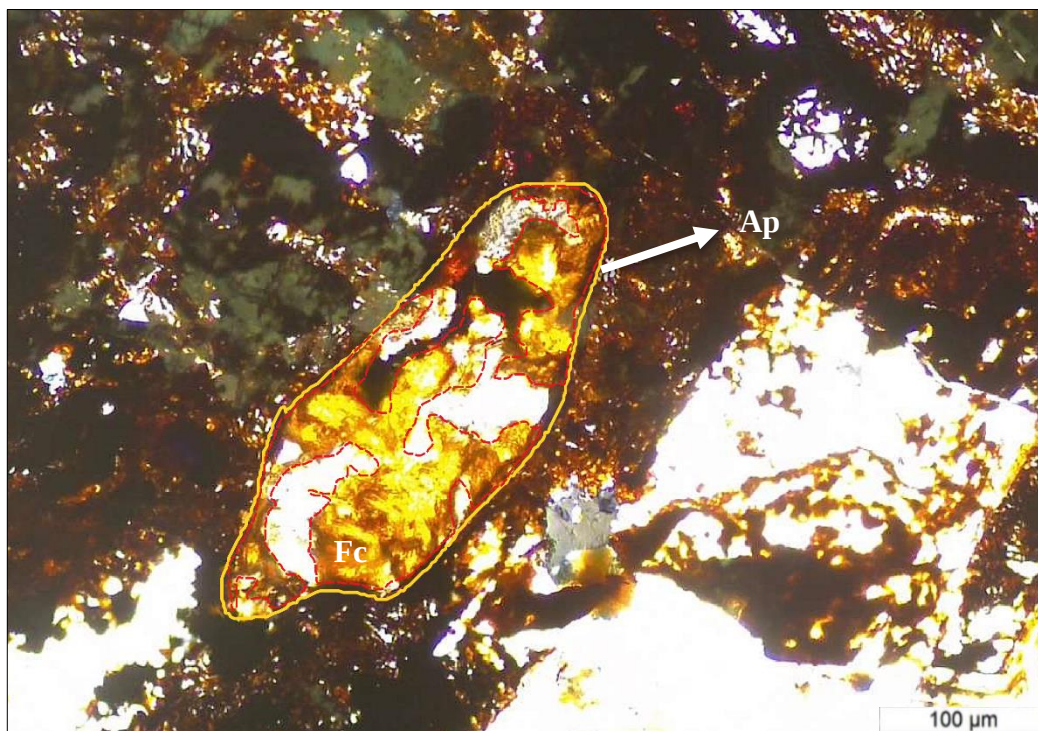


Figura 17 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A03M5. Em linha cheia amarela e indicado por seta branca: substituição total de apatita (Ap) por FC cor amarela e destacado em linha vermelha tracejada.

Foram identificados dois tipos principais de carbonato:

1. **Carbonato zonado**, com granulação fina a média, exibindo zonação evidenciada pela exsolução de óxidos de ferro (Figura 13).
2. **Carbonato não zonado**, límpido e de granulação média a grossa (Figura 12).

A matriz da rocha apresenta, por vezes, aspecto turvo devido à impregnação por (hidr)óxidos de ferro, que também preenchem vênulas e fraturas. Este aspecto é observado com maior intensidade nas porções ferrocarbonatíticas, onde os cristais de FC parecem mais desenvolvidos.

4.2.4. MINÉRIO DE FLUORITA

A fácies minério de fluorita é composta por rochas de coloração variando em tons esbranquiçados, bege claro e castanho, com carbonatos (~25 a 35%), fluorita (~30 a 40%) e

fluorcarbonatos (15%) como minerais predominantes. Essa fácies apresenta variações no tamanho do grão e textura. A granulação predominante é média, a textura é em mosaico, com cristais com contatos retos e poligonais entre si (Figura 18); por vezes ocorre textura interligada e contatos irregulares. Os cristais de carbonatos são subédricos a anédricos e estão, por vezes, parcialmente turvos.

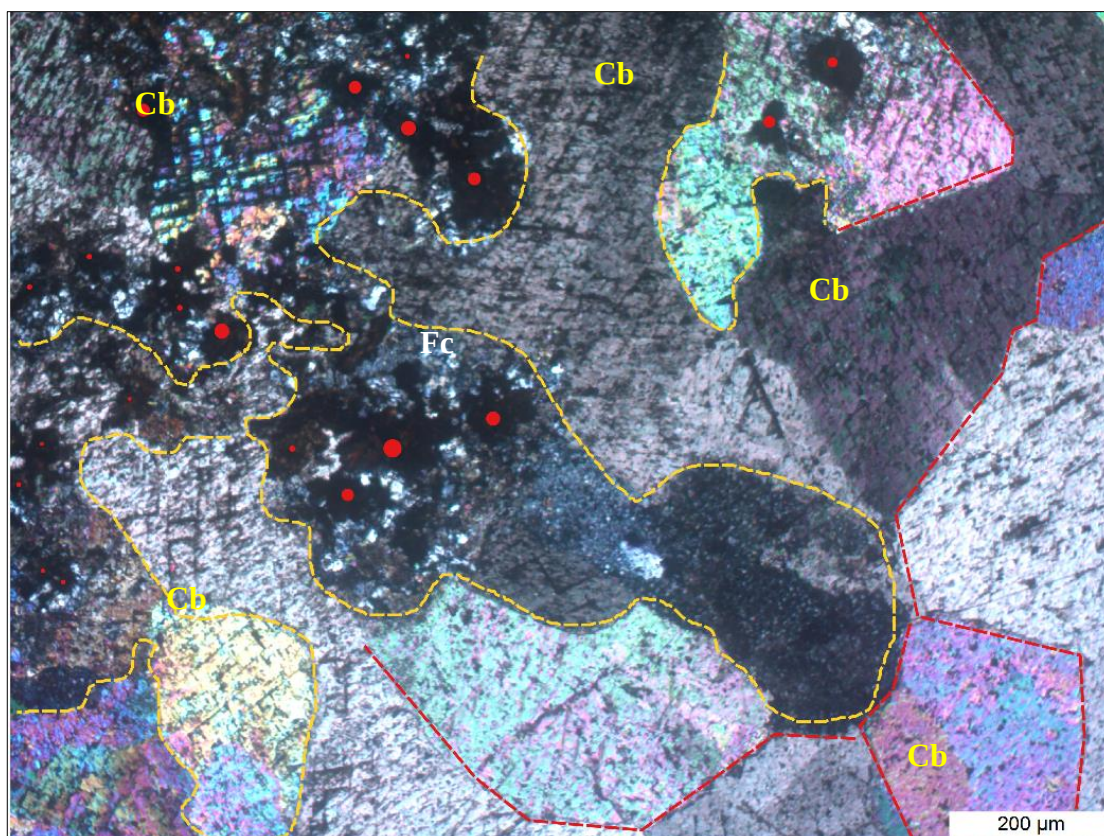


Figura 18 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5. Em linha vermelha tracejada: cristais de carbonato (Cb) com contatos retos entre si, formando, por vezes, ângulos de 60° a 120°, resultando em textura em mosaico. Em linha amarela tracejada: cristais de carbonato (Cb) com contatos irregulares e interligados entre si. Destacado por pontos vermelhos: cristais de FC dispersos em Cb.

Os Fc ocorrem preenchendo cavidades e associados à fluorita, apresentam hábito semelhante a “plumas” alongadas e fibrorradiado, além de exibir cor castanho intenso (Figuras 19 e 20). Esses minerais ocorrem em maior quantidade nessa fácies e tendem a se formar em agregados.

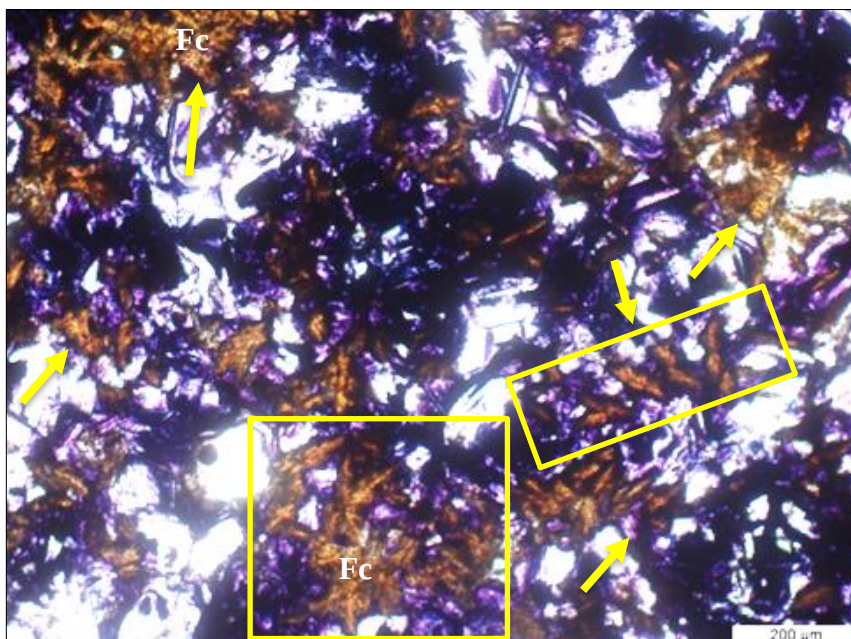


Figura 19 – Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5. Cavidade preenchida por cristais de fluorcarbonatos (indicados por polígono e seta amarela), cor castanho, com hábito de “plumas” alongadas. Não foram destacados todos os cristais de FC em função da grande quantidade deles na fotomicrografia. Em roxo, fluorita.

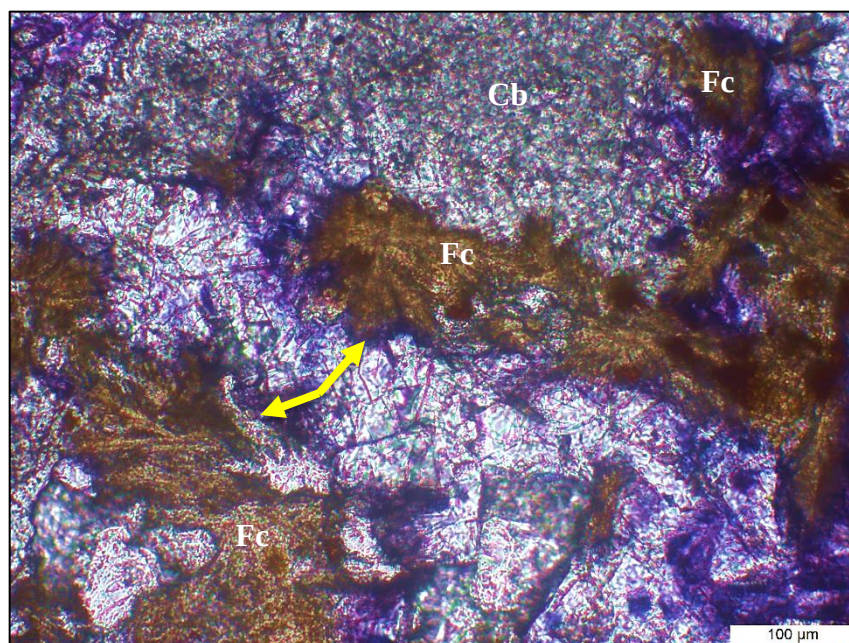


Figura 20 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5. Cavidade preenchida por carbonato (Cb), fluorcarbonato (Fc) e Fluorita (Fl). Indicados por seta amarela: cristais de fluorcarbonatos cor castanho, com hábito de fibrorradiado. Não foram destacados todos os cristais de FC em função da grande quantidade deles na fotomicrografia. Em roxo, fluorita.

