

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

**“APATITAS DA SUÍTE ALCALINA PASSO DA CAPELA
COMO MONITORAS DA EVOLUÇÃO DO MAGMATISMO
ALCALINO MESOZOICO NO RIO GRANDE DO SUL –
BRASIL”**

VICTORIA SILVEIRA GOMES

ORIENTADORA – Profa. Dra. Marcia Elisa Boscato Gomes

Porto Alegre, 2023

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

**“APATITAS DA SUÍTE ALCALINA PASSO DA CAPELA
COMO MONITORAS DA EVOLUÇÃO DO MAGMATISMO
ALCALINO MESOZOICO NO RIO GRANDE DO SUL –
BRASIL”**

VICTORIA SILVEIRA GOMES

ORIENTADORA – Profa. Dra. Marcia Elisa Boscato Gomes

BANCA EXAMINADORA

Profa. Delia del Pilar Montecinos de Almeida

Prof. Everton Marques Bongioiolo

Profa. Maria José Mesquita

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Mestre em Ciências.

Porto Alegre, 2023

Ficha catalográfica fornecida pela Biblioteca do Instituto de Geociências

CIP - Catalogação na Publicação

Silveira Gomes, Victoria
APATITAS DA SUÍTE ALCALINA PASSO DA CAPELA COMO
MONITORAS DA EVOLUÇÃO DO MAGMATISMO ALCALINO MESOZOICO
NO RIO GRANDE DO SUL - BRASIL / Victoria Silveira
Gomes. -- 2023.
84 f.
Orientadora: Marcia Elisa Boscato Gomes.

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

1. Apatitas. 2. Rochas Alcalinas. 3. ETR. 4.
Voláteis. 5. Microsonda Eletrônica. I. Boscato Gomes,
Marcia Elisa, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e ao meu namorado, pelo infinito apoio e suporte na busca pelos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

-Agradeço à Profa. Dra. Delia del Pilar pela iniciativa de investigar a presença de Elementos Terras Raras no Rio Grande do Sul através dos projetos de Pesquisa e Extensão.

-Agradeço aos técnicos do Laboratório de Microsonda pelo apoio na realização das análises das apatitas;

-Agradeço aos colegas de martelo, Maurício e Tiago, pelo embasamento das informações utilizadas nesta dissertação.

RESUMO

A Suíte Alcalina Passo da Capela é constituída *plugs*, diques e *pipes* de fonolitos que representam o registro do último evento magmático do Rio Grande do Sul, no final do Mesozóico. Essas rochas possuem considerável importância econômica, devido ao seu alto teor de elementos voláteis, terras raras e incompatíveis. Embora as apatitas sejam as principais portadoras desses elementos, ainda não foi realizado nenhum estudo específico. Neste estudo foram analisadas lâminas delgadas de basanitos, fonolitos porfiríticos e afíricos através do microscópio polarizador e da microsonda eletrônica, visando a compreensão dos elementos voláteis e traço, especialmente as terras raras, e sua evolução nos processos magmáticos. Foi possível compreender pela correlação entre a forma e o tamanho das apatitas nas diferentes rochas, que elas não pertencem a gerações diferentes, mas sim, essas apatitas representam a continuidade da cristalização em diferentes momentos. As apatitas presentes nas basanitos possuem teor médio de 54% de CaO, 40% de P₂O₅ e 0,15% de Cl, além de 0,9% em peso de SiO₂ e SO₃. As apatitas dos fonolitos porfiríticos contêm em média teores de CaO de 52%, P₂O₅ de 38,42%, F acima de 3,2% e Cl de até 0,05%. Também são observados teores de SiO₂, SO₃, SrO e REE acima de 1% em peso. Em quantidades menores, MgO, FeO, Na₂O e Cl estão presentes, menos de 0,5%. Nos fonolitos afíricos, as apatitas apresentam teores médios de CaO de 54%, P₂O₅ de 38%, F acima de 3% e Cl abaixo de 0,09%. Outros elementos presentes em quantidades significativas são SiO₂, SO₃, SrO e REE, acima de 1%. Em quantidades menores, são observados teores de até 0,2% de MgO, MnO, FeO e Na₂O. O crescimento dessas apatitas possivelmente ocorreu no início da cristalização do magma, ao mesmo tempo que os piroxênios. Sua relação é indicada pela presença de apatitas ora incluídas nos piroxênios, ora presentes em suas bordas, e eventualmente com a continuação de sua cristalização, após o término da cristalização dos piroxênios, evidenciada pelos microfenocristais. Essa relação também é observada em granadas, porém não são observadas populações de apatitas constituindo a matriz dessas rochas. A partir da análise combinada de todos os dados apresentados, é possível estabelecer uma cronologia relativa da cristalização das apatitas em diferentes rochas. O magma que gerou essas apatitas era rico em F, com alta fugacidade de oxigênio, o que cristalizou as rochas em condições de alta temperatura, mas com ocorrência de cristalização inicial das apatitas nos basanitos, o que sugere uma queda repentina de pressão. As variações encontradas nas rochas porfiríticas e afíricas são compatíveis com o modelo de cristalização fracionada, e parece não haver influência de outros processos magmáticos e hidrotermais.

Palavras-chave: Apatitas; Rochas Alcalinas, ETR, Voláteis, Microsonda Eletrônica.

ABSTRACT

The Passo da Capela Alkaline Suite is constituted by plugs, dikes and pipes of phonolites that represents the register of the last magmatic event in Rio Grande do Sul, in the Mesozoic ending. Those rocks have a considerable economic importance, due to its high contents of volatile, Rare Earth and incompatible elements. Although apatites are the main bearer of these elements, no specific study has yet been carried out. In this study, were analyzed thin sections of basanites, porphyritic and aphyric phonolites through the Polarizing microscope and the Electron Microprobe Analyzer, aiming the comprehension of the volatile and trace elements, especially Rare Earths, and its evolution in magmatic processes. It was possible to understand from the correlation between the shape and size of apatites in different rocks, that they do not belong to different generations, but instead, these apatites represent the continuity of crystallization at different moments. Apatites present in basanites have an average content of 54 wt% CaO, 40 wt% P₂O₅ and 0,15 wt% Cl, and also 0,9 wt% SiO₂ and SO₃. The apatites of porphyritic phonolites contain on average CaO contents of 52 wt%, P₂O₅ of 38.42 wt%, F above 3.2 wt% and Cl up to 0.05 wt%. It is also observed SiO₂, SO₃, SrO and REE contents above 1 wt%. In smaller quantities, MgO, FeO, Na₂O and Cl are present, less than 0.5 wt%. In aphyric phonolites, apatites show average CaO contents of 54 wt%, P₂O₅ of 38 wt%, F above 3 wt% and Cl below 0.09 wt%. Other elements present in significant quantities are SiO₂, SO₃, SrO and REE, above 1 wt%. In smaller quantities, contents of up to 0.2 wt% of MgO, MnO, FeO and Na₂O are observed. The growth of these apatites possibly occurred at the beginning of magma crystallization, at the same time as pyroxenes. Their relationship is indicated by the presence of apatites sometimes included in the pyroxenes, sometimes present at their edges, and eventually with the continuation of their crystallization, after the end of the crystallization of pyroxenes, evidenced by the microphenocrysts. This relationship is also seen in garnets, however, populations of apatites constituting the matrix of these rocks are not observed. From the combined analysis of all presented data, it is possible to establish a relative chronology of the crystallization of apatites in different rocks. The magma that generated these apatites was rich in F, with high oxygen fugacity, which crystallized the rocks under high temperature conditions, but with the occurrence of initial crystallization of the apatites in the basanites, that suggests a sudden lowering of pressure. The variations found in porphyritic and aphyric rocks are compatible with the fractional crystallization model, and there seems to be no influence from other magmatic and hydrothermal processes.

Keywords: Apatites; Alkaline Rocks, REE, Volatiles, Electron Microprobe Analyzer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama TAS para classificação de rochas vulcânicas.....	16
Figura 2 - Diagrama de De La Roche (1980) para classificação de rochas magmáticas.	17
Figura 3 – Estrutura molecular da apatita. Os sítios M1 e M2, em laranja e vermelho, representam os cátions. O sítio T, em amarelo, representa o ânion. O sítio em verde, representa os elementos voláteis.....	20
Figura 4 – Tabela Periódica evidenciando os Lantanídeos.....	24
Figura 5 – Efeito Oddo-Harkins mostrando o padrão zigue-zague dos ETR, no qual se observa a abundância dos ETR na crosta continental superior da Terra em relação ao número atômico.	26
Figura 6 – Mapa de localização da área de estudo.....	29
Figura 7 – Localização do Cinturão Dom Feliciano e as Unidades Geotectônicas que o compõem. LI = Lineamento Ibaré; ZCTDC = Zona de Cisalhamento Transcorrente da Dorsal Cangaçu.	30
Figura 8 – Posicionamento do Gráben Arroio Moirão (GAM) dentro do Cinturão Dom Feliciano. ZFAP = Zona de Falha Açoiteia-Piquiri; GAM = Gráben Arroio Moirão; ZCTDC = Zona de Cisalhamento Transcorrente da Dorçal Cangaçu.	31
Figura 9 – Mapa geológico com as Unidades Litoestratigráficas presentes nas adjacências da Suíte Alcalina Passo da Capela e posicionamento dos corpos alcalinos.	34
Figura 10 - Apatitas presentes em basanitos.	35
Figura 11 - Apatitas presentes em fonolitos porfíricos.....	36
Figura 12 - Apatitas presentes em fonolitos afíricos, inclusas em piroxênios.....	36
Figura 13 - Zonação de apatitas em basanitos. A) Apatitas com zonação oscilatória em fenocristais de apatita; B) Zonação irregular em fenocristal de apatita.	37
Figura 14 - Zonação de apatitas em fonolitos porfíricos. A) Zonação oscilatória em fenocristais de apatita; B) Zonação oscilatória bandada em apatita inclusa em granada; C) Cristais de apatita homogêneos.....	38
Figura 15 – Zonação de apatitas em fonolitos afíricos. A) Zonação simples em fenocristal de apatita junto ao piroxênio; B) Zonação oscilatória simples em apatita da matriz; C) Zonação oscilatória em inclusão de apatita em granada.....	39

- Figura 16 - Tendência geral de SO_3 , ETR e Cl para fonolitos porfíricos (M37D, P08, 26A e P137), fonolitos afíricos (X34-3B, M39A e MX28A) e basanitos (XBAS1, XBAS 2 e XBAS3). Os conteúdos no eixo Y são expressos em %.....41
- Figura 17 - Mapas composicionais de raios X mostrando diferentes elementos para fenocristal de apatita (A, B, C e D) e microfenocristal (E, F, G e H) em basanito. A) composição de Cl; B) composição de P; C) composição S; D) Composição do Si; E) composição de Cl; F) composição de P; G) composição S; H) Composição do Si.....41
- Figura 18 - Mapas composicionais de raios X mostrando diferentes elementos para fenocristal de apatita em fonolito porfírico. A) composição de Cl; B) composição de P; C) composição S; D) Composição do Si.....42
- Figura 19 - Diferenças nas concentrações de ETR e SO_3 nas zonas mais claras e mais escuras e nos fenocristais de apatitas da matriz dos fonolitos afíricos.43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de elementos maiores (%) nas apatitas de rochas alcalinas.	21
Tabela 2 – Concentração de Elementos Terras Raras para diferentes rochas alcalinas. Os valores são expressos em ppm.	23
Tabela 3 – Média dos teores (%) e desvio padrão nas apatitas, obtidos pelas análises de Microsonda Eletrônica.	39
Tabela 4 – Fórmula Química baseada em 25 cátions para as apatitas, obtidos pelas análises de Microsonda Eletrônica.	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
1.1 Gerais	15
1.2 Específicos	15
3 ESTADO DA ARTE	16
3.1 Rochas Alcalinas	16
3.2 Apatitas.....	19
3.3 Elementos Terras Raras	24
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 Petrografia	27
4.3 Microsonda Eletrônica.....	27
5 CONTEXTO GEOLÓGICO.....	29
5.1 Localização da área.....	29
5.3 Cinturão Dom Feliciano	30
5.3.1 Gráben Arroio Moirão (GAM)	30
5.4 Suíte Alcalina Passo da Capela	32
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
6.1 Petrografia	35
6.3 Microsonda Eletrônica.....	36
7 CONCLUSÕES	44
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
ARTIGO.....	52
Carta de Recebimento do Artigo	53
Abstract.....	54
Introduction.....	55
Geological Setting.....	55
Sample material	Error! Bookmark not defined.
Analytical methods	59

Results	60
Textural Aspects	60
Zoning (topology).....	61
Chemical Composition	63
Discussions.....	69
Conclusions	76
References	78
ANEXOS	81

1 INTRODUÇÃO

No município de Piratini – RS, afloram rochas alcalinas de idade Mesozoica, pertencentes à Suíte Passo da Capela, concentrando-se na porção centro-oeste do Cinturão Dom Feliciano. Esta suíte é composta por corpos semicirculares, com diâmetros que variam de 50 a 100m e por diques que intrudem arenitos Fanerozoicos do Gr. Rosário do Sul, preservados junto ao Gráben Arroio Moirão. Os fonolitos são afetados pelo sistema de falhas NE e NW, que cortam todas as rochas pré-fonolíticas.

Os primeiros estudos na área foram realizados por Ribeiro (1971), que descreveu as rochas como sendo alcalinas e denominou a área de “Província Alcalina do Rio Grande do Sul”. Em 1986, Horbach *et al.* propuseram o termo Suíte Alcalina Passo da Capela, caracterizando ocorrências de chaminés alcalinas e diques de olivina-diabásio. Em seguida, Barbieri *et al.* (1987) realizam a descrição petrográfica das rochas de afinidade fonolítica, descartando os olivina-diabásios presentes na região. Os autores fazem a separação da suíte em três grupos: fonolitos tefríticos, fonolitos e fonolitos peralcalinos. Além disso, ainda mostram idade K-Ar de 84.6 ± 6.7 Ma. Por fim, inferem para o que denominam Suíte Fonolítica Piratini, um magma parental basanítico, que levou a formação de fonolitos tefríticos evoluídos através de processos de fracionamento sem contaminação crustal apreciável.

Phillip *et al.* (2005), realizaram estudos petrográfico e geoquímicos na área, denominando-a de Suíte Piratini e separando as rochas em dois tipos petrográficos aparentes: os fonolitos porfíricos e os fonolitos afíricos.

Estudos mais recentes foram publicados por Silva (2018) e Lima (2023), o primeiro fazendo uma abordagem petrográfica e geoquímica e o segundo direcionando o estudo à realização de termobarometria nos clinopiroxênios. Em ambos os trabalhos, é retomada a denominação Suíte Alcalina Passo da Capela, proposta por Horbach *et al.* (1986).

Atualmente, as rochas Alcalinas da Suíte Passo da Capela ainda são objeto de estudo, tanto do ponto de vista econômico, pois podem ser portadoras de Elementos Terras Raras, quanto do ponto de vista acadêmico, uma vez que seu detalhamento pode auxiliar na compreensão dos processos magmáticos que levaram à formação destas rochas.

O direcionamento deste trabalho deu ênfase ao estudo das apatitas, por ser um mineral muito presente nas rochas alcalinas. A base deste estudo é a Química Mineral através da Microsonda Eletrônica, de forma a quantificar a composição química das

apatitas e verificar sua morfologia, possibilitando ampliar a compreensão dos processos magmáticos ocorridos nestas rochas durante sua formação.

2 OBJETIVOS

1.1 Gerais

Compreender os processos magmáticos que ocorreram durante a formação das rochas alcalinas.

1.2 Específicos

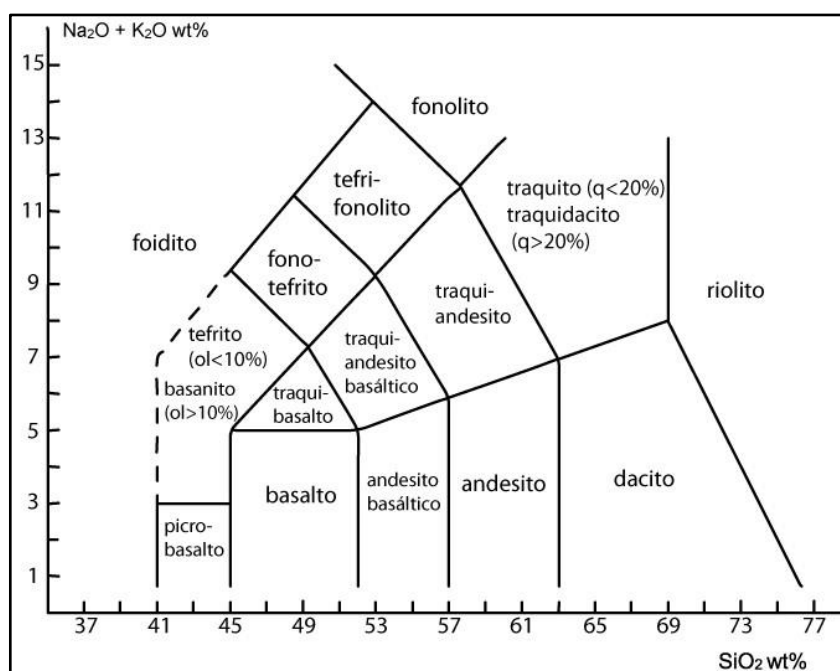
- Identificar as apatitas das rochas Alcalinas da Suíte Passo da Capela;
- Realizar análises de Química Mineral através da Microsonda Eletrônica.
- Analisar e discutir a presença dos elementos maiores, traço e Terras Raras presentes nas apatitas;
- Entender a morfologia das apatitas e o significado desta na formação das rochas alcalinas;

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Rochas Alcalinas

A classificação primária de uma rocha ígnea é feita através da petrografia, utilizando os parâmetros de conteúdo mineral ou modal. Entretanto, é possível que o conteúdo modal seja difícil ou impossível de ser determinado pela presença de vidro (LE MAITRE, 2002) ou devido à sua granulação muito fina, no caso de algumas rochas vulcânicas. Sendo assim, o critério que pode ser utilizado para classificação é a composição química da rocha, quantificada através da microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica. Para esta classificação, pode ser utilizado o diagrama TAS (total álcalis vs. sílica). Este diagrama (Figura 1) é puramente descritivo e não implica em relações genéticas entre as rochas (LE BAS *et al.*, 1986). Este diagrama usa os conteúdos de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ e SiO_2 para classificação das rochas vulcânicas e é recomendado na classificação das rochas alcalinas.

Figura 1 - Diagrama TAS para classificação de rochas vulcânicas.

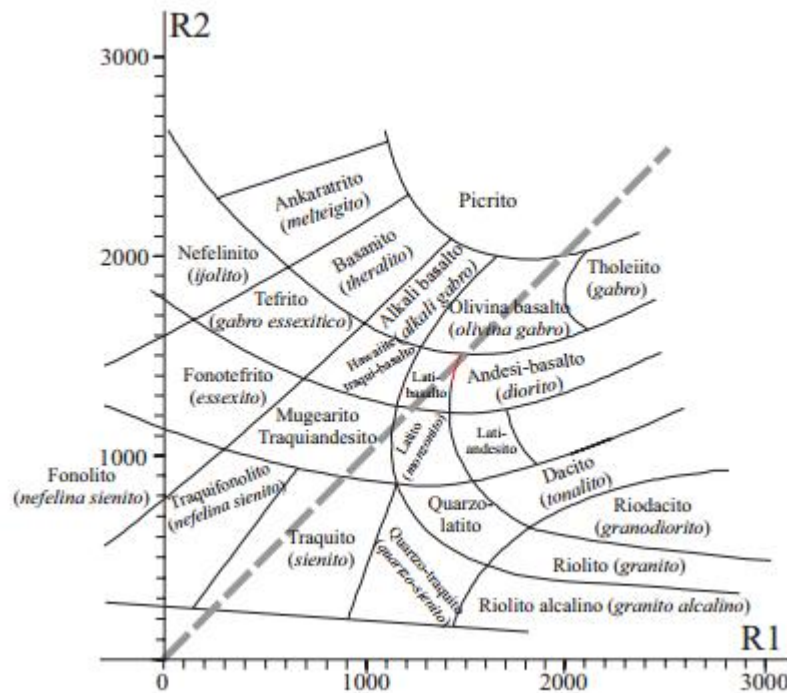


Fonte: Extraído de Le Maitre, 2002.

Além do diagrama TAS, as rochas alcalinas também podem ser classificadas de acordo com De La Roche (1980) (Figura 2), que está baseada nas proporções dos cátions que expressam a composição das rochas (COMIN-CHIARAMONTI E MANTOVANI, 2015). Tal classificação utiliza os elementos maiores presentes nas análises, sendo necessário calcular os valores de R1 e R2, no qual $R1 = 4 \text{ Si} - 11x (\text{Na} + \text{K}) - 2x (\text{Fe} + \text{Ti})$ e $R2 = 6 \text{ Ca} + 2 \text{ Mg} + \text{Al}$. Uma vez que as análises são expressas

em óxidos (%), é necessária a transformação destes em elementos. Por fim, multiplica-se o resultado por 1000 para que os dados possam ser expressos na forma do diagrama de De La Roche, conforme observado na Figura X.

Figura 2 - Diagrama de De La Roche (1980) para classificação de rochas magmáticas.



Fonte: Extraído de Comin-Chiaramonti e Mantovani, 2015.

A categoria das rochas alcalinas possui uma grande diversidade de composição, tanto mineralógica quanto geoquímica (GILL, 2010). Estas rochas podem ser subsaturadas a supersaturadas em sílica, metaluminosas a peralcalinas, sódicas, potássicas e ultrapotássicas e de mineralogia silicática a carbonática. Esta variedade composicional existe devido à diversidade de ambientes geotectônicos onde podem ser encontradas, uma vez que se originam em quase todas as configurações geodinâmicas, incluindo configurações oceânicas (KOGARKO, 2021). Em termos de volume, as rochas alcalinas constituem até 1% de todas as rochas ígneas expostas na superfície Terrestre (GILL, 2010).

O magmatismo alcalino é mais típico em regiões estáveis (plataformas) e é controlado por riftes e zonas com afinamento abrupto da litosfera continental. Kogarko (2021) afirma que o aparecimento do magmatismo alcalino na história da Terra está relacionado ao início do tectonismo de placas, e como consequência, do metassomatismo de larga escala do manto, que leva à formação de reservatórios mantélicos alcalinos. Estes processos metassomáticos possuem um papel importante

na geração de magmas alcalinos. O forte enriquecimento de elementos litófilos raros em magmas alcalinos e o empobrecimento de isótopos radiogênicos podem ser contabilizados apenas pelo influxo metassomático de elementos litófilos raros em zonas de geração de magmas alcalinos.

Dados modernos de geoquímica, isotopia e tomografia sísmica mostram que magmas alcalinos foram gerados a partir de reservatórios de manto enriquecido. Grandes depósitos de metais raros (Nb, Ta, Zr, ETR, Sr e Ba), elementos radioativos, fosfatos e alumínio, se concentram em rochas alcalinas (KOGARKO, 2021). O desenvolvimento global do metassomatismo no manto poderia estar relacionado à subducção de crosta oceânica, iniciada no Arqueano-Proterozoico. A gênese de magmas alcalinos pode ser causada por metassomatismo do manto, induzido pela fusão parcial de substrato anômalo no manto inferior.

Em termos mineralógicos, é possível ressaltar que a deficiência de SiO_2 pode levar à cristalização de feldspatoides no lugar dos feldspatos. Além disso, minerais como piroxênios e anfibólios normalmente formam fases menos comuns, como os clinopiroxênios sódicos aegirina-augita (GILL, 2010). As altas concentrações de elementos incompatíveis em magmas alcalinos podem levar à ocorrência de minerais acessórios raros.

Gill (2010) afirma que muitas rochas vulcânicas alcalinas são visivelmente porfíricas ou de textura seriada, refletindo o histórico de ascensão do magma. Traquitos holocristalinos e fonólitos comumente exibem matriz de micrólitos de feldspato alcalino alinhados (textura traquítica), que podem ser encontrados ao redor de fenocristais e por vezes como inclusões, sugerindo uma origem por fluxo laminar tardio de magma pseudo-viscoso rico em cristais.

Segundo Menzies (1987), algumas rochas alcalinas que erupcionam na superfície terrestre em bacias oceânicas e na crosta continental podem carregar inclusões, como fragmentos máficos e ultramáficos, os quais são estáveis em pressões e temperaturas do manto Terrestre, argumentando fortemente por uma fonte mantélica para estas rochas.

Informações importantes sobre a geoquímica do manto superior são retidas nestes magmas hospedeiros. Além disso, as inclusões fornecem *insights* sobre a natureza da ocorrência do manto em profundidades menores do que as da fonte deste magma hospedeiro.

3.2 Apatitas

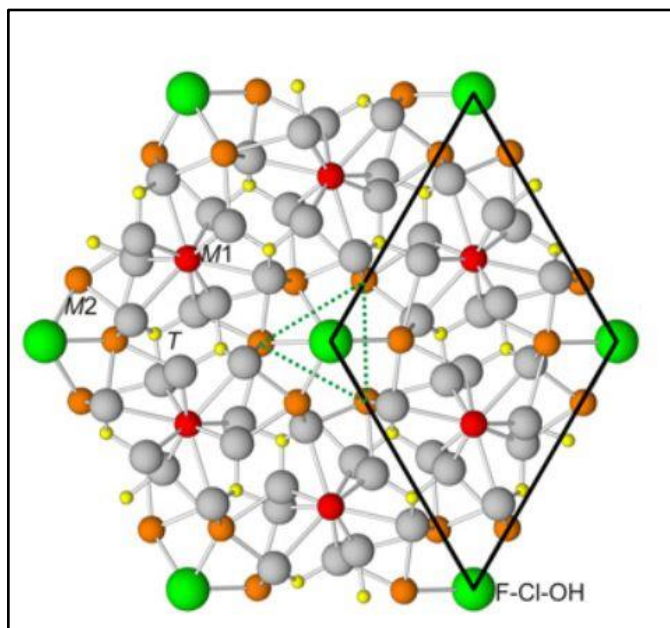
Virtualmente, todas as rochas ígneas contêm fósforo (P). O fósforo é o 11º elemento químico mais abundante na crosta superior (~0,15wt%) (WEBSTER E PICCOLI, 2015). Uma vez que a solubilidade deste elemento químico em silicatos é baixa, quase todas as rochas ígneas possuem fosfatos e o mineral formado normalmente é apatita (NASH, 1984). Devido à sua abundância, a apatita é essencial na compreensão do equilíbrio de fases de sistemas que contêm fósforo, além de ser um mineral que influencia fortemente na evolução dos magmas e na assinatura de seus elementos traço (PICCOLI E CANDELA, 2002). O mineral também age como monitor do comportamento dos voláteis na evolução magmática, pois suas composições revelam como é a partição destes voláteis entre a apatita, os fluidos e fundidos, enquanto o magma ascende pela crosta, resfria e cristaliza (WEBSTER E PICCOLI, 2015).

A apatita *strictu sensu* não é um mineral, mas sim um supergrupo de minerais, com mais de 40 espécies. O mineral que é mais familiar pertence de fato a um subgrupo de minerais dentro do supergrupo das apatitas. Esta grande variedade de exemplares ocorre uma vez que todos compartilham do mesmo arranjo atômico (Figura 3), porém com variação dos elementos em todos os sítios da estrutura (HUGHES E RAKOVAN, 2015). A possibilidade de substituição por uma diversidade grande de elementos químicos se dá devido ao robusto arranjo atômico do mineral, que permite que muitos compostos adotem sua estrutura.

A apatita é o mineral de fosfato mais abundante na Terra e comumente ocorre como uma fase acessória em rochas ígneas (tanto em sistemas silicáticos quanto carbonáticos) e metamórficas, e como detritos em rochas sedimentares (MCCONNELL, 1973). Pode ser formada em diversas condições, desde a superfície da Terra até o manto litosférico (O'REILLY E GRIFFIN, 2013), assim como em ambientes ígneos, metamórficos, sedimentares e hidrotermais (HUGHES E RAKOVAN, 2015).

A fórmula estrutural do supergrupo das apatitas é $M_2 (TO_4)_3 X$, na qual M geralmente é composto por Ca, T é ocupado pelo elemento P e X pode incorporar os elementos F, Cl e OH (PAN E FLEET, 2002). Elementos geoquimicamente importantes, como Sr, Na, Fe, Mn, ETR, Si e S podem substituir os sítios catiônicos (Ca e P) da fórmula da apatita.

Figura 3 – Estrutura molecular da apatita. Os sítios M1 e M2, em laranja e vermelho, representam os cátions. O sítio T, em amarelo, representa o ânion. O sítio em verde, representa os elementos voláteis.



Fonte: Extraído de Hughes e Rakovan, 2015.

A composição do mineral é controlada por diversos fatores, dentre eles a temperatura, pressão, fugacidade de oxigênio e composição das fases coexistentes, assim como da composição do magma hospedeiro (LADENBURGER *et al.*, 2016). Conseqüentemente, a apatita pode ser um registro sensível de processos magmáticos (cristalização fracionada, mistura de magmas ou desgaseificação magmática), bem como de eventos subsequentes de hidrotermalismo, metassomatismo e reequilíbrio durante resfriamento, que podem deixar assinaturas químicas ou texturais neste mineral. Ladenburger *et al.* (2016) também mencionam que em rochas ígneas, as apatitas podem ocorrer em fases iniciais de cristalização, podem ser precipitadas durante longos intervalos de cristalização, ou ainda, começarem a cristalizar tardiamente.

A formação da apatita abrange duas possibilidades:

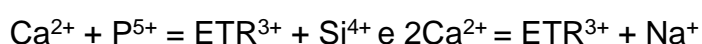
- Apatitas aciculares pelo rápido crescimento devido ao forte resfriamento ou perda de voláteis;
- Apatitas concêntricamente zonadas (STRECK, 2008), devido a variações composicionais no magma durante o crescimento, que pode ser atribuído à mistura de magmas e processos de diferenciação.

A textura de zoneamento das apatitas pode ser usada para elucidar a evolução do magma que formou o mineral, através de processos de diferenciação magmática

ou ainda de processos pós-magmáticos, como o hidrotermalismo (Ladenburger *et al.*, 2016).

Além das características texturais, existem características geoquímicas das apatitas que são descritas para verificar o histórico de cristalização que podem ter ocorrido nos magmas que originaram as apatitas. São descritos por Pan and Fleet (2002), Zirner *et al.* (2015) e Ronsbo (1989) processos de substituições acopladas (*coupled substitutions*) em apatitas formadas em rochas alcalinas.

O processo de substituição acoplada pode envolver os elementos Ca, P, Na, Si e ETR, de acordo com as fórmulas:



Estas fórmulas indicam que a alcalinidade e a atividade de Si do líquido na qual a apatita foi cristalizada podem controlar a composição de apatitas ricas em ETR (ROEDER *et al.*, 1987).

No grupo das apatitas, as mais importantes são as fluoroapatitas, hidroxiapatitas e cloroapatitas, de acordo com a composição do membro final da fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{X}$ sendo $\text{X} = \text{F}^-$, OH^- , Cl^- respectivamente. Esta mudança na composição dos voláteis na fórmula química do mineral pode ocorrer devido a mistura de magmas e desgaseificação (WEBSTER E PICCOLI, 2015). Normalmente, a apatita está associada a acumulações de minério de ferro e titânio, carbonatitos, piroxenitos e anortositos, onde ocorre em altas concentrações (NASH, 1984). Estas acumulações provavelmente acontecem por imiscibilidade de líquidos.

A solubilidade do mineral em fluidos silicosos varia de acordo com a temperatura, as concentrações de SiO_2 e CaO , além da presença do Al_2O_3 do fundido (WEBSTER E PICCOLI, 2015). O fósforo é mais solúvel em fundidos máficos do que em félsicos. Além disso, fundidos aluminosos e alcalinos tendem a dissolver significativamente mais fósforo do que os fundidos metaluminosos.

É possível observar na Tabela 1, alguns exemplos de concentração de elementos maiores nas apatitas presentes em rochas alcalinas.

Tabela 1 – Concentração de elementos maiores (%) nas apatitas de rochas alcalinas.

Rocha	Basalto Alcalino		Basanito		Carbonatito		Kimberlito		Lamprófiro		Fonolito	
Referência	PANINA (2011)		GOLOVIN (2000)		PITAWALA (2012)		SOLTYS (2020)		DOROSHKEVICH (2022)		WÍRNER (1984)	MELLUSO (2007)
SiO_2	0,34	0,35	0,44	0,46	0,16	0,32	1,38	0,41	2,61	2,52	0,5	0,25
P_2O_5	40,9	41	41,6	41,2	41,2	42	38,8	38,1	37,5	38	42,26	38,66

CaO	54,2	53,1	54,9	54,7	54,7	54,1	56,1	53,9	53,9	54,4	55,49	54,95
MgO	0,51	0,38	0,24	0,25	-	-	0,18	0,05	0,56	0,28	-	0,13
MnO	-	0,05	0,03	0,03	-	-	-	0,01	-	-	-	0,11
FeOT	-	-	0,15	0,12	-	-	0,11	0,01	0,19	0,19	-	-
F	-	-	1,76	2,46	3,07	3,34	1,91	1,87	1,2	1,14	-	-
Cl	0,35	0,34	0,4	0,51	2,18	1,69	0,1	0,09	-	-	-	0,19
Total	96,3	95,2	99,5	99,8	101	101	98,6	94,5	96	96,5	98,25	94,29

Fonte: Autora (2023).

Nesta tabela, pode ser observada a maior presença de P_2O_5 e CaO nas apatitas, visto que são estes elementos que são mais comuns no sítio catiônico e aniônico do mineral.

A estrutura química da apatita permite que inúmeras substituições sejam feitas nos sítios aniônicos e catiônicos. Estas substituições são na escala de concentrações traço, mas também existem substituições em concentrações maiores até soluções sólidas completas (HUGHES E RAKOVAN, 2002), além de serem formadas durante os estágios intermediários a finais da cristalização da maioria das rochas (NASH, 1984). Estas características fazem com que o mineral possa ser usado para modelagem de processos geológicos, como fusão do manto, diferenciação nas câmaras magmáticas e processos hidrotermais (ROEDER *et al.*, 1987).

Roeder *et al.* (1987) ainda afirmam que a estrutura química das apatitas permite a concentração de elementos que são encontrados apenas em quantidades traço na crosta Terrestre, especialmente Elementos Terras Raras (ETR). Watson e Green (1981) mostram investigações experimentais na qual a cristalização das apatitas e dissolução em fluidos crustais apontam que o conteúdo de ETR nas apatitas é dependente tanto na atividade de Si e da temperatura do magma, uma vez que o coeficiente de partição das apatitas/ETR na fase líquida tende a aumentar com o aumento da atividade da sílica e com a diminuição da temperatura.

São encontradas quantidades significantes de ETR nas apatitas, substituindo o cátion Ca^{2+} . Estas concentrações são particularmente maiores em rochas alcalinas. Valores 1,54% La e 3,51-10,7% Ce foram reportados por Larson (1979). Estas concentrações ocorrem em função da distribuição entre apatitas e líquidos hospedeiros durante a cristalização, dependendo não apenas da estrutura química das mesmas, como também da distribuição e características químicas do fundido que as formou. Na Tabela 2, é possível observar concentrações de ETR para apatitas de diferentes rochas.

Tabela 2 – Concentração de Elementos Terras Raras para diferentes rochas alcalinas. Os valores são expressos em ppm.

Rocha	Carbonatito									Fonolito			Basanita			Sienito alcalino		
Autor	BÜHN (2001)			MANTHILAKE (2008)			BRASSINNES (2005)			BAUDOUIIN (2015)			LOGES (2019)			DOROSHKEVICH (2020)		
La₂O₃	2363	1826	2057	510,33	576,82	546,58	2263,8	2341,7	2615,5	2808	3204	3320	894	538	1269	1470	2180	2360
Ce₂O₃	4400	3400	388	1217	1363	1289	4647,2	4793,7	5436,6	3939	5703	6345	1832	1474	2574	4600	7000	7600
Pr₂O₃	401	328	377	156	173	163	697,4	690,3	764,4	331	542	580	212	140	263	465	720	900
Nd₂O₃	1421	1104	1288	681,1	700,7	654,3	2802,3	2643,7	2919	1045	1786	1898	749	451	891	1860	3090	3570
Sm₂O₃	197	156	187	97,58	101,83	92,68	471,5	449,7	534,6	139	242	206	114	62,5	121	318	548	730
Eu₂O₃	35	24	30	17	19,12	17,42	130,5	138,9	144,8	139	242	206	29,3	18,2	31,4	92	153	211
Gd₂O₃	91	65	82	49,54	53,62	48,45	319,4	314,3	353,3	115	190	169	76,3	42	85,3	280	467	622
Tb₂O₃	10	8	10	4,36	4,8	4,46	-	-	-	11,6	23	18,7	8,81	4,7	9,83	36,5	56,3	75,2
Dy₂O₃	31	26	11	17,8	18,9	18,4	177,6	189	200,2	65	133	105	43,4	23,1	52,9	194	272	381
Ho₂O₃	9	6	7	2,63	2,77	2,73	29,7	29,8	32,3	11,2	21,7	19,4	7,71	4,1	8,99	35,6	47,4	66,5
Er₂O₃	20	13	19	5,67	6,02	5,94	46,7	47,5	48,6	29,1	53,1	52,4	18,4	9,12	22,8	84	101	152
Tm₂O₃	-	-	-	0,62	0,65	0,66	-	-	-	3,3	6,7	6,7	2,18	1,05	2,84	9,4	10,3	15
Yb₂O₃	4	7	9	3,58	3,74	3,78	27,6	25,3	30,3	18,1	32,7	38,6	9,84	5,74	16,4	45,3	49,4	72
Lu₂O₃	5	2	3	0,4	0,41	0,42	3,2	3,4	3,2	2,1	3,4	5	1,42	752	2,05	5,16	5,78	8,1

Fonte: Autora (2023).

Nesta tabela, é possível observar que o conteúdo de ETR leves é superior ao conteúdo de ETR pesados, visto que estes possuem raio atômico menor, logo, se adequam mais facilmente à estrutura das apatitas.

Seu uso está voltado à produção de fertilizantes, detergentes e ácidos fosfóricos. Além disso, a extração do fósforo presente no mineral também é aplicada na produção de palitos de fósforo, removedores de ferrugem, combustíveis de motor, inseticidas, entre outros (MCCONNELL, 1973).

3.3 Elementos Terras Raras

Os membros do Grupo IIIB da Tabela Periódica são chamados “Elementos Terras Raras (ETR)” ou Lantanídeos (Figura 4). Este grupo é composto por 17 elementos com raio atômico entre 57 (La) a 71 (Lu). O elemento Y também é considerado como ETR pois suas propriedades físicas similares. Os elementos que possuem raio atômico menor que o elemento Eu são considerados ETR leves (ETRL), e os que possuem raio atômico maior são considerados ETR pesados (ETRP). Alguns destes não são tão raros quando comparados com alguns metais. Por exemplo, os elementos Ce, La, Y e Nd são mais abundantes em rochas ígneas da crosta do que os elementos Pb, Co, Sn, Mo e W (FELSCHE E HERRMANN, 1978).

Figura 4 – Tabela Periódica evidenciando os Lantanídeos.

A tabela periódica completa é apresentada, com os elementos Lantanídeos (La a Lu) e o elemento Y destacados por um retângulo vermelho. A tabela contém os símbolos químicos, os números atômicos e os nomes dos elementos em português.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 a 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 a 103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
57 La Lantânio	58 Ce Célio	59 Pr Praseodímio	60 Nd Neodímio	61 Pm Promécio	62 Sm Samário	63 Eu Európio	64 Gd Gadolínio	65 Tb Térbio	66 Dy Disprósio	67 Ho Hólmio	68 Er Érbio	69 Tm Túlio	70 Yb Ítrbio	71 Lu Lutécio			
89 Ac Actínio	90 Th Tório	91 Pa Protactínio	92 U Urânio	93 Np Neptúlio	94 Pu Plutónio	95 Am Americio	96 Cm Cúrio	97 Bk Berquélio	98 Cf Califórnio	99 Es Einsteinio	100 Fm Férmio	101 Md Mendelévio	102 No Nobélio	103 Lr Lauréncio			

Fonte: Extraído de Takehara *et al.* (2015) e modificado pela autora (2023).

Estes elementos não ocorrem como metais livres na crosta devido ao seu comportamento geoquímico, portanto sua ocorrência se dá na forma de mistura de vários ETR nos minerais, ou seja, um mineral pode incluir mais de um Lantanídeo em sua estrutura. Podem ser encontrados como componentes de minerais acessórios ou na forma de inclusões, preenchendo fraturas ou como elemento de substituição (LAPIDO-LOUREIRO, 1994).

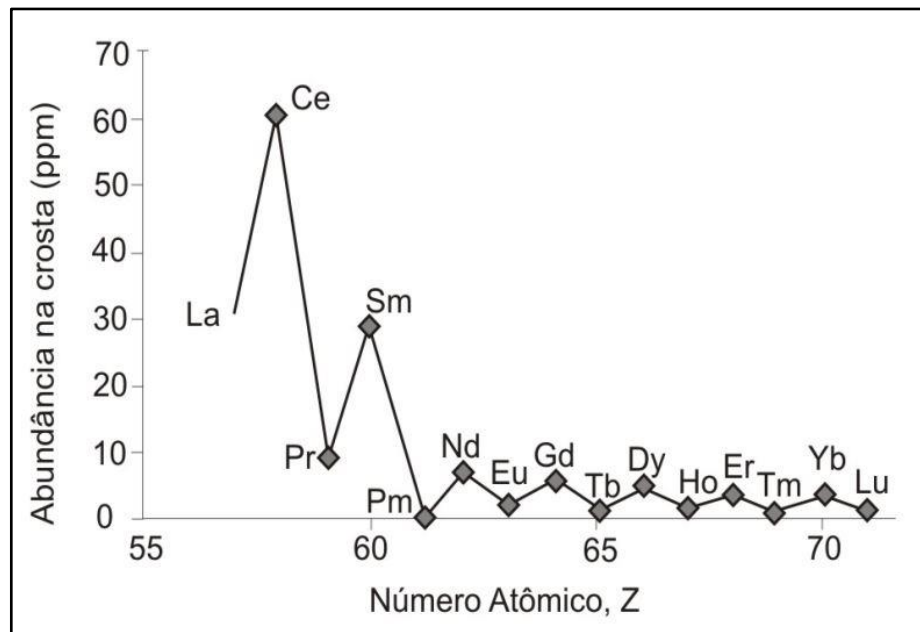
As ocorrências mais comuns são em silicatos (43%), carbonatos (23%) óxidos (14%) fosfatos e oxissais (14%). A maioria dos minerais é composta por Ce, Y, La e Nd. Os principais minerais hospedeiros de ETRs são as argilas iônicas. Nestas, mais de 70% do conteúdo de Terras Raras na forma de cátions é adsorvida na superfície dos aluminossilicatos, porém o mecanismo ainda é pouco compreendido (CHARKHMOURADIAN E WALL, 2012).

A abundância dos Terras Raras em minerais acessórios é muito maior do que nos minerais formadores de rocha (FELSCHE E HERRMANN, 1978). Os principais minerais de Terras Raras são a monazita, bastnaesita, xenotima, apatita, alanita, entre outros (TAKEHARA *et al.*, 2015).

Os ETRs são geoquimicamente muito parecidos entre si e são classificados como Litófilos de acordo com a classificação de Goldschmidt (1954). Estes possuem preferência a se ligarem ou substituírem elementos com raio iônico de 0,9-1,0 angstrom (Ex.: Ca, Na) (HANSON, 1980). As Terras Raras apresentam efeito Oddo-Harkins (Figura 5), no qual os elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos ímpares, devido a maior estabilidade de seus núcleos atômicos. Para eliminar o efeito zigue-zague, é necessário normalizar a concentração de cada elemento, dividindo-a pela concentração de elementos em uma rocha qualquer ou por condritos, que são representativos da composição da Terra (FIGUEIREDO, 1985).

Segundo Figueiredo (1985), a fusão parcial e a cristalização fracionada levam ao enriquecimento relativo de ETR leves na fase líquida, enriquecendo as rochas crustais, principalmente as félsicas. Além disso, ocorre o enriquecimento destes elementos na solução com a diminuição do pH. Altas temperaturas (acima de 230°C), presença de Cloro e $\text{pH} < 6$ regem o comportamento dos ETRs, pois favorecem a mobilidade destes.

Figura 5 – Efeito Oddo-Harkins mostrando o padrão zigue-zague dos ETR, no qual se observa a abundância dos ETR na crosta continental superior da Terra em relação ao número atômico.



Fonte: Extraído de Takehara *et al.* (2015).

Estes elementos estão presentes em granitos peralcalinos e peraluminosos, pois os líquidos residuais ricos em F, Li, B e P reduzem a T-solidus e a viscosidade do fluido, facilitando a separação sólido/líquido e conseqüentemente, o enriquecimento do fundido (TAKEHARA *et al.*, 2015).

4 METODOLOGIA

Para a realização do estudo do conjunto de rochas presentes na Suíte Alcalina Passo da Capela, foram estudadas as apatitas presentes nas amostras de três litotipos diferentes.

Lâminas de basanitos, fonolitos porfiríticos e fonolitos afíricos foram estudadas ao Microscópio Petrográfico à Luz Transmitida para o estudo mineralógico de detalhe e marcação dos pontos que contém apatitas. Estas apatitas foram posteriormente analisadas através da Microsonda Eletrônica (Electron Probe Microanalyzers, EPMA) para observação das microtexturas das apatitas, sua relação com os minerais onde estão inseridas ou adjacentes, assim como sua composição química, especialmente de ETR.

4.1 Petrografia

A petrografia é utilizada para identificação de minerais que não podem ser vistos a olho nu, além de observar as texturas e estruturas presentes nas rochas e as assembleias formadas, para análise preliminar dos eventos ocorridos na formação da rocha estudada.

No estudo petrográfico das apatitas presentes nos fonolitos, foi possível realizar análise modal, identificar diferentes tipos petrográficos de apatitas presentes nas diferentes rochas, visualizar a morfologia, hábito e o tamanho dos grãos e entender o posicionamento destas nas inclusões de diversos fenocristais de granadas e piroxênios.

Para o estudo petrográfico, foi utilizado o microscópio Zeiss do Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq – IGEO.

4.3 Microsonda Eletrônica

O funcionamento da Microsonda Eletrônica (EMPA) está baseado na emissão de Raios-X característicos dos materiais quando são excitados por um feixe de elétrons. Esta emissão de Raios-X possui energia e comprimentos de onda específicos, sendo assim identificados os elementos presentes nas amostras. Utilizando este princípio, a EMPA permite que sejam medidas as quantidades dos elementos presentes nos minerais, além de produzir mapas composicionais que reflitam a variação da composição química dos minerais, tornando-se útil para a verificação de zonação composicional nos mesmos e assim, compreender os processos ocorridos durante a formação das apatitas nas diferentes rochas alcalinas.

As análises das apatitas foram realizadas em duas condições analíticas distintas. Uma em 15 kV e 10 nA para a aquisição de P, Ca e F, com tempos de contagens de 40, 20 e 100 segundos, respectivamente. Outra também em 15 kV, mas com corrente de 60 nA para a aquisição de Na, Mg, Si, Cl, Ti, Mn, Fe, Sr, S, Y, La, Ce, Pr, Nd e Sm. Os padrões utilizados para a calibração foram: apatita para Ca, P e F; albita para Na; olivina para Mg e Fe; wollastonita para Si; tugtupita para Cl; rutilo para Ti; rodonita para Mn; SrSO₄ para Sr; YPO₄ para Y; CePO₄ para Ce; NdPO₄ para Nd; LaPO₄ para La; PrPO₄ para Pr. Os tempos de contagem no pico foram de 30 segundos. Os tempos de contagens para os backgrounds foram a metade do tempo utilizados nos picos.

A microsonda CAMECA SXFive que foi utilizada neste estudo pertence ao Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Esta é equipada com 5 detectores de comprimento de onda (WDS) além de detectores EDS, BSE e Catodoluminescência.

5 CONTEXTO GEOLÓGICO

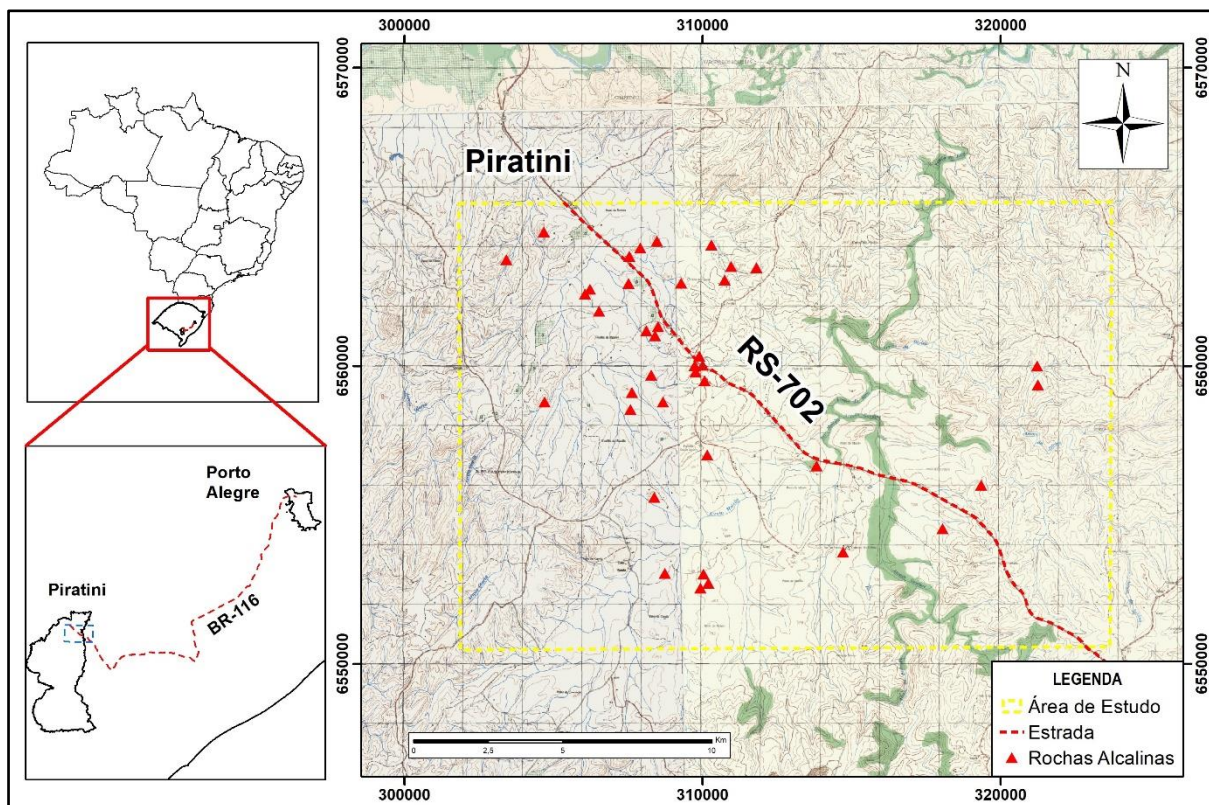
5.1 Localização da área

Piratini está localizada na porção Sul do estado do Rio Grande do Sul. Situa-se a aproximadamente 380km a sul de Porto Alegre e a 100km a oeste de Pelotas. O município pode ser acessado a partir da capital pela BR-116 sentido sul, por aproximadamente 260km, até chegar a Pelotas, e no entroncamento com a RS-702 sentido oeste, deve ser percorrido mais 100km até chegar à área de estudo (Figura 6).