Ocorrem impregnados por (hidr)óxidos de ferro (Figura 21), sendo facilmente identificáveis em luz refletida (Figura 22) em função de sua reflectância interna amarelo pálido a intenso.

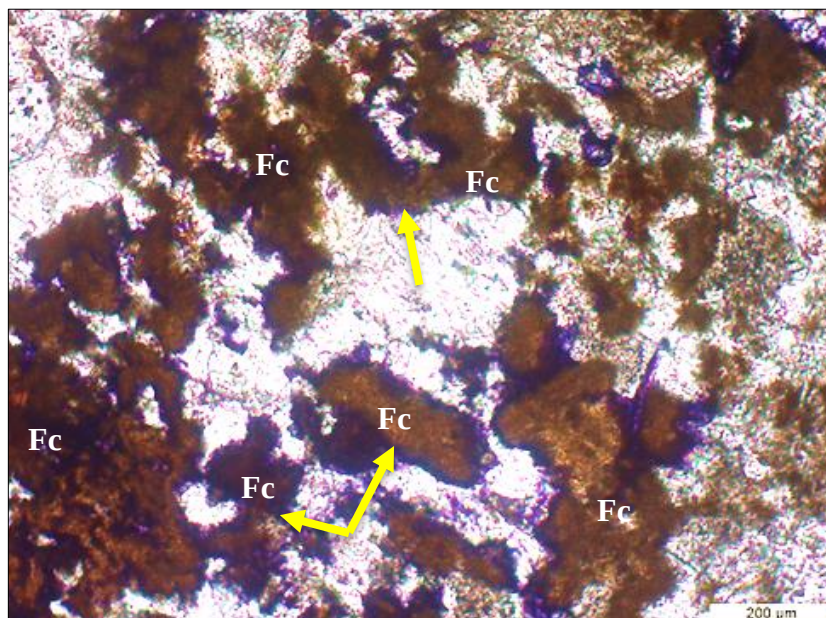


Figura 21 – Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A19M5. Cristais de fluorcarbonatos em meio à fluorita (roxo) impregnados por (hidr)óxidos de ferro. Não foram destacados todos os cristais de FC em função da grande quantidade deles na fotomicrografia.

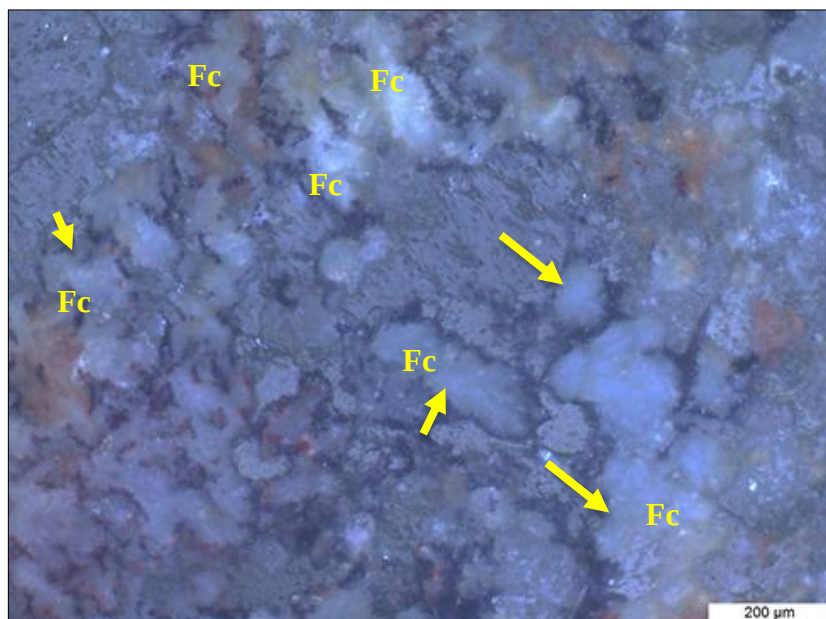


Figura 22 – Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A19M5. Idem a figura 19. Notar cristais de FC exibindo reflectância interna amarelo pálido a intenso. Não foram destacados todos os cristais de FC em função da grande quantidade deles na fotomicrografia.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – EDS

Foram realizadas análises no MEV-EDS nas lâminas das amostras A18M5 (calciocarbonatito) e A19M5 (minério de fluorita), conforme descrito na Tabela 1. As microanálises químicas semiquantitativas confirmaram a presença de ETR na estrutura dos fluorcarbonatos, e os resultados a seguir são referentes apenas aos dados obtidos desses minerais.

4.3.1. RESULTADOS ANALÍTICOS – A18M5

A Figura 23 apresenta graficamente a distribuição percentual dos elementos que compõem os fluorcarbonatos analisados no calciocarbonatito (A19M5), enquanto a Figura 24 apresenta graficamente o somatório dos ETR identificados, em porcentagem.

Os dados evidenciam a presença de lantânio (La), cério (Ce) e neodímio (Nd) na composição dos FCETR, sendo que os percentuais elementares variaram entre 6,8 e 13,9% para o La com valor médio de 10,9%; 11,6 a 20,8% para o Ce com valor médio de 17,5%; e 3,9 a 7,0% para o Nd com valor médio de 5,6% (Figura 23).

O agrupamento dos dados na Figura 24 destaca a presença de ETR superior a 23,4% e variando até 40,7% com média de 33,9% para Σ ETR em relação à composição total dos minerais analisados.

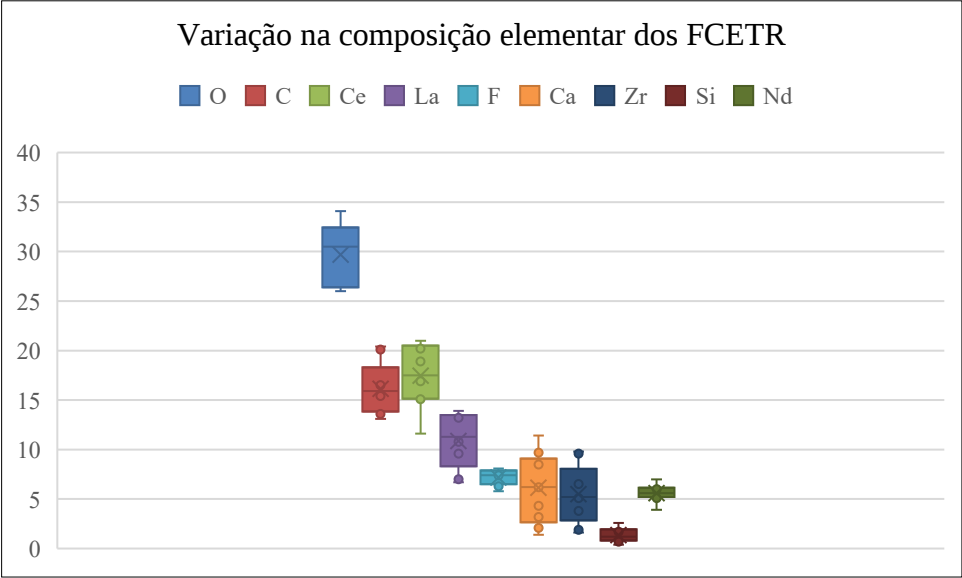


Figura 23 – A18M5 - Gráfico *boxplot* com a distribuição percentual dos elementos que compõem os fluorcarbonatos analisados. Notar os percentuais elementares entre 6,8 e 13,9% para o La com valor médio de 10,9%; 11,6 a 20,8% para o Ce com valor médio de 17,5%; e 3,9 a 7,0% para o Nd com valor médio de 5,6%
Fonte: o autor, 2024.

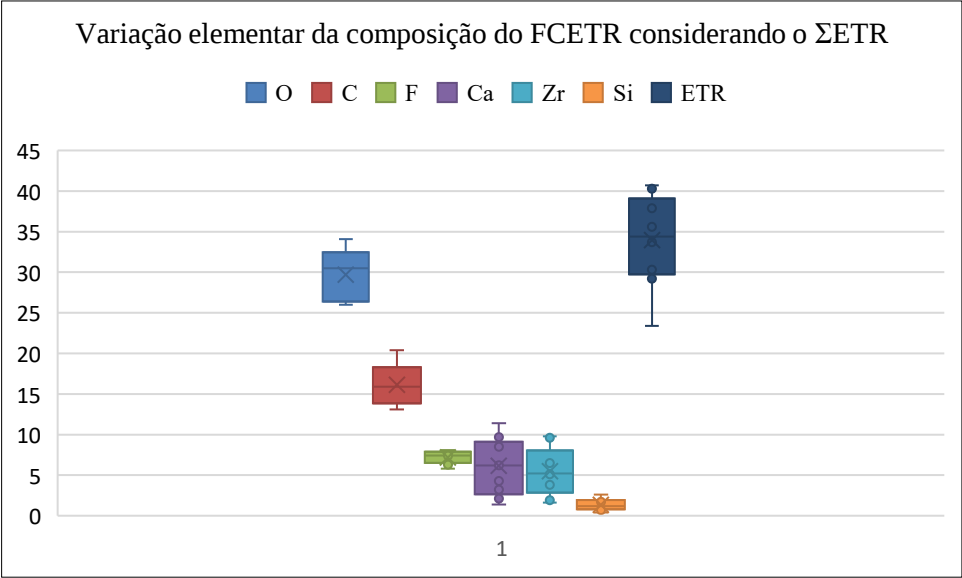


Figura 24 - A18M5 - Gráfico *boxplot* com o somatório dos ETR identificados, em porcentagem. Notar a presença de ETR superior a 23,4% e variando até 40,7% com média de 33,9%
Fonte: o autor, 2024.

4.3.2. RESULTADOS ANALÍTICOS – A19M5

A Figura 25 apresenta graficamente a distribuição percentual dos elementos que compõem os fluorcarbonatos analisados no minério de fluorita (A19M5) e os dados evidenciam a maior quantidade de La, Ce e, em menor proporção, Nd na composição dos FCETR, em comparação com a amostra 18M5. Nos espectros analisados, os teores elementares apresentaram variações significativas: o La oscilou entre 10,0% e 27,3%, com média de 22,1%; o Ce oscilou entre 0,2% e 28,0%, com média de 22,3%. Já o Nd foi detectado em apenas 3 dos 23 espectros avaliados, com teores variando de não detectável até 4,0%.

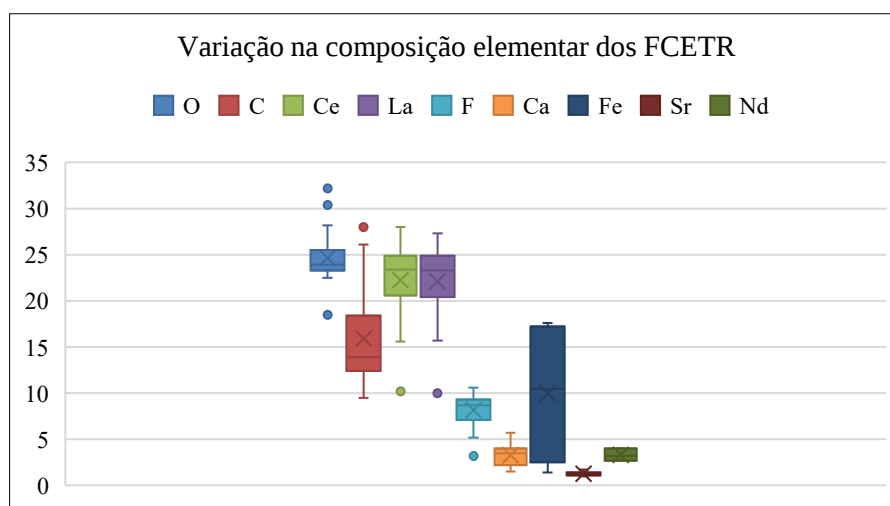


Figura 25 – A19M5 - Gráfico *boxplot* com a distribuição percentual dos elementos que compõem os fluorcarbonatos analisados e os dados evidenciam a presença de La, Ce e, em menor proporção, Nd na composição dos FCETR, em comparação com a amostra 18M5. Fonte: o autor, 2024.

A análise dos dados, representada na Figura 26, revela que a soma dos ETR (Σ ETR) apresentou valores entre 20,2% e 55,3%, com uma média de 44,8%, destacando sua relevância na composição total dos minerais analisados.

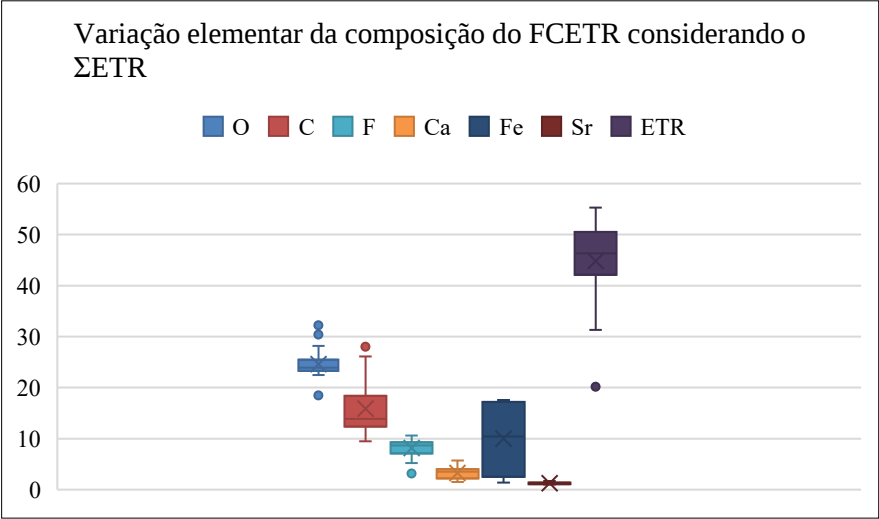


Figura 26 – A19M5 - Gráfico *boxplot* com o somatório dos ETR identificados, em porcentagem. Notar a média do ΣETR em 44,8%. Fonte: o autor, 2024.

Ressalta-se que os valores de Nd obtidos pelas análises de EDS vieram grafados em vermelho, mostrando que não foi possível identificar com precisão os picos diagnósticos do Nd. Ademais, observa-se que a amostra 19M5 - minério de fluorita, apresenta os teores de Ce e La mais próximos e constantes, conforme se observa na Tabela 3.

Tabela 3 - Compilação dos valores de La e Ce presentes na composição dos FCETR, para as duas amostras analisadas.

Ce	La	Ce	La
24,1	25,3	15,2	7
16,5	16,9	21	13,9
15,6	15,7	20,8	13,2
23,9	23,4	18,9	11,3
22,4	22,3	17,5	11,6
10,2	10	11,6	6,7
23,9	22,4	16,9	10,8
23,8	24,4	15,1	9,6
25,1	23,7	20,2	13,8
23,4	22,7		
24,9	23,9		
25,9	25,5		
28	27,3		
20,9	21,6		
25,1	24,9		
18,8	18,8		
22,7	21,7		
23,1	23,3		
20,2	23,3		
20,6	20,4		
26,6	25,1		
24,5	26		
21,8	20,3		

Fonte: o autor, 2024.

4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A análise de difratometria de raios X (DRX) foi conduzida em três amostras extraídas da rocha minériode fluorita (A19M5) (Tabela 1). O minerais foram a grosso modo identificados como “branco” e “castanho” (Figura 27), destacados em amarelo, vermelho e branco respectivamente, com o objetivo de identificar as fases cristalinas representantes. Os resultados foram interpretados com base na comparação dos padrões de difração observados com os bancos de dados cristalográficos (PDF - *Powder Diffraction File*), permitindo a caracterização mineralógica quantitativa e qualitativa.

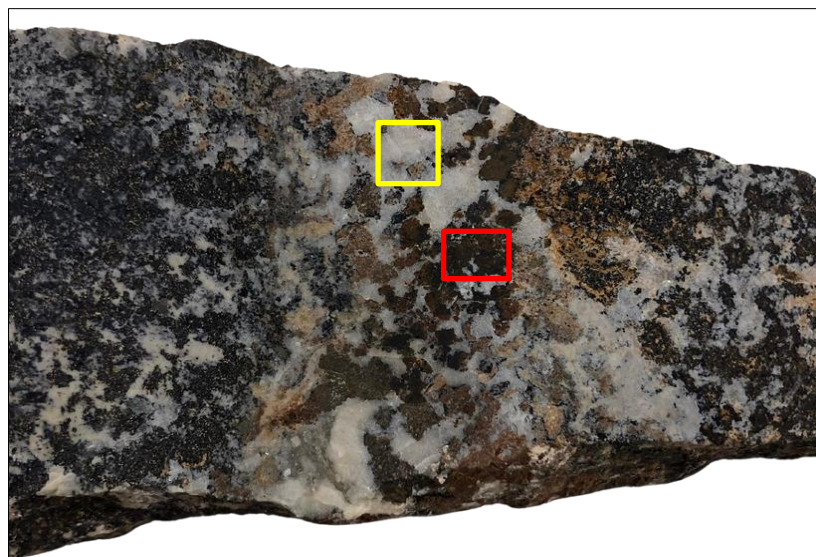


Figura 27 – Amostra macroscópica A19M5 - Minério de Fluorita, com destaque para os campos analisados em DRX. Polígono amarelo: porção genericamente nomeada “branco”. Polígono vermelho: porção genericamente nomeada “castanho”.

A amostra da porção identificada como “branco” revelou um perfil mineralógico dominado por carbonatos, com destaque para a calcita e minerais contendo ETR. A composição mineralógica obtida é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos em DRX para o mineral "branco".

Mineral	Fórmula	Quantidade % na amostra
Calcita	(CaCO ₃)	68,5%
Siderita	(FeCO ₃):	17,6%
Monazita-(La)	[LaPO ₄]	6,7%
Quartzo	(SiO ₂)	3,4%
Fluorita	(CaF ₂)	2,9%
Bastnesita-(Ce)	[CeF(CO ₃)]	0,8%

Fonte: o autor, 2024.

A amostra da porção identificada como “castanho” também apresentou uma composição dominada por carbonatos, porém com variações na distribuição de elementos, como magnésio e ferro. A composição mineralógica obtida é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos em DRX para o mineral "castanho".

Mineral	Fórmula	Quantidade % na amostra
Calcita	(CaCO ₃)	41,7%
Siderita	(FeCO ₃):	33,8%
Anquerita	[Ca(Mg _{0.76} Fe _{0.33})(CO ₃) ₂]	18,2%
Monazita-(La)	[LaPO ₄]	6,3%.

Fonte: o autor, 2024.

Os resultados evidenciam uma mistura complexa de carbonatos contendo cálcio, ferro e magnésio. A anquerita, uma fase intermediária entre dolomita e siderita, corrobora a associação dessas rochas com processos de alteração química em condições de interação com fluidos hidrotermais, nesse caso, ricos em ferro e magnésio.

5 DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE PETROGRÁFICA

A fácies de calciocarbonatito apresenta uma composição predominantemente carbonática (60%), acompanhados por quartzo, fluorita, apatita e fases acessórias, como pirocloro, zircão e fluorcarbonatos. As variações texturais observadas, desde equigranular a inequigranular, com arranjo em mosaico ou orientado, sugerem recristalização e reorganização mineral durante processos de formação da rocha ígnea ou metamórficos de baixa intensidade, como metamorfismo de contato. A turvação dos cristais de carbonatos, a concentração de (hidr)óxidos de ferro (goethita e hematita) e a ocorrência disseminada de fluorcarbonatos indicam interação com fluidos hidrotermais ricos em ferro. Esses processos também influenciaram a precipitação de apatita e fluorita em cavidades, com texturas típicas de preenchimento, como em "pente".

A predominância de carbonatos puros e a cristalização de minerais acessórios típicos de carbonatitos sugerem que essa fácies representa uma porção primária da sequência

carbonatítica, provavelmente formada em um estágio inicial de cristalização magmática, posteriormente modificada por processos hidrotermais.

A fácies do ferrocarbonatito é caracterizada pela coloração castanha, com carbonatos como minerais principais (60%), além de fluorita, apatita e fases acessórias. Diferentemente do calciocarbonatito, o ferrocarbonatito apresenta maior quantidade de (hidr)óxidos de ferro e uma granulação mais fina. A textura em mosaico, composta por carbonatos finos e interligados apresentando exsolução de (hidr)óxidos de ferro, e o preenchimento de cavidades por minerais como quartzo e apatita evidenciam uma interação mais intensa com fluidos ricos em ferro.

Embora em menor concentração, os fluorcarbonatos ocorrem predominantemente preenchendo cavidades. Essas características reforçam a ideia de um ambiente hidrotermal ativo, onde fluidos ricos em ferro e elementos incompatíveis, como terras raras, influenciaram a mineralogia dessa fácies. A fácies ferrocarbonatito representa uma fase posterior na evolução do sistema, formada por percolação de fluidos hidrotermais que introduziram ferro e recrystalizaram parcialmente os carbonatos primários.

As brechas carbonatíticas, por sua vez, são marcadas pela heterogeneidade composicional e textural, com matriz e clastos de carbonatos cálcicos e cimentados por ferrocarbonatito. A presença de carbonatos zonados, com exsoluções de (hidr)óxidos de ferro no núcleo e bordas mais límpidas, reflete variações no equilíbrio químico durante a cristalização. A matriz fina e turva, impregnada por (hidr)óxidos de ferro, sugere recrystalização local e intensa interação com fluidos. Os fluorcarbonatos, melhor cristalizados a partir dessa fácies, são fibrorradiados e exibem cores de interferência de 2ª ordem (amarelo, laranja e verde), ocorrem preferencialmente em zonas ferrocarbonatíticas, frequentemente associados à apatita. Além dessas feições, exibem localmente porções isotrópicas que são semelhantes a metamictização.

A fácies brecha representa um ambiente de fragmentação tectônica ou magmática, seguido por intensa circulação de fluidos hidrotermais que geraram a recrystalização da matriz e a formação de novos minerais nos espaços abertos.