A área de estudo está localizada entre as Cartas Topográficas Arroio da Bica (SH-22-Y-C-III-1) e Arroio Barrocão (SH-22-Y-C-II-2), na escala de 1:50.000, elaboradas pela Diretoria de Serviço Geográfico do Exército Brasileiro, em 1979 e 1980, respectivamente. As coordenadas dos vértices da área são:

- i) 301828 m/E, 6565447 m/S;
- ii) 323736 m/E, 6565500 m/S;
- iii) 301881 m/E, 6550471 m/S;
- iv) 323683 m/E, 6550577 m/S.

Figura 6 – Mapa de localização da área de estudo.

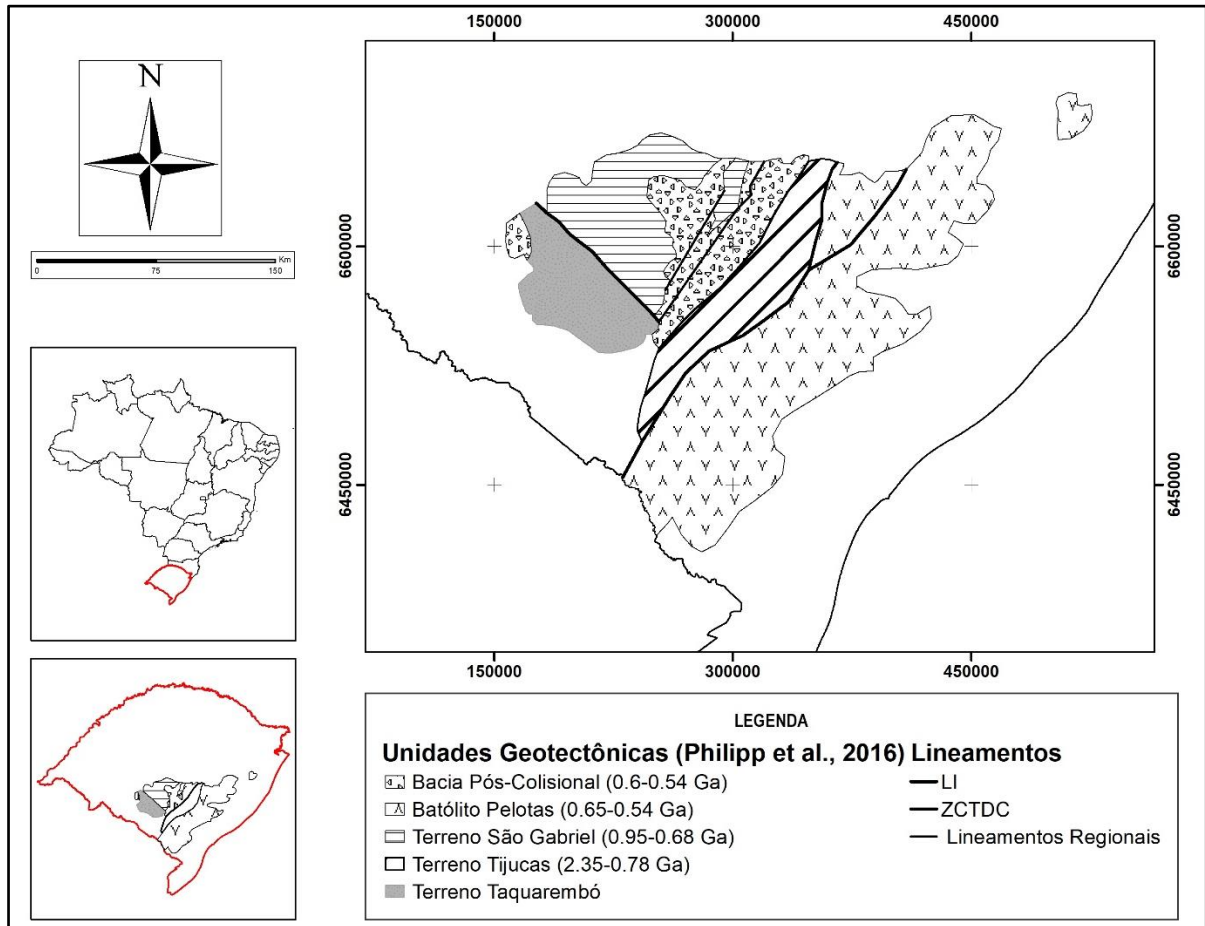


Fonte: Extraído de DSG (1975) e modificado pela autora (2023).

5.3 Cinturão Dom Feliciano

A área de estudo está inserida no Cinturão Dom Feliciano, o qual é limitado a Oeste pela Zona de Cisalhamento Transcorrente da Dorsal Cangaçu (ZCTDC) e a Leste pelas rochas da Planície Costeira. Este é composto por rochas granítico-gnáissico-migmatíticas com intenso magmatismo Brasileiro (650-500 M.a.) em crosta mais antiga, predominantemente Paleoproterozoica (Babisnki *et al.*, 1996). Dentro do Cinturão Dom Feliciano, está inserido o Gráben Arroio Moirão, no contato entre o Terreno Tijuca a oeste e o Batólito Pelotas, a leste (Figura 7).

Figura 7 – Localização do Cinturão Dom Feliciano e as Unidades Geotectônicas que o compõem. LI = Lineamento Ibaré; ZCTDC = Zona de Cisalhamento Transcorrente da Dorsal Cangaçu.



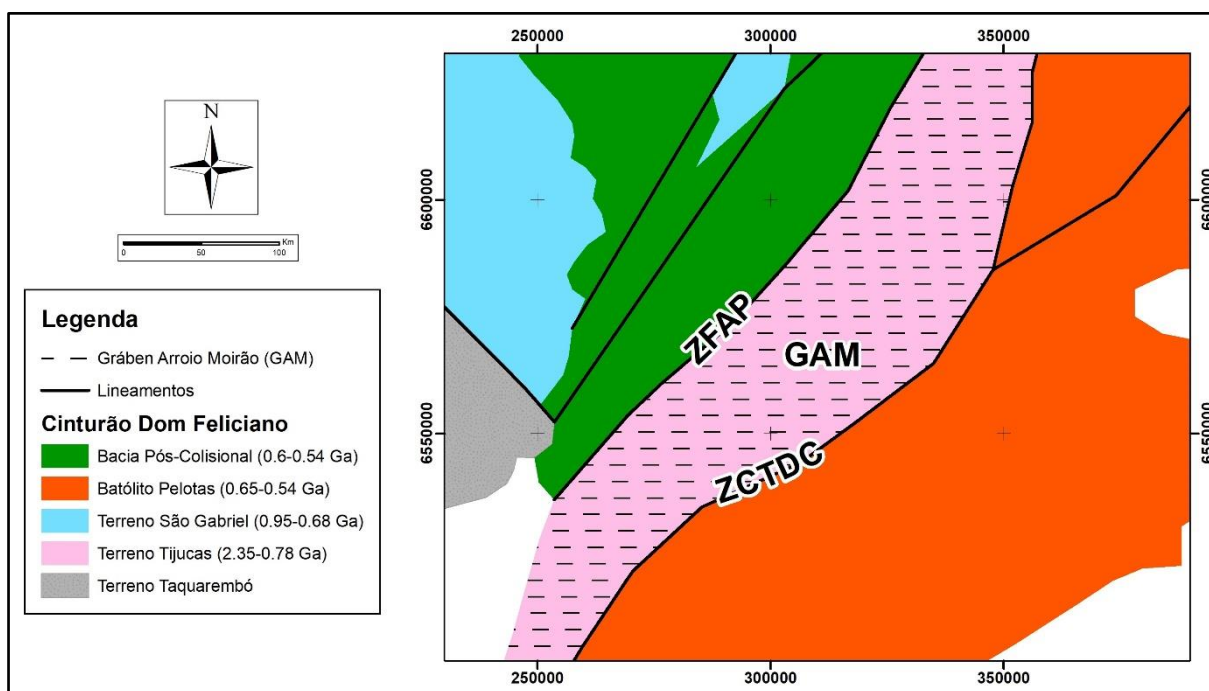
Fonte: Extraído de Philipp *et al.* (2016) e modificado pela autora (2023).

5.3.1 Gráben Arroio Moirão (GAM)

O termo gráben é referente a uma depressão de formato alongado, associados a sistemas extensionais, delimitados por altos estruturais, denominados horst, produzido por falhas paralelas (GUERRA, 1969).

O gráben Arroio Moirão (Figura 8) é uma estrutura alongada com direção NE/SW, que delimita as exposições de rochas sedimentares do Grupo Rosário do Sul e da Bacia do Paraná. O gráben separa a Serra das Encantadas, a norte, e a Serra de Canguçu, a sul, as quais são referidas coletivamente como Serras do Sudeste (AB´SABER, 1964). Este está inserido no Cinturão Dom Feliciano, no contato entre o Terreno Tijuca a oeste e o Batólito Pelotas, a leste. O Gráben é delimitado a oeste pela Zona de Falhas Açoiteia-Piquiri e a leste pela Zona de Falhas Dom Feliciano, ambas reativações de antigas estruturas crustais proterozoicas (Zona de Cisalhamento Santana da Boa Vista e Zona de Cisalhamento Dorsal de Canguçu, respectivamente).

Figura 8 – Posicionamento do Gráben Arroio Moirão (GAM) dentro do Cinturão Dom Feliciano. ZFAP = Zona de Falha Açoiteia-Piquiri; GAM = Gráben Arroio Moirão; ZCTDC = Zona de Cisalhamento Transcorrente da Dorçal Canguçu.



Fonte: Extraído de Bilhar (2021) e modificado pela autora (2023).

A parte interna do gráben se caracteriza pela ampla ocorrência de rochas sedimentares mesozoicas do Grupo Rosário do Sul, que incluem arenitos da Fm. Santa Maria e Sanga do Cabral, remanescentes da Bacia do Paraná. Acredita-se na hipótese de que a estruturação do gráben está associada a um significativo evento tectônico Pós-Paleozoico, no qual ocorreu a reativação dessas zonas de fraqueza da crosta e de outras estruturas do embasamento (BILHAR, 2021). Também existe a possibilidade de que esta movimentação pode ainda ser responsável pelo

posicionamento dos corpos fonolíticos da Suíte Piratini (ou Suíte Alcalina Passo da Capela), no interior da estrutura.

As formações encontradas no gráben são:

1- Complexo Encantadas (2263 +- 18Ma, Chemale Jr., 1999)

2- Complexo Porongos (1998 Ma para quartzitos, Hartmann *et al.*, 2007; 780-770 Ma para ígneas, Bicca, 2013)

Batólito Pelotas:

3- Suíte Cordilheira (617 +- 48 Ma, Koester, 1995)

4- Suíte Viamão

5- Suíte Dom Feliciano

Bacia do Camaquã:

6- Grupo Bom Jardim (593 +- 6 Ma, Remus *et al.*, 1999; 580 +- 3,6 Ma, Janikian *et al.*, 2012)

7- Grupo Guaritas

Bacia do Paraná:

8- Grupo Rosário do Sul

9- Formação Serra Geral

10- Suíte Piratini

11- Depósitos Quaternários

5.4 Suíte Alcalina Passo da Capela

O magmatismo alcalino do Sul-Sudeste brasileiro realizou-se durante o intenso fenômeno de movimentação lenta da crosta Terrestre (diastrofismo), que a afetou após prolongada calma tectônica no Paleozoico Superior (ALMEIDA, 1983) e está vinculado à etapa de Magmatismo Alcalino Neocretáceo-Eocênico (ALMEIDA, *et al.*, 2013), inserido em bacias marginais e costeiras neoformadas e no embasamento (MIZUSAKI E THOMAZ FILHO, 2004), provavelmente influenciadas pelo afinamento e fraturamento da crosta no início da quebra continental e separação dos continentes Sul-Americano e Africano. A maioria dos corpos alcalinos limitam-se às áreas que foram afetadas pela Orogênese Brasileira, alojando-se em zonas de falhas profundas e extensas, uma vez que as zonas de fraqueza herdadas do embasamento e reativadas são sítios preferenciais para a intrusão do magmatismo alcalino, já que sua crosta continental é de caráter mais delgado. As distribuições de idades destes corpos ígneos revelam a incidência da fase de magmatismo denominada *Atenuação ígnea*

Aptiano-Albiana (ALMEIDA *et al.*, 1996), com idades entre 100-50 Ma (ULBRICH E GOMES, 1981).

Considera-se que as intrusões alcalinas surgiram onde o sistema de fraturas a NW, reativado no Mesozoico, cruza a estrutura gráben, orientada a NE, coberta pela Fm. Caneleira (RIBEIRO, 1978). Na região são muito importantes as falhas Pré-Cambrianas orientadas a NE-NNE, destacando-se do sistema transcorrente Passo do Marinheiro.

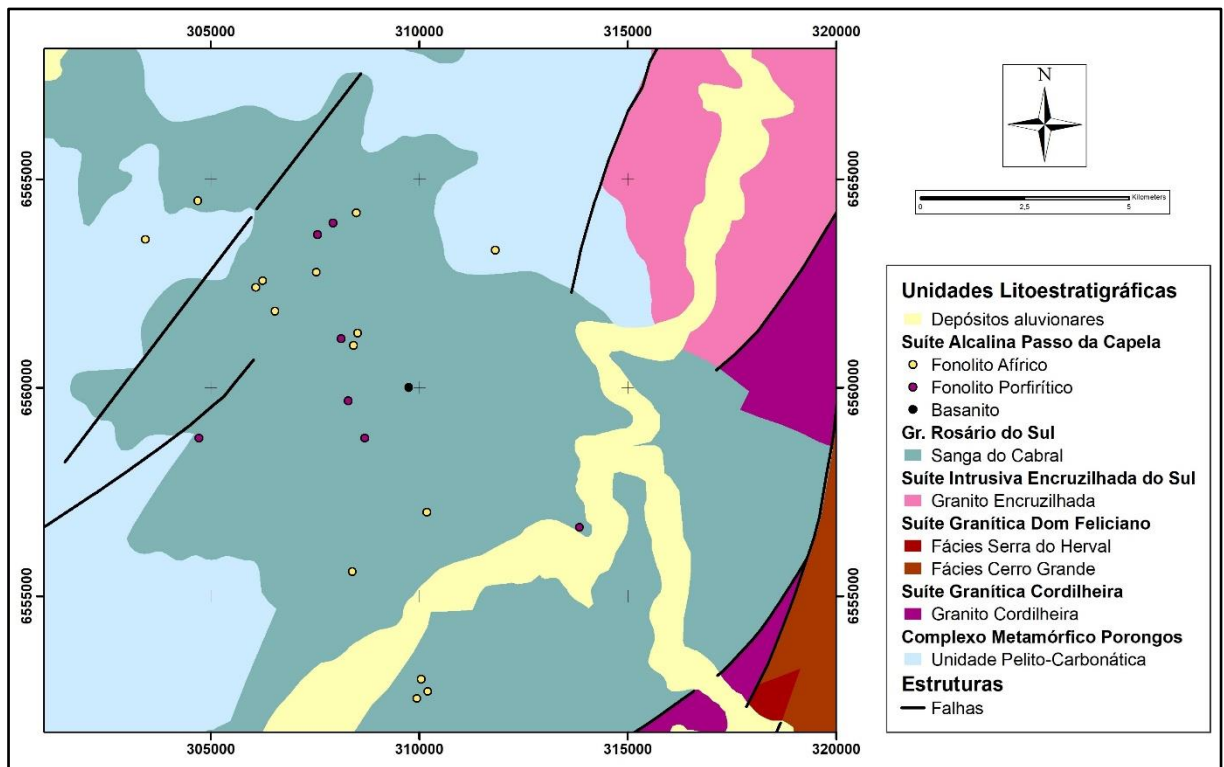
O Complexo Alcalino Passo da Capela ou Suíte Piratini foi descrito inicialmente por Ribeiro (1971). A Suíte é composta por corpos subcirculares com diâmetros entre 50 e 100m e intrude principalmente os arenitos Triássicos do Grupo Rosário do Sul, junto ao Gráben Arroio Moirão, seguindo distribuição preferencial NE/SE (PHILIPP *et al.*, 2005). Barbieri *et al.*, 1987 separa a suíte em três grupos: fonolitos tefríticos, fonolitos e fonolitos peralcalinos, e apresentam idade K-Ar de 84.6 ± 6.7 Ma para estas rochas, enquanto Philipp *et al* (2005) separa as rochas em dois tipos petrográfico aparentes: os fonolitos tefríticos e os fonolitos afíricos.

Philipp *et al* (2005) descrevem os fonolitos tefríticos com textura porfirítica com fenocristais de clinopiroxênio, feldspato alcalino, plagioclásio, feldspatoides (nefelina e noseana), melanita, magnetita e titanita, dispostas em matriz hipocristalina-hipohialina composta pelos mesmos minerais. Pode ocorrer rara biotita e analcima intersticial. Nódulos cumuláticos (<2cm de diâmetro) estão ocasionalmente presentes e consistem em cumulos de clinopiroxênio ou clinopiroxênio+plagioclásio e magnetita intercumulus e apatita com características mineralógicas similares às da rocha hospedeira, enquanto as variedades afíricas podem conter poucos feno- e micro-fenocristais (<5%) de sanidina, nefelina, noseana, clinopiroxênio acmítico, granada e titanita.

Barbieri *et al.* (1987) afirma que as associações alcalinas/carbonatíticas brasileiras de idade Cretacea fazem parte de uma das mais representativas províncias para estudos petrogenéticos, uma vez que é composta por um grande número de complexos magmáticos que exibem ampla variedade litológica e são relacionadas a segmentos litosféricos e regime tectônico comuns.

No mapa da Figura 9, pode ser observado o posicionamento das rochas alcalinas mesozoicas intrudindo nos arenitos do Gr. Rosário do Sul.

Figura 9 – Mapa geológico com as Unidades Litoestratigráficas presentes nas adjacências da Suíte Alcalina Passo da Capela e posicionamento dos corpos alcalinos.



Fonte: Extraído de CPRM (2006) e Dias (2018) e modificado pela autora (2023).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Petrografia

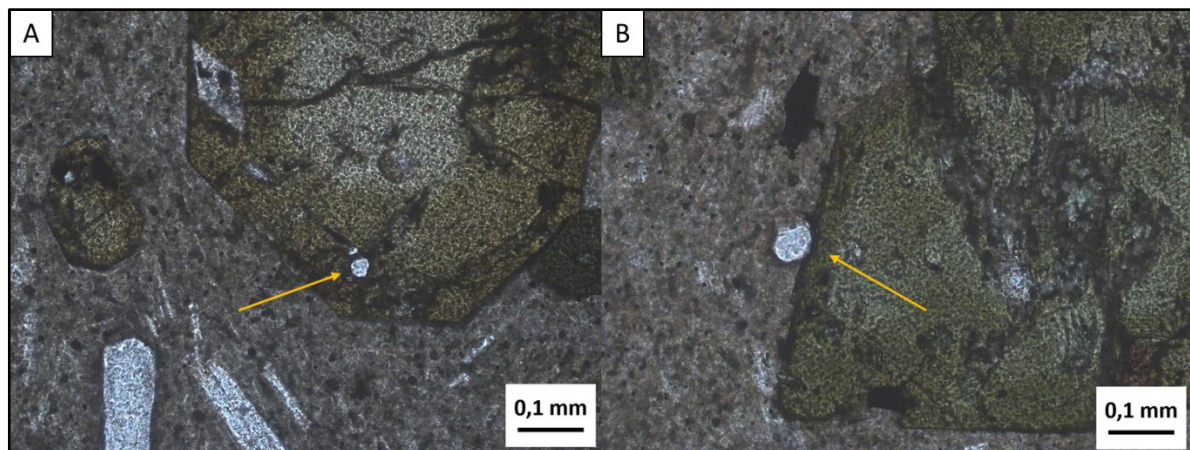
O estudo petrográfico foi realizado para localizar as apatitas nos basanitos, fonolitos porfíricos e fonolitos afíricos. Este mineral não foi apenas encontrado nas lâminas como um cristal isolado na matriz, mas também como inclusões milimétrica nas granadas melanitas e piroxênios.

As lâminas estudadas foram: i) Basanito: XBAS1, XBAS2 e XBAS3; ii) Fonolito porfírico: M37D, P08, P137, 26A; e iii) Fonolito afírico: X34-3B, MX28A e M39A.

As apatitas encontradas nos basanitos, fonolitos porfíricos e fonolitos afíricos apresentam algumas características básicas.

Nos basanitos (Figura 10), as apatitas tendem a apresentar formas anédricas a subédricas, *subhexagonais*, com dimensões inferiores a 0,1mm. Predominantemente, estão inclusas em piroxênios, tanto no centro quanto nas bordas, além de estarem na matriz, como fenocristais, eventualmente dispersas e comumente junto às bordas dos piroxênios.

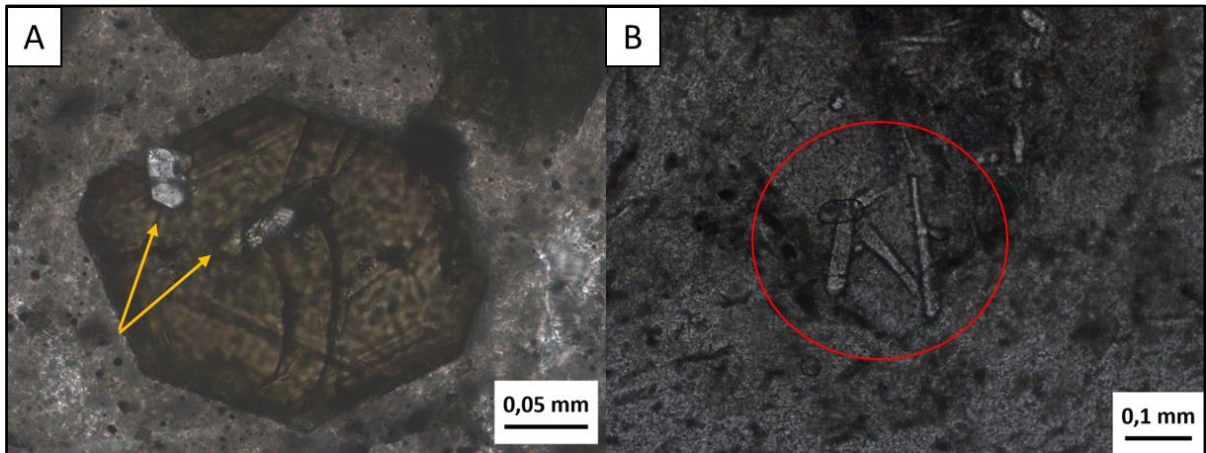
Figura 10 - Apatitas presentes em basanitos.



Fonte: Autora (2023).

Em fonolitos porfíricos (Figura 11), são encontradas apatitas aciculares e prismáticas, com dimensões inferiores a 0,1mm. Estas tendem a apresentar formas subédricas a euédricas, tanto em seções basais como nos prismas e bipirâmides hexagonais, além de exibirem feições de corrosão em alguns cristais. Ocorrem inclusas em piroxênios e granada, tanto no centro quanto nas bordas destes e também se apresentam como fenocristais dispersos na matriz.

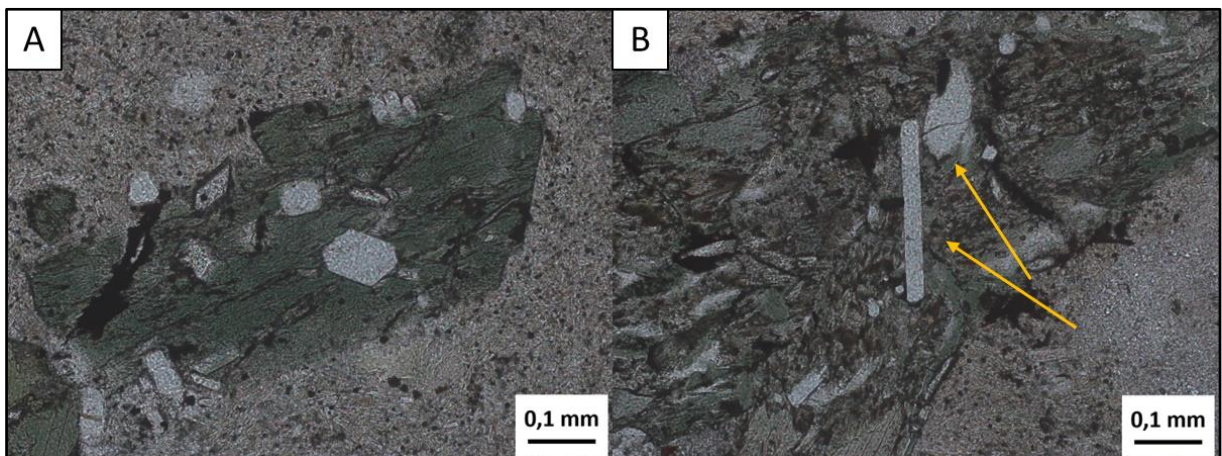
Figura 11 - Apatitas presentes em fonolitos porfiríticos.



Fonte: Autora (2023).