Por fim, a fácies minério de fluorita é definida pela elevada concentração de fluorita (30–40%) e fluorcarbonatos (15%), acompanhados por carbonatos (~25–35%) e (hidr)óxidos de ferro. A textura em mosaico, com contatos retos e poligonais entre os cristais, sugere recrystalização em um ambiente estático. A associação entre fluorita e fluorcarbonatos, frequentemente preenchendo cavidades, reforça a influência de fluidos hidrotermais ricos em flúor. A presença de fluorcarbonatos impregnados por óxidos de ferro e suas características

ópticas (reflectância interna amarelo pálido) indicam condições específicas de precipitação e possível substituição parcial de apatita por fluorcarbonatos.

As quatro fácies analisadas representam diferentes estágios de evolução de um sistema carbonatítico magmático-hidrotermal, com forte influência de processos tardi a pós-magmáticos e tectônicos.

5.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS DE MEV-EDS

As microanálises em MEV-EDS possibilitaram caracterizar os fluorcarbonatos como os principais minerais portadores de ETR nas fácies analisadas do CACMP. Ao todo, foram analisados 44 pontos nesses minerais. As somas das porcentagens dos elementos variam entre 86% e 100%, marcando uma possível sub-representação de alguns elementos ou a presença de elementos não detectados pelo MEV-EDS.

Foi constatada a presença de ETR leves nesses minerais, destacando a predominância de Ce e La, com Nd subordinado. As concentrações de Ce variam entre 10,2% e 28,0% em todas as amostras, caracterizando esse elemento como o mais abundante dentre os ETR presentes. Os gráficos *boxplot* das Figuras 23 e 25 realçam a consistência dos valores de Ce nos FCETR.

Para o Lantânio (La), os valores variam entre 6,7% e 27,3% , caracterizando o elemento como o segundo ETR mais abundante. Quando se observa a variação dos percentuais de La e Ce nos FCETR das duas amostras analisadas (Tabela 3) verifica-se mais similaridade e constância na ocorrência desses elementos no minério de fluorita. Isso pode ser reflexo da melhor cristalinidade mineral, visto que nestas amostras os FCETR estão melhor cristalizados, refletindo em maior consistência dos dados do MEV-EDS.

O Neodímio, no entanto, aparece em concentrações menores do que as de Ce e La, entre 1,4% e 7%, e com um grau menor de certeza sobre sua presença. Dessa forma, os dados são utilizados com ressalvas e recomenda-se a realização de análise por microsonda eletrônica para que se assegure a presença de Nd e se determine de forma precisa as porcentagens deste elemento nos FCETR.

As análises estatísticas do comportamento desses elementos no grupo analisado estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Comportamento estatístico dos ETR nas amostras analisadas.

Estatísticas	Ce (%)	La (%)	Nd (%)
Média	21,53	20,1	5,02
Desvio padrão	4,02	5,72	1,24
Mediana	22,1	22	5,35
Mínimo	10,2	6,7	2,7
Máximo	28	27,3	7

Fonte: o autor, 2024.

Para verificar a correlação na ocorrência desses elementos foi aplicada a fórmula do coeficiente de correlação de Pearson (ρ) (Equação 1), com os resultados apresentados na forma de um diagrama de dispersão (Figuras 28, 29, 30, 31 e 32).

Em relação ao Cério (Ce), foram observados 44 pontos com a presença desse elemento e por meio do diagrama de dispersão (Figura 28) observa-se que há uma correlação forte com La, com $r=0,7846$, indicando que tendem a ocorrer frequentemente juntos. Destaca-se também, que há uma correlação negativa com Ca, com um $r=-0,3853$, indicando que há uma menor presença de cálcio quando há uma presença maior de Ce (Figura 29). Essas observações podem ser correlacionadas ao observado por Ruberti (1988), onde foi identificada uma série de substituições minerais envolvendo Sr, ETR, Ca e outros elementos no carbonatito da Barra do Itapirapuã. A partir de dados químicos obtidos pela Microsonda Eletrônica, o mesmo autor constatou que as fases minerais com baixo teor de CaO apresentaram concentrações significativamente elevadas de $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, variando entre 50% e 70%.

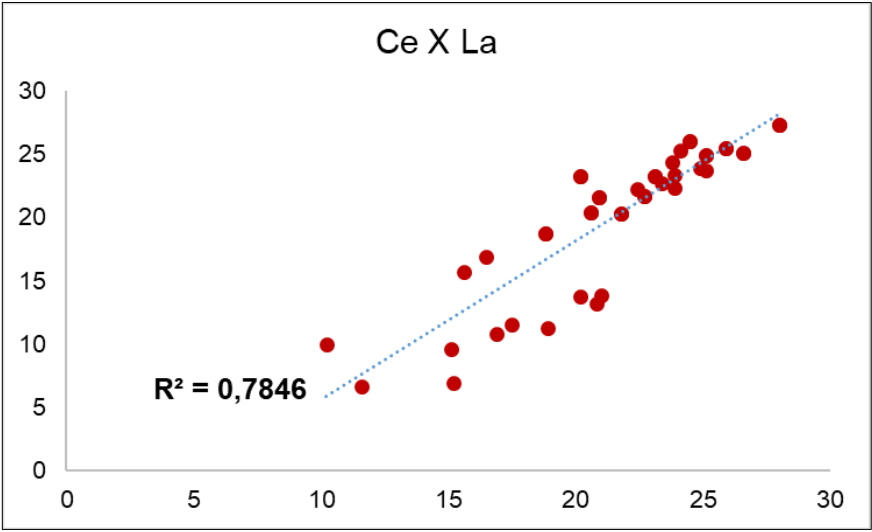


Figura 28 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos Ce *versus* La exibindo a reta de correlação linear, com valor de $R^2=0,7846$ (correlação forte). Fonte: o autor, 2024.

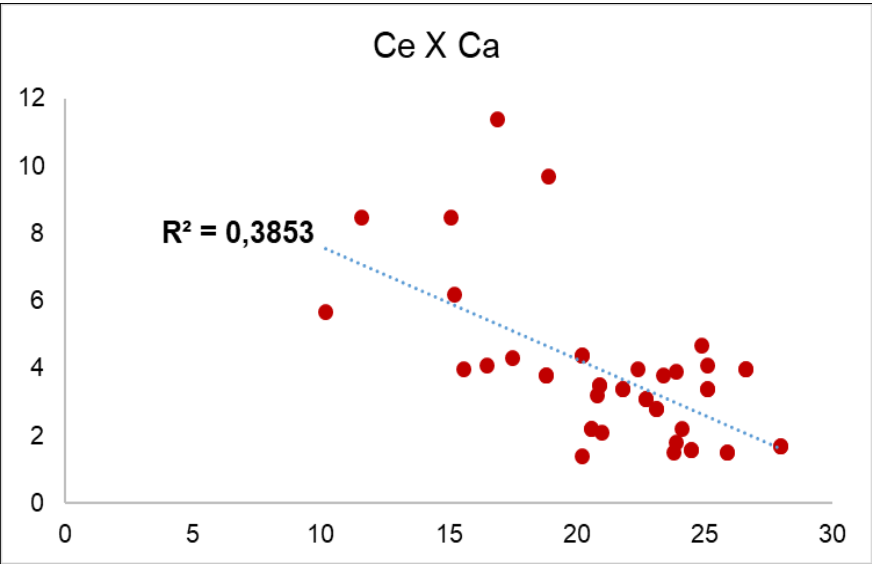


Figura 29 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos Ce *versus* Ca exibindo a reta de correlação linear, com valor de $R^2=0,3853$ (correlação negativa). Fonte: o autor, 2024.

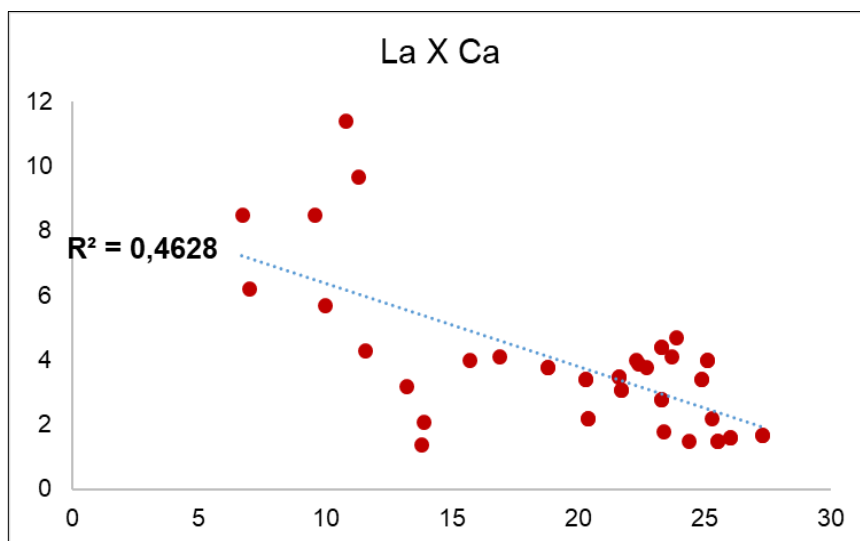


Figura 30 - Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos La versus Ca exibindo a reta de correlação linear, com valor de $R^2=0,4628$ (correlação negativa). Fonte: o autor, 2024.

O Lantânio (La), como já mencionado, apresenta correlação forte com Ce $r=0,7846$ (Figura 28) indicando coexistência desses elementos nos minerais observados. Além disso, esse elemento, assim como o Cério, apresenta uma correlação negativa com Ca, com um $r=0,4628$ (Figura 30).

O conjunto de dados químicos apresenta uma forte dominância de minerais portadores de ETRs leves (Ce e La), com o Nd em menores concentrações. A relação $Ce > La > Nd$ é mantida em quase todas as amostras. O fato de o Nd aparecer com teores menores, além de apresentar correlação fraca com Ce e La (Figura 31 e 32), pode ser associado ao padrão típico de enriquecimento em terras raras leves (ETRL), pois o Nd é menos compatível em minerais como carbonatos em comparação com o Ce e o La.

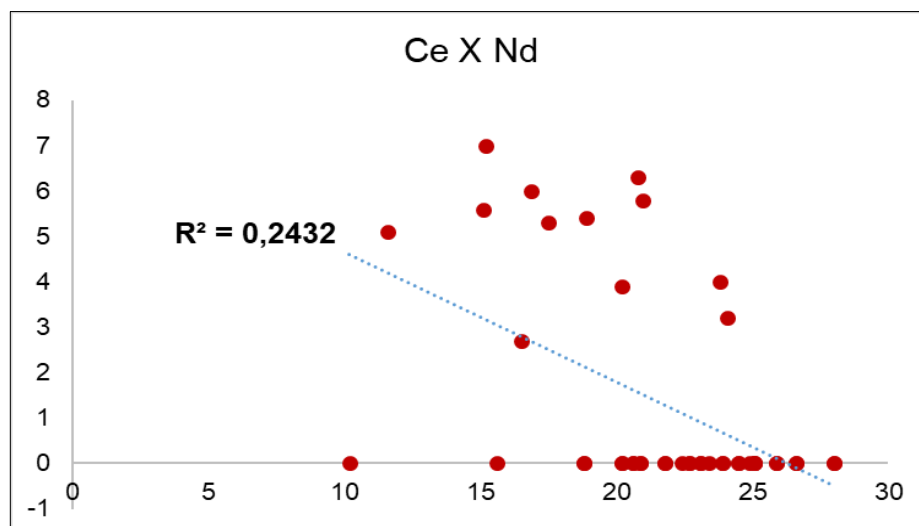


Figura 31 – Diagrama de dispersão de Ce versus Nd exibindo a reta de correlação linear, com valor de $R^2=0,2432$ (correlação negativa). Fonte: o autor, 2024.