As apatitas de fonolitos africanos (Figura 12) possuem hábito acicular e prismático, com formatos subédricos a euédricos, tanto em seções basais quanto em seções prismáticas e dimensões maiores ou iguais a 0,1mm. Estas apatitas são encontradas como fenocristais dispersos na matriz ou anexas aos piroxênios, e também como inclusões em granada e piroxênios, tanto no centro quanto na borda destes. Alguns fenocristais formam grãos arredondados.

Figura 12 - Apatitas presentes em fonolitos africanos, inclusas em piroxênios.



Fonte: Autora (2023).

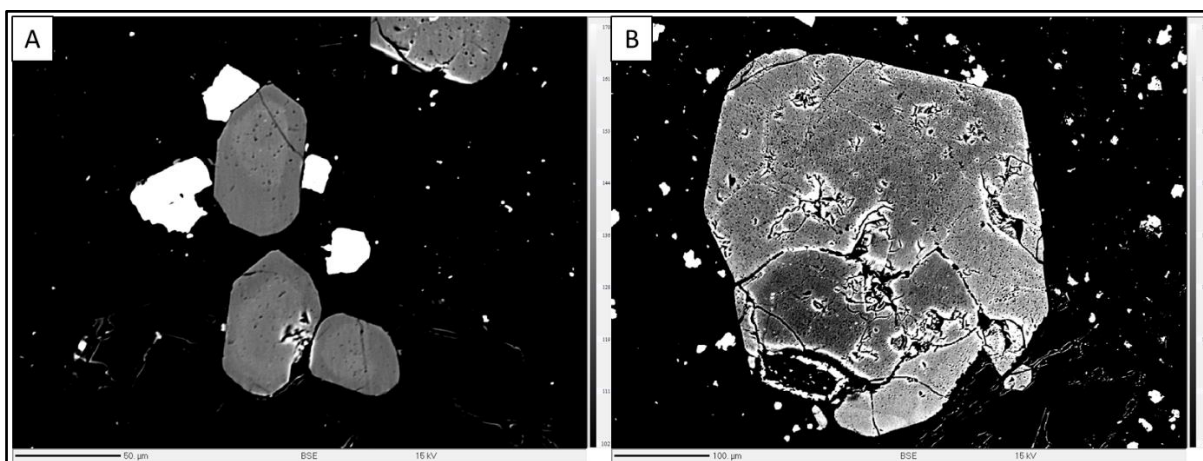
6.3 Microsonda Eletrônica

Zonação (topologia)

As imagens por elétrons retro-espalhados (BSE) possibilitaram a visualização de diferentes tipos de zonação, diferenciada nos três litotipos.

Nos basanitos, podem ser observadas duas zonações: oscilatória e irregular (Figura 13). A zonação oscilatória é observada em fenocristais de apatitas subédricas, dispersos na matriz. Regiões relativamente homogêneas em BSE são descritas como núcleo, que tem limites bem marcados com reentrâncias que indicam dissolução. Estes são seguidos pelo sobrecrescimento de zonas paralelas aos limites externos dos grãos onde há alternância de regiões relativamente mais brilhantes (que correspondem a composições com números atômicos médios mais altos) e regiões mais escuras. A passagem entre as zonas é gradual. A zonação irregular é observada tanto em fenocristais quanto em inclusões em piroxênio, sempre com contatos abruptos e/ou truncados e frequentemente fraturados.

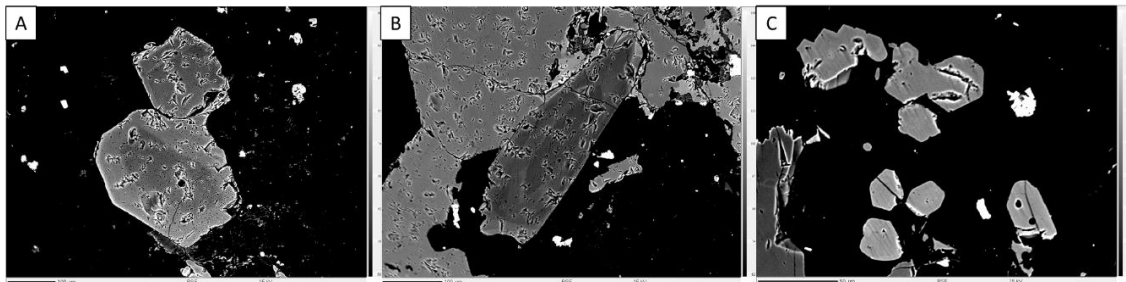
Figura 13 - Zonação de apatitas em basanitos. A) Apatitas com zonação oscilatória em fenocristais de apatita; B) Zonação irregular em fenocristal de apatita.



Fonte: Autora (2023).

Nos fonolitos porfiríticos, as apatitas inclusas nas granadas, piroxênios e fenocristais maiores (aproximadamente 100 µm) exibem zonação concêntrica e oscilatória. Nas imagens BSE observa-se um núcleo euédrico com bordas retilíneas, que se gradua em zonas com alternância composicional. As zonas externas e relativamente mais brilhantes apresentam contatos abruptos e não raramente interceptam as zonas externas de crescimento (Figura 14A). Em alguns fenocristais o zoneamento é simples, causado pela presença de uma camada fina, mais brilhante na parte mais externa da borda dos grãos (Figura 14B). Microfenocristais (menores que 50 µm) não apresentam zonação (Figura 14C).

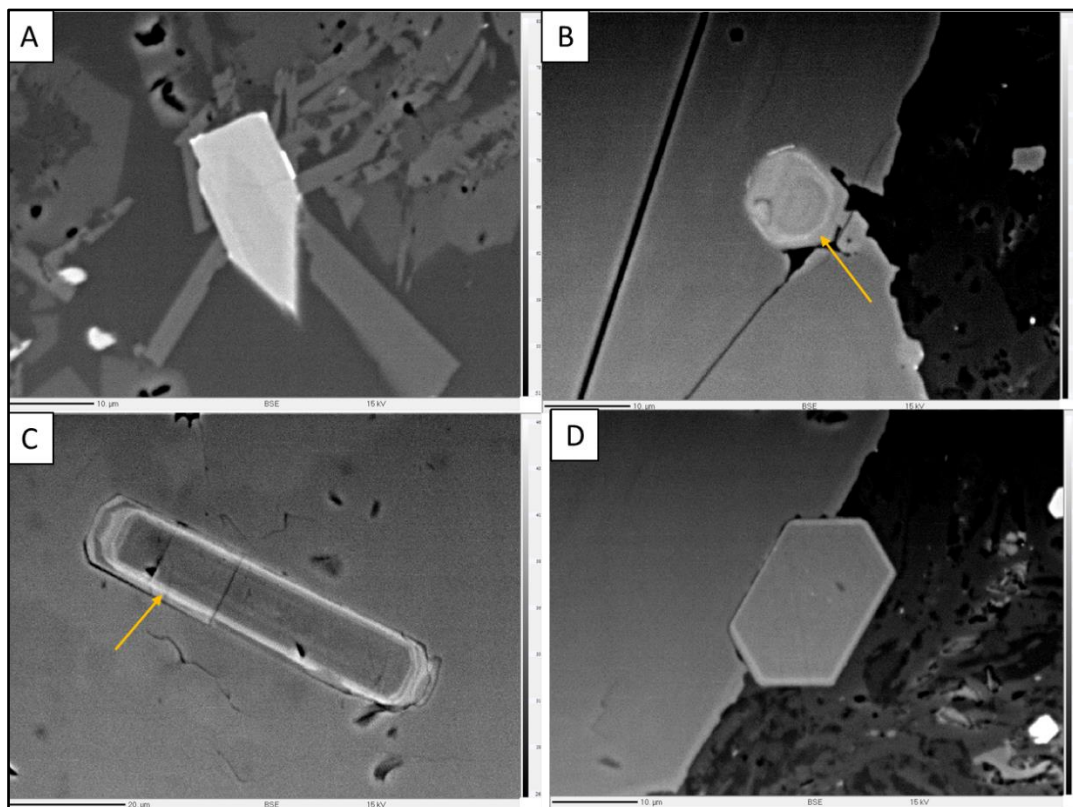
Figura 14 - Zonação de apatitas em fonolitos porfíricos. A) Zonação oscilatória em fenocristais de apatita; B) Zonação oscilatória bandada em apatita inclusa em granada; C) Cristais de apatita homogêneos.



Fonte: Autora (2023).

Os fonolitos africanos mostram apatitas inclusas em piroxênios e granadas ou como fenocristais na matriz (Figura 15). Assim como nas rochas porfíricas, estas apatitas têm zonação oscilatória concêntrica. As zonas mais internas são relativamente mais escuras nas imagens de BSE (Figura 15A) e comum a ocorrência de uma zona interna mais brilhante que intercepta e reabsorve as zonas mais internas (Figura 15 A e B). Por vezes esta zona se repete na parte mais externa dos grãos (Figura 15 C). Uma zonação simples é observada na forma de uma borda delgada e mais brilhante nos limites do cristal e com contato abrupto com o centro do mesmo (Figura 15 D). Microfenocristais dispersos na matriz não apresentam zonação.

Figura 15 – Zonação de apatitas em fonolitos afíricos. A) Zonação simples em fenocristal de apatita junto ao piroxênio; B) Zonação oscilatória simples em apatita da matriz; C) Zonação oscilatória em inclusão de apatita em granada. D) Zonação oscilatória em apatita da matriz.



Fonte: Autora (2023).

Composição Química

A composição média das apatitas analisadas em basanitos, fonolitos porfíricos e fonolitos afíricos da Suíte Alcalina Passo da Capela, pode ser observada na Tabela 3, e todos os dados estão disponíveis nos Anexos.

De modo geral, as apatitas apresentam altos valores de CaO (52-54%) e P₂O₅ (38-40 wt %), além do predomínio de F (> 3 wt %) sobre Cl (> 0,15 wt %), classificando-as como Fluoroapatitas. São observados teores significativos de SiO₂ (1-2 wt %) e SO₃ (>1,5 wt %), geralmente incomuns em minerais de fosfato, além de valores de ETRL (>2 wt %) consideráveis, especialmente La₂O₃ e Ce₂O₃.

Tabela 3 – Média dos teores (%) e desvio padrão nas apatitas, obtidos pelas análises de Microsonda Eletrônica.

Litologia	Basanito		Fonolito Porfírico		Fonolito Afírico	
	n.o.a	41	75	24	24	24
P ₂ O ₅		40,931	38,422	38,743		2,010
SiO ₂		0,949	1,771	1,560		0,990
SO ₃		0,914	1,192	0,755		0,574
		0,938	0,472	0,106		0,574
		0,339	0,226			
		0,271				

MgO	n/a	n/a	0,004	0,013	0,058	0,096
CaO	54,990	0,543	52,688	0,513	53,345	1,169
MnO	n/a	n/a	0,062	0,014	0,093	0,035
FeO	n/a	n/a	0,368	0,489	0,246	0,252
SrO	n/a	n/a	1,431	0,096	0,976	0,183
Na₂O	n/a	n/a	0,230	0,128	0,269	0,133
H₂O	1,754	0,020	0,186	0,013	0,201	0,042
F	n/a	n/a	3,277	0,084	2,918	0,311
Cl	0,147	0,051	0,054	0,012	0,051	0,033
ETR	n/a	n/a	1,750	0,544	1,998	1,481
Total	99,686		101,937		101,684	
O=F,Cl	0,033	0,012	1,392	0,035	1,241	0,134
Total	99,653	0,983	100,545		100,564	

Fonte: Autora (2023)

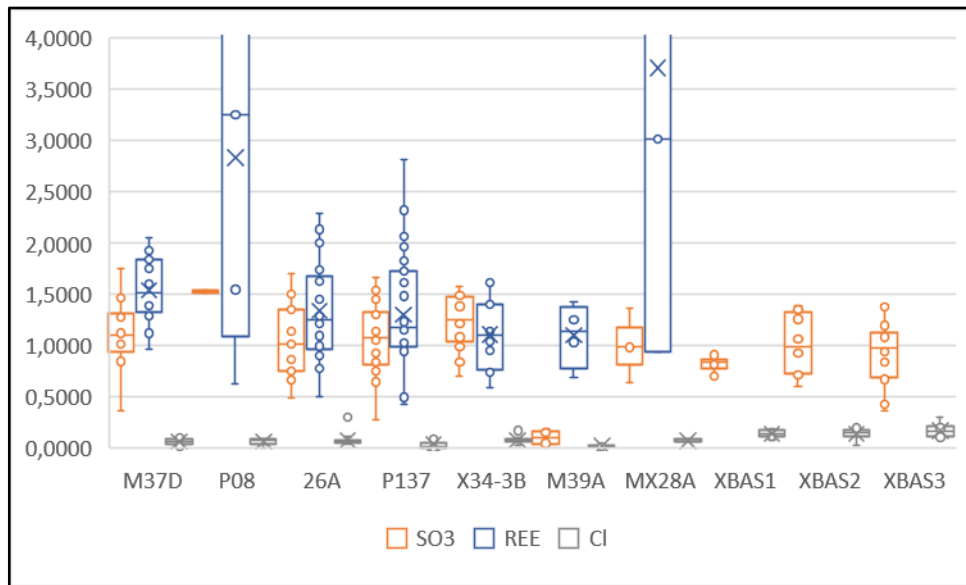
Tabela 4 – Fórmula Química baseada em 25 cátions para as apatitas, obtidos pelas análises de Microsonda Eletrônica.

	Basanito		Fonolito Porfírico		Fonolito Afírico	
	Média	δ	Média	δ	Média	δ
S	0,115	0,034	0,139	0,017	0,113	0,084
P	5,799	0,089	5,236	1,051	5,782	0,253
Si	0,159	0,058	0,905	1,176	0,278	0,179
Mg	n/a	n/a	0,029	0,172	0,016	0,025
Ca	9,860	0,044	9,609	0,639	10,081	0,151
Mn	n/a	n/a	0,027	0,038	0,014	0,005
Fe	n/a	n/a	0,364	0,623	0,037	0,038
Sr	n/a	n/a	0,128	0,030	0,100	0,018
Na	n/a	n/a	0,109	0,235	0,071	0,018
F	n/a	n/a	1,675	0,228	1,628	0,169
Cl	0,042	0,014	0,023	0,050	0,015	0,010
OH	1,958	0,014	0,372	0,252	0,369	0,151
ETR	n/a	n/a	0,109	0,042	0,131	0,099
Total	17,933	0,030	18,811	0,192	18,671	0,094

Fonte: Autora (2023)

As apatitas presentes nas basanitas possuem teor médio de 54% em peso de CaO, 40% de P₂O₅ e 0,15% de Cl, além de 0,9% de SiO₂ e SO₃. Dois comportamentos químicos são observados em fenocristais de apatita. Os maiores fenocristais (> 100 µm) apresentam uma região interna homogênea, mais rica em P e Ca, que é abruptamente interrompida e seguida pela cristalização de composições mais ricas em Si e S, que se alternam, originando a zonação oscilatória (Figura 17).

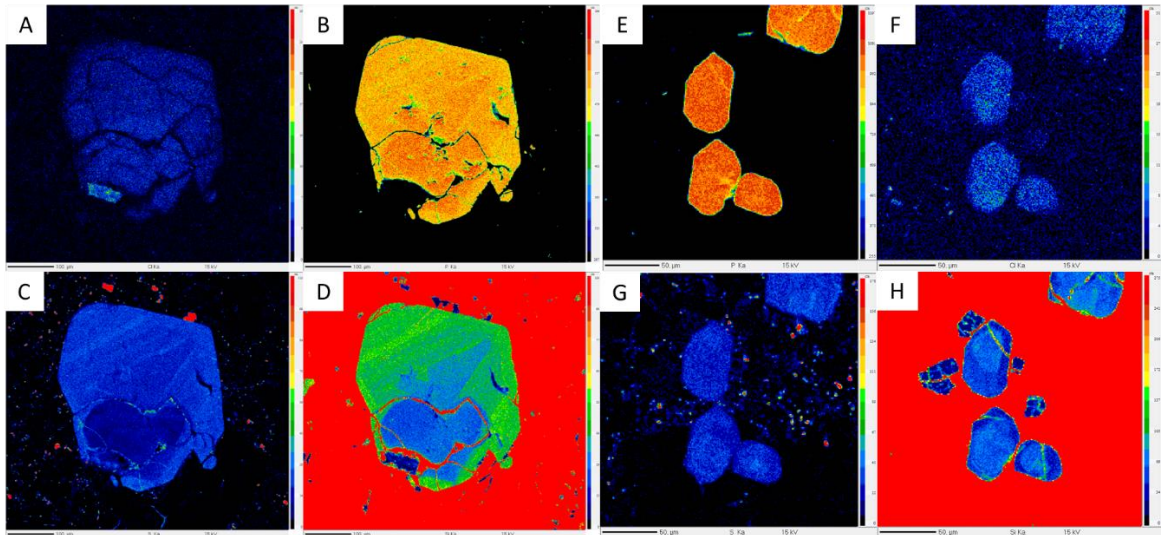
Figura 16 - Tendência geral de SO₃, ETR e Cl para fonolitos porfíricos (M37D, P08, 26A e P137), fonolitos afrícos (X34-3B, M39A e MX28A) e basanitos (XBAS1, XBAS 2 e XBAS3). Os conteúdos no eixo Y são expressos em %.



Fonte: Autora (2023)

Esse comportamento também é observado em fragmentos de fenocristais incluídos em piroxênios. Os microfenocristais (< 50 µm) apresentam duas zonas concêntricas com características opostas, um núcleo mais rico em Si e S e uma borda com mais P e Ca. Como tendência geral, as zonas ricas em S e Si apresentam os maiores teores de Cl entre as apatitas da Suíte Alcalina Passo da Capela, entre 0,1 e 0,3% em peso, contrastando com valores de 0,01 e 0,03% em peso e entre 0,01 e 0,03% em peso em áreas com maiores P e Ca (Figura 16).

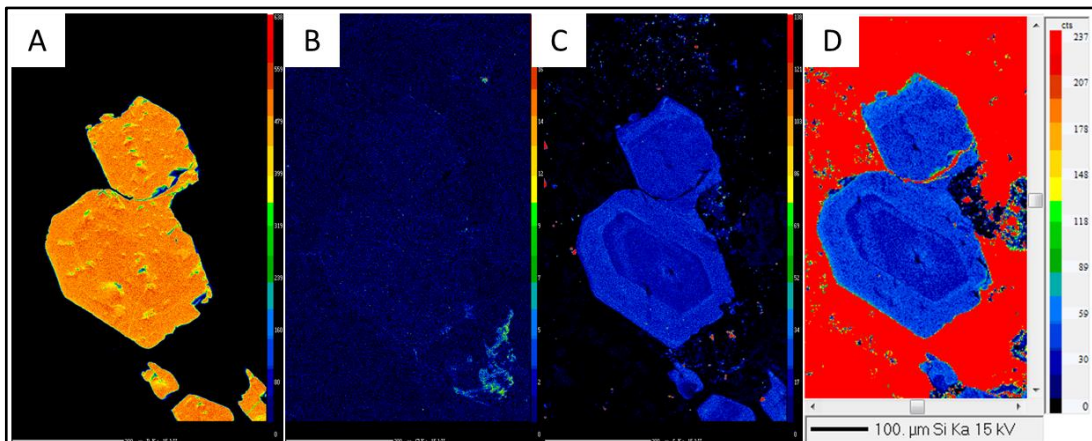
Figura 17 - Mapas composicionais de raios X mostrando diferentes elementos para fenocristal de apatita (A, B, C e D) e microfenocristal (E, F, G e H) em basanito. A) composição de Cl; B) composição de P; C) composição S; D) Composição do Si; E) composição de Cl; F) composição de P; G) composição S; H) Composição do Si.



Fonte: Autora (2023)

As apatitas dos fonolitos porfíricos contêm em média teores de CaO de 52%, P₂O₅ de 38,42%, F acima de 3,2% e Cl de até 0,05%. Também são observados teores de SiO₂, SO₃, SrO e REE acima de 1%. Em quantidades menores, MgO, FeO, Na₂O e Cl estão presentes, menos de 0,5% em peso. Os teores de fósforo, cálcio, silício e REE variam internamente nos grãos e nas diferentes texturas observadas. A zonação oscilatória, comum em fenocristais e inclusões em piroxênios e granadas, mostra uma região central homogênea com altos níveis de P e Ca seguida de zona(s) concêntrica(s) com maior substituição de P por Si que se alternam atingindo os maiores teores de S nas bordas dos grãos (Figura 11). A composição dos microfenocristais (< 50 μm) é homogênea, ou com substituição restrita de P por Si nas bordas.

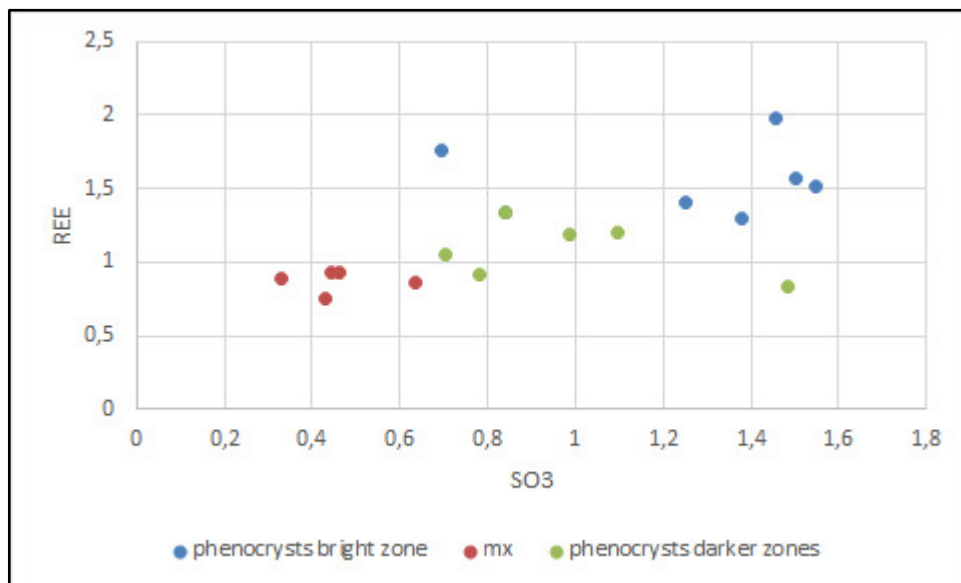
Figura 18 - Mapas composicionais de raios X mostrando diferentes elementos para fenocristal de apatita em fonolito porfírico. A) composição de Cl; B) composição de P; C) composição S; D) Composição do Si.



Fonte: Autora (2023)

Nos fonolitos afíricos, as apatitas apresentam teores médios de CaO de 54%, P₂O₅ de 38%, F acima de 3% e Cl abaixo de 0,09%. Outros elementos presentes em quantidades significativas são SiO₂, SO₃, SrO e REE, acima de 1%. Em quantidades menores, são observados teores de até 0,2% em peso de MgO, MnO, FeO e Na₂O. As variações composicionais seguem os mesmos padrões de zonação dos fonolitos porfíricos, com regiões internas mais ricas em P e Ca que são substituídas por Si e S formando finas zonas concêntricas em padrão oscilatório (Figura 15A). A característica marcante nessas apatitas é a ocorrência de uma ou mais zonas com maior concentração de Si+S (zonas brilhantes em imagens de BSE). Estas zonas são evidenciadas pela corrosão e arredondamento das interfaces (Figura 15B e C). Os microfenocristais são composicionalmente homogêneos, com os menores teores de S, Si e REE. Eventualmente, eles mostram uma fina zona de crescimento excessivo mais rica em S e Si (Figura 19).

Figura 19 - Diferenças nas concentrações de ETR e SO₃ nas zonas mais claras e mais escuras e nos fenocristais de apatitas da matriz dos fonolitos afíricos.



Fonte: Autora (2023)

7 CONCLUSÕES

A partir da análise conjunta de todos os dados previamente apresentados, é possível estabelecer uma cronologia relativa da cristalização das apatitas nas diferentes rochas.

Em todas as litologias, as apatitas começam a se formar durante a cristalização dos piroxênios, como inclusões em todas as zonas dos piroxênios e das granadas, e a cristalização se estende até a formação de microfenocristais nos diferentes fonolitos. As apatitas não ocorrem em equilíbrio com a matriz afanítica.

Em todas as litologias, as apatitas são ricas em F, classificando-as como Fluoroapatitas, e estas podem ser diferenciadas pela quantidade de Cl, mais alto no basanita.

A textura predominante em todas as litologias é a zonação oscilatória, que é observada tanto em inclusões como fenocristais. Esta zonação marca a diminuição do P e aumento do Si e S em direção às bordas para os fonolitos, ao contrário dos basanitos, nos quais é observado o aumento do P e diminuição do Si e S em direção às bordas.

A principal substituição que descreve a variação composicional das apatitas nas rochas porfiríticas envolve a substituição de $\text{Ca}+\text{P} \Leftrightarrow \text{Si}+\text{ETR}+\text{Na}$, enquanto nas rochas afíricas e basanitos, a variação composicional é dada pela substituição de $\text{P} \Leftrightarrow \text{Si}+\text{S}$.

Os microfenocristais presentes nos fonolitos apresentam zonação mais simples, ou são homogêneos. Quando zonados, é observado um sobrecrescimento de Si e ETR, evidenciado pelas bandas mais claras na imagem de BSE.

Tanto nos fonolitos porfiríticos quanto nos afíricos, a apatita está em associação com os feldspatoides, indicando a condição oxidante do magma, que também é reforçado pela presença de granada do tipo melanita (Fe^{+3}) nos fonolitos porfiríticos e pela presença de piroxênio da série aegerina (Fe^{+3}) e por grandes quantidades de óxidos de Ferro nos fonolitos afíricos. Estes minerais têm uma zonação marcada por diferenças na incorporação de Fe^{+3} e Ti, que juntamente com a zonação das apatitas, evidencia a flutuação na fugacidade do oxigênio no magma, que por sua vez, impacta na variação da quantidade de S.

A cristalização dos feldspatoides do grupo da sodalita, especialmente em fonolitos afíricos, provoca o enriquecimento relativo do magma em Si, que é responsável pela incorporação do Si nas bandas mais externas das apatitas, onde há

também o enriquecimento em ETR, visto que as apatitas adequam facilmente estes elementos em sua estrutura.

O magma que gerou estas apatitas era rico em F, com alta fugacidade de oxigênio, que cristalizou as rochas em condições de alta temperatura, mas com a ocorrência da cristalização inicial das apatitas nos basanitos que sugere um abaixamento súbito de pressão. As variações encontradas nas rochas porfiríticas e afíricas são compatíveis com o modelo de cristalização fracionada, parecendo não haver influência de outros processos magmáticos e hidrotermais. O processo de metassomatismo envolvido na origem destas fusões não pode ser atestado nem descartado, sendo necessária uma investigação mais profunda.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ab´Saber, A.N. *O relevo brasileiro e seus problemas. In: Brasil - a terra e o homem, organizado por Aroldo de Azevedo.* São Paulo: Companhia Editora Nacional, v. 1 – As bases físicas, p. 135-250, 1964.

Almeida, F.F.M. *Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da região meridional da plataforma SulAmericana.* Revista Brasileira de Geociências, v. 13(3), p.139- 158, 1983.

Almeida F.F.M., Carneiro C.D.R., Mizusaki A.M.P. *Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes.* Revista Brasileira de Geociências, v. 26(3), p.125-138, 1996.

Almeida, F.F.M., Carneiro, C.D.R., Bartorelli, A. *O magmatismo Pós-Paleozoico no Brasil.* In: Hasui Y, Carneiro CDR, de Almeida FFM, Bartorelli A. (Eds). *Geologia do Brasil.* São Paulo. Beca Especial, p. 430-452, 2013.

Babinski, M., Chemale, F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., & Silva, L.C. da. *Juvenile accretion at 750-700 Ma in Southern Brazil.* Geology, v. 24(5), p. 439-442, 1996.

Barbieri, M., Beccaluva, L., Brotzu, P., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C. B., Loss, E.L., Macciotta, G., Morbidelli, L., Scheibe, L. F., Tamura, R. M., Traversa, G. *Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil. 1. The phonolite suite from Piratini, RS.* Geochimica Brasiliensis, v1, 109-138p., 1987.

Baudouin C., Parat F. *Role of Volatiles (S, Cl, H₂O) and Silica Activity on the Crystallization of Haüyne And Nosean in Phonolitic Magmas (Eifel, Germany and Saghro, Morocco).* American Mineralogist, v. 100, p. 2308-2322, 2015.

Bicca, M.M. *Tectônicas e Proveniência do Grupo Santa Bárbara, Região de Minas do Camaquã – RS.* Dissertação de mestrado. Porto Alegre, RS. UFRGS, 130p., 2013.

Bilhar, J.D. *Evolução morfoestrutural do Gráben Arroio Moirão, RS: integração de técnicas geomorfológicas e de termocronologia por traços de fissão.* Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Geologia, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

Brassinnes S., Balaganskaya E., Demaiffe D. *Magmatic Evolution of The Differentiated Ultramafic, Alkaline and Carbonatite Intrusion of Vuoriyarvi (Kola Peninsula, Russia) a LA-ICP-MS Study of Apatite.* Lithos, v. 85, p. 76-92, 2005.

Bühn B., Wall F., Le Bas M. J. *Rare-Earth Element Systematics of Carbonatitic Fluorapatites, and Their Significance for Carbonatite Magma Evolution.* Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 141, p. 572-591, 2001.

Chakhmouradian, A, Wall, F. *Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More).* Elements, v. 8, p. 333-340, 2012.

Chemale Jr., F., Wildner, W., Lima, E.F., Van Schmus, W.R. *Isotopic studies of Brasileiro retro-arc magmatism in Southern Brazil*. In: I Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, 1999, Gramado. Anais do I Simp. Vulcan. e Amb. Associados. Gramado: SBG, 1999. v. 1. p. 56, 1999.

Comin-Chiaramonti, P., Mantovani, M.S.M. *Tópicos especiais de petrologia magmática*. In: Revista do Instituto de Geociências - USP Geol. USP, Sér. didát., São Paulo, v. 4, p. 3-73, novembro, 2015.

CPRM-Serviço Geológico. *Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul, 1: 750.000*. Porto Alegre, 2006.

De La Roche, H., Leterrier, J., Grandclaude, P., Marchal, M. *A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major-element analyses: its relationships with current nomenclature*. Chemical Geology, 29, 183-21. 1980.

Doroshkevich A. G., Prokopyev I. R., Ponomarchuk A. V., Savatenkov V. M., Kravchenko A. A., Ivanov A. I., Wohlgemuth-UEBERWASSE C. *Petrology and Geochemistry of the Late Mesozoic Dzheltula Alkaline Igneous Complex, Aldan-Stanovoy Shield, Russia: Constraints on Derivation from the Ancient Enriched Mantle Source*. International Journal of Earth Sciences, v. 109, p. 2407-2423, 2020.

Doroshkevich A. G., Prokopyev I. R., Kruk M., Sharygin V. V., Izbrodin I. A., Starikova A. E., Ponomarchuk A. V., Izokh A. E., Nugumanova Y. *Age and Petrogenesis of Ultramafic Lamprophyres of The Arbarastakh Alkaline-Carbonatite Complex, Aldan-Stanovoy Shield, South of Siberian Craton (Russia): Evidence for Ultramafic Lamprophyre-Carbonatite Link*. Journal of Petrology, Volume 63, Issue 9, September, 2022.

Exército Brasileiro. Diretoria de Serviço Geográfico (DSG). *Carta Topográfica Matricial Arroio Barroco (SH-22-Y-C-II-2), 1:50.000*. Banco de Dados Geográficos do Exército. Ministério da Defesa, 1975.

Exército Brasileiro. Diretoria de Serviço Geográfico (DSG). *Carta Topográfica Matricial Arroio da Bica (SH-22-Y-C-III-1), 1:50.000*. Banco de Dados Geográficos do Exército. Ministério da Defesa, 1975.

Felsche J, Herrmann, A G. *Yttrium and lanthanides*. In: Wedepohl K H (ed) Handbook of Geochemistry, vol 11/5. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, pp 57-71, 1978.

Figueiredo, M.C.H. *Introdução a geoquímica dos elementos terras raras*. Boletim IG-USP. Série Científica, v. 16, p. 15-31, 1985.

Gill, Robin. *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide*. Chichester, West Sussex, UK: Wiley-Blackwell, 472p., 2010.

Goldschmidt, V.M. *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press, 730p., 1954.

Golovin A. V., Sharygin V. V., Malkovets V. G. *Evolution of Melt During the Crystallization of the Bele Pipe Basanites (North Minusa Depression)*. Geologiya i Geofizika., v. 41, p. 1760-1782, 2000.

Guerra, A.T. *Dicionário Geológico-Geomorfológico*. Rio de Janeiro: IBGE, 464p., 1969.

Hanson, G N. *Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems*. *Annu Rev Earth Planet Sci* v. 8, p. 371-406, 1980.

Hartmann, L.A., Chemale Jr., F., Phillipp, F.P. *Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano*. In: Iannuzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), *Geologia Do Rio Grande Do Sul*. CIGO/UFRGS, Porto Alegre, pp. 99e123, 2007.

Horbach, R. Kuck, L. Marimon, R.G., Moreira, H.L., Fuck, G.F., Moreira, M.L.O., Marimon, M. P.C., Pires, J. L., Vivian, O., Marinho, D. A., Teixeira, W. *Folha SH.22 Porto Alegre e parte das folhas SH.21 Uruguaiana e SI.22 Lagoa Mirim*. Rio de Janeiro: IBGE - Levantamento de Recursos Naturais, v33, 29-312 p., 1986.

Hughes, J. M., & Rakovan, J. *The Crystal Structure of Apatite, Ca₅(PO₄)₃(F,OH,Cl)*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 48(1), p. 1–12, 2002.

Hughes, J. M., Rakovan, J. F. *Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals*. *Elements*, v. 11(3), p. 165–170, 2015.

Janikian, L., Almeida, R.P., Fragoso-Cesar, A.R.S., Dantas, E.L., Tohver, E., McReath, I., D'Agrella-Filho, M.S. *Ages (U-Pb SHRIMP and LA ICPMS) and stratigraphic evolution of the Neoproterozoic volcano-sedimentary successions from extensional Camaquã Basin, Southern Brazil*. *Gondwana Research*, v. 21, p. 466-482, 2012.

Koester, E. *Evolução geológica do magmatismo sintectônico à Zona de Cisalhamento Transcorrente Dorsal Canguçu, região de Encruzilhada do Sul (RS)*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 240p., 1995.

Kogarko, L. *Enriched Mantle Reservoirs as a Source of the Largest Apatite and Rare-Metal Deposits*. In: Vladykin, N. (EDS) *Alkaline Rocks, Kimberlites and Carbonatites: Geochemistry and Genesis*. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. pp.1-14, 2021.

Ladenburger, S., Marks, M.A.W., Upton, B., Hill., Wenzel, T., Markl, G. *Compositional variation of apatite from rift-related alkaline igneous rocks fo the Gardar Province, South Greenland*. *American Mineralogist*, Vol. 101, pp. 612-626, 2016.

Lapido-Loureiro, F.E.V. *Terras Raras no Brasil: depósitos, recursos identificados e reservas*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 189 p., 1994.

Larson L.M. *Distribution of REE and other trace elements between phenocrysts and peralkaline undersaturated magmas, exemplified by rocks from the Gardar igneous province, south Greenland*. *Lithos* v. 12, p. 303-315, 1979.

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. & Zanettin, B. *A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali – silica diagram*. Journal of Petrology. Oxford. Vol.27, p.745–750, 1986.

Le Maitre, R.W. *A classification of igneous rocks and glossary of terms. Recommendations of the IUGS subcommission on the systematics of Igneous Rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, Ed 2, 253p., 2002.

Lima, T.S. de. *Caracterização Mineralógica e Aplicação de Termobarometria nos Clinopiroxênios da Suíte Alcalina Passo da Capela – RS*. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre, BR-RS, 2023. 96 f.

Loges A., Schultze D., Klügel A., Lucassen F. *Phonolitic Melt Production by Carbonatite Mantle Metasomatism: Evidence from Eger Graben Xenoliths*. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 174 (93), 2019.

Manthilake M. A. G. M., Sawada Y., Sakai S. *Genesis and Evolution of Eppawala Carbonatites, Sri Lanka*. Journal of Asian Earth Sciences, v. 32, p. 66-75, 2008.

McConnell, D. *Apatite Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences*. New York, Springer-Verlag, 123p., 1973.

Melluso L., Morra V., Riziky H., Veloson J., Lustrino M., Del Gatto L., Modeste V. *Petrogenesis of a Basanite-Tephrite-Phonolite Volcanic Suite in the Bobaomby (Cap D'Ambre) Peninsula, Northern Madagascar*. Journal of African Earth Sciences v. 49, p. 29–42, 2007.

Menzies, M. *Alkaline rocks and their inclusions: a window on the Earth's interior*. Geological Society, London, Special Publications, v. 30(1), p. 15–27, 1987.

Mizusaki A.M.P., Thomaz Filho A. *O magmatismo pós-paleozóico no Brasil*. In: V. Mantesso Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B.de BritoNeves (eds). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Ed. Beca. p. 281-291, 2004.

Nash, W. P. *Phosphate Minerals. Terrestrial Igneous and Metamorphic Rocks*. In: Nriagu, J.O. and Moore, P.B., *Phosphate Minerals*. Berlin: Springer, p.215-240, 1984.

O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L. *Mantle metasomatism*. In: Harlov DE, Austrheim H (EDS) *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock: The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes*. Springer, Berlin, pp 471-533, 2013.

Pan, Y., Fleet, M.E. *Composition of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 48(1), p. 13–49, 2002.

Panina L. I., Nikolaeva A. T., Rokosova E. YU. *Crystallization Conditions of the Alkaline-Basic Dike From the Yllymakh Massif, Central Aldan: Evidence from Melt*

Inclusion Data in Minerals. Geochemistry International, Vol. 49, No. 2, pp. 120–138. Pleiades Publishing, Ltd., 2011.

Philipp, R.P., Viero, A.P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B. *Mesozoic alkaline rocks of Rio Grande do Sul. Em Comin-Chiaramonti, P. e Gomes, C.B. (EDS) Mesozoic to cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian plataform. São Paulo, Edusp/Fapergs, p. 573-590, 2005.*

Philipp, R.P., Pimentel, M.M., Chemale Jr, F. *Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. Brazilian Journal of Geology, v. 46 (1), p. 83-104, 2016.*

Piccoli, P. M., Candela, P. A. *Apatite in Igneous Systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 48(1), p. 255–292, 2002.*

Pitawala A., Lottermoser B. G. *Petrogenesis of the Eppawala Carbonatites, Sri Lanka: a Cathodoluminescence and Electron Microprobe Study. Mineralogy and Petrology, v. 105. 57-70. 2012.*

Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Hartmann, L.A., Koppe, J.C., Fletcher, I.R., Groves, D.I., Pinto, V.M. *Gold in Neoproterozoic juvenile Bossoroca Volcanic Arc of southernmost Brazil: isotopic constraints on timing and sources. Journal of South American Earth Sciences, v. 12, p. 349-366, 1999.*

Ribeiro, M. *Uma província alcalina no Rio Grande do Sul – I Estudos Preliminares. Iheringia. Ser. Geol., Porto Alegre, v4, 59-71p., 1971.*

Ribeiro, M. *Structural setting of some alkaline pipes in Rio Grande do Sul Shield. Em “Symp. On Carbonatites”. Poços de Caldas, MG, DNPM, v4, 59-71p., 1978.*

Roeder, P.L., Macarthur, D., MA, X-P., PALMER, G.R. *Cathodoluminescence and Micropode Study of Rare-Earth Elements in Apatite. American Mineralogist, v. 72, p. 801-811, 1987.*

Ronsbo, J.G. *Apatite in the Ilímaussaq alkaline complex: Occurrence, zonation and compositional variation. Lithos, v. 106, pp. 71-82, 2008.*

Silva, M.D. *Novos estudos petrográficos e geoquímicos sobre a Suíte Alcalina Passo da Capela, Piratini - RS. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2018. [112f.] il. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2018.*

Soltys A., Giuliani A., Phillips D. *Apatite Compositions and Groundmass Mineralogy Record Divergent Melt/Fluid Evolution Trajectories in Coherent Kimberlites Caused by Differing Emplacement Mechanisms. Contributions to Mineralogy and Petrology. 175 (49), 2020.*

Streck, M.J. *Mineral Textures and Zoning as Evidence for Open Systems Processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 69, pp. 595-622, 2008.*

Takehara, L., Shintaku, I., Rabelo, D.M., Silveira, F.V. *Avaliação do potencial de Terras Raras no Brasil. Brasília: CPRM, 219p., 2015.*

Ulbrich H.H.G.J., Gomes C.B. *Alkaline rocks from continental Brazil*. Earth-Sci. Rev., 17:135-184, 1981.

Watson, E.B., Green, T.H. *Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium*. Earth and Planetary Science Letters, v. 56, pp. 405-421, 1981.

Webster, J.D., Piccoli, P.M. *Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive Mineral*. Elements, 11(3), 177–182, 2015.

WIRNER G., SCHMINCKE H.-U. *Mineralogical and Chemical Zonation of The Laacher See Tephra Sequence (East Eifel, W. Germany)*. Journal of Petrology, 25(4), 805–835, 1984.

Zirner, A.L.K., Marks, A.W.M., Wenzel, T., Jacob, D.E., Markl, G. Rare Earth elements in apatite as a monitor of magmatic and metassomatic processes: The Ilímaussaq complex, South Greenland. Lithos, v. 228-229, pp. 12-22, 2015.

ARTIGO

Carta de Recebimento do Artigo

9198 Approved MS Receive

Dear Ms. Silveira Gomes,

On September 21, 2023, the manuscript entitled "Apatites of the Passo da Capela Alkaline Suite as monitors of Mesozoic Alkaline magmatism evolution in Rio Grande do Sul - Brazil" by Victoria SilveiraGomes, Marcia Boscato Gomes, Mauricio Dias da Silva, Tiago Saldanha de Lima, and Susan Martins Drago was approved by the author.

The manuscript has been assigned the Paper #: 9198.

You may check on the status of this manuscript by selecting the "Check Manuscript Status" link under the following URL:

<https://aminsubmissions.msubmit.net/cgi-bin/main.plex?el=A2Kq4Esa4A5LxQ6F2A9fd2GVahLJvK1pCiRGA7SbVSAZ>

(Press/Click on the above link to be automatically sent to the web page.)

If this is a new paper and not a revision, then the next step will be an authorship check, then an AE assignment. We try to keep the corresponding author apprised of the process of peer review, but the above link could be helpful.

Note that if your paper is accepted, then it is posted/published with the Author's Accepted Manuscript (AAM) very promptly on the "first publication" site (http://www.minsocam.org/MSA/Ammin/AM_Preprints.html) -- our freely available to all Papers-in- Press site, with working DOI that will repoint to the final publication when available. Yet, as with many journals, due to the world's unprecedented circumstances with the pandemic, American Mineralogist has had a record number of submissions. Thus, we have had a record number of acceptances. The average time from submission to acceptance right now is about four months, varying with revision times and the complexity of the paper. We want to alert you, in a spirit of transparency, that, if your newly submitted paper is accepted, the paper would not be scheduled for an issue for up to seven or eight months, with publication being another few months (Letters are a different process). On the other hand, the numbers are improving slowly but surely.

If you wish to have your paper considered as a "transfer to Lithosphere," the community open access journal that is our "sister" publication and does not have a queue (<https://pubs.geoscienceworld.org/lithosphere>), please contact Rachel Russell at rrussell@minsocam.org. Our familiar peer review, plus Lithosphere's more available publication, is another possibility as well that we would be happy to discuss.

Thank you for submitting your paper to American Mineralogist.

Sincerely,

Kristi Bailey, Editorial Assistant

American Mineralogist
peer_review@minsocam.org
m.org

**Apatites of the Passo da Capela Alkaline Suite as monitors of Mesozoic
Alkaline magmatism evolution in Rio Grande do Sul - Brazil**
**Victoria Silveira Gomes¹, Marcia Elisa Boscato Gomes¹, Maurício Dias da
Silva¹, Tiago Saldanha de Lima¹, Susan Martins Drago¹**

PPGGEO – UFRGS – Campus do Vale, Av. Bento Gonçalves – Agronomia, Porto
Alegre – RS, Brazil

Abstract

The Passo da Capela Alkaline Suite is constituted by plugs, dikes and pipes of phonolites that represents the register of the last magmatic event in Rio Grande do Sul, in the Mesozoic ending. Those rocks have a considerable economic importance, due to its high contents of volatile, Rare Earth and incompatible elements. Although apatites are the main bearer of these elements, no specific study has yet been carried out. In this study, were analyzed thin sections of basanites, porphyritic and aphyric phonolites through the Polarizing microscope and the Electron Microprobe Analyzer, aiming the comprehension of the volatile and trace elements, especially Rare Earths, and its evolution in magmatic processes. It was possible to understand from the correlation between the shape and size of apatites in different rocks, that they do not belong to different generations, but instead, these apatites represent the continuity of crystallization at different moments. Apatites present in basanites have an average content of 54 wt% CaO, 40 wt% P₂O₅ and 0,15 wt% Cl, and also 0,9 wt% SiO₂ and SO₃. The apatites of porphyritic phonolites contain on average CaO contents of 52 wt%, P₂O₅ of 38.42 wt%, F above 3.2 wt% and Cl up to 0.05 wt%. It is also observed SiO₂, SO₃, SrO and REE contents above 1 wt%. In smaller quantities, MgO, FeO, Na₂O and Cl are present, less than 0.5 wt%. In aphyric phonolites, apatites show average CaO contents of 54 wt%, P₂O₅ of 38 wt%, F above 3 wt% and Cl below 0.09 wt%. Other elements present in significant quantities are SiO₂, SO₃, SrO and REE, above 1 wt%. In smaller quantities, contents of up to 0.2 wt% of MgO, MnO, FeO and Na₂O are observed. The growth of these apatites possibly occurred at the beginning of magma crystallization, at the same time as pyroxenes. Their relationship is indicated by the presence of apatites sometimes included in the pyroxenes, sometimes present at their edges, and eventually with the continuation of their crystallization, after the end of the crystallization of pyroxenes, evidenced by the microphenocrysts. This relationship is also seen in garnets, however, populations of apatites constituting the matrix of these rocks are not observed. From the combined analysis of all presented data, it is possible to establish a relative chronology of the crystallization of apatites in different rocks. The magma that generated these apatites was rich in F, with high oxygen fugacity, which crystallized the rocks under high temperature conditions, but with the occurrence of initial crystallization of the apatites in the basanites, that suggests a sudden lowering of pressure. The variations found in porphyritic and aphyric rocks are compatible with the fractional crystallization model, and there seems to be no influence from other magmatic and hydrothermal processes.

Keywords: Apatites; Alkaline Rocks, REE, Volatiles, Electron Microprobe Analyzer.

Introduction

Alkaline magmatism is usually associated, in time and space, with extensional tectonics, especially with rifting events. The continental alkaline provinces associated with rift/graben structures include ring-shaped alkaline complexes, kimberlites, lamproites and are characterized by a wide range of magma compositions. The alkaline magmatism in Brazil presents a great variety of occurrences, forming many exotic lithologies, distributed in suites and alkaline districts with Neocretaceous age. The Passo da Capela Alkaline Suite (Horbach et al., 1986), constituted of more than 30 plugs, dikes and pipes of feldspathoid rich phonolites, represents the register of the last magmatic event in south Brazil, in the Mesozoic ending. Apart from the tectonic and petrologic significance, those rocks have a considerable economic importance, due to its high contents of volatile elements (CO₂, B, F, Cl), Rare Earth Elements (REE) and incompatible elements, such as P, Nb, Zr, Ba, U, Th, Sn, Ta and W. Although apatites are the main bearer of these elements, no specific study has yet been carried out in the Passo da Capela Alkaline Suite.

In this study, is presented the detailed characterization of the different textures and compositions of apatites from the Passo da Capela Alkaline Suite, aiming the comprehension of the volatile and trace elements, especially Rare Earths, and its evolution in magmatic processes.

Geological Setting

The study area is inserted in the Dom Feliciano Belt, which its West limit is the Dorsal Canguçu Shear Zone (DCSZ), and its East limit are the rocks from the Coast Plain. The Dom Feliciano Belt is composed of granitic-gneiss-migmatite rocks with intense magmatism from the Brasiliano Event (650-500my) in a Paleoproterozoic crust (Babinski et al., 1997). Within the Dom Feliciano Belt, is inserted the Arroio Moirão Graben, in the contact between the Tijucas Terrain to the West and the Pelotas Batholith, to the East. The graben is an elongated depression, associated with extensional systems, delimited by structural highs, named horsts, that are produced by normal faults (Guerra, 1993). The Arroio Moirão Graben (Figure 1) is an elongated structure with NE/SW direction, which delimits the sedimentary rock exposures of the Rosario do Sul Group and the Parana Basin, and is delimited by the Acoiteia-Piquiri Fault Zone to the West, and the Dom Feliciano Fault Zone, to the East, both reactivations of ancient Proterozoic crustal structures (Santana da Boa Vista Shear Zone and Canguçu Dorsal Shear Zone, respectively). Those structures separate to the North, the Serra das

Encantadas, and to the South, the Serra de Canguçu, which are collectively referred to as Serras do Sudeste (Ab'saber, 1964).

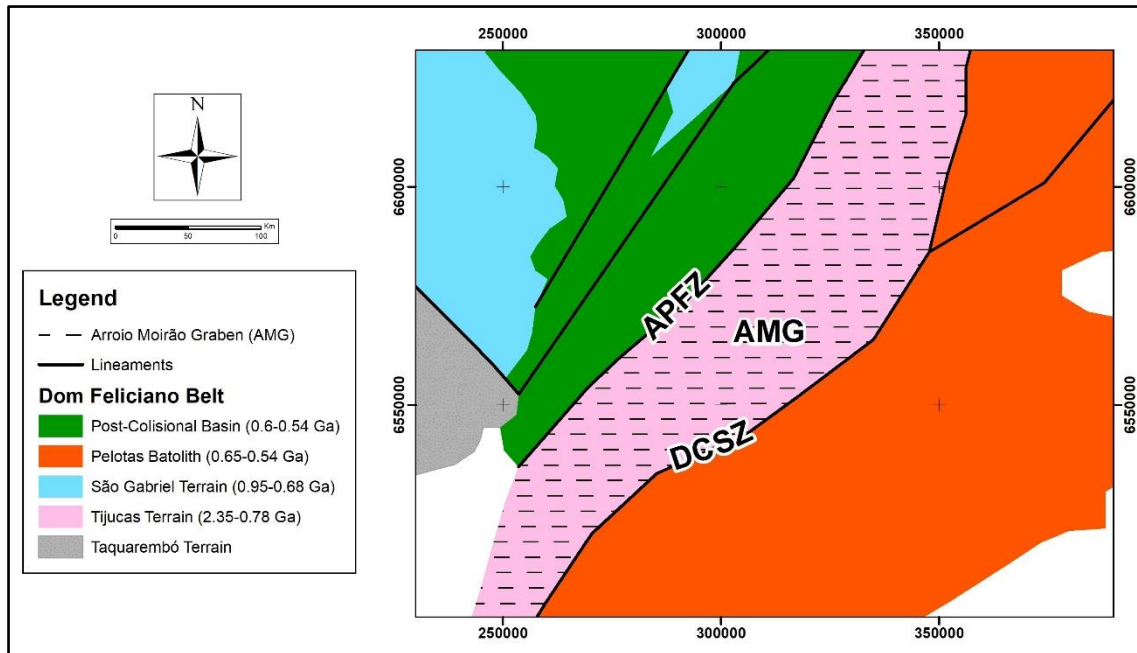


Figure 1. Positioning of Arrio Moirão Graben inside Dom Feliciano Belt. APFZ = Acoiteia-Piquiri Fault Zone; AMG = Arrio Moirão Graben; DCSZ = Dorsal Canguçu Shear Zone

The inner part of the Arrio Moirão Graben is characterized by the wide occurrence of Mesozoic sedimentary rocks of the Rosario do Sul Group, which includes sandstones from Santa Maria and Sanga do Cabral Formations, that are remnants of the Parana Basin. It is hypothesized that the structuring of the graben is associated with a significant post-Paleozoic tectonic event, in which occurred the reactivation of these weakness zones in the crust and other basement structures (Bilhar, 2021). There is also the possibility that those movements may still be responsible for the positioning of the phonolitic bodies of the Passo da Capela Alkaline Suite (Figure 2) inside the graben.