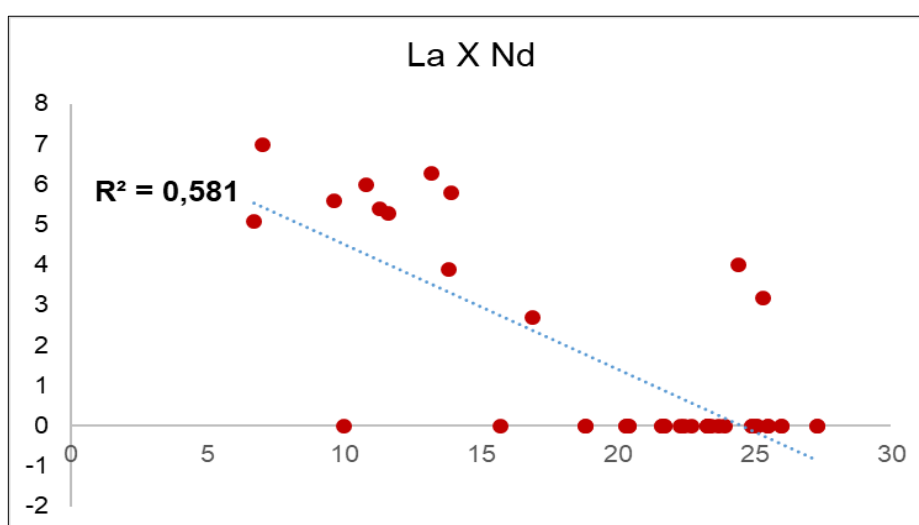


Figura 32 – Gráfico do tipo diagrama de dispersão com os elementos La *versus* Nd exibindo a reta de correlação linear, com valor de $R^2=0,581$ (correlação negativa). Fonte: o autor, 2024.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Em relação à distribuição dos minerais e as implicações associadas, como esperado, os carbonatos dominam as amostras, visto que se trata de uma amostra proveniente de um

complexo carbonatítico, e indica que a rocha possui uma matriz rica em carbonato de cálcio (calcita). A formação de anquerita, que é uma fase intermediária entre a dolomita e a siderita, sugere que a rocha passou por um ambiente de interação com fluidos ricos em ferro e magnésio. Essa introdução de ferro em diferentes proporções indica a contribuição de eventos hidrotermais subsequentes, responsável pela substituição química parcial do cálcio por ferro e magnésio.

A presença de monazita-(La) e bastnesita-(Ce), ambos minerais portadores de ETR, nas amostras reflete a incorporação de ETR na matriz carbonática durante e/ou após a formação da rocha. Esses minerais indicam condições específicas de precipitação em ambientes ricos em elementos incompatíveis, como La e Ce, típicos de sistemas hidrotermais alcalinos.

As diferenças mineralógicas evidenciam a heterogeneidade composicional e textural da rocha minério de fluorita (A19M5). A presença de carbonatos e silicatos indica um sistema geológico com múltiplos processos atuantes, consistentes com a formação do CACMP. Esses resultados reforçam que o sistema geológico passou por múltiplas fases de evolução e enriquecimento.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUORCARBONATOS DE ETR

A petrografia permitiu caracterizar do ponto de vista textural e estrutural os FCETR. Esses minerais ocorrem como cristais com coloração variando entre castanho, castanho escuro, castanho-amarelado e amarelo (Figuras 33, 34, 36 e 37). Apresentam hábito fibrorradiado muito fino (Figuras 35, 36 e 38) ou forma de cristais alongados semelhantes a "plumas" finas (Figura 33), com dimensões variando entre 30 e 50 μm .

O pleocroísmo é raramente observado e, quando presente, é fraco com cor amarelo claro. A birrefringência, geralmente de 2ª ordem (Figuras 14 e 38), é difícil de identificar devido ao aspecto turvo dos cristais. Esses minerais são encontrados preenchendo cavidades, em veios, vênulas e, de forma subordinada, dispersos isoladamente na matriz da rocha.

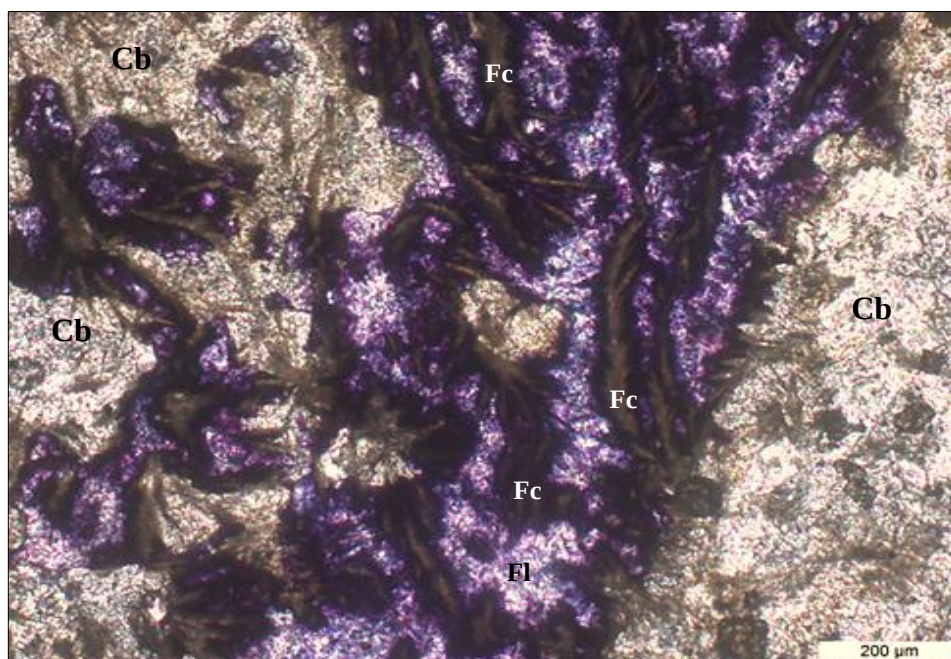


Figura 33 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) – A19M5. Cavidade preenchida por FCETR (Fc) castanho com hábito alongado semelhante a "plumas" finas; Fluorita roxa (Fl na foto).

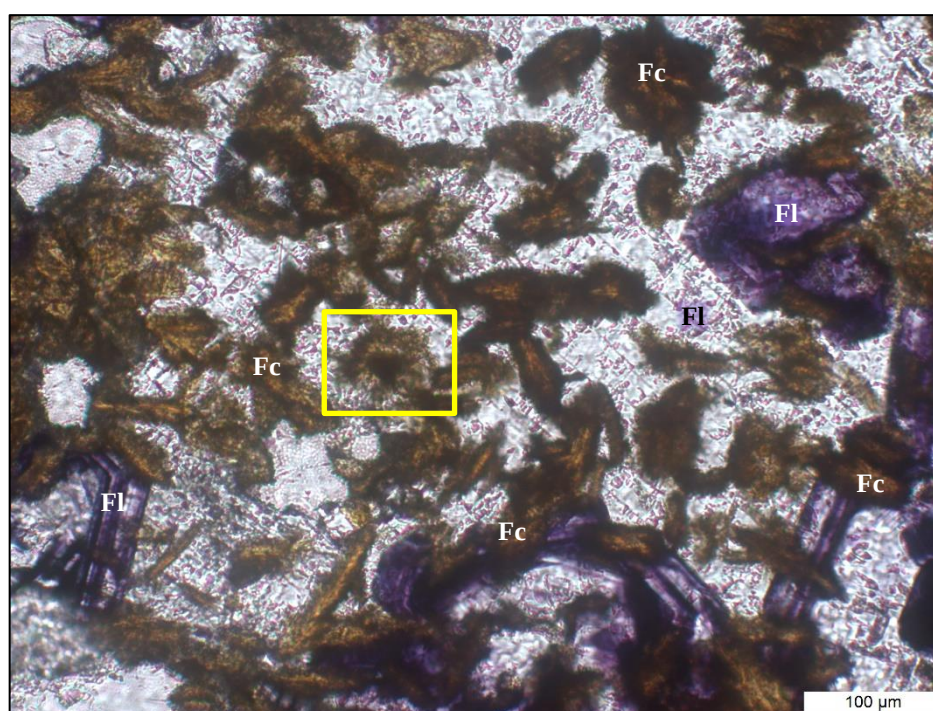


Figura 34 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) – A19M5. Cavidade preenchida por FCETR (Fc) castanho com hábito alongado semelhante a "plumas" finas; hábito fibrorradiado subordinado destacado no polígono amarelo. Notar fluorita roxa euédrica nas bordas da cavidade (Fl na foto); e variação nos tons de castanho dos FCETR.

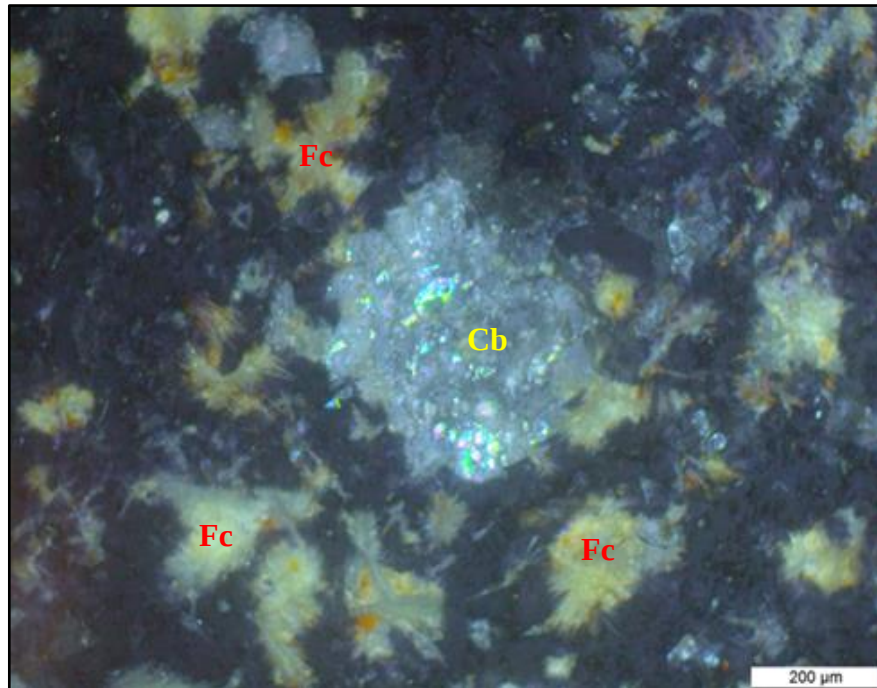


Figura 35 - Fotomicrografia em luz refletida (PX) –A19M5 – No centro, cristal de carbonato (Cb). Fc fibrorradiado com refletância interna cor amarelo pálido a intenso. Não foram destacados todos os cristais de FCETR pela grande quantidade desses minerais na fotomicrografia.

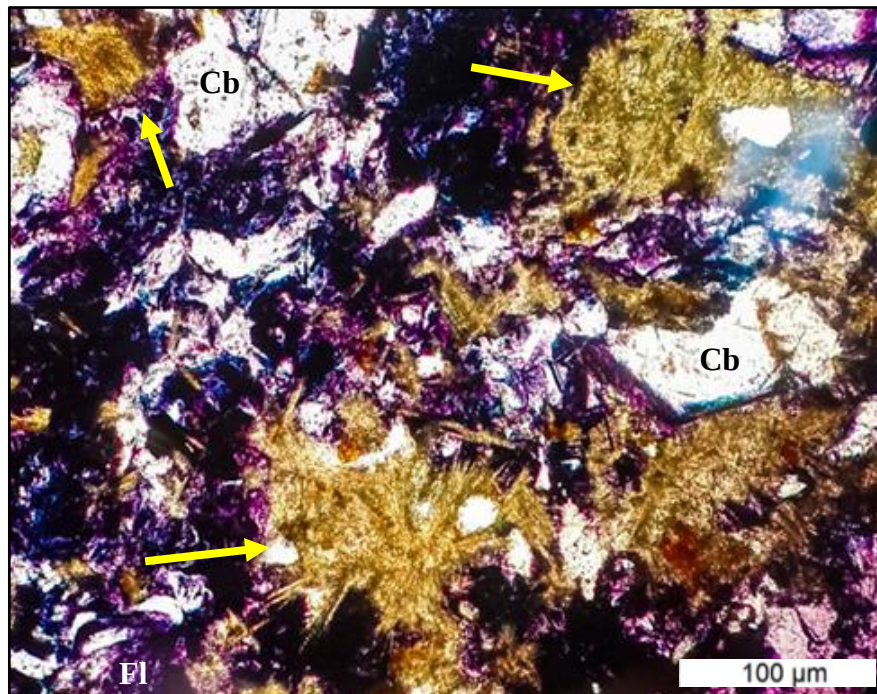


Figura 36 – Fotomicrografia em luz transmitida (P//) - A19M5. Cavidade preenchida por cristais fibrorradiados de FC indicados com setas amarelas e fluorita roxa. Notar cor castanho-amarelado intenso do FC sem impregnação por (hidr)óxidos de ferro. Não foram destacados todos os cristais de FCETR pela grande quantidade desses minerais na fotomicrografia.

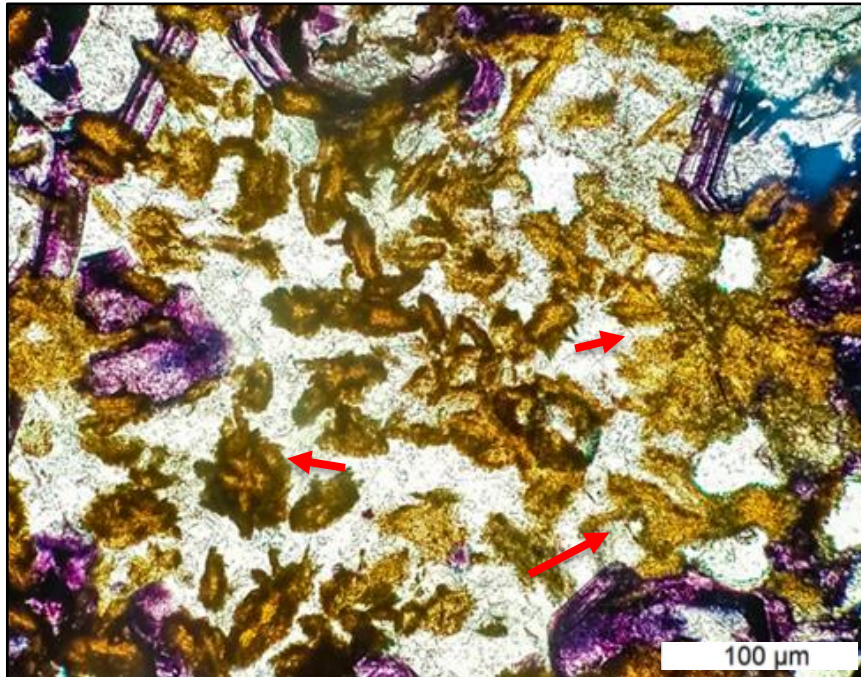


Figura 37 - Fotomicrografia em luz transmitida (P//) - A19M5. Cavidade preenchida por cristais fibrorradiados e alongados como “plumas” de FC indicados em vermelho e fluorita roxa. Notar bordas da cavidade com fluorita roxa euédrica e variação no tom castanho-amarelado do FC. Não foram destacados todos os cristais de FCETR pela grande quantidade desses minerais na fotomicrografia.

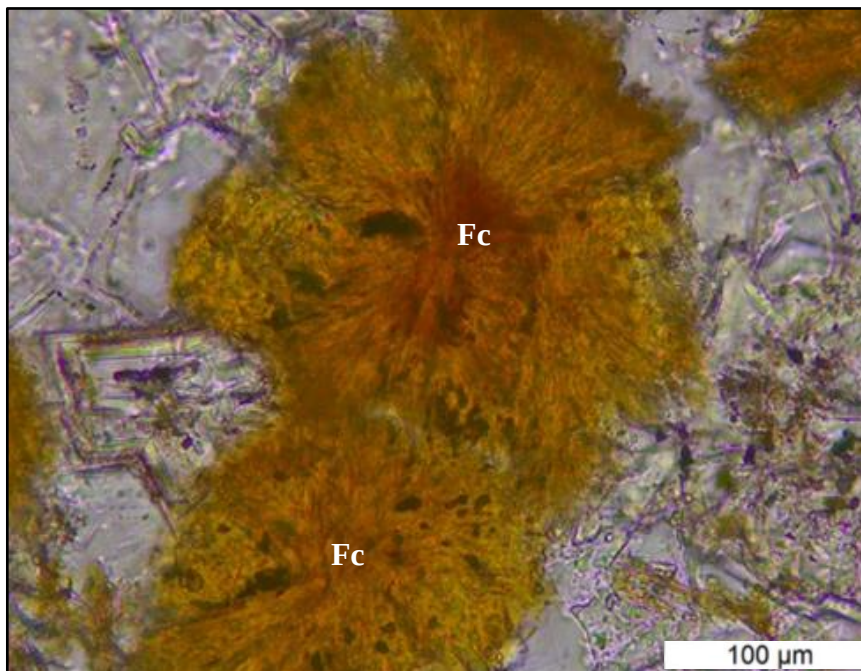


Figura 38 - Fotomicrografia em luz transmitida (PX) – A03M5. Cristais fibrorradiados de FC com apatita (Ap). Notar acículas finas bem desenvolvidas, com tons de castanho-avermelhado no núcleo e castanho-amarelado em direção às bordas do cristal.

Por estarem, quase sempre, impregnados por uma película de (hidr)óxidos de ferro sua identificação é dificultada, pois o tamanho reduzido ($<50\ \mu\text{m}$), e a película de ferro sobre os cristais confere a esses minerais um aspecto turvo, que facilmente pode ser confundido com um produto da alteração (Figura 39). Dessa forma, a análise em luz refletida facilitou a identificação desses minerais, e por essa razão esse método foi empregado em todas as lâminas e, em alguns casos, a presença dos FCETR foi identificada apenas por meio da reflectância interna característica, com cor amarelo pálido a intenso (Figuras 40 e 41).

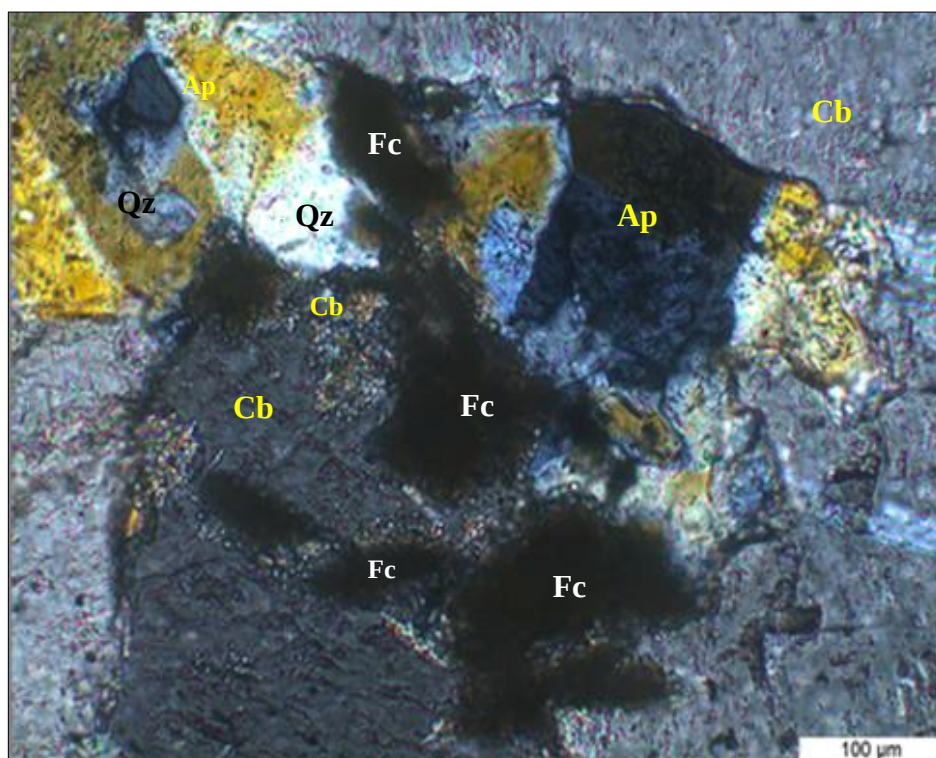


Figura 39 – Fotomicrografia em luz transmitida (P//) – A18M5. Cristais de FCETR com hábito fibrorradiado encoberto por película de (hidr)óxidos de ferro, conferindo um aspecto turvo aos cristais. FC associado à apatita (Ap) e carbonato (Cb).

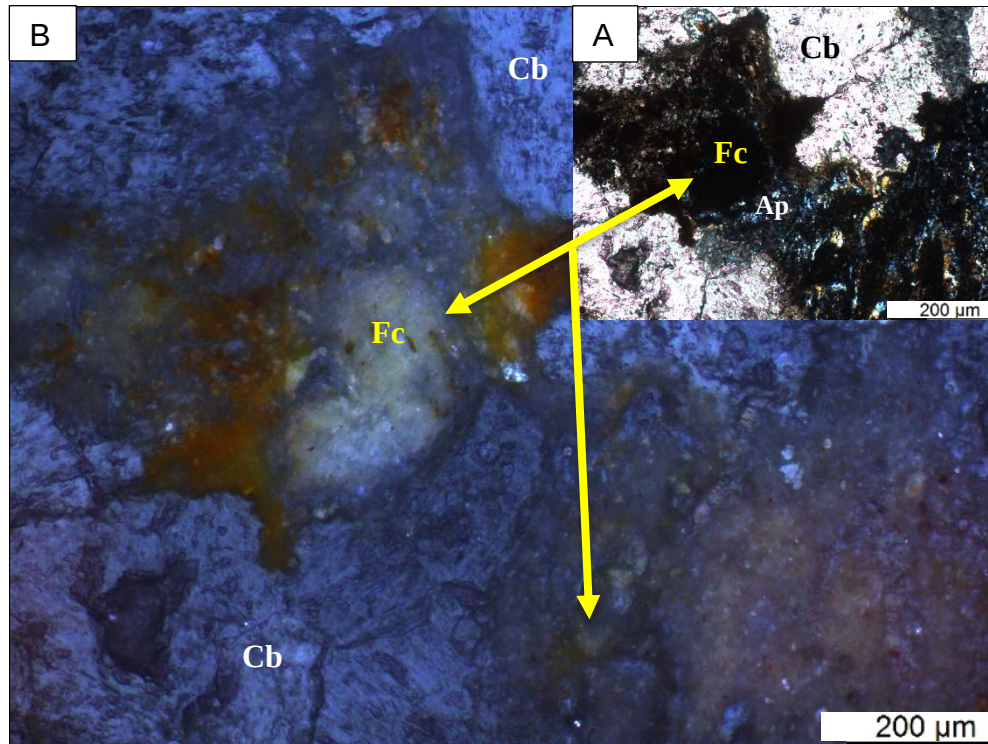


Figura 40 - Fotomicrografia em A) luz transmitida (P//) e B) luz refletida (PX) – A10M5. A) Cavidade preenchida por FCETR, que aparece opaco, apatita (Ap) e (hidr)óxidos de ferro. B) Idem a A, com FCETR exibindo refletância interna em tons de amarelo pálido em meio aos tons laranja e avermelhado dos (hidr)óxidos de ferro.

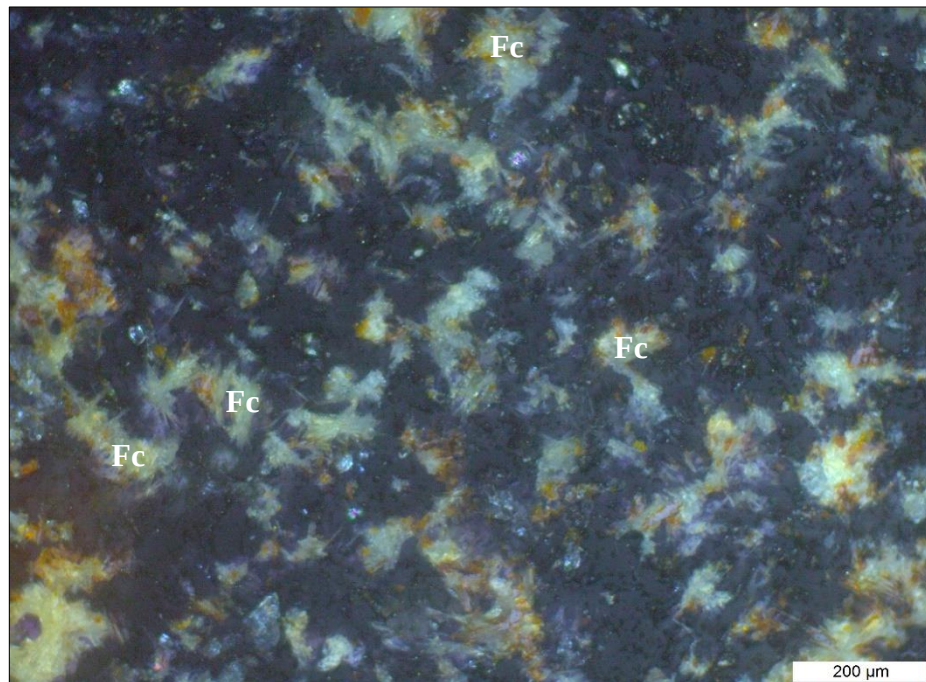


Figura 41 – Fotomicrografia em luz refletida (PX) – A10M5. FCETR exibindo refletância interna em tons de amarelo pálido a intenso. Notar o hábito fibrorradiado e acicular. Não foram destacados todos os cristais de FCETR pela grande quantidade desses minerais na fotomicrografia.

5.5 GRUPO DA BASTNESITA

De acordo com a composição química e características descritas na caracterização petrográfica os minerais analisados são do grupo da bastnesita (Ce, La-fluorcarbonato). Os minerais desse grupo são carbonatos, representando os minerais mais importantes de ETR, e os membros são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Minerais do grupo da Bastnesita.

Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
bastnesita-(La)	La(CO ₃)F	hidroxilabastnesita-(Ce)	Ce(CO ₃)(OH)
bastnesita-(Nd)	Nd(CO ₃)F	hidroxilbastnesita-(Nd)	Nd(CO ₃)(OH)
bastnesita-(Y)	Y(CO ₃)(OH)	thorbastnesita-(Ce)	ThCa(CO ₃) ₂ F ₂ ·3H ₂ O

Fonte: UFRGS, 2011.

As propriedades físicas desses minerais apresentam pouca variação, o que impossibilita diferenciá-los ao microscópio óptico. O membro predominante é a bastnesita-(Ce), que forma intercrescimentos epitaxiais e pseudomorfoses por alteração com fluocerita, além de pseudomorfoses com a tscheffkinita (UFRGS, 2011). Donnay & Donnay (1953) observaram que, frequentemente, os fluorcarbonatos de ETR são formados por policristais com intercrescimentos sintaxiais de duas espécies minerais do grupo, em contato ao longo de superfícies irregulares ou de planos paralelos repetidos na direção (0001). Intercrescimentos sintaxiais entre minerais do grupo bastnesita não ocorrem de forma generalizada, pois também foram identificadas fases puras que não apresentam essa característica (Mariano, 1989).

Ruberti (1988) caracterizou os FCETR do carbonatito da Barra do Itapirapuã, apontando uma série mineral com substituições contínuas entre Sr, ETR, Ca e outros elementos. No entanto, como mencionado anteriormente, os dados para o carbonatito de Mato Preto não foram contemplados. Dessa forma, os dados apresentados neste estudo sobre o FCETR do CACMP são inéditos e foram comparados às características descritas por Ruberti, resumidas na Figura 36. Em estudo detalhado sobre a mineralização de FCETR no carbonatito da Barra do Itapirapuã, Ruberti *et al.* (2008) identificaram synchysita-(Ce), parisita-(Ce) e bastnesita-(Ce) como as principais espécies minerais presentes, formadas em condições hidrotermais.

Comparando os FCETR das duas localidades, observa-se que ambos estão inseridos em contextos geológicos semelhantes e associados aos carbonatitos. No CACMP e na Barra do Itapirapuã, estes minerais ocorrem predominantemente em veios e vênulas tardi a pós-magmáticas ou hidrotermais, muitas vezes associados a minerais intersticiais de preenchimento

dessas estruturas. Em ambos, os minerais também aparecem impregnados com (hidr)óxidos de ferro e dispersos em matrizes carbonáticas de aparência turva. Em termos de hábito, ambas as ocorrências destacam cristais fibrosos ou fibrorradiados, com tendência a formar agregados. No CACMP, os FCETR também são descritos como "plumas" finas, enquanto na Barra do Itapirapuã tal hábito específico não é descrito.

Quimicamente, ambos os FCETR apresentam substituições contínuas de Ca por Ce, La e Nd, reforçando a possibilidade de pertencerem a um mesmo grupo mineral. Diferenças importantes, no entanto, incluem a descrição da cor, tamanho e pleocroísmo.

No CACMP, os cristais variam entre tons de marrom e amarelo, com pleocroísmo amarelo claro e raramente observado. Na Barra do Itapirapuã, tanto a cor quanto o pleocroísmo não são descritos detalhadamente.

Os cristais do CACMP possuem dimensões entre 30 e 50 μm , enquanto na Barra do Itapirapuã são classificados genericamente como micrométricos. Outra distinção é a identificação mineral: no CACMP, a espécie não foi definida mesmo utilizando análises por difratometria de raios X, enquanto na Barra do Itapirapuã há maior segurança em considerar os minerais como synchysita e parisita.

Com base nas semelhanças em composição química, hábito cristalino e contexto geológico, é plausível considerar que os FCETR de ambas as localidades pertençam à mesma espécie ou grupo mineral. Entretanto, a confirmação definitiva requer análises complementares, como microsonda eletrônica.

FCETR Carbonatito Barra do Itaipirapuã		FCETR Carbonatito Mato Preto	
Ocorrência	Veios tardimagmáticos.	Ocorrência	Veios e cavidades tardimagmáticos, ou, raramente dispersos na matriz da rocha.
Cor	Levemente amarelada.	Cor	Varia entre marrom, marrom-acastanhado, castanho-amarelado e amarelo.
Hábito	Finíssimos feixes de fibras em arranjo paralelo ou radiado.	Hábito	Finíssimos feixes de fibras em arranjo paralelo ou radiado. Ou com aspecto de “plumas”.
Dimensões	Micrométricas.	Dimensões	20 a 50 micrômetros.
Extinção	Reta.	Extinção	Reta.
Relevo	Moderados a alto.	Relevo	Médio a alto.
Birrefringência	Moderados a alta	Birrefringência	Alta, cores de 2ª ordem.
Aspectos gerais	Quase todos os feixes exibem deposição de óxido de ferro na parte superficial ou nos espaços intersticiais.	Aspectos gerais	Quase todos os feixes exibem impregnação de óxido/hidróxido de ferro na parte superficial ou nos espaços intersticiais.

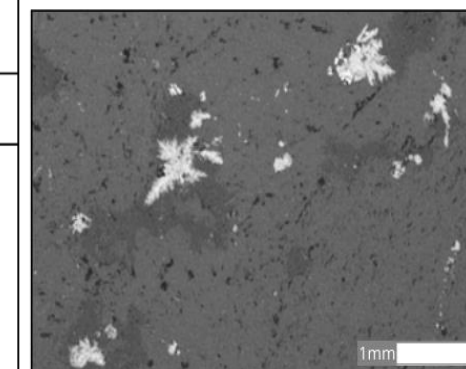
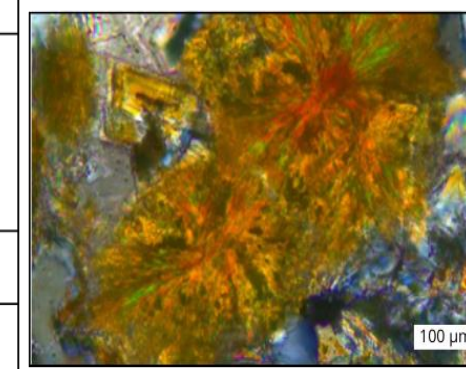
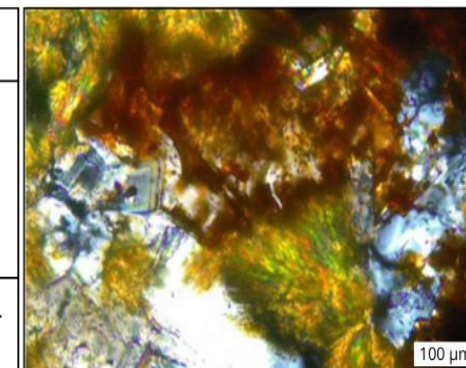
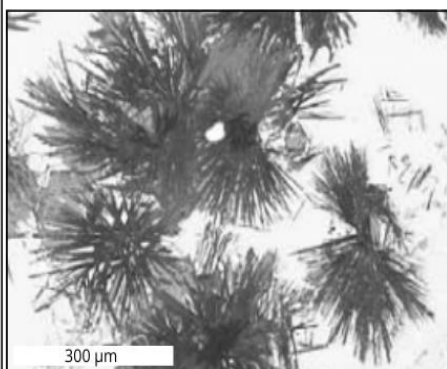
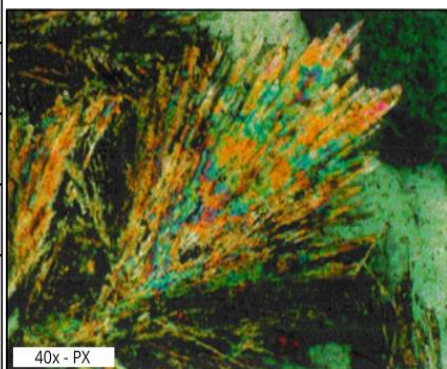
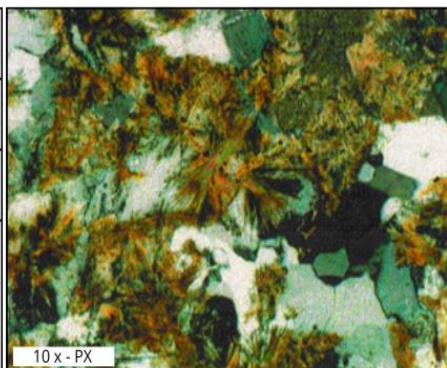


Figura 42 - Comparação entre os FCETR descrito por Ruberti (2008) no Carbonatito de Barra do Itaipirapuã e os FCETR do CACMP.

6 CONCLUSÕES

Por meio da caracterização textural, estrutural e mineralógica foi possível agrupar as 19 amostras descritas em 4 fácies: calciocarbonatito, ferrocarbonatito, brechas e minério de fluorita. As fácies que apresentam maior concentração de minerais portadores de ETR são calciocarbonatito e minério de fluorita.

A fácies calciocarbonatito apresenta concentrações de La, Ce e Nd, com teores médios de 10,9%, 17,5% e 5,6%, respectivamente. O Σ ETR nos FC dessa fácies variou de 23,4% a 40,7%, com média de 33,9%.

A fácies minério de fluorita apresenta concentrações superiores de La e Ce em relação ao calciocarbonatito, com teores médios de 22,1% e 22,3%, respectivamente. No entanto, o Nd foi detectado em menor proporção (apenas em 3 espectros), com teores variando de não detectável a 4,0%. O Σ ETR nos FC variou de 20,2% a 55,3%, com média de 44,8%, destacando-se como a fácies mais enriquecida em ETR.

A análise por DRX confirmou a presença de minerais como monazita-(La) e bastnesita-(Ce), pertencentes às classes de fosfato e fluorcarbonato. Na porção "branco" da amostra A19M5 (minério de fluorita), foram identificados 6,7% de monazita-(La) e 0,8% de bastnesita-(Ce), enquanto a porção "castanho" apresentou 6,3% de monazita-(La) e não apresentou valores de bastnesita. Esses resultados reforçam a elevada concentração de ETR nesta fácies, particularmente FCETR e fosfatos.

A fácies calciocarbonatito apresenta a Σ média de ETR de 33,9% nos fluorcarbonatos, com maior proporção de La (10,9%) e Ce (17,5%). Os dados sugerem uma composição favorável, mas inferior à fácies minério de fluorita, que apresenta Σ média de ETR de 44,8% nos fluorcarbonatos, com valores mais elevados e equilibrados para La (22,1%) e Ce (22,3%). A presença de monazita e bastnesita reforça o potencial dessa fácies em relação à mineralização de ETR.

Ressalta-se que a monazita não foi identificada durante as análises petrográficas e, por essa razão, não é apresentada uma caracterização detalhada da ocorrência desse mineral nesse estudo.

De modo geral, a distribuição dos ETR nas amostras evidenciou uma predominância de Ce e La, com Nd presente em concentrações significativamente menores. A relação $Ce > La > Nd$ foi consistente nas amostras, caracterizando um padrão típico de enriquecimento em ETR leves.

A análise do coeficiente de correlação de Pearson (ρ) revelou correlação moderada a forte entre Ce e La ($r=0,7846$), indicando uma ocorrência conjunta frequente desses elementos nos minerais. Por outro lado, observou-se uma correlação fraca entre Ce e Ca ($r=-0,3853$), indicando que a presença de Cério tende a ser associada a menores concentrações de Cálcio, o que é corroborado com estudos prévios sobre substituições minerais envolvendo ETR e Ca.

As características texturais e estruturais do FCETR, como cristais fibrorradiados e com dimensões reduzidas (30-50 μm), associadas à dificuldade de identificação devido à presença de película de (hidr)óxidos de ferro, reforçam a necessidade de técnicas complementares para sua identificação. Além disso, os minerais estudados no CACMP apresentam características semelhantes aos encontrados no carbonatito vizinho Barra do Itapirapuã, em São Paulo.

Com base nos dados obtidos, o objetivo geral de identificar e caracterizar os minerais portadores de ETR no CACMP foi plenamente alcançado. A integração das análises petrográficas, químicas e mineralógicas revelou não apenas a presença de minerais como monazita-(La), bastnesita-(Ce) e demais fluorcarbonatos, mas também destacou a variabilidade de sua composição e distribuição entre as diferentes fácies.

REFERÊNCIAS

- Balaram, V. 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, 10: 1285-1303. DOI: [10.1016/j.gsf.2018.12.005](https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005).
- Brasil, 2023. Minerais estratégicos: Terras Raras são utilizados para produção de turbinas eólicas e carros híbridos. **Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/minerais-estrategicos-terras-raras-sao-utilizados-para-producao-de-turbinas-eolicas-e-carros-hibridos>. Acessado em 7 de setembro de 2024.
- Callister Jr., W. D. Rethwisch, D. G. 2016 Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. Grupo Editorial Nacional – LTC. 9 ed. 910 p.
- Caxito, F. A., Heilbron, M., Valeriano, C. M., Bruno, H., Pedrosa-Soares, A., Alkimim, F. F., Chemale, F., Hartmann, L. A., Dantas, E., Basei, M. A. S. Integration of elemental and isotope data supports a Neoproterozoic Adamastor Ocean realm. **Geochemical Perspectives Letters**. DOI: 10.7185/geochemlet.2106.
- CBMM, 1984. Complexos carbonatíticos do Brasil: Geologia. **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**. São Paulo: 1984. 44 p.
- CPRM, 2015. Informe de Recursos Minerais: série Províncias Minerais do Brasil. Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil: rochas alcalinas da porção meridional do Cinturão Ribeira, estado de São Paulo e Paraná. **Serviço Geológico do Brasil**. v. 6: 89.
- Donnay, G., Donnay, J.D.H. 1953. The crystallography of bastnasite, parasite, rontgenite and synchysite. **American Mineralogist**, 38 (11-12): 932-963.

- Hurst, C. 2010. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? **Institute for the Analysis of Global Security (IAGS)**. 1: 46. Disponível em: <http://www.iags.org/reports.htm>.
- IUPAC, 2005. Nomenclature of Inorganic Chemistry: Iupac recommendations 2005. **Division of Chemical Nomenclature and Structure Representation and Division of Inorganic Chemistry**. Disponível em: https://iupac.org/wp-content/uploads/2016/07/Red_Book_2005.pdf. Acessado em 6 de abril de 2024.
- Kynicky, J., Smith, M.P., Xu, C. 2012. Diversity of rare earth deposits: the key example of China. **Elements**, 8: 361-367. DOI: [10.2113/gselements.8.5.361](https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.361).
- Loureiro, F.E.L., Tavares, J. R. 1983. Duas novas ocorrências de carbonatitos: Mato Preto e Barro do Itapirapuã. **Revista Brasileira de Geociências**. V.13 (1): 7-11.
- Manfredi, T. R., Bastos Neto, A. C., Pereira, V. P. Barbanson, L. Schuck, Cristine. 2013. The parisite-(Ce) mineralization associated with the Fazenda Varela carbonatite (Correia Pinto, SC). **Pesquisas em Geociências, Inst. de Geociências, UFRGS**. Porto Alegre. v.40 (3): 295-207, dez 2013. DOI: <https://doi.org/10.22456/1807-9806.77831>.
- Mariano, A. N. 1989. Economic geology of rare earth minerals. **Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy**. V. 21: 308-338.
- Mariano, A.N., Mariano Jr., A. 2012. Rare earth mining exploration in North America. **Elements**, v. 8 (5): 369-376. DOI: [10.2113/gselements.8.5.369](https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.369).
- Martins, T. S., Isolani, P. C. 2005. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**. v. 28 (1): 111-117.
- Menegotto, E., Formoso, M. L. L. 1998. Alteração Intempérica do Carbonatito da Fazenda Varela – Região de Lages, Santa Catarina, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v.12 (1/2): 093-112.

- MME, 2011. Plano Nacional de Mineração 2030: Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília. v.1: 178. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/plano-nacional-de-mineracao-2030-1/documentos/pnm_2030.pdf/@@download/file. Acessado em 13 de agosto de 2024.
- Parreira, G. 2018. Coeficiente de correlação de Pearson. **Gpestatística**. Disponível em: <https://gpestatistica.netlify.app/blog/correlacao/>. Acessado em 10 de novembro de 2024.
- Peres, F. 2022. Como interpretar (e construir) um gráfico boxplot?. **Estatística Aplicada à Vida Real**. Disponível em: <https://fernandafperes.com.br/blog/interpretacao-boxplot/>. Acessado em 25 de outubro de 2024.
- Ruberti, E., Enrich, G. E. R., Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti. 2008. Hydrothermal REE fluorcarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonatite, southern Brazil. **The Canadian Mineralogist**, 46: 901-914.
- Ruberti, E. Petrologia e geoquímica das suítes carbonatíticas de Mato Preto (PR) e da Barra de Itapirapuã (SP). Tese (Livre-Docência). Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo. 225 p.
- Santos, R.V., Dardenne, M. A., Oliveira, C. G. de. 1996. Rare Earth Elements Geochemistry of fluorite from the Mato Preto Carbonatite Complex, Southern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**. V. 26 (2): 81-86.
- Scheibe, L.F. 1979. Estudo petrológico e geoquímico dos carbonatitos da Fazenda Varela, SC. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, UFRGS. 120p.
- Scheibe, L.F., Formoso, M. L. L. 1982. Contribuição da geoquímica das terras raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. **Revista Brasileira de Geociências**, v.12 (4): 553-561.

- Shimakura, S. 2005. Coeficiente de Pearson. Disponível em: <http://leg.ufpr.br/~silvia/CE701/node79.html>. Acessado em 5 de novembro de 2024.
- Souza Filho, P. C. de., Galaço, A. R. B. S., Serra, O. A. 2019. Rare earths: periodic table, discovery, exploration in Brazil and applications. **Química Nova**. v. 42 (10): 1208-1224. DOI: [10.21577/0100-4042.20170438](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438).
- Souza Filho, P. C. de., Serra, O. A. 2014. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**. v. 37 (4): 753-760.
- UFRGS, 2011. Bastnesitas. MinMicro: Banco de Dados de Minerais ao Microscópio. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/minmicro/Bastn%C3%A4sitas.pdf>. Acessado em 20 de maio de 2024.
- USGS, 2024. Mineral Commodity Summaries. **US Department of the Interior: US Geological Survey**. v.1: 212. DOI: <https://doi.org/10.3133/mcs2024>.
- Whitney, D. L., Evans, B. W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. **American Mineralogist**. v. 95 (1): 185-187. DOI: [10.2138/am.2010.3371](https://doi.org/10.2138/am.2010.3371).