The alkaline magmatism of the Brazilian South-Southeast region took place during the intense phenomenon of slow movement of the Earth's crust (diastrophism), which affected it after a prolonged tectonic calm, in the Upper Paleozoic (Almeida, 1983). It is linked to the late-Cretaceous-Eocenic alkaline magmatism stage of the Sul-Americana Platform (Almeida et al., 2013), inserted in newly formed marginal and coast basins, and in the basement (Mizusaki and Thomas Filho, 2004), probably influenced by the thinning and fracturing of the crust at the beginning of the continental break and separation of the South American and African continents. Most alkaline

bodies are limited to areas that were affected by the Brasiliano Orogeny. The bodies are lodged in the deep and extensive fault zones, once the preferred sites for the intrusion of alkaline magmatism are weakness zones inherited from the basement and reactivated areas, because the continental crust is thinner. The age distributions of these igneous bodies reveal the incidence of the magmatism phase called Aptian-Albian igneous attenuation (Almeida et al., 1996), with ages between 100-50 Ma (Ulbrich and Gomes, 1981).

It is considered that the alkaline intrusions have arisen where the NW fracture system, reactivated in the Mesozoic, crossed the NE oriented graben structure, covered by the Caneleira Formation (Ribeiro, 1978). Barbieri et al. (1987) state that the Brazilian alkaline/carbonatite associations of the Cretaceous Age are part of one of the most representative provinces for petrogenetic studies, since it is composed of many magmatic complexes that exhibit a wide lithological variety and are related to a common tectonic regime and lithospheric segments.

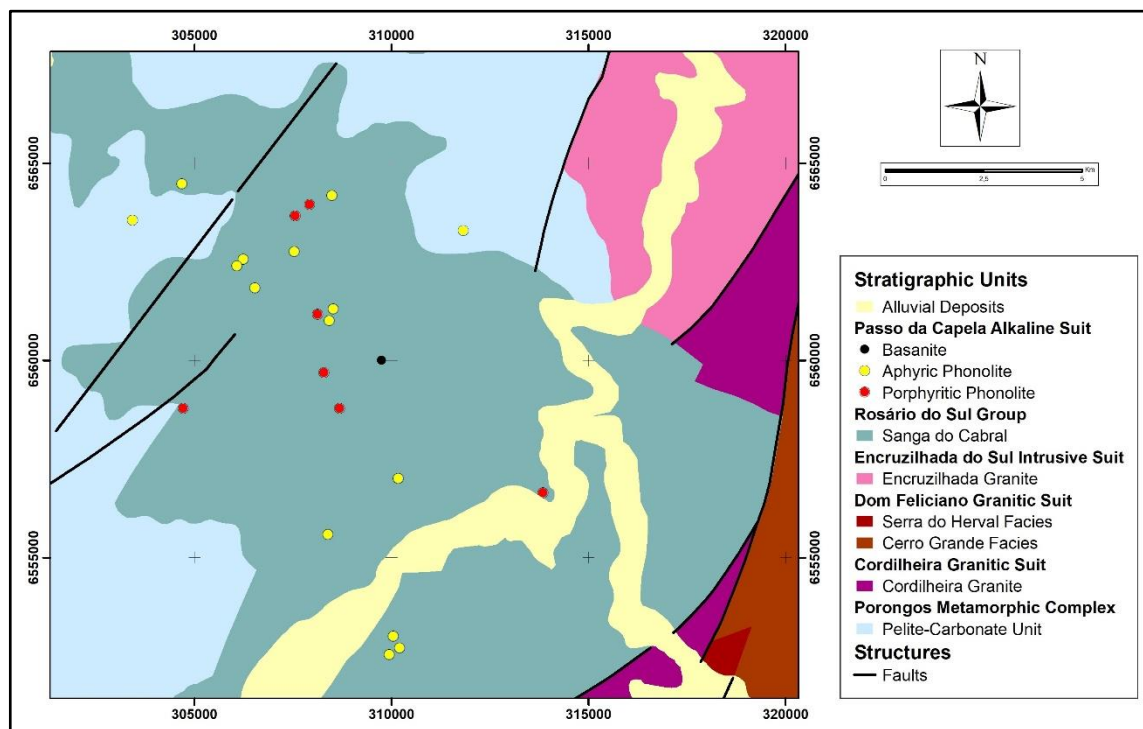


Figure 2. Geologic map of the Stratigraphic units present in the vicinity of Passo da Capela Alkaline Suite and the positioning of the alkaline bodies.

The studied rocks are part of a set of 34 necks and dikes predominantly of phonolitic compositions and locally basanites.

Through chemical, mineralogical and textural evidence, Silva (2018) suggests the occurrence of magmatic evolution processes, starting from a basanitic magma to its most differentiated terms, forming the porphyritic and aphyric phonolites.

The author describes the three lithotypes:

The parental magma formed initially the basanites, described as rocks with megacrystals of phlogopite, mafic phenocrysts of pyroxenes and crystals of nosean biotite and olivine, coarse porphyritic texture and a matrix composed of pyroxene, analcime, sanidine and plagioclase microphenocrysts. The accessory minerals present are apatites and titanites. Three petrographic varieties of pyroxenes are observed: i) homogenous phenocrysts, without petrographic zonation; ii) zoned phenocrysts, with a green core, without zonation and with corrosion features in contact with the edge, and colorless edges with concentric zonation, euhedral and without corrosion features. Apatite inclusions are found at the edges of phenocrysts; iii) colorless phenocrysts with zoned edges, in which the core does not show zonation and the colorless edges show strong concentric and euhedral zonation, without corrosion features and with apatite inclusions.

A differentiated term formed after the basanite is the porphyritic phonolite, with a coarse porphyritic texture, euhedral to subhedral feldspar megacrystals with oscillatory zonation. There are subordinated texture occurrences, such as glomeroporphyritic in garnet phenocrysts, pyroxene and feldspathoids, and mafic pyroxene cumulates. Phenocrysts are also found in smaller sizes than megacrystals, euhedral, with simple twinning and rare inclusions of feldspathoids.

At last, the most differentiated terms described as aphyric phonolites, rocks with feldspathoids, with an aphyric to subaphyric texture, with rare phenocrysts, which present an aphanitic matrix. The phenocrystals are feldspars and feldspathoids, but rare pyroxene and garnet phenocrystals with disequilibrium features. In addition to the phenocrystals, the matrix is composed of microphenocrysts and very fine crystalline interstitial material, without vitreous material. The predominant texture of the matrix is trachytic, with alkali-feldspar and clinopyroxene orientation.

The main differences found in this lithotypes are: i) Presence of pheno- and megacrystals; ii) Different mineralogy between the same rocks, and iii) Corroded phenocrystals and in disequilibrium in aphyric phonolites (the most differentiated term).

Experimental methods

In this study, were analyzed thin sections of basanites, porphyritic and aphyric phonolites through Polarizing microscope, Scanning Electron Microscope and the Electron Microprobe Analyzer (EMPA) from the Petrology and Geochemistry Research Center (CPGq) at Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS)

Apatite microprobe microanalyses and x-rays maps were done in two distinct analytic conditions. One in 15 kV and 10 nA, for the acquisition of P, Ca and F, with counting time of 40, 20 and 100 seconds, respectively. The other one also uses 15 kV, but with 60 nA current, for the acquisition of Na, Mg, Si, Cl, Ti, Mn, Fe, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd and Sm. Calibration standards were: apatite for Ca, P and F; albite for Na; olivine for Mg and Fe; wollastonite for Si; tugtupite for Cl; rutile for Ti, rhodonite for Mn, SrSO₄ for Sr; YPO₄ for Y; CePO₄ for Ce; NdPO₄ for Nd; LaPO₄ for La; PrPO₄ for Pr. The counting time at the peak was 30 seconds, and for the backgrounds was half of the peak times.

The thin sections used in this study were XBAS1, XBAS2 and XBAS3 for basanite, M37D, P08, 26A and P137 for porphyritic phonolites and X34-3B, MX28A and M39A for aphyric phonolites, totalizing 133 microprobe analysis.

Apatite analyses were done in two distinct analytic conditions. One in 15 kV and 10 nA, for the acquisition of P, Ca and F, with counting time of 40, 20 and 100 seconds, respectively. The other one also uses 15 kV, but with 60 nA current, for the acquisition of Na, Mg, Si, Cl, Ti, Mn, Fe, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd and Sm. Calibration models used were: apatite for Ca, P and F; albite for Na; olivine for Mg and Fe; wollastonite for Si; tugtupite for Cl; rutile for Ti, rhodonite for Mn SrSO₄ for Sr; YPO₄ for Y; CePO₄ for Ce; NdPO₄ for Nd; LaPO₄ for La; PrPO₄ for Pr. The counting period at the peak was 30 seconds, and the counting period for the backgrounds was half of the peak times.

Results

Textural Aspects

In basanites, apatites tend to present sub hexagonal, anhedral to subhedral shapes, with dimensions less than 0.1mm. Predominantly are included in pyroxenes, both in the core and in the rim of the crystals, and also being in the matrix, as phenocrysts, eventually dispersed and commonly attached to the pyroxene's edges (Figure 3).

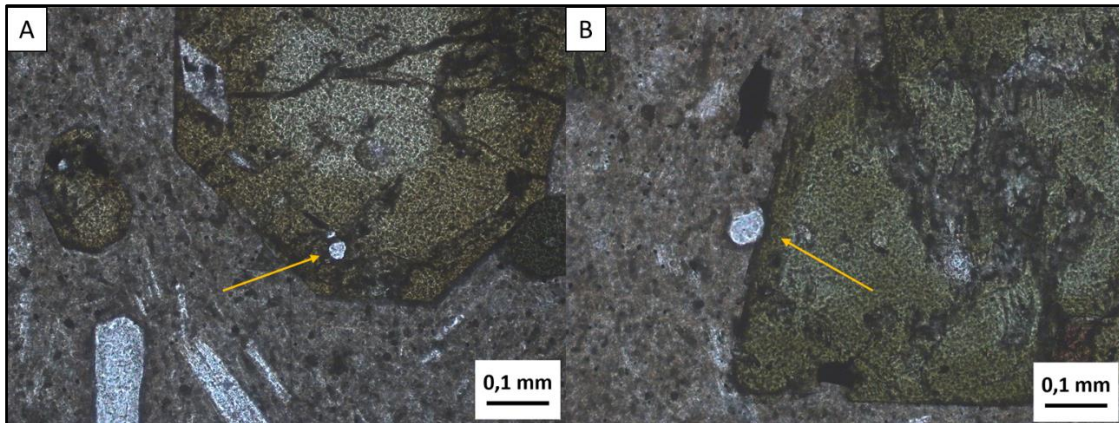


Figure 3. Apatites present in basanites. A) Apatite in the rim of the pyroxene; B) Apatite attached in the pyroxene's edge.

In porphyritic phonolites are found acicular and prismatic apatites, measuring less than 0.1mm. Those apatites tend to present subhedral to euhedral shapes, both in basal, prismatic and hexagonal bipyramid sections, and also exhibiting corrosion features in some crystals. These apatites are included in pyroxenes and garnet, both in the core and in the rim of them, and also appear as phenocrysts dispersed in the matrix (Figure 4).

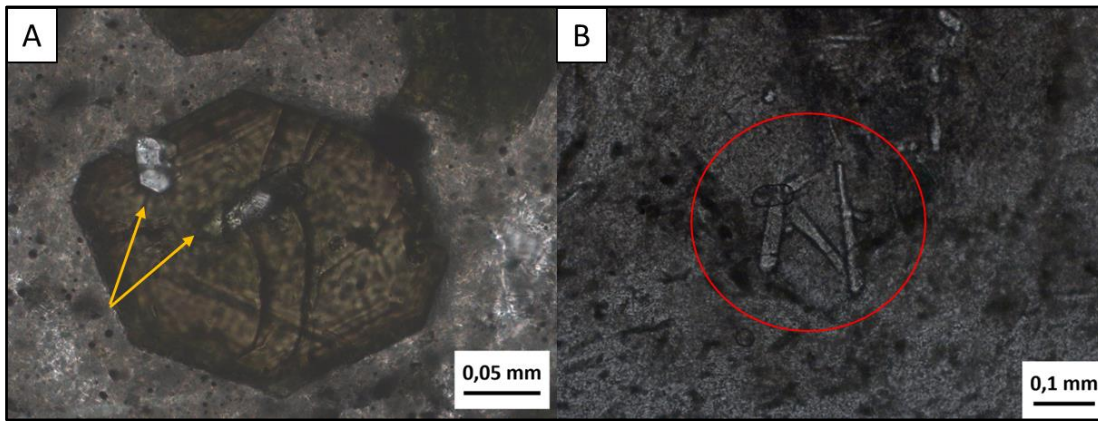


Figure 4. Apatites present in porphyritic phonolites. A) Apatites included both in core and rim of a pyroxene; B) Acicular apatites in the matrix.

Apatites from aphyric phonolites have acicular and prismatic habits, with subhedral to euhedral shapes, both in basal sections and prismatic sections, and dimensions equal or greater than 0.1mm. These apatites are found as phenocrysts, dispersed in the matrix or attached to pyroxenes, and also as inclusions in garnets and pyroxenes, both in the core and in the rim of these crystals (Figure 5). Some phenocrysts form rounded grains.

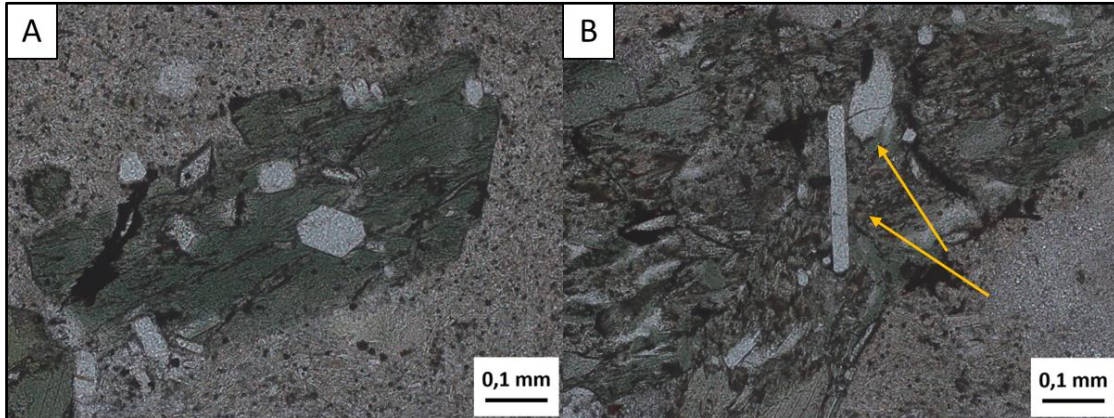


Figure 5. Apatites included in aphyric phonolites. A) Apatites in the whole extent of a pyroxene. B) Apatites both in the core and the rim of pyroxenes.

Zoning (topology)

Images through Back-Scattered Electrons (BSE) made it possible to visualize different types of zoning, differentiated into the three lithotypes.

In basanites, two zonings can be observed in the biggest phenocrysts (> 100 μm) (Figure 6A): oscillatory and patchy. Relatively homogeneous regions in BSE are described as a core with well-marked and indented limits that indicate dissolution. These regions are followed by the overgrowth of parallel zones to the external limits,

where there is an alternation of relatively more bright regions (correspondent to the composition with higher atomic numbers) and darker regions. The passage through these zones is gradual. Patchy zonation is observed both in phenocrysts and in apatites included in pyroxenes, always with abrupt and/or truncate d contacts, frequently fractured. Simple oscillatory zonation is observed in subhedral apatite microphenocrysts (< 50 μm) dispersed in the matrix (Figure 6A).

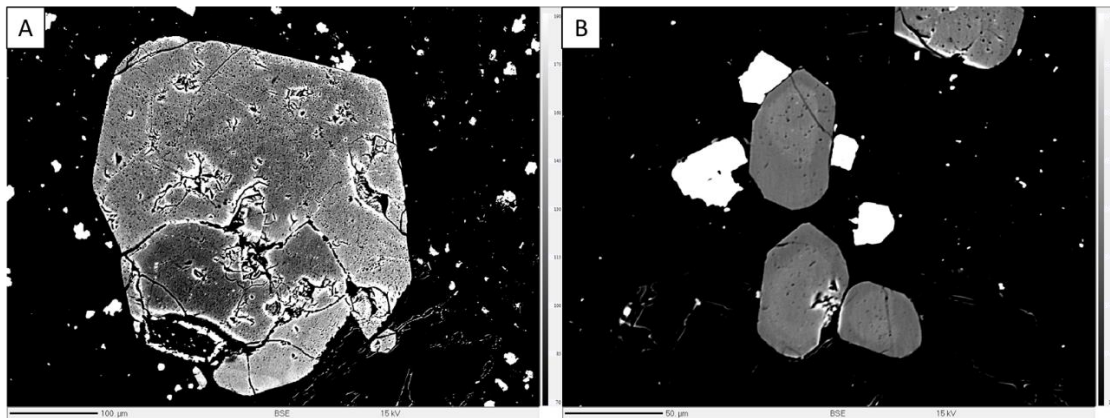


Figure 6. Zonation of apatites in basanites. A) Patchy zonation in apatite phenocryst; B) Oscillatory zoning in apatites phenocrysts.

In porphyritic phonolites, apatites included in garnet, pyroxenes and bigger phenocrysts (approximately 100 μm) exhibit concentric and oscillatory zonation. In BSE images, it is observed a euhedral core with rectilinear rims, that grades to zones with compositional alternance. The external zones and relatively brighter present abrupt contacts and not rarely, intercept the external growth zones (Figure 7A). In some phenocrysts, zonation is simple, caused by the presence of a thin layer, brighter in the outermost part of the rim of the grains (Figure 7B). Microphenocrysts (smaller than 50 μm) do not present zonation (Figure 7C).

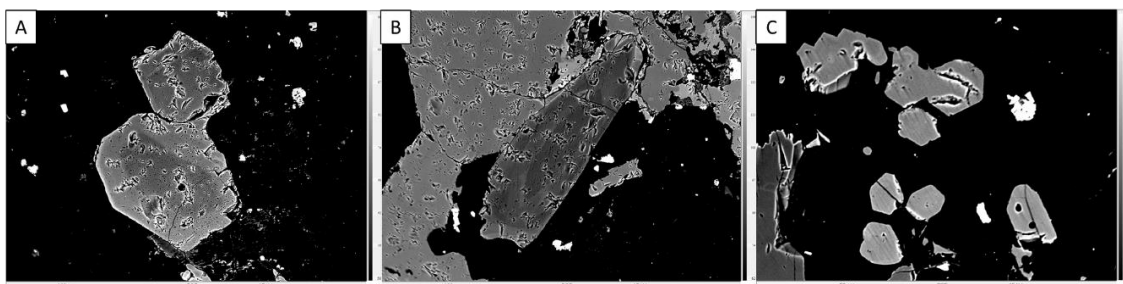


Figure 7. Apatite zonation in porphyritic phonolites. A) Oscillatory zonation in apatite phenocryst; B) Banded oscillatory zonation in apatite included in garnet; C) Homogeneous apatite crystals.

Aphyric phonolites show apatites, included in pyroxenes and garnets or as phenocrysts (100 μm) in the matrix. As well as in porphyritic phonolites, these apatites show banded oscillatory zonation, The innermost are relatively darker in BSE images (Figure 8A), and is common the occurrence of an internal brighter zone that intercepts and reabsorbs the innermost zones (Figure 8B and C). Occasionally, this zone repeats in external parts of the grain. A simple zonation is observed in the form of a thin and brighter rim at the edges of the crystal, and abrupt contact with the core (Figure 8D). Microphenocrysts (50 μm) disperse in matrix do not show zonation.

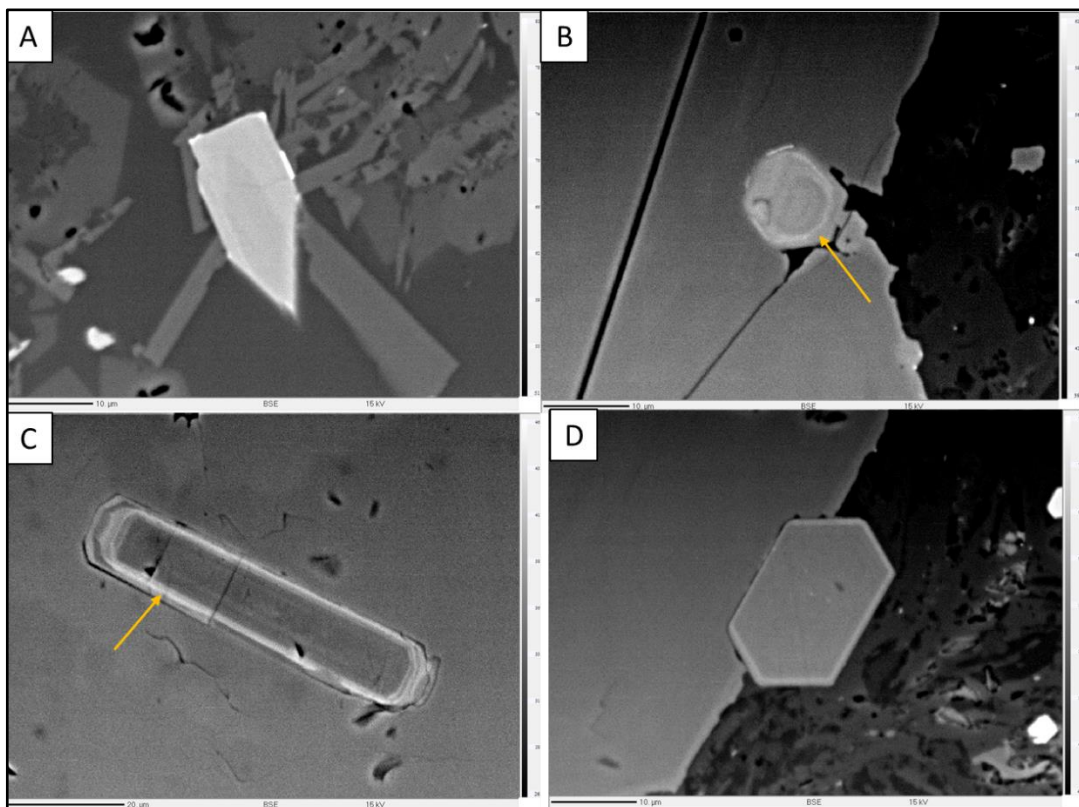


Figure 8. Apatite zonation in aphyric phonolites. A) Relatively darker zones in the center of the apatite; B) Banded oscillatory zonation in apatite's basal section, with a brighter internal zone (pointed by the yellow arrow); C) Banded oscillatory zonation in apatite's prismatic section, with a brighter internal zone (pointed by the yellow arrow); D) Simple zonation in apatite phenocryst, attached to a pyroxene.

Chemical Composition

The average composition of the apatites analyzed in basanites, porphyritic and aphyric phonolites from Passo da Capela Alkaline Suite can be seen in Table 1, and all data are available in the Annexes.

In general, apatites present high contents of CaO (52-54 wt%) and P_2O_5 (38-40 wt%), besides the predominance of F (> 3 wt%) over Cl (> 0,15 wt%), classifying them

as Fluoroapatites. Significant contents of SiO₂ (1-2 wt%) and SO₃ (>1,5 wt%) are observed, and considerable REE contents (> 2wt%) as well, especially La₂O₃ and Ce₂O₃.

Table 1. Concentration of major elements (wt%) and standard deviation (∂) in apatites from Passo da Capela Alkaline Suit, obtained by EMPA.

Lithology	Basanite		Porphyritic Phonolite		Aphyric Phonolite	
	n.o.a	∂	n.o.a	∂	n.o.a	∂
P₂O₅	40,931	0,938	38,422	0,472	38,743	2,010
SiO₂	0,949	0,339	1,771	0,226	1,560	0,990
SO₃	0,914	0,271	1,192	0,106	0,755	0,574
MgO	n/a	n/a	0,004	0,013	0,058	0,096
CaO	54,990	0,543	52,688	0,513	53,345	1,169
MnO	n/a	n/a	0,062	0,014	0,093	0,035
FeO	n/a	n/a	0,368	0,489	0,246	0,252
SrO	n/a	n/a	1,431	0,096	0,976	0,183
Na₂O	n/a	n/a	0,230	0,128	0,269	0,133
H₂O	1,754	0,020	0,186	0,013	0,201	0,042
F	n/a	n/a	3,277	0,084	2,918	0,311
Cl	0,147	0,051	0,054	0,012	0,051	0,033
REE	n/a	n/a	1,750	0,544	1,998	1,481
Total	99,686		101,937		101,684	
O=F, Cl	0,033	0,012	1,392	0,035	1,241	0,134
Total	99,653	0,983	100,545		100,564	

Note: n.o.a = number of analysis; n/a = not available.

Table 2. Chemical formulae of apatites based on 25 cations in apatites from Passo da Capela Alkaline Suit, obtained by EMPA.

Chemical formulae based on 25 cations						
	Basanite		Porphyritic Phonolite		Aphyric Phonolite	
	a.p.f.u.	∂	a.p.f.u.	∂	a.p.f.u.	∂
S	0,115	0,034	0,139	0,017	0,113	0,084

P	5,799	0,089	5,236	1,051	5,782	0,253
Si	0,159	0,058	0,905	1,176	0,278	0,179
Mg	n/a	n/a	0,029	0,172	0,016	0,025
Ca	9,860	0,044	9,609	0,639	10,081	0,151
Mn	n/a	n/a	0,027	0,038	0,014	0,005
Fe	n/a	n/a	0,364	0,623	0,037	0,038
Sr	n/a	n/a	0,128	0,030	0,100	0,018
Na	n/a	n/a	0,109	0,235	0,071	0,018
F	n/a	n/a	1,675	0,228	1,628	0,169
Cl	0,042	0,014	0,023	0,050	0,015	0,010
OH	1,958	0,014	0,372	0,252	0,369	0,151
REE	n/a	n/a	0,109	0,042	0,131	0,099
Total	17,933	0,030	18,811	0,192	18,671	0,094

Note: a.p.f.u. (atoms per formulae unit).

Apatites present in basanites have an average content of 54 wt% CaO, 40 wt% P₂O₅ and 0,15 wt% Cl, and also 0,9 wt% SiO₂ and SO₃. Two chemical behaviors are observed in apatite phenocrysts. The biggest phenocrysts (> 100 µm) show a homogeneous internal region, richer in P and Ca, which is abruptly interrupted and followed by the crystallization of Si and S richer compositions, that alternate, originating the oscillatory zonation (Figure 10). This behavior is also seen in fragments of phenocrysts included in pyroxenes. The microphenocrysts (< 50 µm) show two concentric zones with opposite characteristics, a core richer in Si and S and a rim with more P and Ca. As a general tendency, the zones rich in S and Si have the highest Cl contents among Passo da Capela Alkaline Suite apatites, between 0.1 and 0.3 wt%, contrasting with values 0.01 and 0.03 wt% and between 0.01 and 0.03 wt% in areas with higher P and Ca (Figure 9).

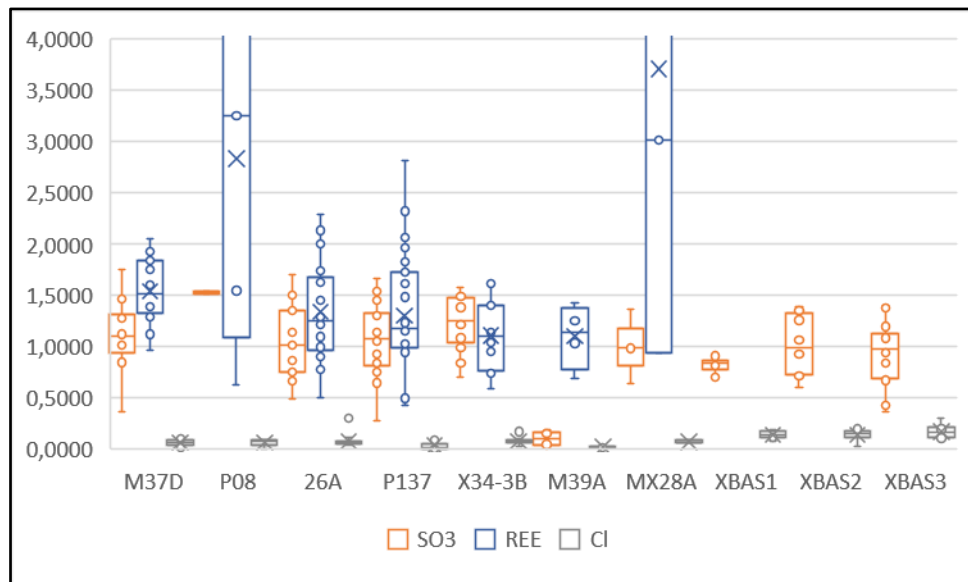


Figure 9. General tendency for SO₃, REE and Cl for porphyritic phonolites (M37D, P08, 26A and P137), aphyric phonolites (X34-3B, M39A and MX28A) and basanites (XBAS1, XBAS 2 and XBAS3). The contents in Y axis are expressed in wt%.

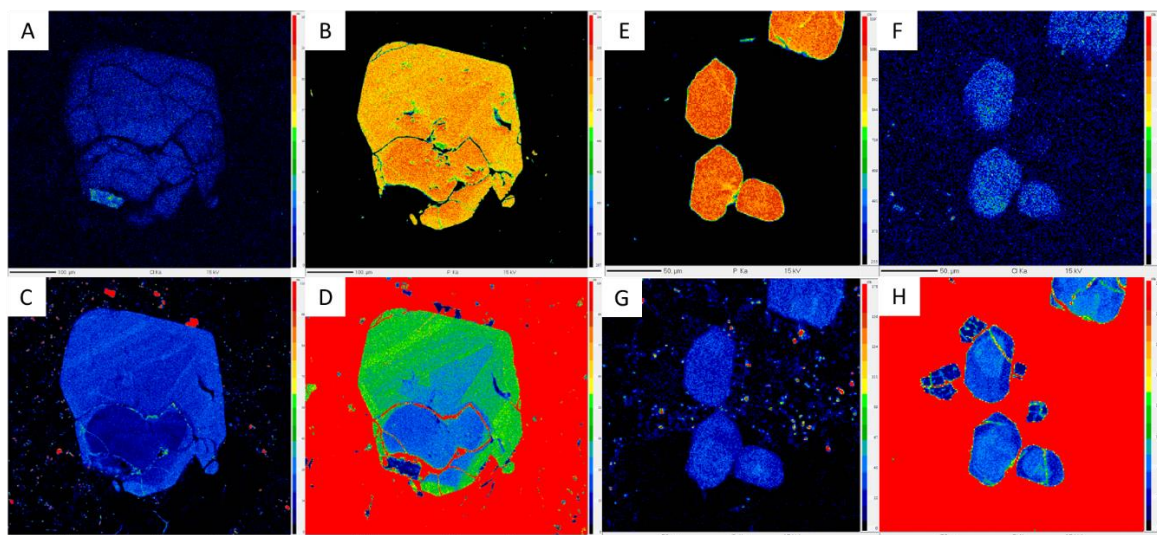


Figure 10. Compositional X-Ray maps showing different elements for apatite phenocrystal (A, B, C and D) and microphenocrystal (E, F, G and H) in basanite. A) Cl composition; B) P composition; C) S composition; D) Si composition; E) Cl composition; F) P composition; G) S composition; H) Si composition.

The apatites of porphyritic phonolites contain on average CaO contents of 52 wt%, P₂O₅ of 38.42 wt%, F above 3.2 wt% and Cl up to 0.05 wt%. It is also observed SiO₂, SO₃, SrO and REE contents above 1 wt%. In smaller quantities, MgO, FeO, Na₂O and Cl are present, less than 0.5 wt%. The phosphorus, calcium, silicon and REE contents vary internally within the grains and in the different textures observed. Oscillatory zonation, common in phenocrysts and inclusions in pyroxenes and garnet,

shows a homogeneous central region with high P and Ca followed by concentric zone(s) with higher substitution of P by Si that alternate reaching the highest S contents in grain edges (Figure 11). The composition of the microphenocrysts (< 50 μm) is homogeneous, or with restricted substitution of P for Si towards the rims.

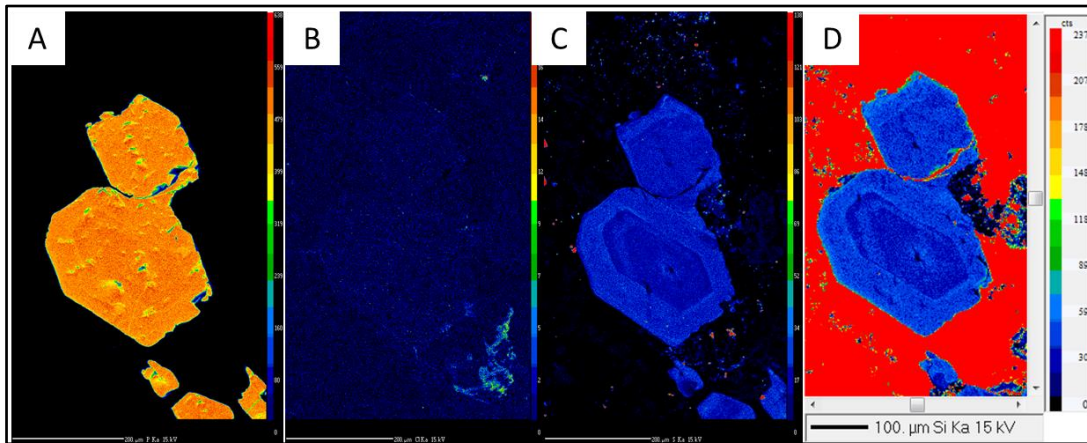


Figure 11. Compositional X-Ray maps showing different elements for apatite crystal in porphyritic phonolite. A) P composition; B) Cl composition; C) S composition; D) Si composition.

In aphyric phonolites, apatites show average CaO contents of 54 wt%, P_2O_5 of 38 wt%, F above 3 wt% and Cl below 0.09 wt%. Other elements present in significant quantities are SiO_2 , SO_3 , SrO and REE, above 1 wt%. In smaller quantities, contents of up to 0.2 wt% of MgO, MnO, FeO and Na_2O are observed. The compositional variations follow the same zonation patterns as the porphyritic phonolites, with internal regions richer in P and Ca that are replaced by Si and S forming thin concentric zones in an oscillatory pattern (Figure 8A). The outstanding feature in these apatites is the occurrence of one or more zones with a higher concentration of Si+S (bright zones in BSE images). These zones are evidenced by the corrosion and rounding of the interfaces (Figure 8B and C). The microphenocrysts are compositionally homogeneous, with the lowest contents of S, Si and REE. Eventually, they show a thin zone of overgrowth richer in S and Si (Figure 12).

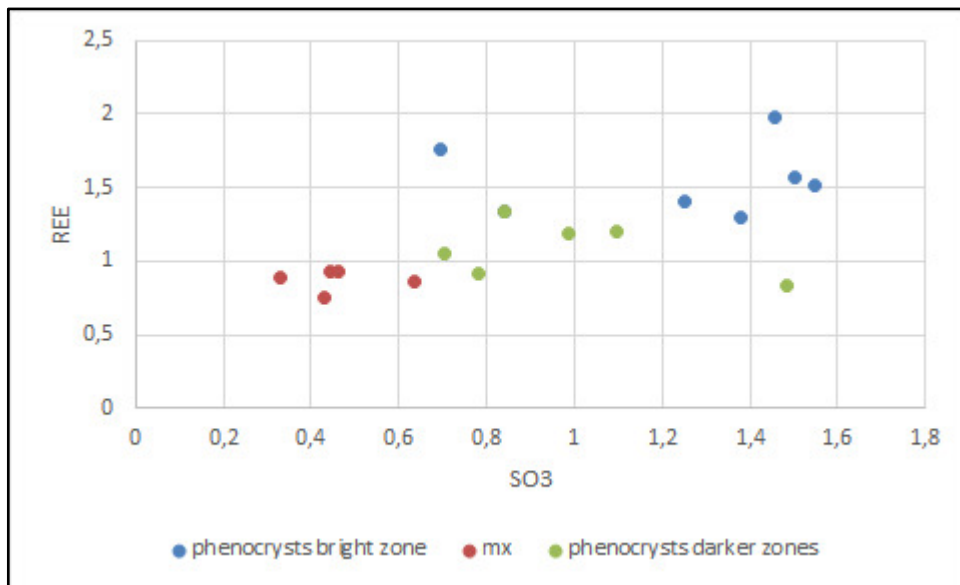


Figure 12. Differences in concentrations of REE and SO₃ in brighter and darker zones and in the matrix apatites phenocrysts of aphyric phonolites.

Discussions

In this section, it will be first discussed the relative time of apatite formation and the sequence of crystallization. Then, using the apatite composition, it is evaluated the melt evolution and the REE distribution in these rocks.

From the correlation between the shape size and textures of apatites in different rocks, it was possible to understand that they do not belong to different generations as it was stated in previous works (Silva, 2018), but instead, these apatites represent the continuity of crystallization at different magmatic stages. It is attested by the similarities of phenocrysts in phonolites that are euhedral and occur in the two same grainsizes, $> 100\mu\text{m}$ and $<50\mu\text{m}$. In basanites the general tendency for these crystals is subhedral and anhedral with the same grain sizes of the phonolites.

The growth of these apatites possibly occurred at the beginning of magma crystallization, at the same time as pyroxenes. Their relationship is indicated by the presence of apatites sometimes included in the pyroxenes, sometimes present at their edges. They continue to form and grow, after the end of the crystallization of pyroxenes, evidenced by the microphenocrysts populations. This temporal relationship is also seen in garnets phenocrysts where apatite crystals are either at the core or in the oscillatory zoned rims.

The equilibrium between the crystals and the fluids during cooling tends to form crystals with uniform compositions (Vernon, 2018). In all studied lithologies, the existence of zoned apatite crystals indicates the occurrence of disturbances in balance during the crystallization of the melt. The author also states that, in some crystals, the diffusion rate and exchange of ions may be too slow for it to adjust to the change of composition, so that only the center of the crystal is in equilibrium with the liquid, resulting in compositional zonation. In general, the internal homogeneous zone of phenocrysts in all rocks are volumetrically larger suggesting an initial period of equilibrium crystallization.

Compositional zonation can indicate magmatic processes such as differentiation and/or magma mixing (Streck, 2008), This type of zonation is recurrent in the apatite inclusion population and in phenocrysts of basanite, porphyritic and aphyric phonolites. In aphyric terms, the occurrence of fine scale zonation is also common, which reflects magmatic imbalance until the very end of crystallization. (Ladenburger, 2016).

The rare apatite large phenocrysts from basanites tend to show patchy and oscillatory zonation, with a core to rim differentiation (Figure 10). The interface between the two major zones is commonly rounded and corroded. Ladenburger et al. (2016) also states that rounded cores in apatite crystals can be attributed to the country rock heritage or magma mixing, and patchy zonation are attributed to the effects of metasomatic fluids. Both features are seen in apatites included in basanites, however, the ones that show rounded cores do not compositionally diverge of the following phases (see below) and can just indicate a more primitive magmatic pulse that imbalanced with the next one and affected the crystals, exhibiting rounded features, corrosion or truncation, followed by an overgrowth of a new apatite phase. The metasomatic fluid effect hypothesis cannot be acknowledged, face the absence of metasomatic alteration features.

Apatite zonation is related to compositional variation of the fluid. These variations can be a consequence of the incorporation of different elements that easily adapt to its crystal structure (Pan and Fleet, 2002). Several authors describe the processes of coupled substitutions for apatites (Ronsbo, 1989; Pan and Fleet, 2002; Zirner et al, 2015), that involves the elements Ca, P, Si and REE. In the apatites of Passo da Capela Alkaline Suit, the substitutions include, besides the mentioned elements, S, Na and Cl.

Apatites presents a strong correlation between Si+S and P, once Si and S are elements that easily accommodate in the crystal site occupied by the element P, since its ionic radii are very similar (McConnell, 1937). In basanites, apatites present less variation of P and a slight substitution of Si+S. In aphyric phonolites, apatites follow the same tendency, but with higher values of the Si+S substitution. For the porphyritic phonolites, the apatites present greater P variations, followed by the highest Si+S substitution and don't match the correlation line of the other rocks (Figure 13).

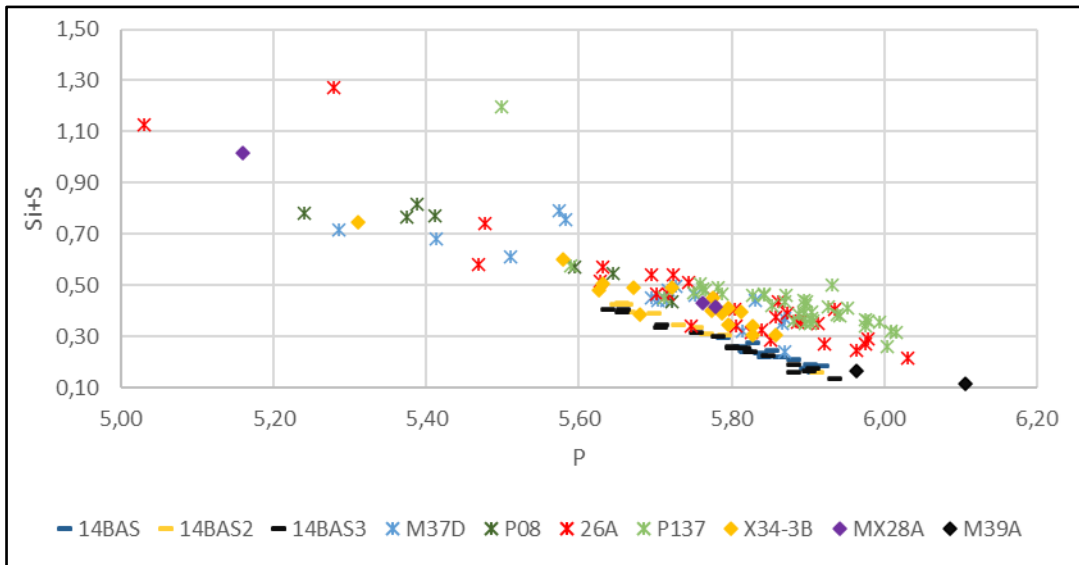
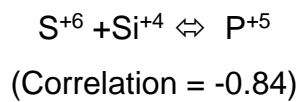


Figure 13. Correlation diagram between Si+S versus P in apatites from basanites, porphyritic and aphyric phonolites.

Apatites of basanites and aphyric phonolites follow the substitution model:



In general, apatites of porphyritic phonolites do not follow this correlation, and the substitution model that better describe their chemistry also involves the exchange of Ca for REE and Na (Figure 14):

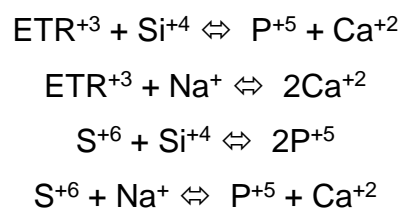


Figure 14 shows a positive correlation (+0.95) for the substitution S+ETR x Si+Ca for all samples. The points off the straight line in the main correlation can represent contaminated analysis.

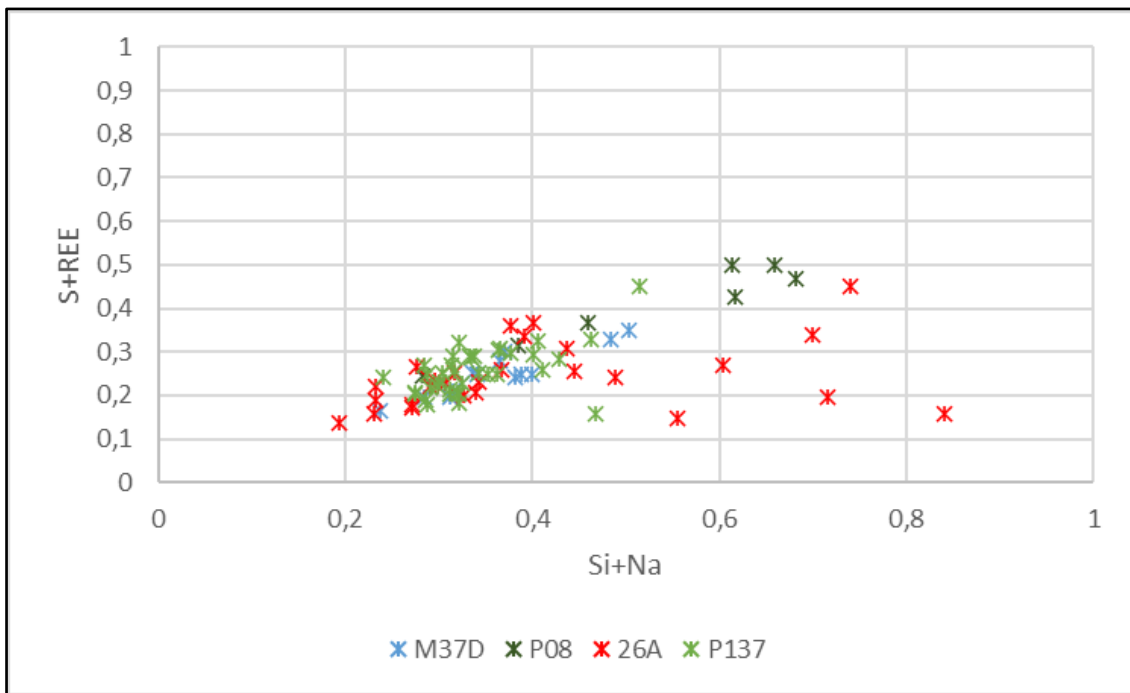


Figure 14. Correlation diagram between S+REE versus Si+Na for porphyritic phonolites.

In porphyritic (Figure 11) and aphyric phonolites, it is commonly observed these substitutions in zoned crystals, which its core is enriched in P relative to its rims, and Si+S behaves the opposite ways.

Microphenocrysts of the matrix in these rocks are not zoned or present a compositional zonation more restrict, with decrease of REE and S regarding other occurrences.

A specific characteristic of aphyric phonolites is the existence of zones with higher concentrations of REE, Si and S, that can repeat themselves towards the rims of the grains (Figure 15A). It is also observed the existence of grains with only a thin zone, richer in REE, Si and S, with an overgrowth in the border of homogenous crystals (Figure 15B).

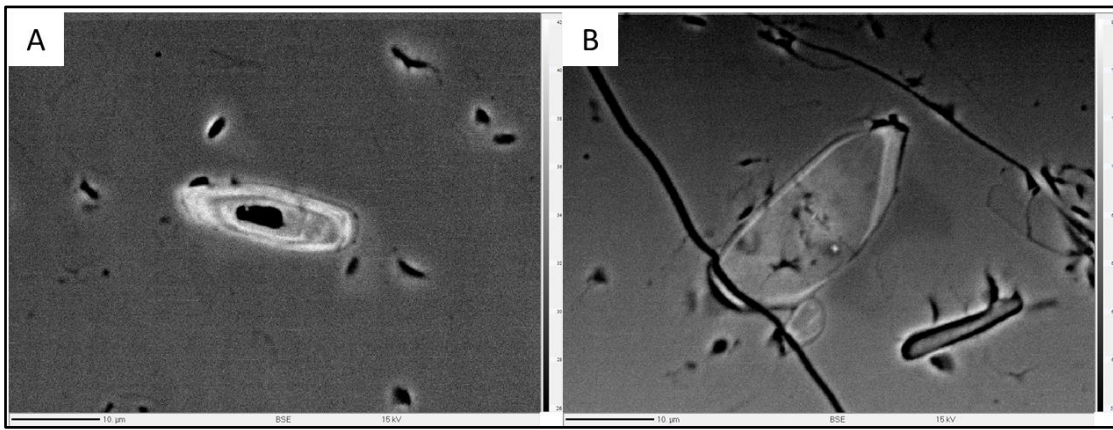


Figure 15. Different zonations of apatite crystals in aphyric phonolites showing a brighter rim with enrichment of REE, Si and S. A) Oscillatory zonation and two brighter zones; B) Thin and enriched zone in the rim of apatite crystal.

In porphyritic (Figure 11) and aphyric phonolites, it is commonly observed these substitutions in zoned crystals, which a core enriched in P relative to the Si+S rich rims. The microphenocrysts of the matrix in these rocks are not zoned or present a more restrict compositional zonation, with lower values of REE and S regarding their occurrences.

A specific characteristic of aphyric phonolites is the existence of zones with higher concentrations of REE, Si and S, that can repeat themselves towards the rims of the grains (Figure 15A). It is also observed the existence of grains with only a thin zone, richer in REE, Si and S, with an overgrowth in the border of homogenous crystals (Figure 15B). All these features suggest a common evolution for apatites in both rocks, with earlier P and Ca richer compositions followed by higher Si and S contents that fluctuate or stabilize at the end of crystallization.

Apatites in basanites form two different populations. The rare larger phenocrysts with the same features as the phonolite's apatite and the microphenocrysts that show opposite zonation patterns, with higher amounts of Si and S in the core, decreasing towards the rims. The rarity and the most abundant occurrence as inclusions associated with the corroded and broken aspect of the larger phenocrysts suggest that they are the primitive apatites and that there was a change in the evolution pattern of this magma.

The presence and distribution of S in apatites suggest that the crystallization occurred from an oxidized magma, in which S is present as S⁺⁶ (Parat et al., 2011). Sulfur oscillation shows that the oxygen fugacity was variable over the phonolite crystallization. In the basanite apatites, it is observed an opposite trajectory, with a higher oxygen fugacity in the beginning of crystallization.

In all apatites, Cl tends to follow Si, however, this behavior can be erratic and does not characterize a zonation. This can be observed in the compositional maps (Figure 10 and Figure 11). McConnell (1937) suggests that Si can be the factor that controls Cl contents in apatites.

The high content of St in apatites of Passo da Capela Alkaline Suit can be related to the absence of plagioclase in these rocks, once Sr follows Ca. The small amounts of Sr in aphyric phonolites are compatible with the tendency of this element to decrease with the evolution magmatic differentiation (Ladenburger, 2016).

Studies in apatites from mantle xenoliths (O'Reilly and Griffin, 2000) show that they can be distinguish geochemically based on contents of F, Cl, CO₃ and Sr. Considering this division proposed by the authors, the apatites are equivalents to the Group 1, with high contents of F, Sr and REE and low Cl. According to the authors, these apatites have compositions consistent with high pressure of crystallization from melts that vary from silicatic to carbonatic.

Experiments show that the partition of Cl, F and S between apatite and the melt is dependent on the composition of the fluid, the temperature, and the pressure. The element Cl comes easily in the apatite with the decrease of pressure (Webster and Piccoli, 2015) and with the progress of crystallization, considering that the apatite crystallizes in a short gap of temperature (Piccoli and Candela, 2002). The high contents of Cl in apatite cores of the microphenocrysts in basanites, in association with disequilibrium features seen in the larger phenocrysts, suggest a possible pressure variation associated to the core crystallization. This population could be formed in a decompression episode.

The partition of S between apatite and the melt also is determined experimentally (Parat and Holtz, 2005), and is sensible to the concentrations of S in the magma. The element partitions in favor of the apatite once it decreases in the melt. The crystallization of feldspathoids in phonolites from Passo da Capela Alkaline Suit, especially the minerals of sodalite group (Silva, 2018) possibly behave as a controller of the zonation of S in the way that it leaves a relatively Si richer and S poorer melt, adequate to form these Si+S zones.

Apatite can also control the behavior of trace elements, such as REE and Sr in magmatic evolution (Webster and Piccoli, 2015). According to Prowatke and Klemme (2006), apatite enriches in REE with increase of Si in the melt. As it happens with S, the crystallization of feldspathoids can increase the contents of REE in apatites, caused by a relative enrichment of Si in the melt. These conditionings can explain the

oscillatory zoning of the apatites in porphyritic and aphyric apatites, and the occurrence of the bright zones of high Si, S and REE that characterizes aphyric phonolites, since this rock presents higher modal contents and varieties of feldspathoids (Silva, 2018).

Conclusions

Apatites proved to be a powerful tool to investigate the behavior of volatiles and trace elements in magmas, and can contribute to the understanding of complex magmatic systems, as is the case of the Passo da Capela Alkaline Suite.

From the combined analysis of all previously presented data, it is possible to establish a relative chronology of the crystallization of apatites in different rocks.

In all lithologies, apatites start to form during the crystallization of pyroxenes, as inclusions in all pyroxene and garnet zones, and their crystallization extends to the formation of microphenocrysts in the different phonolites. Apatites do not occur in equilibrium with the aphanitic matrix of any of studied rock.

Apatites are rich in F in all lithologies, classified as fluoroapatites, and they can be differentiated by the amount of Cl, which is higher in basanite.

The predominant texture in all lithologies is oscillatory zonation, which is observed in both inclusions and phenocrysts. This zonation marks a decrease in P and an increase in Si and S towards the end of apatite crystallization in phonolites, unlike in basanites, in which an increase in P and a decrease in Si and S is observed. Unzoned apatite microphenocrysts have lower S and ETR in aphyric rocks, revealing the depletion in these elements at the end of crystallization.

The main substitution that describes the compositional variation of apatites in porphyritic rocks involves the substitution of $\text{Ca}+\text{P} \Leftrightarrow \text{Si}+\text{ETR}+\text{Na}$, while in aphyric phonolites and basanites, the compositional variation is given by the substitution of $\text{P} \square \text{Si}+\text{S}$.

In both porphyritic and aphyric phonolites, apatite is in association with feldspathoids, indicating the oxidizing condition of the magma, which is also reinforced by the presence of melanite-type garnet (Fe^{+3}) in porphyritic phonolites and by the presence of pyroxene from the aegirine series (Fe^{+3}) and high amounts of iron oxides in aphyric phonolites. These minerals present a zonation marked by differences in the incorporation of Fe^{+3} and Ti, which combined with the zonation of apatites, highlights the fluctuation in oxygen fugacity in the magma, and aftermath, impacts the variation in the amount of S.

The crystallization of feldspathoids from the sodalite group, especially in aphyric phonolites, causes the relative enrichment of magma in Si, which is responsible for the incorporation of Si in the outermost bands of apatites, where there is also enrichment in REE, since apatites easily suit these elements into its structure.

The magma that generated these apatites was rich in F, with high oxygen fugacity, which crystallized under high temperature conditions. After the crystallization of the larger apatite phenocrysts in the basanites, it is suggested that a sudden decompression promoted the crystallization of Cl richer apatites.

The data obtained so far for porphyritic and aphyric rocks are compatible with the fractional crystallization model, and there seems to be no influence from other magmatic and hydrothermal processes. The origin of these magmas and the absolute chronology of events requires further and deeper investigation and apatite remains a promising tool.

References

Ab´Saber, A.N. O relevo brasileiro e seus problemas. In: Brasil - a terra e o homem, organizado por Aroldo de Azevedo. São Paulo: Companhia Editora Nacional, v. 1 – As bases físicas, p. 135-250, 1964.

Almeida, F.F.M. Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da região meridional da plataforma SulAmericana. Revista Brasileira de Geociências, v. 13(3), p.139- 158, 1983.

Almeida F.F.M., Carneiro C.D.R., Mizusaki A.M.P. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. Revista Brasileira de Geociências, v. 26(3), p.125-138, 1996.

Almeida, F.F.M., Carneiro, C.D.R., Bartorelli, A. O magmatismo Pós-Paleozoico no Brasil. In: Hasui Y, Carneiro CDR, de Almeida FFM, Bartorelli A. (Eds). Geologia do Brasil. São Paulo. Beca Especial, p. 430-452, 2013.

Babinski, M., Chemale, F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., & Silva, L.C. da. Juvenile accretion at 750-700 Ma in Southern Brazil. Geology, v. 24(5), p. 439-442, 1996.

Barbieri, M., Beccaluva, L., Brotzu, P., Conte, A., Garbarino, C., Gomes, C. B., Loss, E.L., Macciotta, G., Morbidelli, L., Scheibe, L. F., Tamura, R. M., Traversa, G. Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil. 1. The phonolite suite from Piratini, RS. Geochimica Brasiliensis, v1, 109-138p., 1987.

Bilhar, J.D. Evolução morfoestrutural do Gráben Arroio Moirão, RS: integração de técnicas geomorfológicas e de termocronologia por traços de fissão. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Geologia, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

CPRM-Serviço Geológico. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul, 1: 750.000. Porto Alegre, 2006.

Exército Brasileiro. Diretoria de Serviço Geográfico (DSG). Carta Topográfica Matricial Arroio Barroco (SH-22-Y-C-II-2), 1:50.000. Banco de Dados Geográficos do Exército. Ministério da Defesa, 1975.

Exército Brasileiro. Diretoria de Serviço Geográfico (DSG). Carta Topográfica Matricial Arroio da Bica (SH-22-Y-C-III-1), 1:50.000. Banco de Dados Geográficos do Exército. Ministério da Defesa, 1975.

Guerra, A.T. Dicionário Geológico-Geomorfológico. Rio de Janeiro: IBGE, 464p., 1969.

Horbach, R. Kuck, L. Marimon, R.G., Moreira, H.L., Fuck, G.F., Moreira, M.L.O., Marimon, M. P.C., Pires, J. L., Vivian, O., Marinho, D. A., Teixeira, W. Folha SH.22 Porto Alegre e parte das folhas SH.21 Uruguaiana e SI.22 Lagoa Mirim. Rio de Janeiro: IBGE - Levantamento de Recursos Naturais, v33, 29-312 p., 1986.

McConnell, D. Apatite Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences. New York, Springer-Verlag, 123p., 1973.

Mizusaki A.M.P., Thomaz Filho A. O magmatismo pós-paleozóico no Brasil. In: V. Mantesso Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B.de BritoNeves (eds). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Ed. Beca. p. 281-291, 2004.

O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L. Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle. *Lithos*, Issues 3-4, pp 217-232, 2000.

Pan, Y., Fleet, M.E. Composition of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 48(1), p. 13–49, 2002.

Parat, F., Holtz, F. Sulfur partition coefficient between apatite and rhyolite: the role of bulk S content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, V. 150, pp. 643-651, 2005.

Parat, F., Holtz, F., Klugel, A. S-rich apatite-hosted glass inclusions in xenoliths from La Palma: constraints on the volatile partitioning in evolved alkaline magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 162, pp. 463-478, 2011.

Piccoli, P. M., Candela, P. A. Apatite in Igneous Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 48(1), p. 255–292, 2002.

Prowatke, S., Klemme, S. Trace element partitioning between apatite and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 70, pp. 4513-4527, 2006.

Ribeiro, M. Uma província alcalina no Rio Grande do Sul – I Estudos Preliminares. Iheringia. Ser. Geol., Porto Alegre, v4, 59-71p., 1971.

Ronsbo, J.G. Apatite in the Ilímaussaq alkaline complex: Occurrence, zonation and compositional variation. Lithos, v. 106, pp. 71-82, 2008.

Silva, M.D. Novos estudos petrográficos e geoquímicos sobre a Suíte Alcalina Passo da Capela, Piratini - RS. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2018. [112f.] il. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2018.

Streck, M.J. Mineral Textures and Zoning as Evidence for Open Systems Processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 69, pp. 595-622, 2008.

Ulbrich H.H.G.J., Gomes C.B. Alkaline rocks from continental Brazil. Earth-Sci. Rev., 17:135-184, 1981.

Vernon, R.H. A Practical Guide to Rock Microstructure, 2nd. Edition. University Printing House, Cambridge CB2 8BS, United Kingdom, 443p., 2018.

Webster, J.D., Piccoli, P.M. Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive Mineral. Elements, 11(3), 177–182, 2015.

Zirner, A.L.K., Marks, A.W.M., Wenzel, T., Jacob, D.E., Markl, G. Rare Earth elements in apatite as a monitor of magmatic and metassomatic processes: The Ilímaussaq complex, South Greenland. Lithos, v. 228-229, pp. 12-22, 2015.

ANEXOS

Tabela de análises químicas das lâminas de basanita.

Lâmina	XBAS1		XBAS2		XBAS3	
	14	δ	9	δ		δ
SO ₃	0,815	0,100	1,058	0,273	0,920	0,316
P ₂ O ₅	41,444	0,499	39,685	0,360	41,155	0,816
SiO ₂	0,737	0,170	1,410	0,100	0,884	0,288
La ₂ O ₃	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ce ₂ O ₃	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
ETR	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
MgO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
CaO	54,977	0,302	54,193	0,168	55,398	0,294
MnO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
FeO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
SrO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
H ₂ O	1,763	0,014	1,733	0,019	1,758	0,017
Na ₂ O	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
F	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Cl	0,134	0,036	0,126	0,048	0,168	0,054
Total	99,870	0,541	98,205	0,329	100,284	0,632
O=F , Cl	0,030	0,008	0,029	0,011	0,038	0,012
Total	99,840	0,541	98,176	0,337	100,246	0,629

Tabela de análises químicas das lâminas de fonolito porfirítico.

Lâmina	M37D		P08		26A		P137	
n.o.a	14	∅	5	∅	21	∅	35	∅
SO ₃	1,15322	0,40155	1,49006	0,15497	1,04619	0,34346	1,07943	0,31982
P ₂ O ₅	38,4825	1,04729	36,8794	1,70494	39,0514	0,86678	39,2729	0,59498
SiO ₂	1,81259	0,67559	2,39862	0,74689	1,37	0,36968	1,50257	0,2847
La ₂ O ₃	0,53494	0,15053	0,96358	0,50867	0,53095	0,21617	0,45114	0,20471
Ce ₂ O ₃	0,99916	0,20285	1,86862	1,01263	0,80571	0,28079	0,846	0,33709
ETR	1,53411	0,31963	2,8322	1,5179	1,33667	0,4804	1,29714	0,53748
MgO	0,00321	0,0041	0,00368	0,00456	0,0081	0,03043	0,00229	0,00426
CaO	53,9122	0,47846	51,6342	1,5455	52,7171	0,68069	52,4877	0,45713
MnO	0,06306	0,018	0,06474	0,00825	0,06571	0,04094	0,05429	0,01539
FeO	0,33444	0,15957	0,4023	0,15304	0,58095	1,1144	0,15571	0,10305
SrO	1,21751	0,32211	2,01328	0,17102	1,19048	0,09765	1,30114	0,15011
H ₂ O	0,17526	0,18133	0,33672	0,17292	0,12952	0,15911	0,104	0,18913
Na ₂ O	0,19939	0,05844	0,1465	0,01266	0,37	0,29528	0,20343	0,05719
F	3,3658	0,57873	2,86512	0,39907	3,35381	0,4226	3,52143	0,51785
Cl	0,05712	0,03077	0,059	0,0299	0,07286	0,05649	0,02686	0,04057
Total	102,744		101,931		101,701		101,371	
O=F , Cl	1,43018	0,23954	1,21974	0,16178	1,42905	0,17734	1,48886	0,20977
Total	101,314		100,711		100,272		99,8811	

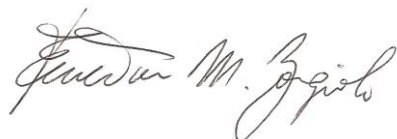
Tabela de análises químicas das lâminas de fonolito afírico.

Lâmina n.o.a	X34-3B		M39A		MX28A	
	17	∅	4	∅	3	∅
SO ₃	1,17124	0,31732	0,1	0,07616	0,99333	0,36019
P ₂ O ₅	38,3569	1,19168	40,9175	0,83308	36,9533	3,12938
SiO ₂	1,61719	0,51177	0,5425	0,15692	2,52	1,5386
La ₂ O ₃	0,35135	0,2191	0,3325	0,0562	1,40333	1,08427
Ce ₂ O ₃	0,83811	0,19858	0,765	0,28431	2,30333	2,10139
ETR	1,18945	0,38622	1,0975	0,31511	3,70667	3,18271
MgO	0,16943	0,66651	0,005	0,01	0	0
CaO	54,1832	0,36574	53,8425	0,53194	52,01	2,03735
MnO	0,06837	0,02703	0,1325	0,02062	0,07667	0,01155
FeO	0,14519	0,13065	0,06	0,01414	0,53333	0,05132
SrO	1,18502	0,48636	0,9	0,14832	0,84333	0,28449
H ₂ O	0,17113	0,15785			0,23	0,08185
Na ₂ O	0,14997	0,10313	0,245	0,07937	0,41333	0,03215
F	3,25967	0,39852	2,845	0,33531	2,65	0,08888
Cl	0,07351	0,02992	0,0125	0,005	0,06667	0,01155
Total	102,021		101,175		101,857	
O=F , Cl	1,38919	0,16639	1,2025	0,13745	1,13	0,03606
Total	100,632		100,33		100,73	

ANEXO I
Título da Dissertação:
“APATITAS DA SUÍTE ALCALINA PASSO DA CAPELA COMO MONITORAS DA EVOLUÇÃO DO MAGMATISMO ALCALINO MESOZOICO NO RIO GRANDE DO SUL – BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: VICTORIA SILVEIRA GOMES
Orientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes
Examinador: Prof. Dr. Everton Marques Bongioiolo
Data: 17/10/2023
Conceito: A (EXCELENTE)
PARECER:
<p>A dissertação de Victoria Silveira Gomes é bem escrita e ilustrada. Raros erros de digitação/concordância facilitam a leitura e o entendimento do conteúdo por parte do leitor. É um trabalho importante e relevante no entendimento da evolução da Suíte Alcalina Passo da Capela, sendo compatível com nível de mestrado.</p> <p>Nos capítulos 1 e 2 a autora apresenta de forma objetiva e clara o problema a ser abordado, as hipóteses de trabalho e os objetivos. O capítulo 3 aborda a formação de rochas alcalinas e de apatita, enfatizando a importância destas rochas e minerais no entendimento de processos tectônicos e petrológicos, além do potencial econômico. Os métodos de investigação utilizados são descritos de forma completa e compreensível no capítulo 4. O capítulo 5 compreende uma revisão abrangente dos dados disponibilizados nas principais publicações sobre a área de estudo. Os principais resultados obtidos são apresentados no capítulo 6, incluindo correlações entre texturas, formas cristalinas e contexto de cristalização de apatita em diferentes rochas, além da variação de composição química em um mesmo cristal ou entre cristais. Com base nos resultados, a candidata propõe no capítulo 7 a cronologia da formação de apatita durante a evolução magmática de diferentes rochas e o desequilíbrio contínuo deste mineral com o líquido magmático, além da importante indicação de ocorrência de ETR.</p> <p>A seção final da dissertação contém um artigo científico submetido ao periódico <i>American Mineralogist</i>. Pequenas correções serão certamente feitas pelos revisores, e não comprometem o conteúdo científico. Os aspectos petrográficos e geoquímicos são bem apresentados e ilustrados, representando uma ótima contribuição científica principalmente no campo da mineralogia. As discussões, interpretações e conclusões são coerentes com os dados obtidos. A integração dos resultados possibilitou um avanço no entendimento temporal da formação de apatita nas rochas estudadas, incluindo sugestões de processos magmáticos, que por sua vez poderão ser refinados no futuro com base em modelamentos geoquímicos e de correlações com a evolução geológica em escala regional.</p> <p>Finalmente, parabênizo o grupo de pesquisa e em especial a candidata pelo excelente trabalho apresentado, tendo em vista a necessidade de entendimento de</p>

rochas de ocorrência relativamente rara, em sistemas tectônicos-magmáticos muitas vezes complexos, e de potencial econômico importante para a evolução tecnológica.

Assinatura:



Data: 17/10/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“APATITAS DA SUÍTE ALCALINA PASSO DA CAPELA COMO MONITORAS DA EVOLUÇÃO DO MAGMATISMO ALCALINO MESOZOICO NO RIO GRANDE DO SUL – BRASIL”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autora: VICTORIA SILVEIRA GOMES	
Orientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes	
Examinadora: Profa. Dra. Maria José Mesquita	
Data: 30/10/2023	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>Tema muito relevante e pouco desenvolvido na literatura brasileira. Trabalhar com apatita como <i>footprint</i> de evolução do magma alcalino também novo e vai render um ótimo artigo internacional. A mestranda soube usar a apatita como traçador geoquímico durante a cristalização fracionada de um magma alcalino. Pesquisou várias populações de apatita de diferentes rochas alcalinas o que deu robustez para os resultados. Apresentou análises pertinentes, principalmente os mapas composicionais de elementos estratégicos para discutir as substituições nas zonações de apatita.</p>	
Assinatura:	Data: 30/10/2023
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

A) composição de Cl; B) composição de P; C) composição S; D) Composição do Si; E) composição de Cl; F) composição de P; G) composição S; H) Composição do Si.

ANEXO I
Título da Dissertação:
“APATITAS DA SUÍTE ALCALINA PASSO DA CAPELA COMO MONITORAS DA EVOLUÇÃO DO MAGMATISMO ALCALINO MESOZOICO NO RIO GRANDE DO SUL – BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: VICTORIA SILVEIRA GOMES
Orientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes
Examinadora: Profa. Dra. Delia del Pilar Montecinos de Almeida
Data: 23/10/2023
Conceito: A
PARECER:
ANÁLISES DISSERTAÇÃO DE VITORIA SILVEIRA GOMES
<p>A dissertação segue os moldes tradicionais, os textos em geral, bem escritos, as figuras e tabelas estão bem elaboradas, com tamanho de letra que permite ser lidas. O texto tem uma discussão e conclusões.</p> <p>No estado da Arte, foi apresentado um texto sobre as rochas alcalinas, e também um completo estudo sobre as apatitas, com duas tabelas muito interessantes, uma com dados sobre a composição química das apatitas (elementos maiores) nas rochas alcalinas, e a outra tabela apresenta a concentração de Elementos Terras Raras para diferentes rochas alcalinas. Ademais, possui um terceiro item sobre terras raras, de início mostrando a tabela periódica, situando os lantanídeos, sendo a meu entender, um texto bastante completo.</p> <p>No capítulo 5, contexto geológicos, foi apresentado sinteticamente o cinturão Dom Feliciano, o Gráben Arroio Moirão para entrar a falar posteriormente da Suíte Alcalina Passo da Capela, constituída por rochas fonolíticas e basanitos.</p> <p>No capítulo 6, resultados e discussões, foram apresentados primeiramente os resultados petrográficos, onde além da descrição das rochas, se deu ênfases as apatitas, apresentando fotos das diferentes gerações das apatitas nas rochas (fonolitos e basanitos) e a relação destas com os piroxênios e granadas.</p> <p>Os estudos feitos na microsonda eletrônica, além de permitir obter as composições químicas das apatitas, permitiu observar em detalhe as zonações, quando presentes, das apatitas. Boas fotos foram obtidas na microsonda. Uma interessante tabela foi incluída onde foi apresentado os teores em % dos elementos presentes nas apatitas. Finalmente um item Discussão e Conclusões é apresentado.</p> <p>Bom, tenho algumas críticas e /ou sugestões a fazer:</p> <p>1- nos agradecimentos, deve mencionar nome e sobrenomes da orientadora, das técnicas que colaboraram e os amigos de martelo...</p> <p>2- no resumo, considerando o título e os objetivos, pelo menos deveriam ter sido mencionado os ETR presentes nas apatitas, ainda que se tem duas terras (La,Ce) que estão em conteúdos elevados desses elementos nas (perto de 2%).</p> <p>3- outro aspecto importante que a meu entender deveria ir no resumo (e no texto), é ter mencionado quantas gerações de apatitas foram encontradas, início da cristalização (com anterioridade a formação de piroxênios e granadas), contemporaneamente a cristalização dos piroxênios, granadas e apatitas tardias.</p> <p>4 - o parágrafo 4 da pág. 28, se menciona “No estudo petrográfico das apatitas presentes nos</p>

fonolitos, foi possível realizar análise modal, identificar diferentes tipos petrográficos de apatitas presentes nas diferentes rochas, visualizar a morfologia, hábito e o tamanho dos grãos e entender o posicionamento destas nas inclusões de diversos fenocristais de granadas e piroxênios”.

VOCÊ QUIS DIZER: “No estudo ao microscópio polarizante das apatitas presentes nos fonolitos, foi possível realizar análise modal, identificar diferentes tipos de apatitas presentes nas diferentes rochas, visualizar a morfologia, hábito e o tamanho dos grãos e entender o posicionamento destas nas inclusões de diversos fenocristais de granadas e piroxênios” OU

No estudo petrográfico dos fonolitos, as apatitas foram estudadas sob diferentes características, assim, foi possível realizar contagem modal para estimar a % de apatitas presentes, estudo da morfologia, hábito e tamanho dos grãos, e a relação destas como inclusões nos fenocristais de granada e piroxênios?

5- Com relação as microfotografias feitas ao microscópio polarizante, algumas legendas estão incompletas, não se mencionando que se observa na figura A, na B. Sem mencionar se a apatita esta inclusa em piroxênio ou granada, etc.

6 - As microfotografias feitas na microsonda eletrônica, mostraram muito bem as propriedades das apatitas, com fotos muito nítidas: as zonadas e as não zonadas. Cabe mencionar que foram analisadas na microsonda todas as variedades de apatitas presentes nas diferentes rochas. As legendas são bem explicativas.

7- Em ambos itens 6.1 e 6.3 (que suponho que seria 6.2), a autora fala de fenocristais (aproximadamente 100 μm) de apatitas, microfenocristais (menores que 50 μm), medições feitas na microsonda eletrônica. Cristais com medição no microscópio polarizante deram valores inferiores a 0,1mm, (100 μm). Se confirma que se tem apatitas de diferentes tamanhos, o que já é mencionado por diferentes autores, geração das apatitas durante qualquer estágio da cristalização do magma.

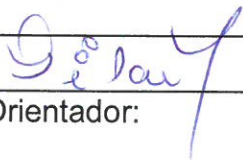
8 - Segundo os resultados químicos obtidos na microsonda eletrônica, na tabela 3 fica evidente que os fonolitos são as rochas que contem terras raras, com os valores sendo expressados em % (1,750; 0,544; 1,998 e 1,481) e correspondem principalmente a óxido de La e óxido de Ce. Estes conteúdos sugerem elevadas concentrações La_2O_3 e Ce_2O_3 , se consideramos os valores encontrados nos fonolitos por BAUDOIN, 2015 (tabela 2, pp 24) com valores médios de 3110 ppm de La_2O_3 e 5.329 de Ce_2O_3 , com média de 4.219,5ppm. Sugiro um estudo de detalhe dos fonolitos.

9 - Lamentável que os valores de La_2O_3 e Ce_2O_3 encontrados nos fonolitos não tenham sido apresentadas separadamente, pois com esses valores, teria sido possível calcular a % de La e de Ce e compará-los com os dados de Larson, que menciona valores significativos de La (1,54%) e Ce (3,51 a 10,7%) em apatitas de rochas alcalinas. A autora apresenta simplesmente % ETR.

10 – Nas discussões e conclusões, considero que a autora poderia ter discutido e concluído com relação ao comportamento das terras raras encontradas nos fonolitos, que significaria, esse enriquecimento nessas rochas estudadas.

Interessante Dissertação, considero que pode ser dedicado um estudo mais detalhado dos fonolitos, analisar os resultados de ETR de cada elemento. Considero que os objetivos, em geral foram obtidos.

Assinatura:



Data: 23/10/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: