

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

GABRIELA GHERALDE

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES AMBIENTAIS ATRAVÉS DE
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NO DEPÓSITO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS DO
SUL - RS.**

**Caçapava do Sul
2019**

GABRIELA GHERALDE

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES AMBIENTAIS ATRAVÉS DE
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NO DEPÓSITO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS DO
SUL - RS.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Geologia da
Universidade Federal do Pampa, como
requisito parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. MSc. Luiz Delfino Teixeira Albarnaz

**Caçapava do Sul
2019**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

G413c Gheralde, Gabriela
Caracterização de componentes ambientais através de parâmetros geoquímicos no depósito Três Estradas, Lavras do Sul - RS. / Gabriela Gheralde.
94 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2019.
"Orientação: Luiz Delfino Teixeira Albarnaz".

1. Carbonatito. 2. Fosfato. 3. Geoquímica Ambiental. 4. Apatita. I. Título.

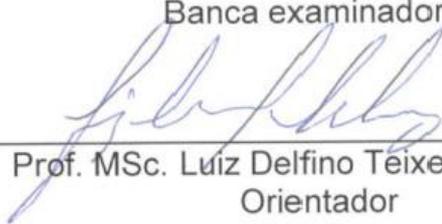
GABRIELA GHERALDE

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES AMBIENTAIS ATRAVÉS DE
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NO DEPÓSITO TRÊS ESTRADAS, LAVRAS DO
SUL - RS.**

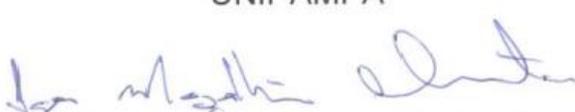
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Geologia da
Universidade Federal do Pampa, como
requisito parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 6 de dezembro de 2019.

Banca examinadora:



Prof. MSc. Luiz Delfino Teixeira Albarnaz
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Igor Magalhães Clemente
UNIPAMPA



Geól. Lucas Galinari
Água Resources

AGRADECIMENTO

Agradeço a empresa Águia Fertilizantes e aos geólogos responsáveis José Jacob Fanton e Lucas Galinari, pelo suporte e autorização do acesso a área de estudo. Agradeço ao prospector Anselmo Teixeira pelo acompanhamento e ajuda durante as campanhas de campo.

Agradeço também ao Prof. Dr. André Sampaio Mexias, diretor do Instituto de Geociências da UFRGS e ao Prof. Dr. Norberto Dani responsável pelo Laboratório de Geoquímica CPGq do Instituto de Geociências da mesma universidade, e ao químico Guilherme Casanova, do laboratório de química da UNIPAMPA, pela possibilidade da realização das análises químicas e mineralógicas deste estudo.

Agradeço ao meu orientador MSc. Luiz Delfino Teixeira Albarnaz, pela confiança e ensinamentos a mim transmitidos durante todas as etapas deste estudo.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio incondicional durante toda a minha jornada acadêmica.

Aos meus amigos Lucas e Ravi pela mais sincera amizade, apoio e companheirismo durante toda essa trajetória, dedico um muito obrigado.

Por fim, devo um agradecimento especial ao Nóia, pela companhia nas frias madrugadas de construção deste projeto.

Dedico este trabalho aos meus pais.

RESUMO

Os carbonatitos são rochas que formam depósitos de elevado interesse econômico. Essas rochas são hospedeiras de elementos de extrema importância para a indústria, em especial o fósforo, elementos terras raras e nióbio, o que vem incentivando cada vez mais empresas mineradoras a buscar esse tipo de jazimento. A área estudada abrange o carbonatito Três Estradas, localizado no município de Lavras do Sul, a aproximadamente 30 km a sudoeste de seu perímetro urbano. Nos últimos anos esse depósito tem sido alvo de pesquisas por se tratar de um jazimento com altos teores de fósforo, utilizado para fabricação de fertilizantes. As altas concentrações desse elemento presentes principalmente no mineral apatita, tornam-se mais expressivas no manto de intemperismo devido ao enriquecimento supergênico secundário atuante. Buscando entender como a formação desse depósito afetou as componentes naturais dessa região (água, solo e sedimentos de corrente). A amostragem priorizou pontos localizados dentro e fora da área do depósito, para posterior comparação dos resultados. As amostras de solo e sedimentos de corrente, foram submetidas a análises mineralógicas e de composição química, através dos ensaios de espectrometria de fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X no Laboratório de Geoquímica – CPGq - do Instituto de Geociências da UFRGS. Para as amostras de água foram realizadas análises de acidez, alcalinidade e detecção dos elementos cálcio e fósforo, no laboratório de química da UNIPAMPA. Os resultados indicaram anomalias positivas na amostra de solo 05S, para os elementos ferro, cálcio, fósforo, ítrio, estrôncio, zircônio, zinco e nióbio, implicando que este solo teve contribuição do carbonatito no seu processo de formação. A concentração desses elementos foi a principal modificação composicional que a intrusão do corpo ocasionou no solo da região. As demais amostras mantiveram valores menos expressivos para estes elementos, especialmente aquelas localizadas fora da área do depósito. A amostra de sedimentos de corrente 03SC apresentou teores anômalos para alguns dos elementos em comum com a amostra 05S, como cálcio, fósforo, zircônio e nióbio, indicando que esta também teve importante contribuição do corpo carbonatítico. O contrário ocorre com a amostra 05SC, com os mais baixos teores principalmente para os elementos ferro, fósforo, ítrio, níquel, cobre, zinco e nióbio. As amostras de água 02A, 03A e 04A apresentaram altos valores de alcalinidade e fósforo. As amostras localizadas nas regiões mais afastadas do corpo apresentaram as menores concentrações de fósforo.

Nessas áreas a contribuição do depósito nas componentes estudadas aparenta ser bastante reduzida ou até mesmo ausente.

Palavras-Chave: Carbonatito, Fosfato, Geoquímica Ambiental, Apatita.

ABSTRACT

The carbonatites are rocks that form deposits of high economic interest. These rocks are hosts of elements of extreme importance for the industry, especially phosphorus, rare earth elements and niobium, which has been encouraging more and more mining companies to seek this type of deposit. The studied area covers the Três Estradas carbonatite, located in the municipality of Lavras do Sul, approximately 30 km southwest of its urban perimeter. In recent years, this deposit has been the subject of research for host phosphate mineralization, present mainly in the mineral apatite and used for the production of fertilizers. This carbonate deposit presents as expected, high concentrations of phosphorus, values that are more expressive in its weathering zone due to a secondary supergenic enrichment. This study seeks to understand how the formation of this deposit affected the natural components of this region (water, soil and stream sediments). The sampling prioritized points inside and outside the deposit area for later comparison of the results. The soil samples and stream sediments were submitted to mineralogical and chemical composition analyzes through the X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffraction tests at the Laboratório de Geoquímica – CPGq - of UFRGS Geoscience Institute. For water samples, acidity, alkalinity and detection of the elements calcium and phosphorus were performed on the chemistry laboratory of UNIPAMPA. The results indicated important positive anomalies in the soil sample 05S for the elements iron, calcium, phosphorus, yttrium, strontium, zirconium, zinc and niobium, implying that this soil had an important carbonatite contribution in its formation process. The concentration of these elements was the main compositional modification that the intrusion caused in the soil. The other samples kept less expressive values for these elements, especially those located outside the deposit area. The stream sediment sample 03SC presented anomalous contents for some elements in common with the sample 05S, indicating that it also had an important contribution from the carbonatite body. The opposite occurs with the sample 05SC, like calcium, phosphorus, zirconium and niobium, indicating that it also had an important contribution from the carbonatite body. The opposite occurs with the sample 05SC, which presented the lowest grades mainly for the elements iron, phosphorus, yttrium, nickel, copper, zinc and niobium. Water samples 02A, 03A and 04A had high values of alkalinity and phosphorus. The samples located in the most distant regions of the body presented the lowest concentrations of phosphorus. In

these areas the deposit contribution in the studied components seems to be greatly reduced or even absent.

Keywords: Carbonatite, Phosphate, Environmental Geochemistry, Apatite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de situação e localização (Datum WGS 84).....	22
Figura 2 - Mapa de detalhe da área de estudo (Datum WGS 84. Zona 21S).....	23
Figura 4 - Mapa Geológico indicando as unidades próximas e as principais estruturas associadas ao corpo.	26
Figura 5 - Afloramento de metacarbonatito presente na área.	27
Figura 6 – Seção de sondagem do depósito de Três Estradas.....	29
Figura 7 - Modelo geológico proposto.	31
Figura 8 - Variação mensal da temperatura na área de estudo - Estação INMET Bagé	32
Figura 9 - Volume médio de chuva por mês na área de estudo – Estação INMET Bagé.	33
Figura 10 - Drenagens presentes na área de estudo.	34
Figura 11 - Classificação química dos carbonatitos com SiO ₂ < 20%.	36
Figura 12 – Representação esquemática da estrutura da fluorapatita.	37
Figura 13 - Modelo esquemático proposto para o processo de intemperismo e para a formação das gerações de apatita identificadas ao longo do perfil no CTE.....	41
Figura 14 - Perfil de alteração esquemático do carbonatito de Juquiá.....	43
Figura 15 - Mapa dos pontos de coleta das amostras.....	46
Figura 16 - Coleta manual.....	47
Figura 17 - Coleta de solo.	48
Figura 18 - Coleta de sedimento de corrente.	49
Figura 19 - (A) Amostras secando em estufa. (B) Procedimento de quarteamento das amostras. (C) Moagem em porcelana. (D) Peneira de 230 mesh. (E) Amostras divididas e prontas para utilização nas análises.....	50
Figura 20 - Preparo das lâminas a partir das amostras moídas e peneiradas.	51
Figura 21 - Difratorômetro utilizado para a análise.....	53
Figura 22 - Espectrômetro utilizado na análise	54
Figura 23 - Mudança da coloração após a adição do EDTA.	57
Figura 24 – (A) Coloração azulada indicando a presença de fósforo nas amostras. (B) Espectrofotômetro utilizado para a análise.	59
Figura 25 - Localização dos pontos de coleta de água.	61
Figura 26 – Localização dos pontos de coleta das amostras de solo.	65

Figura 27 - Difratoograma das amostras TCCGG-01S.	66
Figura 28 - Difratoograma da amostra TCCGG-02S.	67
Figura 29 - Difratoograma da amostra TCCGG-03S.	68
Figura 30 - Difratoograma da amostra TCCGG-04S.	69
Figura 31 – Difratoograma da amostra TCCGG-05S.	70
Figura 32 - Difratoograma da amostra TCCGG-06S.	71
Figura 33 - Padrão de distribuição dos elementos maiores em % em peso das amostras de solo.	72
Figura 34 - Padrão de distribuição dos elementos traços em ppm das amostras de solo.	73
Figura 35 - Localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos de corrente.	74
Figura 36 - Difratoograma da amostra TCCGG-01SC.	74
Figura 37 - Difratoograma da amostra TCCGG-02SC.	76
Figura 38 - Difratoograma da amostra TCCGG-03SC.	77
Figura 39 - Difratoograma da amostra TCCGG-04SC.	78
Figura 40 - Difratoograma da amostra TCCGG-05SC.	79
Figura 41 - Padrão de distribuição dos elementos maiores em % em peso das amostras de sedimentos de corrente.	80
Figura 42 - Padrão de distribuição dos elementos traços em ppm das amostras de sedimentos de corrente.	81
Figura 43 - Ilustração do perfil vertical de alteração esquemático sobre o carbonatito.	83
Figura 44 - Comparação quantitativa das amostras 03SC e 05S para os elementos traço. Valores expressos em ppm.	87
Figura 45 - Comparação quantitativa das amostras 03SC e 05S para os elementos maiores. Valores expressos em % em peso.	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Valores de pH encontrados.....	62
Quadro 2 - Valores encontrados na titulação com H ₂ SO ₄ e resultados dos cálculos estequiométricos de alcalinidade total.....	62
Quadro 3 - Valores encontrados na titulação com NaOH e resultados dos cálculos estequiométricos de acidez total.	63
Quadro 4 - Valores encontrados na titulação com EDTA e resultados dos cálculos estequiométricos para determinação do cálcio.	63
Quadro 5 - Valores de absorvância encontrados e resultados dos cálculos estequiométricos para determinação do fósforo.....	64
Quadro 6 - Comparação dos valores do saprólito do carbonatito obtidos pela Águia, a amostra de solo 05S, e os valores encontrados por Anzolin (AA) (valores expressos em % em peso).	84
Quadro 7 - Comparação das amostras 02A, 03A e 04A, nos parâmetros alcalinidade e quantidade de cálcio e fósforo.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substituições iônicas na apatita.	38
Tabela 2 – Resultados dos elementos maiores em % em peso para as amostras de solo. LOI: Perda ao fogo. / nd: não detectado.	72
Tabela 3 - Resultados dos elementos traços em ppm das amostras de solo.....	73
Tabela 4 - Resultados dos elementos maiores em % em peso para as amostras de sedimentos de corrente. LOI: Perda ao fogo. / nd: não detectado.	80
Tabela 5 - Resultados dos elementos traços em ppm das amostras de sedimentos de corrente.	81

LISTA DE ABREVIATURAS

n. – número

p. – página

v. – volume

Ga – Giga Anos (Bilhões de anos)

LISTA DE SIGLAS

ERSG – Escudo Sul-Riograndense

CGSMR – Complexo Granulítico Santa Maria Chico

CTE – Carbonatito Três estradas

ETR – Elemento Terra Rara

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

DRX – Difractometria de Raios-X

FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

EDTA – Ácido Etilenodiaminotetracético

NW-SE – Noroeste-Sudeste

USP – Universidade de São Paulo

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais

SIG – Sistemas de Informações Geográficas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral.....	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3 JUSTIFICATIVA	21
4 ÁREA DE ESTUDO	21
4.1 Geologia Regional	23
4.2 Geologia Local.....	25
4.2.1 Características Gerais.....	25
4.2.2 Mineralização	28
4.2.3 Evolução tectônica do corpo	29
4.2.4 Caracterização Ambiental.....	31
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
5.1 Aspectos gerais dos carbonatitos	34
5.2 Apatita nos carbonatitos	36
5.3 Intemperismo no Carbonatito Três Estradas (CTE)	38
5.4 Depósitos Associados	41
5.4.1 Depósito Carbonatítico de Juquiá	41
5.4.2 Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias	44
6 MATERIAIS E MÉTODOS	45
6.1 Etapa de Campo	45
6.2 Métodos de Coleta	46
6.2.1 Coleta de águas superficiais	46
6.2.2 Coleta de solo.....	47
6.2.3 Coleta de sedimentos de corrente.....	48
6.3 Preparo de amostras.....	49
6.4 Métodos de análise	51
6.4.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	52
6.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	54
6.4.3 Alcalinidade	55
6.4.4 Acidez.....	55

6.4.5 Cálcio.....	56
6.4.6 Fósforo.....	58
6.5 Geração de mapas e tabelas	60
7 RESULTADOS.....	60
7.1 Água	60
7.1.1 Alcalinidade	61
7.1.3 Cálcio.....	63
7.1.4 Fósforo.....	64
7.2 Solo.....	64
7.2.1 Caracterização mineralógica por DRX.....	65
7.2.2 Composição química por FRX	71
7.3 Sedimentos de corrente.....	73
7.3.1 Caracterização mineralógica por DRX.....	74
7.2.2 Caracterização química por FRX	79
8 DISCUSSÕES.....	82
9 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	89
REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Transformações e alterações sofridas pelo meio são comumente associadas às atividades de cunho antrópico. De fato, o homem é, e se torna cada vez mais, um fator modificador do ambiente, contudo nem todas essas mudanças estão relacionadas às suas atividades. O ambiente está naturalmente em constante mutação. Desde o seu surgimento, o planeta Terra passou por inúmeros eventos geológicos, tanto de escala global quanto regional, alguns de ocorrência lenta e quase imperceptível, enquanto que outros de forma abrupta e intensa.

Economicamente, a formação de depósitos minerais é um de seus processos mais importantes. Cada depósito apresenta uma gênese única, que pode acarretar em seu enriquecimento em determinados elementos químicos. Independentemente de quais foram os processos de formação, todos os depósitos estão suscetíveis a ação de agentes físicos, químicos e biológicos. Estes agentes atuam de maneira muito mais efetiva quando a rocha se encontra na superfície, ou perto desta, onde se tornam instáveis, causando a sua desagregação em materiais móveis, inconsolidados, e acarretando na formação dos solos (LEPSCH, 2010). Consequentemente gera-se uma acumulação de elementos químicos advindos do depósito, tornando sua área de influência bem mais ampla do que apenas sobre o corpo de minério. Assim, os efeitos de sua formação acabam ficando impressos não apenas no depósito mineral, mas também nas suas regiões de entorno.

Os carbonatitos são rochas insólitas, formadas a partir de magmas alcalinos (menos de 1% das rochas ígneas expostas) (GILL, 2014). Wooley e Kjarsgaard (2008) publicaram um estudo que indica a existência de 527 ocorrências de carbonatitos conhecidos no mundo, dos quais aproximadamente 40% estão localizados na África. Posteriormente Brod (2014) indicou que os depósitos, prospectos e ocorrências mundiais de carbonatitos contemplam 744 ocorrências. Essas rochas apresentam grande relevância econômica, por estarem associadas a metais e *commodities* importantes para a indústria, tais como Nb, terras raras, Cu, V, fosfato, entre outros, sendo inclusive a única fonte de alguns deles. Isso levou a um aumento nas buscas, pelas empresas de mineração por essas jazidas, especialmente desde o início da lucrativa extração de cobre no carbonatito Palabora, o que corroborou para a descoberta de novos depósitos em diferentes localidades. (KOGARKO et al, 1995).

O carbonatito Três Estradas (CTE), aonde está inserida a área de estudo do presente trabalho, localiza-se no município de Lavras do Sul, e compreende um jazimento conhecido por apresentar altas concentrações de fosfato, associado ao mineral apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$). Esse tipo de rocha já apresenta naturalmente altas proporções desse mineral, contudo seu conteúdo se torna ainda mais expressivo quando a rocha é submetida a um processo supergênico que age nas suas camadas intemperizadas, configurando um enriquecimento secundário. O processo de intemperismo atuante nesse depósito é muito similar ao que ocorre no Carbonatito Juquiá, localizado no estado de São Paulo. Considerando que os minerais carbonáticos presentes são muito mais móveis e lixiviáveis se comparados com a apatita, estes acabam sofrendo dissolução e são carregados pelas águas, enquanto que a apatita permanece estável no perfil. Com o avanço do processo, a apatita é alterada para suas versões secundárias.

Desde o início da intrusão do corpo até seus últimos estágios de gênese, a área correspondente a este carbonatito sofreu apenas alterações naturais advindas dos processos já citados. A água e o solo carregam os indícios dessa atuação e se mostram ferramentas importantes para o entendimento do processo que leva ao enriquecimento em fosfato, assim como também ditam as mudanças que sua gênese infligiu no meio natural. Atualmente, a empresa Águia Fertilizantes está em fase de obtenção das licenças ambientais para a implantação de uma mina para extração de fosfato nesse corpo mineral, o qual será destinado à indústria de fertilizantes. Com o início das atividades na mina e a abertura da cava, o material que se encontra nas camadas mais profundas, será exposto a superfície, os deixando mais suscetíveis a ação de agentes intempéricos, podendo levar a alteração e desestabilização de minerais que anteriormente não estavam expostos a tais condições. É de se esperar que os efeitos neles enunciados anteriormente de maneira mais branda sejam maximizados gerando maiores alterações no meio.

2 OBJETIVOS

Neste tópico será discorrido os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

2.1 Objetivo Geral

Caracterização das modificações estabelecidas nas componentes naturais solo, água e sedimentos de corrente, pela presença do depósito carbonatítico Três Estradas.

2.2 Objetivos Específicos

- 1- Estabelecer um comparativo geoquímico e mineralógico das amostras localizadas dentro e fora da área do depósito.
- 2- Contribuir com dados empíricos para a caracterização das condições ambientais da área antes do início da lavra.
- 3- Delimitar a área de influência do depósito.

3 JUSTIFICATIVA

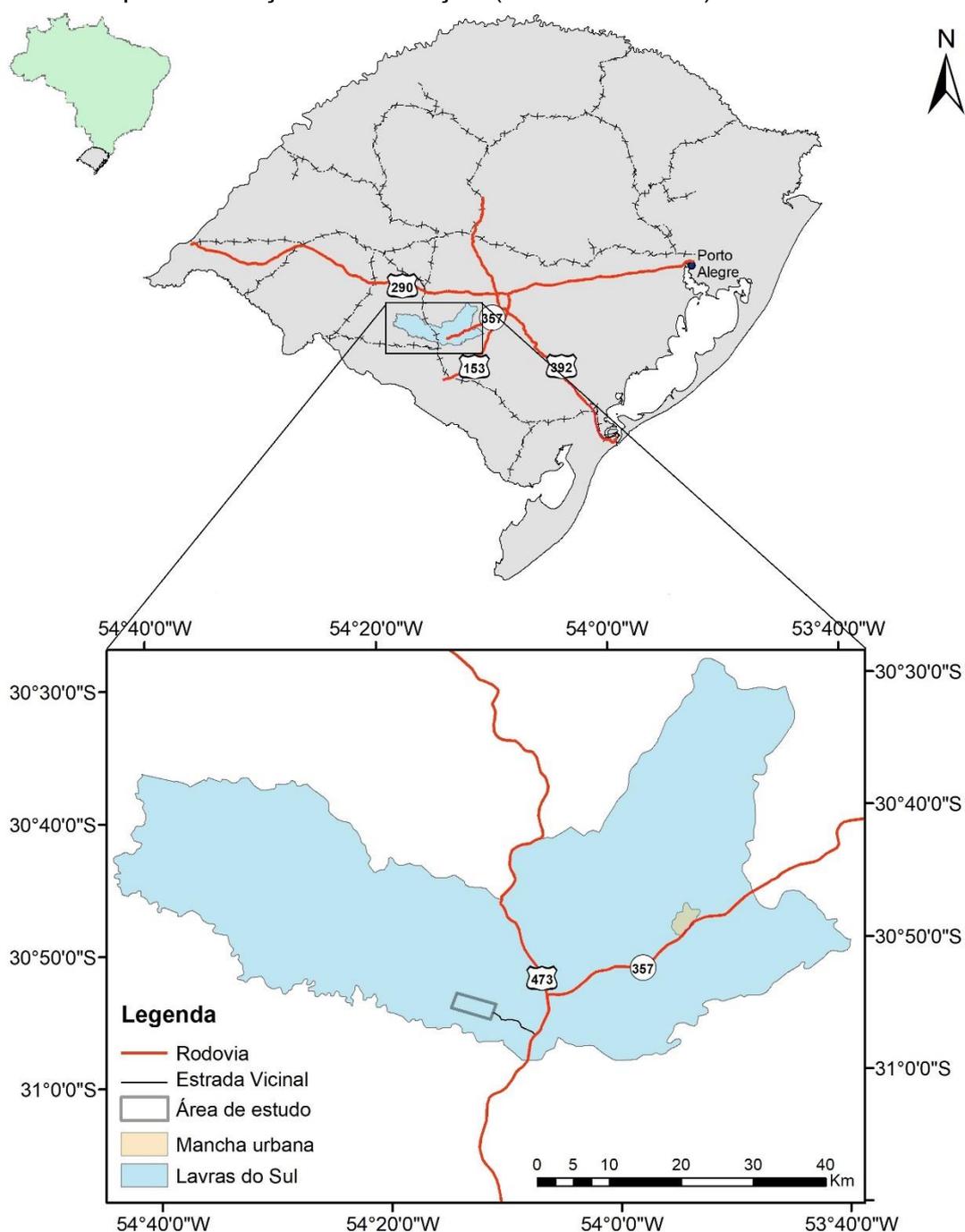
É nítida a importância atribuída aos carbonatitos, estas rochas apresentam grande relevância econômica por serem fonte de uma série de minerais utilizados na indústria, como por exemplo fosfato, ETRs e nióbio. O depósito na localidade de Três Estradas, interior do município de Lavras do Sul é o único depósito de fosfato até o momento com estudos conclusivos e comercialmente explorável na região sul do Brasil. Sua importância está relacionada à abundância em apatita, mineral fonte de fosfato, utilizado na formulação de fertilizantes. Dessa forma, compreender como esse tipo de depósito se comporta e se relaciona dentro do meio em que está inserido é extremamente relevante. Além disso, este local está em fase de licenciamento para a abertura de uma mina para produção de fosfato, portanto o presente estudo pode trazer mais uma contribuição para um melhor conhecimento e controle ambiental da área.

4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no município de Lavras do Sul, distante 325 km a sudoeste da capital Porto Alegre, no Rio Grande do Sul. Abrange uma área de aproximadamente 12 km², entre as coordenadas geográficas 30°53'33" e 30°55'35" de latitude sul e 54°14'19" e 54°10'28" de longitude oeste, inserida na folha Coxilha do

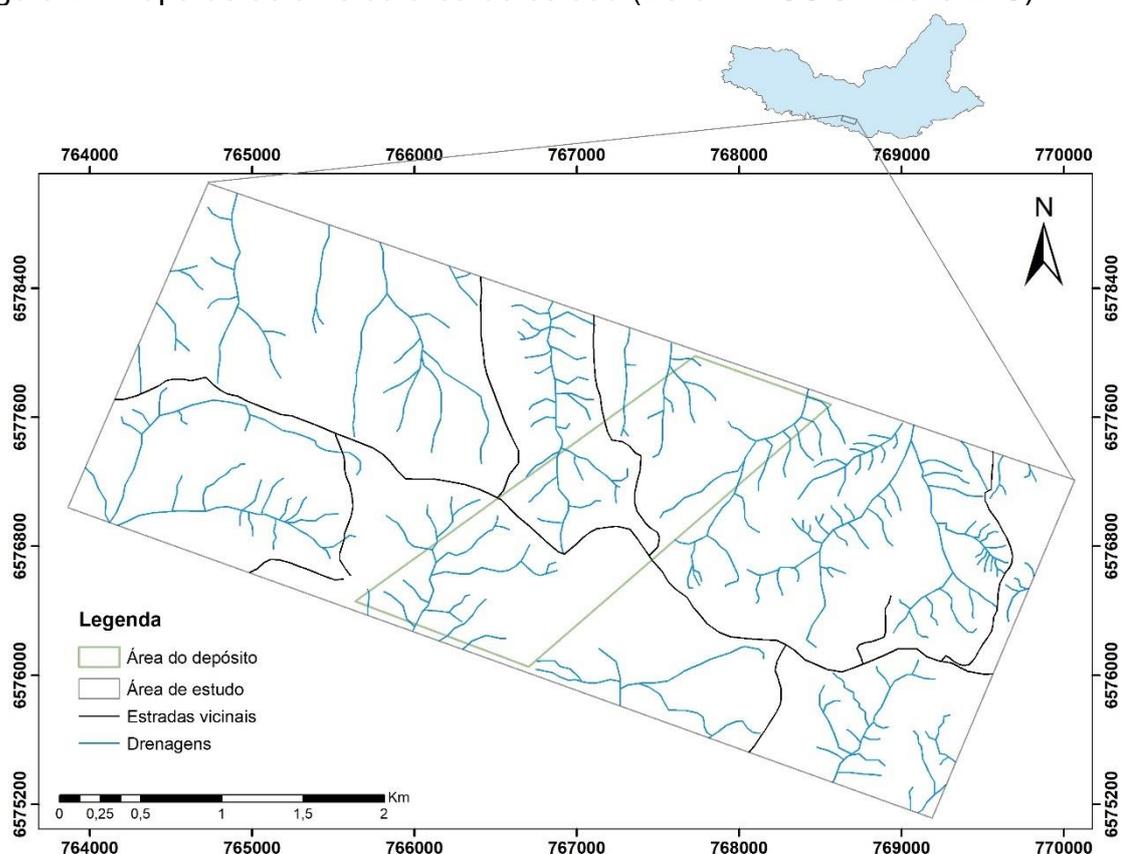
Tabuleiro (SH.21-Z-B-VI-4). As vias de acesso ao município são pelas rodovias federais BR-290 e BR-392 que liga Porto Alegre até Caçapava do Sul seguido da rodovia estadual RS-357 que liga Caçapava do Sul a Lavras do Sul (Figura 1). O depósito se encontra a aproximadamente 30 km a sudoeste do perímetro urbano de Lavras do Sul, portanto para seu acesso é necessário seguir pela rodovia estadual RS-357 até a entrada de uma estrada vicinal municipal que dá acesso à área (Figura 2).

Figura 1 - Mapa de situação e localização (Datum WGS 84).



Fonte: Adaptado (Sig: banco de dados da UFRGS e CPRM).

Figura 2 - Mapa de detalhe da área de estudo (Datum WGS 84. Zona 21S).

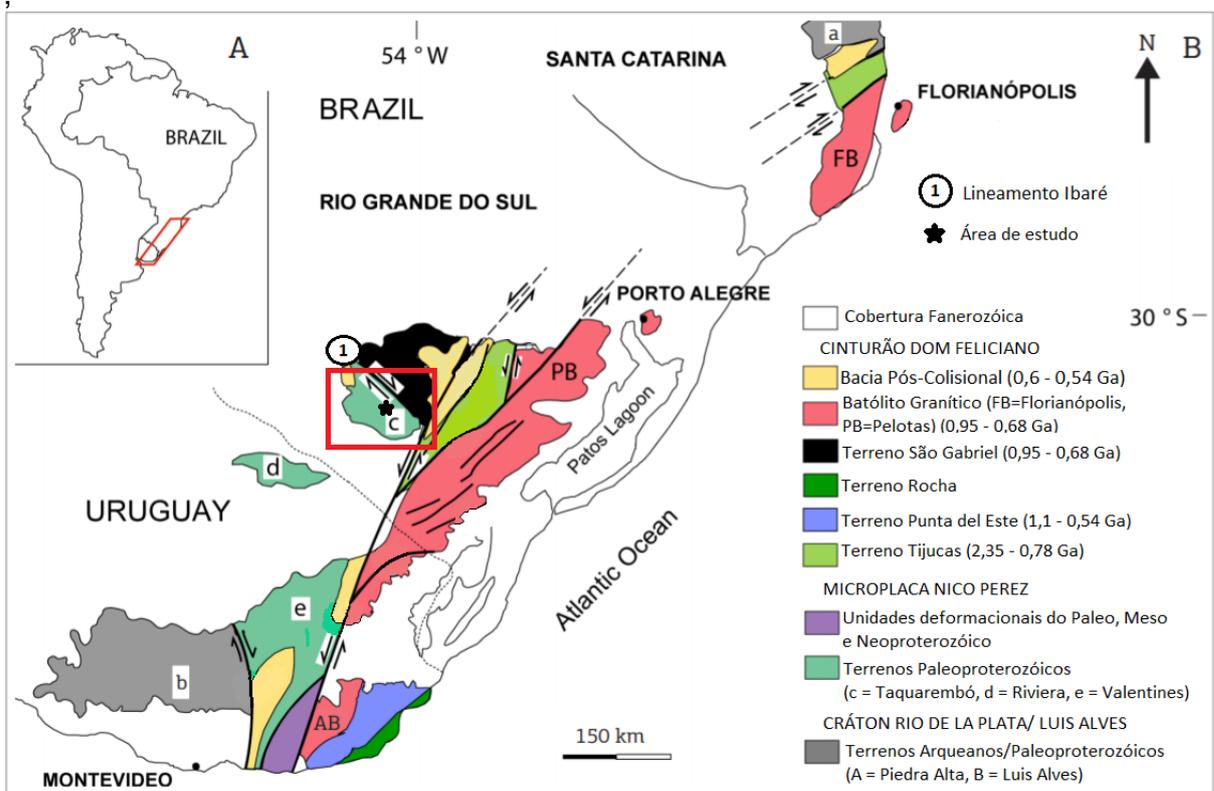


Fonte: Adaptado (Sig: banco de dados da UFRGS e CPRM).

4.1 Geologia Regional

A área estudada localiza-se dentro do Escudo Sul-Riograndense (ERSG), o qual corresponde ao embasamento cristalino do estado do Rio Grande do Sul. Sua formação está associada a processos de criação e deformação de crosta continental e oceânica ligada aos ciclos orogênicos transamazônico (2,26 – 2,00 Ga) e brasileiro (900 - 535 Ma), sofrendo influências principalmente dos eventos colisionais que contribuíram para um grande crescimento da porção sul do continente sul-americano (HARTMANN et al, 2008). O escudo constitui o extremo meridional da Província Tectônica Mantiqueira (ALMEIDA et al, 1977), e é compartimentado em quatro unidades geotectônicas: o Terreno Taquarembó, Terreno São Gabriel, Terreno Tijucas e Batótilo Pelotas, todos datados dos períodos Arqueano (o primeiro) a Neoproterozóico (os demais) (HARTMANN et al, 2008) (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Dentro do contexto a área de estudo está inserida no conjunto de litologias do Terreno Taquarembó, na porção sudoeste do ERSG, limitado a norte pelo Lineamento Ibaré e a oeste e sul pela cobertura sedimentar da Bacia do Paraná. É

composto por rochas granulíticas do paleoproterozóico, intrudidas por granitos formados no ciclo Brasileiro (neoproterozóico), recobertos por rochas metavulcanossedimentares associadas ao mesmo evento (CHEMALE JR, 2000).



Fonte: Modificado de Phillip, Pimentel e Chemale Jr (2016, p.86).

Dentro do Terreno Taquarembó, destaca-se o Complexo Granulítico Santa Maria Chico (CGSMC) (NARDI & HARTMANN, 1979), uma de suas principais unidades estratigráficas, sendo a mais antiga da região, de idade Paleoproterozóica (cerca de 2,3 Ga), sendo essa, um fragmento remanescente do Cráton Rio de La Plata. As rochas do complexo são provenientes de um magmatismo bimodal, de assinatura toleítica, apresentando como principais litologias intercalações métricas de granulitos máficos e tonalitos félsicos/trondhjemitos. Além dessas, encontram-se espinélio-lherzolitos, anortositos, piroxenitos, formações ferríferas bandadas com quartzo-magnetita, silimanita gnaisses e gnaiss com microclina. A formação do protólito está associada a um aumento crustal em ambiente de arcos de ilhas no final do Arqueano, enquanto que o metamorfismo de alto grau (fácies granulito) está associado a colisão continental do Ciclo Transamazônico, sendo este um dos processos crustais mais profundos já registrados na região. (HARTMANN, 1998).

Hartmann, em 1991, estabeleceu as condições de equilíbrio metamórfico para o complexo, determinando valores de temperatura entre 800°C a 850°C e pressão de 10 Kbar. Além disso as rochas também foram afetadas por processos de retrometamorfismo de baixo grau, devido ao efeito térmico causado pelos corpos graníticos intrudidos no neoproterozóico. Dessa forma as rochas do CGSMC foram afetadas por quatro eventos metamórficos, M1 e M2 de fácies granulito, M3 de fácies anfíbolito e M4 de fácies xisto-verde. A estrutura dominante no CGSMC é uma foliação subvertical, próxima a direção E-W (HARTMANN et al, 2008).

4.2 Geologia Local

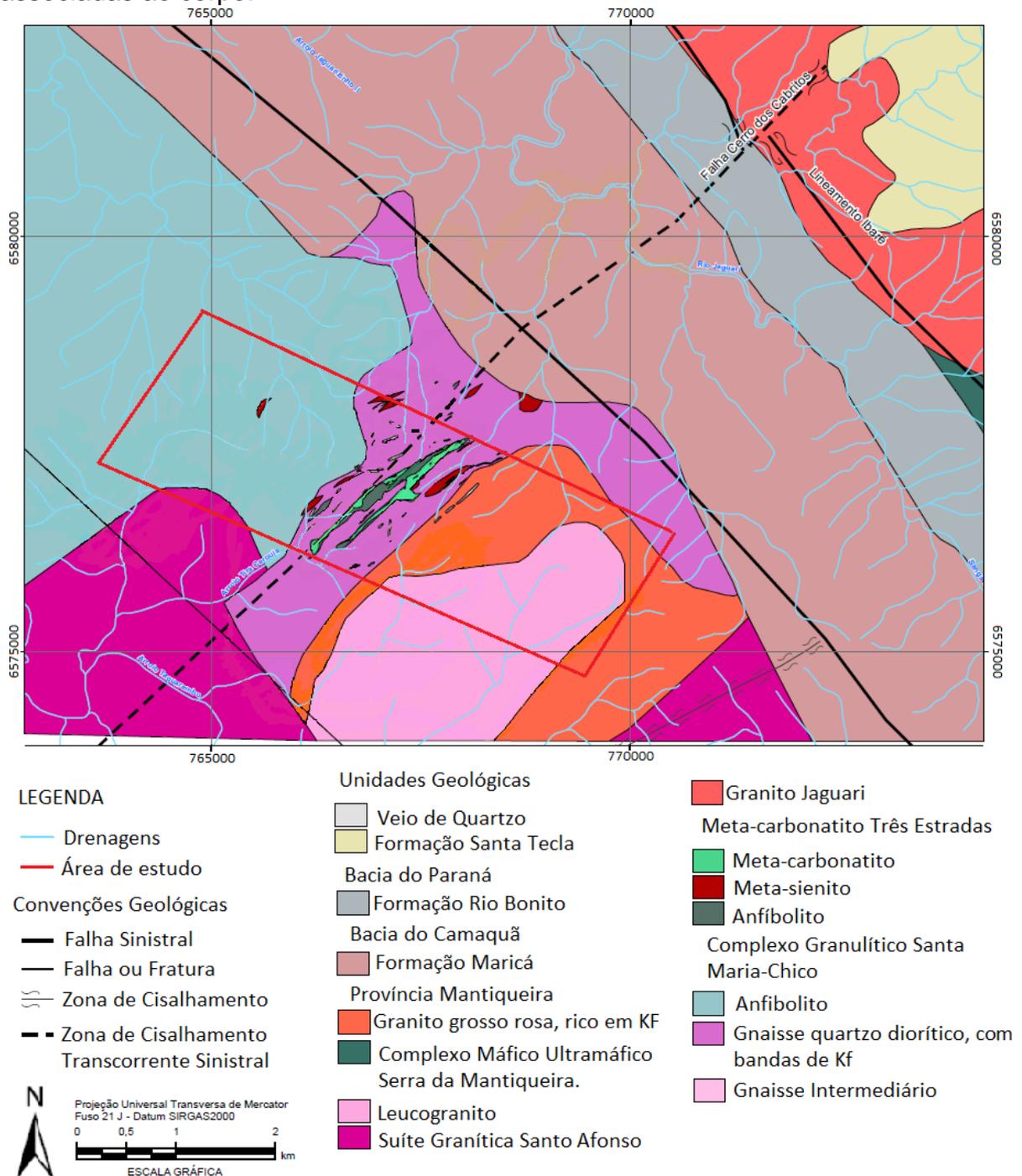
Muito do conhecimento descoberto e aqui mencionado acerca da geologia local do CTE, foi obtido a partir da compilação de informações adquiridas nos relatórios de pesquisa referentes as campanhas de mapeamento geológico realizadas pela empresa Águia Fertilizantes, além do relatório de EIA executado e divulgado pela empresa Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos, sendo estas as principais referências para este tópico do estudo.

4.2.1 Características Gerais

Dentro da área de estudo foram identificadas as seguintes litologias: gnaisses variando de intermediários a ácidos, localizados na porção central e sul, anfíbolitos e meta-tonalitos, dispostos na região norte e intercalações de metacarbonatitos e anfíbolitos, na região central, e granitos na região centro-sul. Próximo ao corpo mineral localizam-se duas estruturas principais, o Lineamento Ibaré, e a falha Cerro dos Cabritos (IGLESIAS, 2000). A primeira, de direção N50°W, é uma falha transformante que separa os terrenos tectônicos Taquarembó e São Gabriel. A segunda, é caracterizada por ser uma estrutura transcorrente sinistral de direção NE-SW, a mesma intercepta o corpo (GOLDER, 2017), conforme ilustrado na Figura 3.

A intrusão do corpo carbonatítico sob os gnaisses, gerou um halo de alteração metassomático próximo as suas bordas. Associado ao evento metassomático, observam-se ainda a percolação de fluidos carbonatados e fluidos ricos em sílica (GOLDER, 2017).

Figura 3 - Mapa Geológico indicando as unidades próximas e as principais estruturas associadas ao corpo.



Fonte: Modificado de Golder (2017 p.195).

O corpo mineralizado, se apresenta como uma intrusão linear, alongada, intensamente recristalizada e metamorfizada em fácies anfibolito, que se estende por aproximadamente 2,5 km na direção NE-SW. É caracterizado pela alternância entre metacarbonatito e anfibolito, rodeados por metassienitos intensamente metassomatizados (fenitizado). Localmente há a presença de veios de quartzo

subparalelos. O corpo se encontra intensamente deformado como resultado da implantação da zona de cisalhamento que tem como principal estrutura a Falha Cerro dos Cabritos, apresentando bandamento gnáissico. É comum encontrar cristais e magnetita e pirita no metacarbonatito e no afibolito, e K-feldspato no metassienito. Localmente há a presença de veios de quartzo subparalelos (GOLDER, 2017).

Os afloramentos do carbonatito expostos na área são pequenos e bem reduzidos, apresentando formato alongado, com orientação regular na direção do corpo (Figura 4), neles é possível identificar os cristais de apatita, mesmo sob a sua superfície alterada.

Figura 4 - Afloramento de metacarbonatito presente na área.



Fonte: Autora.

O solo da região apresenta uma espessura média de 2,2 metros (variando entre 0,5m e 5,5m), apresentando coloração marrom claro a escuro, e aspecto argiloso a plástico, frequentemente contendo pequenos fragmentos de quartzo. (GOLDER, 2017).

4.2.2 Mineralização

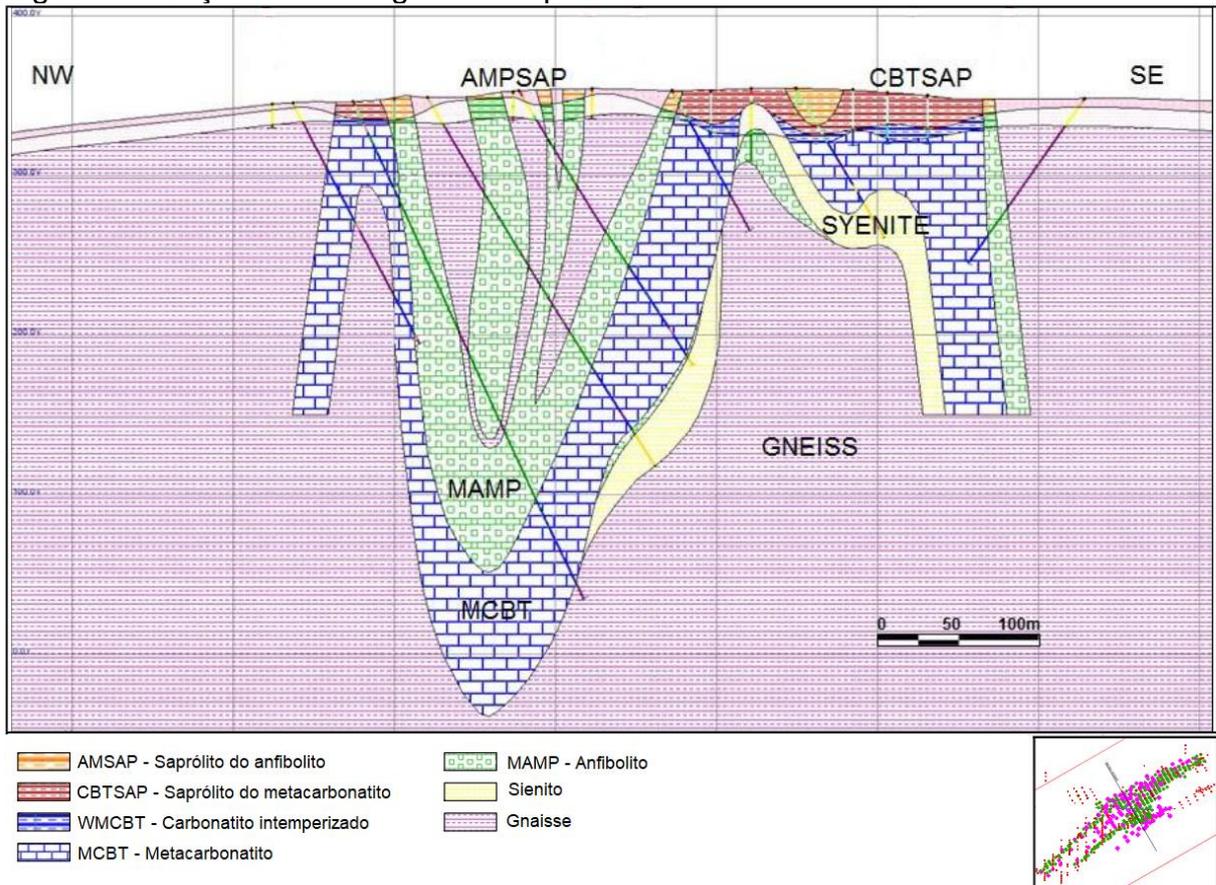
A mineralização em fosfato está associada ao mineral apatita, tanto no metacarbonatito quanto no anfibolito são portadores deste mineral. Na área, a mesma é identificada de três formas distintas: no horizonte saprolítico, no horizonte intemperizado e em rocha sã (GOLDER, 2017).

O horizonte saprolítico é caracterizado por rocha decomposta, apresentando espessura média de 14 m. O minério saprolítico proveniente do metacarbonatito é enriquecido em P_2O_5 (16,2%), e empobrecido em carbonatos, o que mostra que a rocha provavelmente foi submetida a um intemperismo que resultou na lixiviação dos minerais carbonáticos, e permanência dos mais resistentes como a apatita e óxidos de Fe, Mn e Ti. Apresenta uma concentração média de apatita de 33%. Os saprolitos formados a partir do anfibolito apresentam teores de P_2O_5 bem mais baixos (3,99%), o que indica que são mais empobrecidos em apatita (cerca de 11%) se comparados com o saprolito proveniente do metacarbonatito. (GOLDER, 2017).

O horizonte intemperizado é a transição entre o horizonte saprolítico e a rocha sã. Apresenta espessura média de 9,6 m, com predomínio de blocos de rocha intemperizada. Os teores de P_2O_5 nesse horizonte são muito semelhantes aos encontrados em rocha sã, com teores de 4,28% no carbonatito intemperizado (cerca de 10% de apatita) e 2,40% no anfibolito intemperizado (cerca de 5,7% de apatita) (GOLDER, 2017). Nota-se que a camada intemperizada localizada acima do carbonatito apresenta um expressivo afinamento em comparação com aquelas sob as outras rochas presentes. (Figura 5).

Na rocha sã a mineralização está presente tanto no anfibolito como no metacarbonatito. O anfibolito apresenta coloração verde escura, com granulometria média a grossa, encontra-se recristalizado e metamorfozado em fácies anfibolito e é composto principalmente por hornblenda, carbonato, titanita, apatita, biotita e plagioclásio. A rocha foi intensamente metassomatizada após sua intrusão, característica evidenciada pela biotitização, carbonatação e potassificação observadas. Nas zonas de alteração nota-se foliação e dobramento. Os teores de fosfato descritos nos anfibolitos são bem mais baixos se comparados aos metacarbonatitos, estando numa média de 2,4% P_2O_5 (GOLDER, 2017).

Figura 5 – Seção de sondagem do depósito de Três Estradas.



Fonte: Modificado de Kerr, Horn, Stephenson (2018, p.77).

O metacarbonatito é subsaturado em sílica (8,6% de SiO_2), apresentando altos teores de P_2O_5 e CaO (4,04% e 36% respectivamente). Encontra-se extremamente deformado, recristalizado e metamorfozado em fácies anfibolito, apresentando coloração branca a rosada, com granulometria variando de média a grossa. É composto por minerais carbonáticos (calcita e dolomita), apatita, magnetita e flogopita. A rocha apresenta algumas variações composicionais, podendo ser metacarbonatito calcítico, com intensa deformação e metassomatismo, contendo os maiores teores de P_2O_5 dentre todas as variações, com média de 4,17%, metacarbonatito dolomítico, que apresenta teor médio de P_2O_5 de 3,67% e uma deformação menos evidenciada se comparada com o anterior e metacarbonatito silicático, com teores médios de P_2O_5 de 3,40% (GOLDER, 2017).

4.2.3 Evolução tectônica e intrusão do CTE

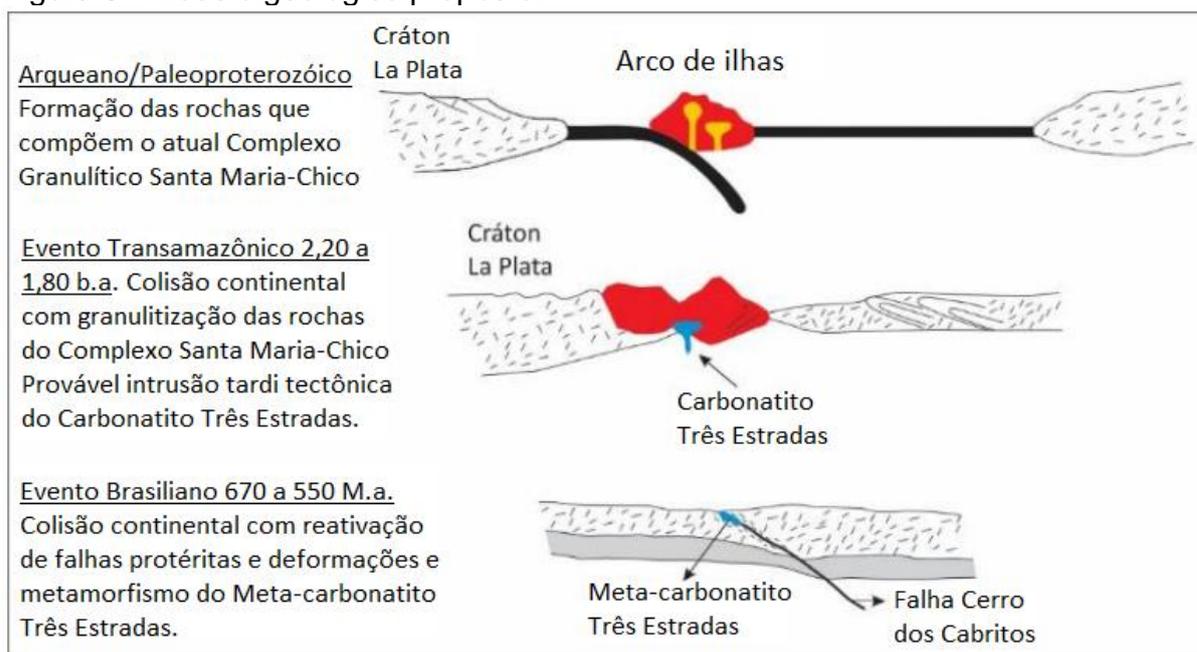
As rochas do CGSMC foram formadas a partir do final do Arqueano, devido principalmente a eventos de colisão crustal. Esses processos deram origem a uma

série de estruturas, em especial a um falhamento que veio a ser um conduto para a ascensão de magmas ultramáfico-carbonatíticos, alojando a intrusão nos gnaisses encaixantes do CGSMC. A datação U/Pb, realizada a partir das titanitas metamórficas obtidas de anfibolitos, aponta idades mesoproterozóicas (1.167 ± 95 M.a.), porém acredita-se que a idade de intrusão possa ser mais antiga, do paleoproterozóico. O corpo mineral é resultado de uma cristalização fracionada de magmas-silicáticos ricos em CO₂, os quais formaram rochas ultramáficas (piroxenitos e apatita piroxenitos), carbonáticas (carbonato silicático, carbonato dolomítico e carbonato calcítico) e sieníticas, a última representando os produtos finais dessa diferenciação magmática. (GOLDER, 2017).

No neoproterozóico durante o fechamento oceânico, as falhas formadas no período paleoproterozóico foram reativadas, incluindo aquela que anteriormente alojou a intrusão, agora apresentando um comportamento transcorrente sinistral, chamada de Falha Cerro dos Cabritos. A formação do Lineamento Ibaré também ocorreu nesse período, resultante da colisão entre arcos magmáticos e o cráton Rio de La Plata (GOLDER, 2017).

A ativação da Falha Cerro dos Cabritos gerou intensa deformação nas rochas que a interceptavam, formando foliação, bandamento gnáissico e dobramentos. Esses processos favoreceram a percolação de fluidos, possibilitando a ocorrência de alterações metassomáticas e retrometamorfismo. Por fim houve a intrusão dos diques de andesitos, que por apresentar aspecto não deformado, acredita-se serem provenientes de eventos mais recentes (Figura 6) (GOLDER, 2017).

Figura 6 - Modelo geológico proposto.



Fonte: Modificado de Golder (2017, p.207).

4.2.4 Caracterização Ambiental.

A seguir será apresentada uma síntese das principais informações morfológicas, climáticas e hidrográficas de importância para este estudo.

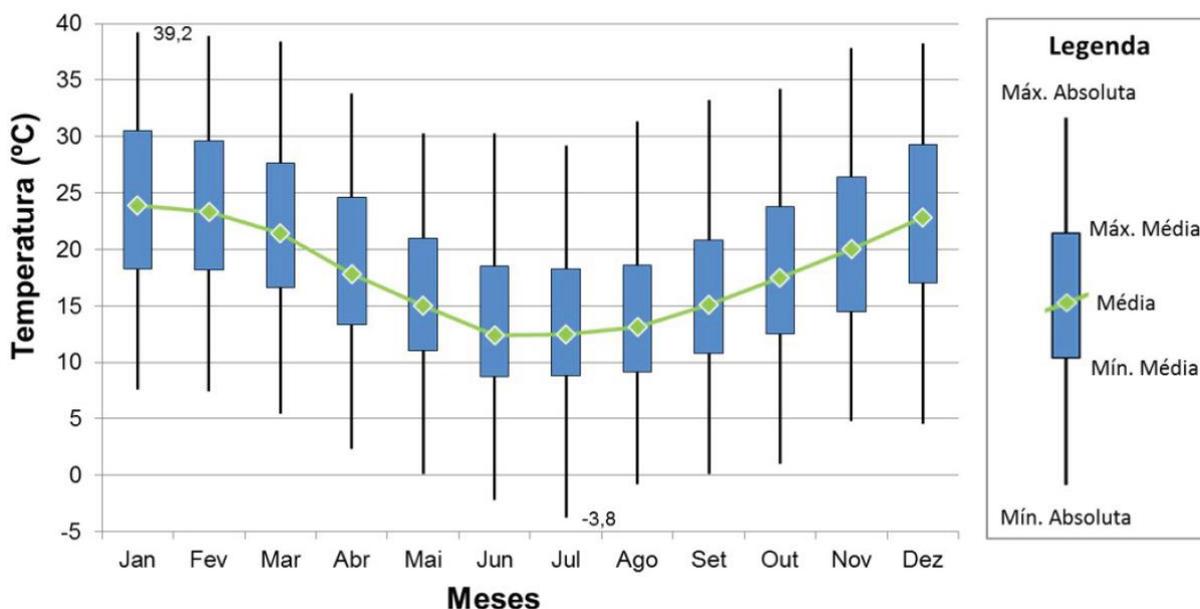
4.2.4.1 Caracterização Morfológica

Dentre as regiões morfológicas presentes no Rio Grande do Sul, a área de estudo faz parte do Planalto Sul-Riograndense (IBGE, 1986), essa região abrange a parte centro-sudoeste do estado. O relevo da área está inserido na unidade Planalto Rebaixado Sul-Riograndense (IBGE, 1986), a qual é caracterizada por regiões mais baixas de topos convexos com cotas numa média de 200-400 m. Nota-se que a área apresenta declives baixos, majoritariamente planos e suaves, podendo ser ondulados, o que caracteriza uma área de grande estabilidade. A região é essencialmente planáltica, sendo cortada por afluentes dos arroios Jaguarzinho II, Taquarembó e Rio Jaguari.

4.2.4.2 Caracterização climática

A área de estudo localiza-se em uma região sob a influência do Clima Subtropical Úmido, apresentando verões quentes, sem estação seca. As estações verão e inverno são bem definidas, com temperaturas médias em torno de 12°C, sendo a média no verão de 24°C (dezembro a fevereiro) e no inverno 12°C (junho a agosto) (Figura 7) (INMET, 2009).

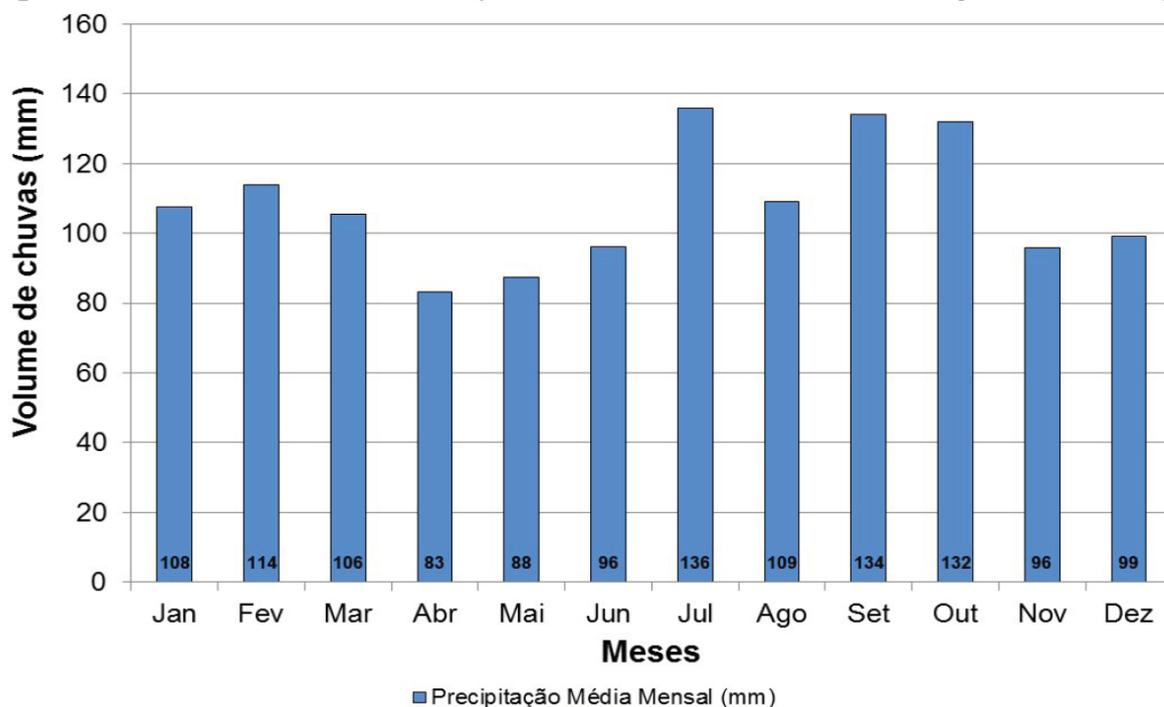
Figura 7 - Variação mensal da temperatura na área de estudo - Estação INMET Bagé



Fonte: Normais Climatológicas 1961-1990.

Dados das Normais Climatológicas dos períodos 1961-1990, da estação Bagé, indicam índices pluviométricos de 1300 mm (total médio anual), com uma média de 130 mm nos meses mais úmidos (julho, setembro e outubro) e 83 a 88 mm nos meses menos úmidos (abril e maio) (Figura 8) (INMET, 2009).

Figura 8 - Volume médio de chuva por mês na área de estudo – Estação INMET Bagé.

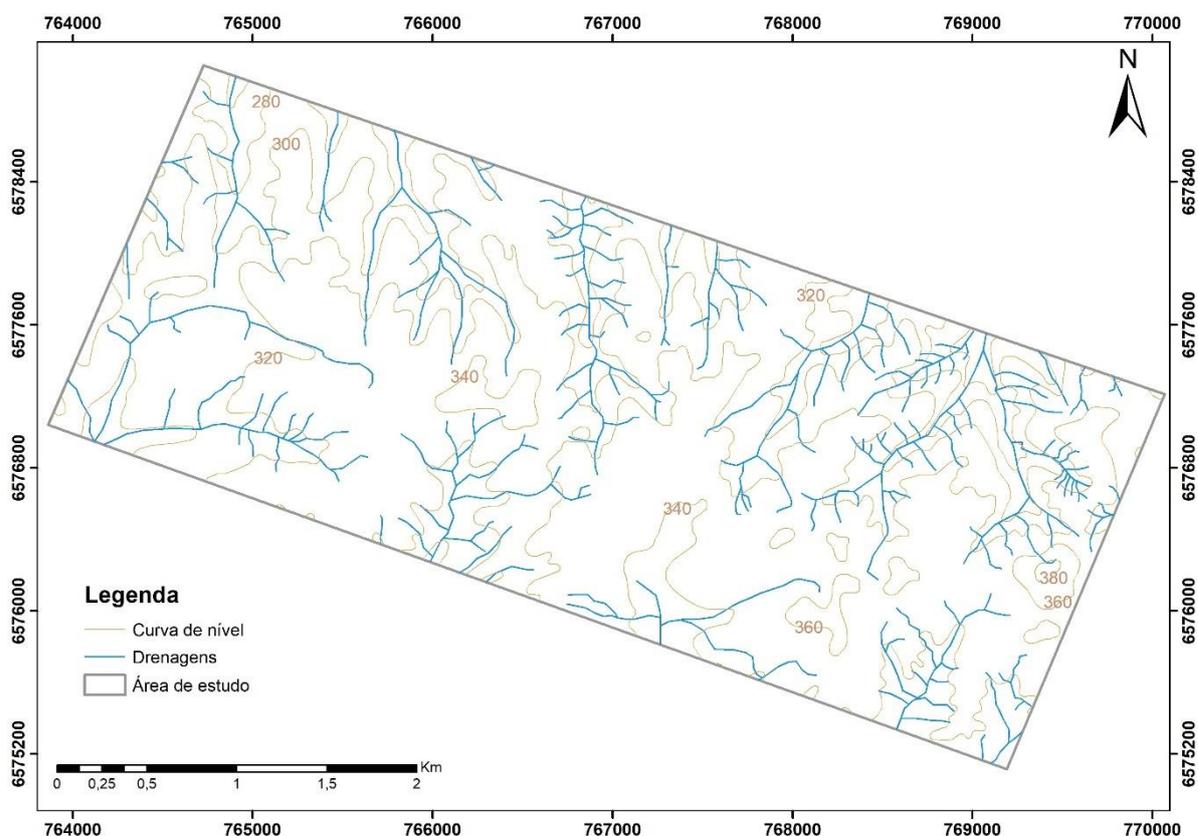


Fonte: Normais Climatológicas 1961-1990.

4.2.4.3 Caracterização Hidrográfica

A área tem influência das sub-bacias rio Jaguari, arroio Jaguarzinho II e arroio Taquarembó. As drenagens que cortam a área são afluentes das drenagens principais citadas acima. O diagnóstico feito em campo indica que no geral estas são de pequena magnitude, algumas caracterizadas por serem sazonais. A Figura 9 apresenta as drenagens da área de estudo ficando evidente a existência de um divisor de águas cortando toda a área sentido NW-SE.

Figura 9 - Drenagens presentes na área de estudo.



Fonte: Adaptado (Sig: banco de dados da UFRGS e CPRM).

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico irá abordar um breve resumo acerca assuntos fundamentais para o entendimento e continuidade desse estudo, como características dos carbonatitos, atuação das apatitas em perfis de alteração, intemperismo no CTE e exemplos de depósitos que apresentam dinâmicas semelhantes ao CTE.

5.1 Aspectos gerais dos carbonatitos

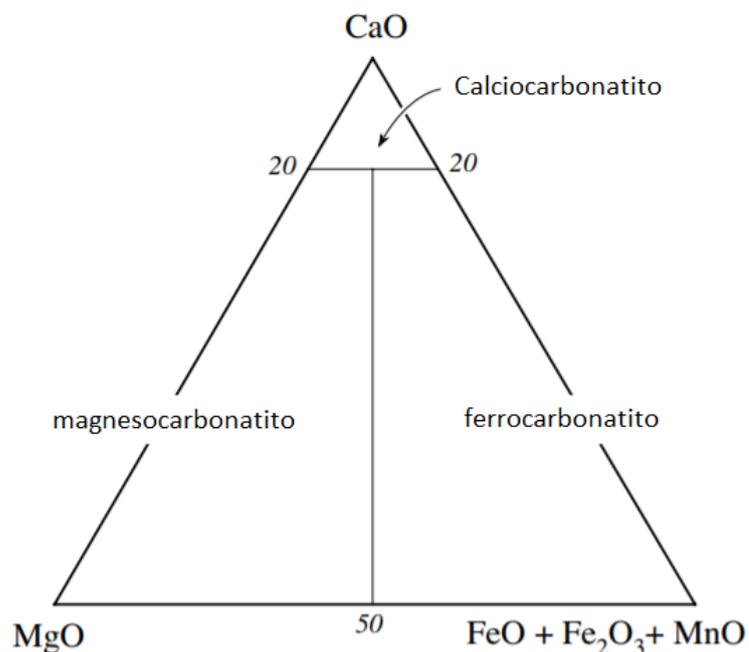
De acordo com a classificação da International Union of Geological Science (IUGS), os carbonatitos são definidos como rochas ígneas intrusivas ou extrusivas, caracterizadas por conter mais de 50% do seu volume modal de minerais carbonáticos e menos de 20% de SiO₂. Os mesmos são divididos mineralogicamente nas seguintes classes de acordo com o carbonato dominante (LE MAITRE, 2002; STRECKEISEN, 1979) (Figura 10).

- I. Carbonatitos Calcíticos – neste caso o carbonato dominante é a calcita. É chamada de sövito quando apresenta granulação grossa, e alvikito quando possui granulação fina a média.
- II. Carbonatitos Dolomíticos – também chamado de berforsito, apresenta como carbonato principal a dolomita.
- III. Ferrocarbonatito - o carbonato principal é rico em ferro.
- IV. Natrocarbonatito – quando composto essencialmente por carbonatos sódicos, potássicos e cálcicos.

Essas rochas se desenvolvem principalmente em ambiente estável, intraplaca, podendo também ocorrer em zonas orogênicas (GILL, 2014). A maioria das suas ocorrências, constituem intrusões pequenas, como diques, sills, *plugs*, etc, podendo mais raramente ser intrusões maiores como plutons ou depósitos vulcânicos. É frequente que muitos corpos carbonatíticos sejam bordeados por um alo de rochas quimicamente alteradas (fenito), as quais são gerados a partir de reações dessas rochas com fluidos quentes (metassomatismo) sódicos ou potássicos derivados do carbonatito (SCHULZ et al, 2017).

Os depósitos minerais provenientes desse tipo de rocha têm chamado muita atenção de mineradoras ao redor do mundo, principalmente por apresentarem enriquecimento em minerais importantes para a indústria, como por exemplo os ETR, fosfato e nióbio. Sabe-se que 90% de todo o nióbio do mundo é proveniente do pirocloro, extraído de complexos carbonatíticos (GILL, 2014), e 80% dos jazimentos de fosfato do Brasil, são oriundos de complexos alcalino-carbonatíticos (SOUZA e FONSECA, 2001).

Figura 10 - Classificação química dos carbonatitos com $\text{SiO}_2 < 20\%$.



Fonte: Modificado de Wooley e Kempe *apud* La Maitre (2002, p.10).

5.2 Apatita nos carbonatitos

Na natureza há muitos minerais portadores de fósforo, entretanto praticamente só aqueles pertencentes ao grupo da apatita [$\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$], constituem minerais de minério. A apatita é um mineral acessório, não silicatado, comumente encontrado em carbonatitos e depósitos ígneos ultramáficos. As principais variedades desses mineral encontradas em rochas carbonatíticas são: fluorapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$], hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$], e mais raramente a cloroapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})$] (MCLELLAN & KAUVENVERGH, 1990; ZAPATA e ROY, 2004 *apud* LAPIDO-LOURETO *et al*, 2005).

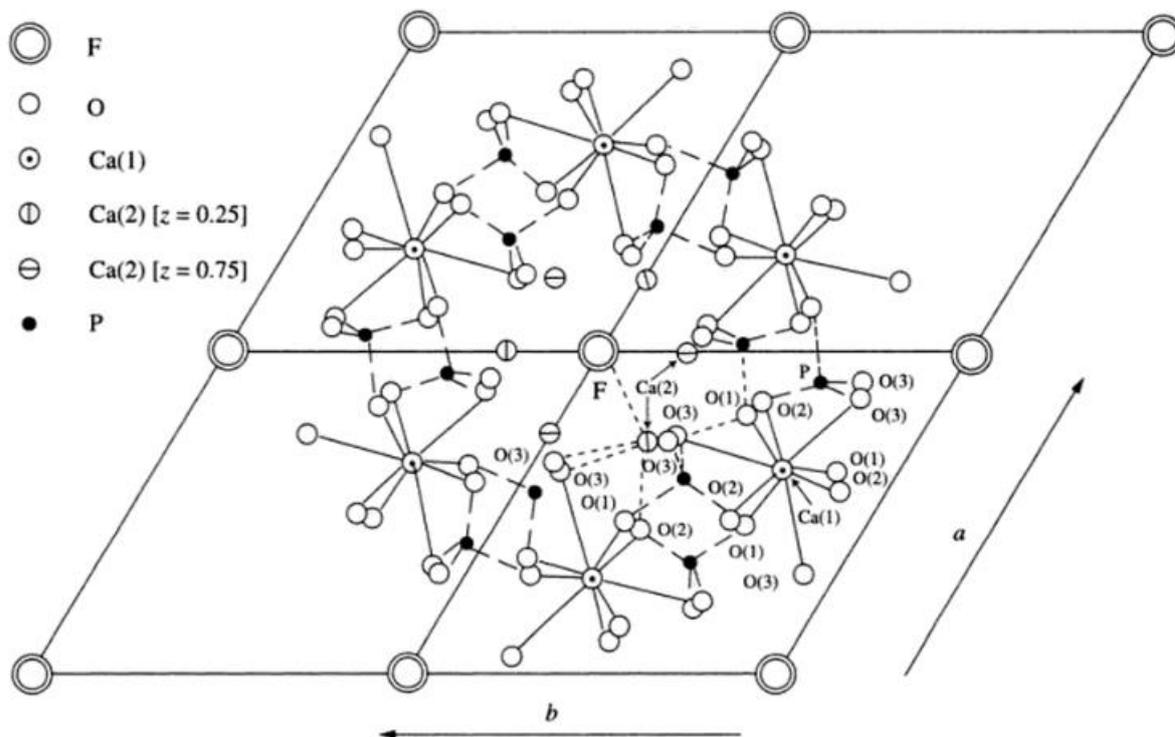
As mineralizações de fosfato tendem a se concentrar nas apatitas presentes nos perfis de alteração intempérica. Nessas zonas pode ocorrer acumulação relativa, dando origem a minerais residuais, e/ou acumulação absoluta, caso haja condições para a precipitação da apatita supérgena a partir da percolação de soluções (TOLEDO, 1999).

É comum a aparição de diferentes gerações de apatita durante as diversas etapas do desenvolvimento do maciço, o que as torna minerais extremamente heterogêneos, dificultando muitas vezes o seu processo de beneficiamento. Além das várias formas associadas que a apatita possui, também é possível que haja a

modificação dos tipos já formados, como é o caso de alterações por dissolução incongruente, troca de íons ou por dissolução parcial durante o intemperismo de apatitas não supérgenas, aumentando ainda mais a sua heterogeneidade (TOLEDO *et al*, 1998). Dessa forma, ao mesmo tempo que a alteração intempérica enriquece o material em P_2O_5 , pela perda de compostos por lixiviação, também gera modificações indesejáveis nos grãos apatíticos, que dificultam o beneficiamento do material, além de reciclar o fósforo presente nas apatitas, formando fosfatos aluminosos não aproveitáveis (SANTOS, 2001).

As apatitas de origem ígnea são majoritariamente fluorapatitas, sua estrutura foi determinada por Náray-Szabó (1930), Mehmel (1930) e Hendricks *et al.* (1932) (todos *apud* CHANG *et al*, 1998), sendo constituída por átomos de Ca, que ocupam dois sítios distintos: Ca1 e Ca2, cada átomo de F é rodeado por três átomos de Ca, e além disso, as colunas de Ca-O estão ligadas a átomos de PO_4 , formando um sistema hexagonal (Figura 11) (TOLEDO e PEREIRA, 2001).

Figura 11 – Representação esquemática da estrutura da fluorapatita.



Fonte: Hughes *et al.* *apud* Chang, Howie, Zussman (1998, p.298).

A estruturas das apatitas podem sofrer substituições catiônicas e aniônicas principalmente nos sítios do Ca^{2+} e do PO_4^{3-} , as quais podem modificar muito a sua estrutura e estabilidade. Essas substituições são muito variadas e abrangem uma enorme gama de elementos (Tabela 1), podendo-se citar por exemplo a carbonatação,

que consiste na entrada do ânion CO_3^{2-} nas posições do PO_4^{3-} , ou do F^- , ou do OH^- . O ânion PO_4^{3-} também pode ser substituído por outros ânions além do CO_3^{2-} , sendo as mais importantes por Si e S, algumas substituições são acopladas a outras, para que ocorra a compensação de cargas (TOLEDO e PEREIRA, 2001). Os cátion da apatita também sofrem substituições, por exemplo o cálcio das posições Ca1 e Ca2 que pode ser substituídos por Na, K, Ag, Sr, Mg, Al, Fe, Pb, Ba, Sn, Zn, Cd, Sc, Y, ETR, Bi, U, entre outros, como citado por diversos autores (LARSEN et al., 1952; COCKBAIN, 1968a, 1968b; McCONNELL, 1974; McARTHUR, 1978; FRANSOLETT & SCHREYER, 1981; NATHAN, 1984; HOGGARTH, 1989; NOUNAH et al. 1990, 1992; LIU & COMODI, 1993; SERY *et al.*, 1996; DAWSON *et al.*, 1996; e FLEET *et al.*, 2000a, 2000b *apud* TOLEDO e PEREIRA, 2001), também como forma de compensação iônica. Substituições por ETR são muito importantes nas apatitas de carbonatitos, refletindo a composição do magma e sua evolução (TOLEDO, 1999). Curiosamente as apatitas supérgenas, associadas à alteração da apatita primária é caracterizada por apresentar teores bem mais baixos em ETR, indicando que estes constituintes são preferencialmente lixiviados (RIMSKAYA-KORSAKOVA *et al.*, 1979; KAPUSTIN, 1977; WALTER 1991; PEREIRA 1995; TOLEDO *et al.* 1998; FERRARI 2000; SANTOS 2001 *apud* TOLEDO e PEREIRA, 2001).

Tabela 1 - Substituições iônicas na apatita.

Sítio A (Ca)	Sítio X (PO_4^{3-})	Canais (F)
Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ag^+ , U^{4+} , U^{6+} , K^+ , Cd^{2+} , TR^{2+} , TR^{3+} , Y^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , Bi^{3+}	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AlO_2^- ; mais raramente, ânions de Nb, Ge, Se e Zr	OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Br^- e I^-

Fonte: Pereira e Toledo (2001, p. 31).

É importante destacar que a evolução supérgena dos fosfatos primários, com lixiviação ou fixação do fósforo e neoformação de estruturas supergênicas, depende das condições do meio, incluindo aspectos climáticos e topográficos, além das características da rocha original, que determinarão as condições físico-químicas em que estão inseridos e conseqüentemente o comportamento dinâmico do fósforo (SANTOS, 2001).

5.3 Intemperismo no Carbonatito Três Estradas (CTE)

O processo de alteração supergênica ao qual essa rocha está exposta se mostra muito complexo. É notória uma certa escassez de trabalhos publicados que detalhem melhor o comportamento dos elementos nesse perfil, não havendo dessa forma informações suficientes para a total compreensão do seu comportamento.

O carbonatito não alterado apresenta em sua mineralogia principal a predominância de carbonatos (calcita e dolomita) (85%), apatita (8%), minerais opacos (5%) especialmente magnetita e hematita e minerais acessórios (2%). Além desses também apresenta quantidades menores de tremolita, talco, titanita e zircão. O perfil de alteração é caracterizado por contatos abruptos entre a rocha sã e o material alterado e intensa dissolução carbonática. Por conta desse processo de dissolução, o magnésio e o cálcio presentes nos carbonatos são removidos, e a apatita que anteriormente aparecia em menores proporções vai sendo concentrada e se torna o mineral principal, seguido por óxidos e hidróxidos de ferro, e em menores quantidades silicatos e argilominerais. É notório que o material alterado apresenta um maior enriquecimento em apatita se comparado com o carbonatito não alterado, o que fica evidenciado pelo aumento considerável nas concentrações de P_2O_5 e estabilização do cálcio, além do decréscimo no magnésio (ANZOLIN, 2018).

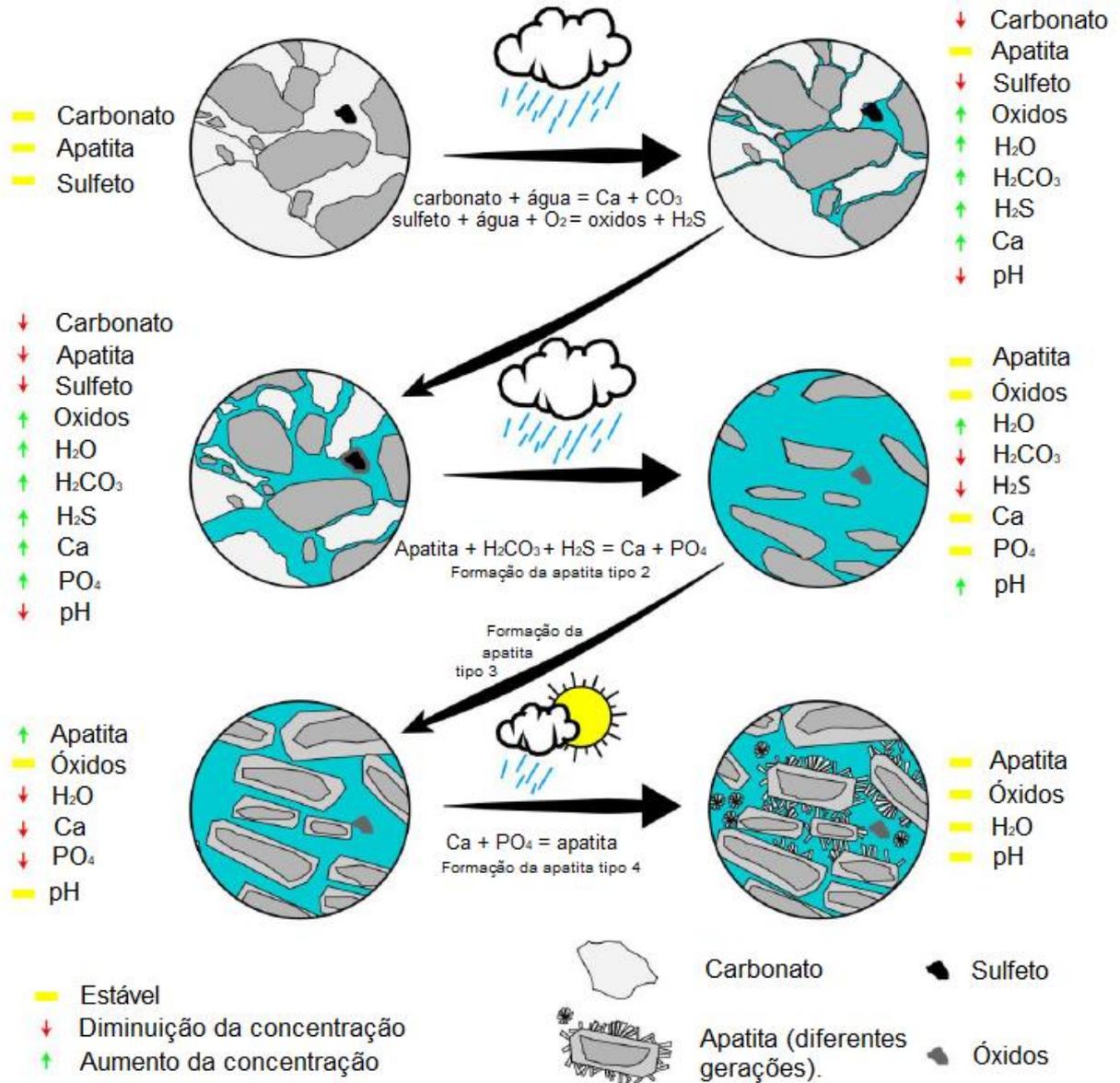
Anzolin (2018), identificou quatro tipos diferentes de apatita presentes nos perfis de alteração desse carbonatito. O primeiro tipo são as apatitas primárias (tipo 1), estas se originam com a cristalização da rocha. Com o início do intemperismo, a apatita tipo 1 vai sendo modificada, dando origem a apatita tipo 2 (ou apatita alterada), associada a esta é desenvolvida uma nova geração de apatita (tipo 3), a qual apresenta inclusões de óxidos de ferro. O último tipo de apatita identificada (tipo 4), ocorre normalmente recobrando a apatita tipo 3, em agregados ou preenchendo vazios deixados por carbonatos dissolvidos. Também foram identificados fosfatos de alumínio no perfil.

O processo de dissolução e alteração dos minerais sulfetados carbonáticos altera o pH criando um ambiente caracterizado por baixo valores do mesmo. Inicialmente, as soluções tendem a apresentar um comportamento ácido, o que causa a desestabilização e dissolução da apatita primária (tipo 1), além da lixiviação do F^- e Sr^{2+} e enriquecimento relativo de OH^- , cério e lantânio. No início do intemperismo, os carbonatos são removidos e a dissolução da apatita é incompleta, o que indica uma mudança progressiva no pH, que muda de ácido para neutro ou levemente alcalino.

O aumento do pH, associado com a alta atividade do fósforo no perfil de alteração, promove a formação de uma nova geração de apatita (tipo 3), caracterizado por um crescimento epitaxial que cobre a apatita tipo 2. Progressivamente, os poros vão sendo saturados em soluções com fósforo e cálcio, o que cria condições ideais para o aumento da taxa de nucleação da apatita, favorecendo a formação de apatita tipo 4 (Figura 12) (ANZOLIN, 2018).

É importante pontuar que o processo de intemperismo está totalmente relacionado com a disponibilidade de água no sistema, o que traz dependências do clima e relevo da região. Dessa forma, a variação no nível da água gera oscilações entre as condições hidromórficas e lixiviantes do meio, o que interfere na concentração de íons em solução e conseqüentemente na formação das diferentes gerações de apatita (ANZOLIN, 2018).

Figura 12 - Modelo esquemático proposto para o processo de intemperismo e para a formação das gerações de apatita identificadas ao longo do perfil no CTE.



Fonte: Modificado de Anzolin (2018, p. 31).

5.4 Depósitos Associados

A seguir serão apresentados alguns depósitos carbonatíticos com enriquecimento em P₂O₅, que apresentam características semelhantes ao CTE.

5.4.1 Depósito Carbonatítico de Juquiá

Esse depósito foi muito importante no entendimento dos processos de alterabilidade dos carbonatitos, sendo a sua evolução supérgena muito bem estudada

por Alcover Neto e Toledo (1993). Pode-se dizer que os processos de intemperismo atuante no depósito de Juquiá se assemelham aos que ocorrem no CTE.

O complexo localiza-se no município de Registro, no sudoeste do estado de São Paulo. Trata-se de uma intrusão circular zonada, encaixada em gnaisses parcialmente fenitizados. Além do carbonatito central, na volta observa-se olivina-piroxenitos, piroxenitos, nefelina-sienitos, ijolitos, melteijitos e urtitos (BORN, 1971; ULBRICH & GOMES, 1981; MACIOTTA et al, 1988 *apud* ALCOVER NETO; TOLEDO, 1993). Por se tratar de um corpo contínuo e pela presença da apatita associada a rocha carbonatítica, tem-se a geração de condições para a formação de um ambiente favorável para o desenvolvimento de um perfil de alteração rico em P_2O_5 (ALCOVER NETO; TOLEDO, 1993).

Nessa intrusão Alcover Neto e Toledo (1993) identificaram um perfil de alteração de 50 metros (Figura 13) com quatro fácies:

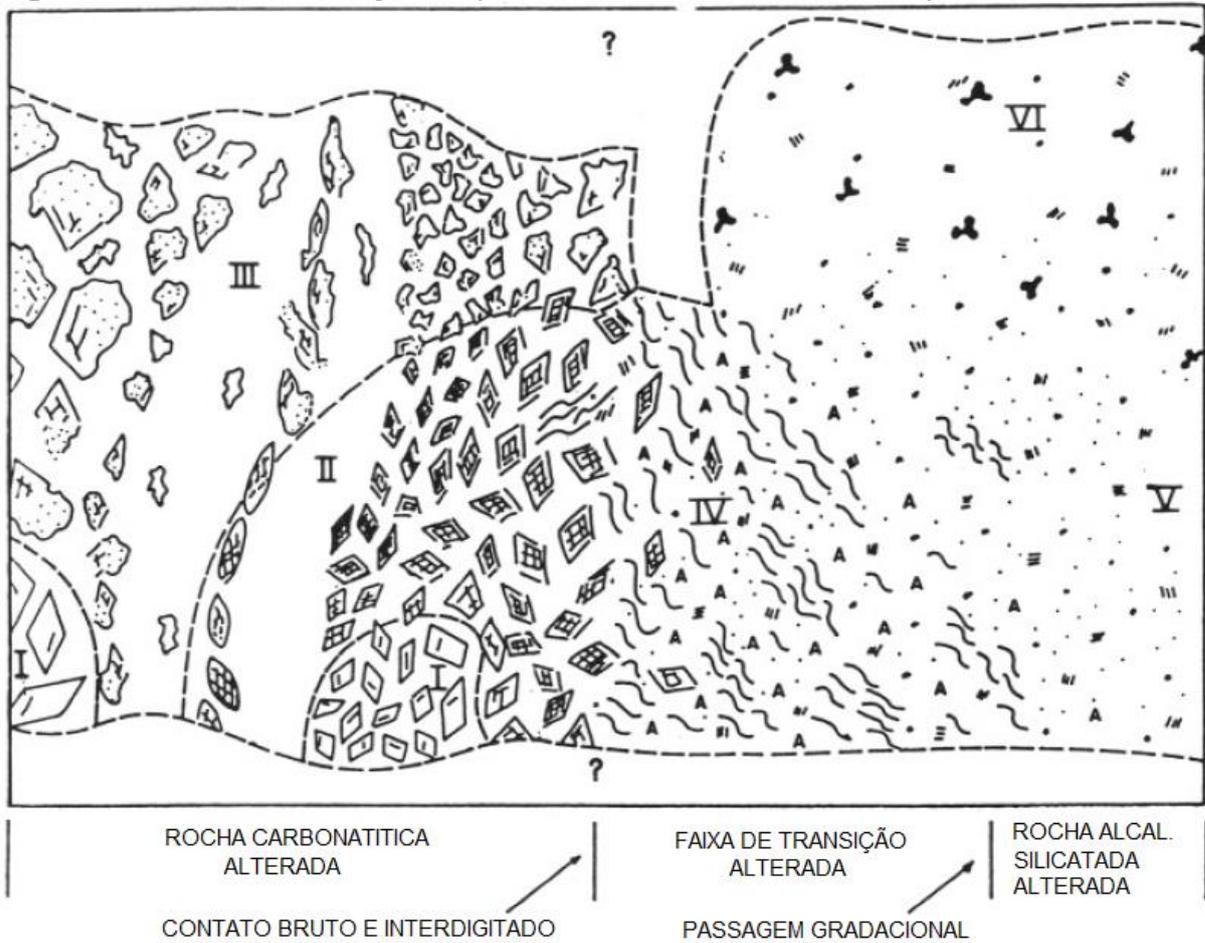
- Carbonatito em início de alteração: corresponde aos estágios iniciais da alteração do carbonatito, caracterizado pela conservação total dos cristais de apatita primária e dissolução parcial da dolomita. Portanto há mobilização de Ca^+ , Mg^+ e CO_3^{2-} , e uma fixação de ferro e manganês nos espaços abertos pela dissolução nas dolomitas.

- Isalterita inicial: nessa fácies observa-se ausência de carbonatos, boa conservação da matriz apatítica, ocupação dos espaços por produtos ferruginosos e manganésiferos e cristais de apatita, alteração parcial da magnetita com formação de goethita ao redor, aparecimento de apatita supérgena, óxidos mistos primários de Nb e Ta e fosfato de ETR supérgenos tipo monazita e rabdofânio e fosfatos da família da crandalita ricos em Ba com ETR (ambos ocorrendo na porosidade do material de alteração).

- Isalterita evoluída: nessa fácies foi observado uma importante dissolução da matriz apatítica, apresentando três formas de desestabilização: desmonte em ripas, dissolução localizada e dissolução generalizada.

- Zonas alteradas da transição entre o carbonatito e as rochas silicáticas alcalinas encaixantes: nessa zona o material é rico em apatita primária e material argiloso (caulinita, crandalita e goethita).

Figura 13 - Perfil de alteração esquemático do carbonatito de Juquiá.



- I = Carbonatito em início de alt.;
- II = Isalterita inicial;
- III = Isalterita mais evoluída;
- IV = Faixa de transição;
- V = Alcalina silicatada alt.;
- VI = Alcalina silicatada alt. com nódulos goethíticos e feições pedológicas.

- = Pseudomorfo lenticular de carbonato em matriz apatítica conservada;
- = Pseudomorfo lenticular de carbonato em matriz apatítica alterada;
- = Matriz apatítica alterada;

CARBONATITO:

- = Apatita primária (fundo branco)
- = Cristais de carbonato em início de alt.
- = Cristais de carbonato parcialmente alt. do córtex de alt.
- = Pseudomorfos romboédricos de carbonatos em matriz apatítica conservada
- = Pseudomorfos romboédricos de carbonatos em matriz apatítica alterada

FAIXA DE TRANS. E ROCHA ALT. SIL. ALT.:

- = Material marrom claro-amarelado, textura argilosa, caolínico e crandalítico
- = Apatita primária
- = Lentes marrom esc.-preto, goethíticas e manganésíferas
- = Crandalitas, pseudomorfos de filossilicatos
- = Concreções goethíticas ou goethíticas e crandalíticas
- = Nódulos goethíticos

Fonte: Modificado de Alcover Neto & Toledo (1993, p. 34).

A apatita primária, composta essencialmente por fluorapatita, caracteriza-se pela resistência, a mesma sustenta o arcabouço isalterítico, mantendo-se dessa forma, em sua maioria intacta, salvo nas porções intermediárias do perfil, onde apresenta uma lenta dissolução, sendo este processo lento e tardio o qual fornece material para a precipitação de fosfatos secundários, evidenciado pelas várias gerações de apatita supérgena observadas. Essas apatitas ocorrem em toda a isalterita, nas cavidades romboédricas, estando associadas a produtos ferruginosos, nas fissuras transminerais e sobre os depósitos citados ou sobre a matriz apatítica primária. (ALCOVER NETO; TOLEDO, 1993).

Sendo assim o processo de intemperismo nesse depósito (laterização) passa por um estágio inicial, no qual há o predomínio da dissolução dos carbonatos, onde os íons CO_3^{2-} , Ca^{2+} , e Mg^{2+} sofrem lixiviação quase total, Fe^{3+} e Mn^{4+} são fixados como oxi-hidóxidos e as águas percolantes ricas em HCO_3^- apresentam pHs alcalinos que não favorecem a dissolução da apatita. E um estágio posterior, após a dissolução total dos carbonatos, no qual as soluções perdem seu caráter alcalino, as águas percolantes não apresentam mais PO_4^{3-} e Ca^{2+} , pois os mesmos foram provavelmente lixiviados, e a apatita passa por processos importantes de dissolução e recristalização supérgena (ALCOVER NETO; TOLEDO, 1993).

5.4.2 Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias

Esse depósito, assim como o anterior também apresenta características semelhantes ao CTE, principalmente quanto aos processos de intemperismo e enriquecimento em fosfato, apresentando, portanto, muitas similaridades.

O complexo localiza-se no nordeste do Estado da Bahia, no município de Campo Alegre de Lourdes, próximo à divisa com o Piauí. Está intrudido em rochas gnáissico-migmatíticas do embasamento e é constituído por dois corpos principais de carbonatitos (DARDANNE; SCHOBENHAUS, 2001). É composto por piroxenitos, dioritos alcalinos, isentos (albititos, alcalifeldspato sienitos e quartzo sienitos), carbonatitos (olivina-apatita sovito, biotita-apatita sovito e magnetita-olivina-apatita sovito), lamprófiros e crostas fosfáticas residuais (SILVA et al, 1988 *apud* SANTOS, 2001). As mineralizações de apatita formam dois jazimentos fosfáticos, o primário, representado por apatita sovitos, e o secundário, que é mais enriquecido em apatita e foi formado por processos de alteração supergênica (SANTOS, 2001).

A rocha sã do carbonatito é constituída por calcita/dolomita, apatita, olivina, biotita/flogopita e magnetita/ilmenita, e os minerais acessórios mais comuns são baddaleyíta, monazita, tremolita, zircão e sulfetos (mais raros). Com a percolação das soluções de alteração, os carbonatos são dissolvidos, ocasionando o alargamento das fraturas, com o avanço do intemperismo, ocorre a dissolução e recobrimento dos cristais de apatita por óxi-hidróxidos de ferro, alteração dos minerais opacos e neoformação de apatita, além desses também são gerados fosfatos secundários (supérgenos) da família da crandallita (goyazita e gorceixita) em fraturas ou nas bordas dos grãos de apatita (SANTOS, 2001).

A partir de estudos em Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura, Santos (2001) identificou três tipos maiores de apatita, que representam sete gerações, sendo elas apatita magmática primária (tipos A,B,C,D,E), apatita possivelmente hidrotermal (tipo F) (ocorrendo normalmente em amostras alteradas), apatita supérgena (tipo G) (associada a apatita primária, normalmente ao longo de fraturas ou nas bordas), além dos fosfatos secundários não apatíticos (ocorrem muitas na superfície ou próximos aos grãos de apatita primária residual).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

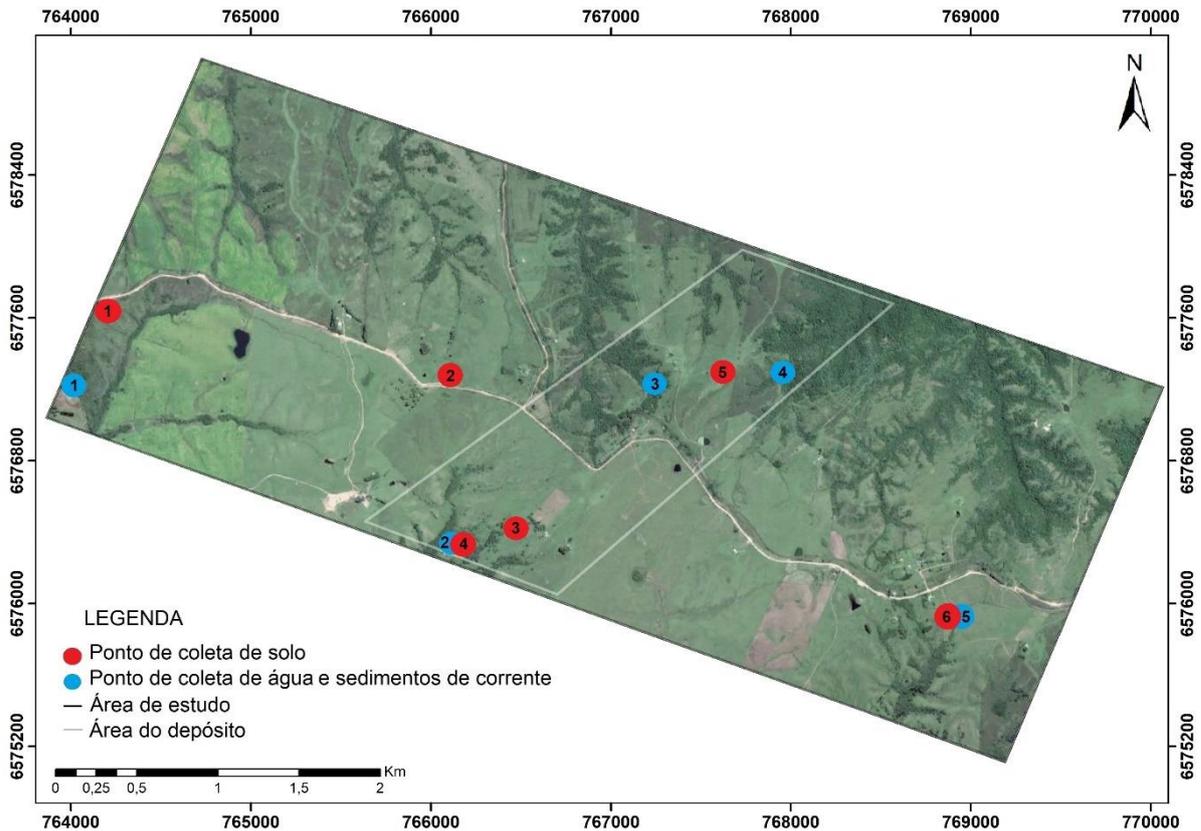
Nesse tópico serão apresentados os materiais e métodos utilizados na pesquisa, detalhando as técnicas utilizadas para a coleta de água, solo e sedimentos de corrente, assim como o preparo das amostras. Também será comentado sobre os ensaios efetuado e a partir dos quais foram obtidos os dados necessários para compor os resultados do estudo e os softwares utilizados para a confecção dos mapas e tabelas presentes no trabalho.

6.1 Etapa de Campo

A primeira etapa de campo foi realizada no dia 9 de abril, com o objetivo de demarcar os possíveis pontos de coleta das amostras, além do reconhecimento da área. A segunda etapa foi realizada no dia 22 de julho, para a realização da coleta das amostras. As condições climáticas no dia da coleta foram tempo com chuva forte e baixas temperaturas.

Os pontos foram demarcados com o auxílio de um GPS, utilizando o datum WGS 84, e foram escolhidos, priorizando pontos dentro da área do depósito e pontos fora dessa área, conforme ilustrado na Figura 14. No total foram coletadas seis amostras de solo, cinco de água e cinco de sedimentos de corrente.

Figura 14 - Mapa dos pontos de coleta das amostras.



Fonte: Adaptado de Google Earth.

6.2 Métodos de Coleta

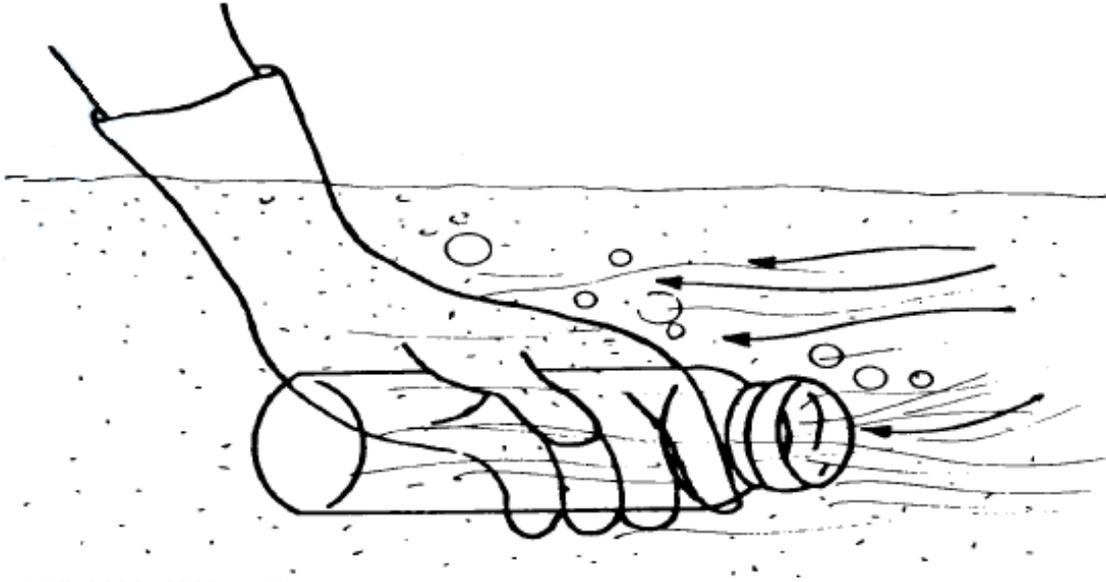
Os métodos de coleta foram programados em função das análises realizadas neste estudo. É importante ressaltar que o tipo de técnicas de coleta adotada é específica de acordo com os objetivos de cada trabalho, podendo divergir de um estudo para outro.

6.2.1 Coleta de águas superficiais

As amostras de água foram coletadas em cursos d'água de forma manual, seguindo as especificações da norma NBR 9898 de 1987 (Figura 15). A amostragem

priorizou pontos representativos da água a ser examinada, evitando-se a coleta em áreas estagnadas ou locais próximos a margem.

Figura 15 - Coleta manual.



Fonte: NBR 9898 (1987, p.13).

6.2.2 Coleta de solo

A amostragem seguiu de maneira geral as orientações descritas pelo Departamento de Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). As ferramentas utilizadas, foram previamente higienizadas, para evitar a contaminação da amostra. A área foi preparada com a retirada de matéria orgânica e rochas. A coleta foi realizada no horizonte B (15cm a 40cm) com auxílio de pá e cavadeira (Figura 16). O solo coletado, em torno de 2 kg, foi acondicionado em sacos plásticos e identificados.

Figura 16 - Coleta de solo.



Fonte: Autora.

6.2.3 Coleta de sedimentos de corrente

A coleta de sedimentos de corrente foi realizada de forma manual, nos mesmos pontos de coleta das amostras de água. O recolhimento foi realizado abaixo do nível da água, priorizando trechos do curso d'água retilíneos nas regiões centrais das drenagens, coletando porções predominantemente siltosas. A coleta foi realizada com o auxílio de uma pá, e após coletadas, as amostras foram colocadas em sacos plásticos, vedadas e devidamente identificadas (Figura 17)

Figura 17 - Coleta de sedimento de corrente.



Fonte: Autora.

6.3 Preparo de amostras

Após coletadas, as amostras de solo e sedimentos de corrente foram secas em estufa a 50°C por aproximadamente 24 horas. Depois de secas, foram quarteadas até a obtenção de uma alíquota de cerca de 50 gramas, a qual foi moída em grau de porcelana até passar por completo na peneira de 230 mesh. Posteriormente as amostras foram divididas e destinadas para as análises de difratometria de raios-X e espectrometria de fluorescência de raios-X (Figura 18).

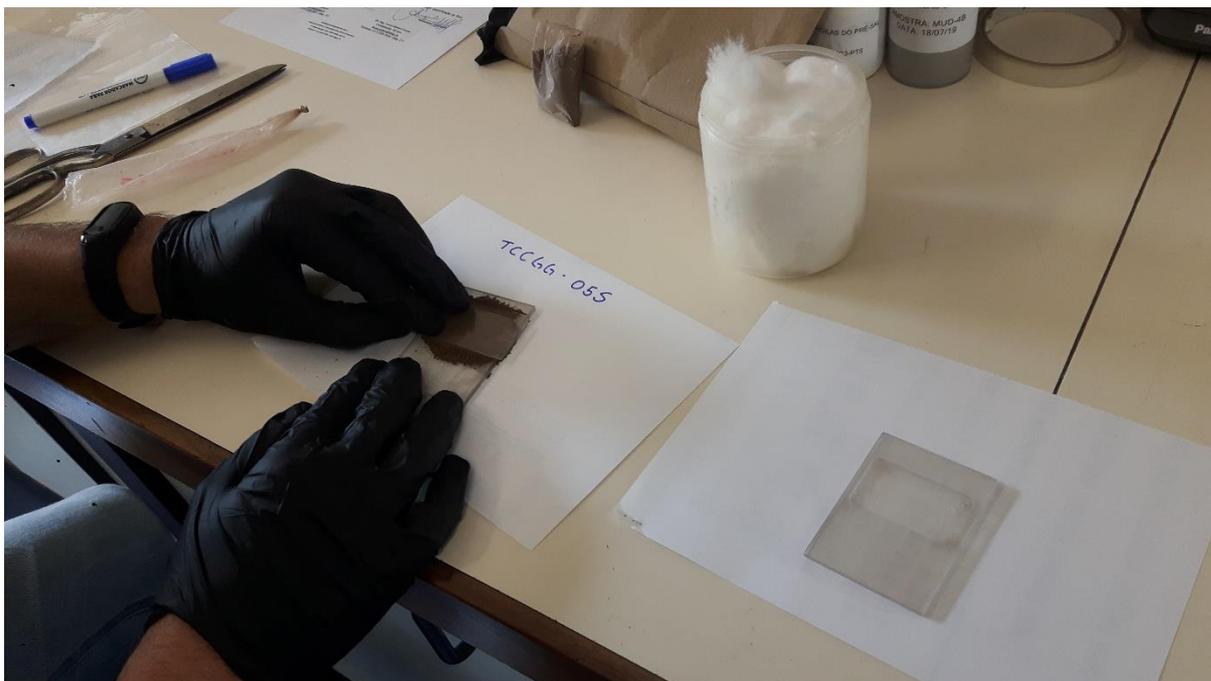
Para o ensaio de difratometria de raios-X foram confeccionadas lâminas a partir das amostras em pó total, sendo estas desorientadas. O mecanismo de preparo consiste em depositar o material já moído nos porta-amostras, cuidando para que seja formada uma superfície lisa e plana, como ilustrado na Figura 19.

Figura 18 - (A) Amostras secando em estufa. (B) Procedimento de quarteamento das amostras. (C) Moagem em porcelana. (D) Peneira de 230 mesh. (E) Amostras divididas e prontas para utilização nas análises.



Fonte: Autora.

Figura 19 - Preparo das lâminas a partir das amostras moídas e peneiradas.



Fonte: Autora.

Já para o ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-x foram preparadas pastilhas prensadas para a análise dos elementos menores e pastilhas fundidas para a análise dos elementos maiores. O método de confecção das pastilhas prensadas consiste primeiramente em adicionar a amostra moída o ácido bórico (substância responsável por dar liga ao material, não causando nenhum tipo de interferência na leitura dos elementos). Posteriormente, o material é prensado (em um equipamento da marca Herzog), com uma carga de 30 toneladas por polegada quadrada.

No caso das pastilhas fundidas o processo é mais complexo. O pó moído das amostras é misturado ao tetraborato de lítio, substância utilizada para facilitar o processo de fusão das amostras sem interferência nos resultados. Esse material foi então fundido em cadinhos (base sob a qual é realizada a fusão) constituídos de platina com 3% de ouro, a uma temperatura de aproximadamente 1.200°C. O equipamento utilizado para a fusão foi o modelo Eagon 2, da marca PANalytical.

6.4 Métodos de análise

Após coletadas e preparadas, as amostras de solo e sedimentos de corrente foram submetidas a análises utilizando os métodos de difratometria de raios X para

caracterização mineralógica e espectrometria de fluorescência de raios X, para identificação da sua composição química, ambos realizados no Laboratório de Geoquímica CPGq do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para as amostras de água, foram aplicadas análises de acidez, alcalinidade e detecção dos elementos cálcio e fósforo, utilizados para identificação de possíveis alterações no comportamento desses parâmetros na água. As técnicas de análise de água seguiram os procedimentos descritos no Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais Voltadas para Análises de Água e Esgotos Sanitário e Industrial, feito pelo Laboratório de Saneamento da USP, e foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal do Pampa.

6.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Esse método é usualmente utilizado para a determinação das fases cristalinas dos minerais. Isso ocorre porque grande parte dos cristais apresentam planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003nm a 3nm). O princípio físico utilizado no método é o da difração de raios X, postulado na lei de Bragg (Equação 1). Dessa forma quando um feixe de raios X incide sobre o cristal, o mesmo interage com os átomos originando a difração (ALBERS et al, 2002).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde:

n = é um número inteiro;

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração.

Utilizando a lei de Bragg, com comprimento de onda dos raios X conhecidos e determinado experimentalmente o ângulo θ , calcula-se “d” para os planos do cristal. Como as distâncias interplanares são características de cada substância cristalina, os valores de “d” indicam o mineral analisado. (NIEWINSKI, 2017).

Os feixes de raios X são gerados por uma fonte e incidem na amostra, causando a difração dos mesmos. Os feixes difratados incidem no detector, cujo movimento de 2X é acompanhado pela rotação de X da amostra, o que assegura que

o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador, que pode percorrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou pode ser posicionado manualmente. Os difratômetros são conectados a programas computacionais que possibilitam o registro simultâneo dos picos de difração e gera difratogramas como produto final para interpretação (NIEWINSKI, 2017).

O equipamento utilizado para realização das análises foi um Difratômetro de Raios-X da marca SIEMENS-BRUKER-AXS, Modelo D5000, ano 1989, fabricado na Alemanha, com goniômetro q-q. A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA (Figura 20). A análise foi realizada em rocha total, utilizando o pó de rocha e o ensaio teve uma duração de aproximadamente uma hora por amostra. A variação do ângulo de difração foi de 7 a 60 graus para ambas as amostras de solo e sedimento de corrente.

Também foram realizadas análises semiquantitativas, fornecidas pelo software EVA, o qual calcula matematicamente as composições a partir dos picos principais das fases minerais encontradas. O ensaio foi realizado com o intuito de conhecer a mineralogia geral das amostras, assim como ter uma estimativa das quantidades percentuais de cada mineral.

Figura 20 - Difratômetro utilizado para a análise.



Fonte: Autora.

6.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios-X se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (MELO JÚNIOR, 2007 *apud* SANTOS et al, 2013).

Quando um elétron de uma amostra é excitado, ele tende a expulsar o elétron dos níveis mais internos do átomo, e conseqüentemente os elétrons dos níveis mais distantes realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, a qual é emitida na forma de fóton de raios X, com energia característica e bem definida para cada elemento. Resumidamente, a análise por FRX consiste em três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999).

As análises em FRX foram realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios-X RIGAKU RIX 2000, com tubo de ródio. O erro analítico do aparelho está na ordem de 2% (Figura 21). A análise foi realizada com o objetivo de conhecer a composição química das amostras.

Figura 21 - Espectrômetro utilizado na análise



Fonte: Modificado de página da UFRGS¹

¹ Disponível em <<https://www.ufrgs.br/geoquimica/wp-content/uploads/2015/05/2014-11-19-11.19.51.jpg>>

6.4.3 Alcalinidade

Alcalinidade é a capacidade de neutralização de ácidos, também chamada de capacidade de tamponamento. A mesma é calculada pela quantidade de hidróxido (OH), carbonatos (CO₃²⁻) e bicarbonatos (HCO₃⁻), íons de características básicas, presentes na amostra. Para este estudo, será utilizando o método de titulação, que consiste na adição de um ácido padrão, o qual deve reagir com os íons relacionados a alcalinidade presentes na amostra, resultantes da dissociação ou hidrólise de solutos.

6.4.3.1 Procedimento

Em um frasco de Erlenmeyer de 250 ml, foram colocados 100 ml de amostra, adicionando-se cinco gotas do indicador misto, o qual atribui a amostra uma coloração azul-esverdeada. Posteriormente foi realizada a titulação com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄), gota a gota, até a mudança da cor azul-esverdeada para salmão, anotando o volume de ácido gasto.

6.4.3.2 Cálculos

- Expressão da alcalinidade total (Equação 2):

$$mgCaCO_3/L = \frac{V_1 \times N \times 50000}{V_{am}} \quad (2)$$

onde:

V₁ = Volume de ácido gasto na titulação da viragem da coloração azul-esverdeada para salmão, em mL;

N = Normalidade do ácido empregado (H₂SO₄);

V_{am} = Volume da amostra, em mL.

6.4.4 Acidez

Acidez total representa a capacidade que um meio aquoso possui de reagir quantitativamente com uma base forte a um pH definido. A água com teor acentuado de acidez contribui para a ocorrência de processos corrosivos e influem na velocidade das reações químicas e processos biológicos. Os ácidos fortes, ácidos fracos (ácido

carbônico e ácido acético), sais hidrolisáveis como sulfato de ferro ou alumínio, são os mais comuns causadores de acidez nas águas.

Para este estudo, foi utilizado o método de titulação com indicador que consiste na adição de um álcali padrão, o qual deve reagir com os íons relacionados com a acidez presentes na amostra.

6.4.4.1 Procedimento

Primeiramente colocou-se 100 mL de amostra em um bécker de 250 mL. Após, adicionou-se de 3 a 4 gotas de fenolftaleína (indicador). Posteriormente, iniciou-se a titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH), com agitação constante, até o ponto de viragem da coloração, anotando o volume gasto de NaOH (V_1).

6.4.4.2 Cálculos

- Expressão da acidez total (Equação 3):

$$mgCaCO_3/L = \frac{V_1 \times N \times 50000}{V_{am}} \quad (3)$$

onde:

V_1 = Volume de NaOH gasto na titulação, em mL;

N = Normalidade da base empregada;

V_{am} = Volume da amostra, em mL.

6.4.5 Cálcio

O método de determinação do íon cálcio (Ca^{2+}) nas amostras é muito semelhante ao método de determinação da dureza (já que a dureza é predominantemente causada pela presença de sais de cálcio e magnésio). O método utilizado foi o titulométrico, que consiste na adição do quelante Etilenodiaminotetracético sal dissódico (EDTA) na amostra (após a adição do indicador), o qual sequestra os íons cálcio e magnésio, alterando a coloração da amostra, e indicando dessa forma o fim da reação.

6.4.5.1 Procedimento

Primeiramente foi colocado 100 mL da amostra em um bécker de 250 mL, adicionando uma solução de NaOH até o pH 12. Após, adicionou-se uma ponta de espátula de indicador Murexida, iniciando posteriormente a titulação com o EDTA. O processo continuou até a viragem da cor rósea para a cor púrpura (Figura 22), anotando o volume gasto de EDTA (V_1).

6.4.5.2 Cálculos

- Cálcio (Equação 4):

$$mgCaCO_3/L = \frac{V_1 \times N \times 20000}{V_{am}} \quad (4)$$

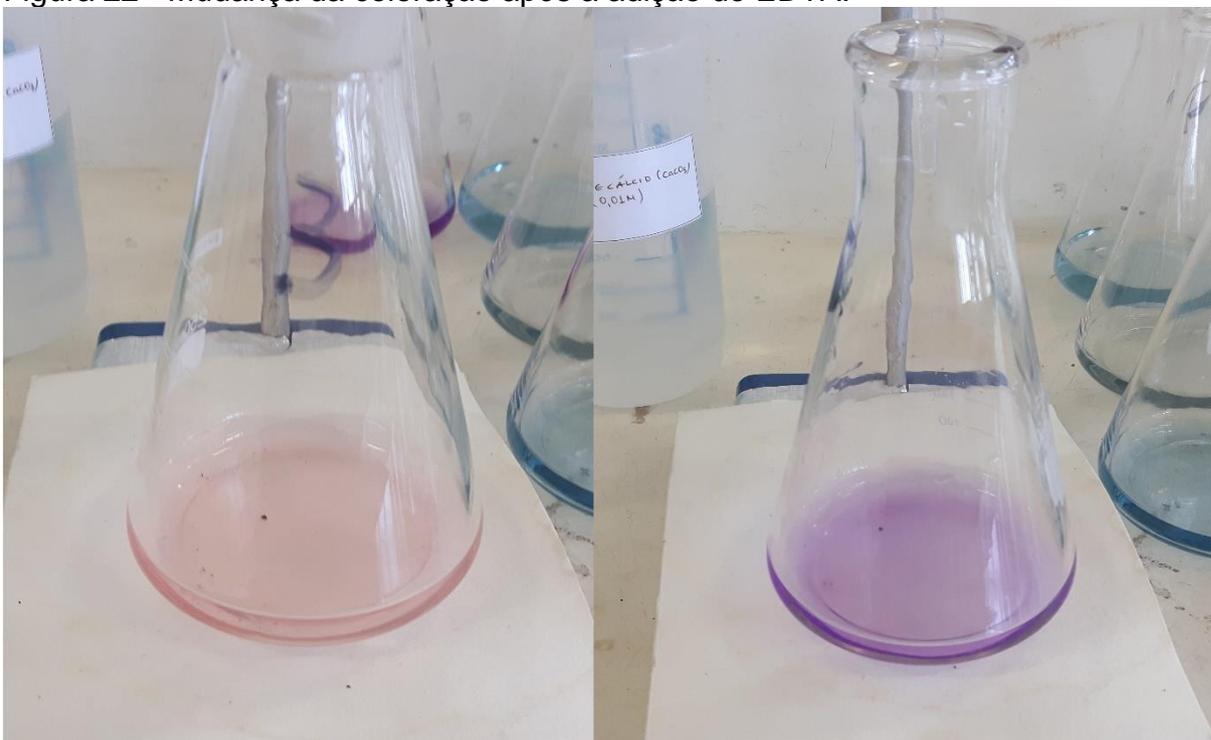
onde:

V_1 = Volume de EDTA gasto na titulação, em mL;

N = Normalidade do EDTA empregado;

V_{am} = Volume da amostra, em mL.

Figura 22 - Mudança da coloração após a adição do EDTA.



Fonte: Autora.

6.4.6 Fósforo

Os compostos que contêm fósforo ocorrem nas águas geralmente na forma de fosfatos de vários tipos, assim como fosfatos orgânicos, os quais apresentam-se em forma de solução, particulado ou detritos. A análise do fósforo envolve a conversão dos compostos que contêm esse elemento em ortofosfato dissolvido e a sua determinação colorimétrica, utilizando-se do espectrofotômetro.

A colorimetria e a espectrofotometria são procedimentos através do qual se determina componentes químicos mediante a absorção de energia radiante (luz). Quando uma solução é iluminada por luz branca, sua coloração resulta da absorção relativa dos vários comprimentos de onda que a compõem. Dessa forma, através da absorbância é possível determinar a concentração da espécie analisada, já que se verifica uma relação linear entre esses dois parâmetros (CONRADO, 2010).

6.4.6.1 Procedimento

- Preparação da curva padrão

A curva de calibração deve ser feita sempre que o ensaio for realizado. A preparação é feita a partir de alíquotas de 1, 2, 5, 7 e 10 mL da solução de fósforo em balão volumétrico de 100 mL. Dessa forma, adicionou-se 8 mL do reagente combinado em cada padrão, deixando agir por 10 minutos e posteriormente fazendo a leitura no espectrofotômetro em 880 nm. Plotou-se no gráfico as absorbâncias obtidas em função da concentração dos padrões e obtendo-se a equação da reta.

- Fósforo Total

Inicialmente adicionou-se 2 mL de H_2SO_4 concentrado e 10 mL de HNO_3 concentrado em cada um dos erlenmeyers que foram colocados sobre uma chapa elétrica dentro da capela, até que o volume se reduzisse para cerca de 1 mL e fosse liberado todo o ácido nítrico e sulfúrico. Após, adicionou-se 20 mL de água destilada e 4 gotas de solução de fenolftaleína. Sob agitação coloca-se, gota-a-gota, solução de NaOH até adquirir uma coloração rosa e do mesmo modo, adiciona-se uma solução de H_2SO_4 até descoloração. Posteriormente, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, os quais foram completados com água destilada. Após, foi pipetado 50 mL de cada balão e transferido para um outro recipiente. Por fim, adicionou-se 8,0 mL do reagente combinado para determinação de fósforo (o qual

deve adquirir uma coloração azulada na presença desse elemento) e aguardou-se 10 minutos para medir a absorbância no espectrofotômetro em 880 nm (Figura 23).

6.4.6.2 Cálculos

- Fósforo Total (Equação 5):

$$\text{mg P/L} = \text{equação da reta obtida com a construção da curva padrão.} \quad (5)$$

Figura 23 – (A) Coloração azulada indicando a presença de fósforo nas amostras. (B) Espectrofotômetro utilizado para a análise.



Fonte: Autora.

6.5 Geração de mapas e tabelas

Todos os mapas confeccionados para este trabalho foram feitos a partir do *software* ArcGis, com a utilização de SIG do banco de dados da UFRGS e CPRM. As imagens de satélite utilizadas para a produção do mapa de pontos, assim como a geração de novos shapes foram extraídas do *software* Google Earth Pro.

As tabelas e gráficos utilizados no trabalho foram confeccionados a partir do *software* Excel.

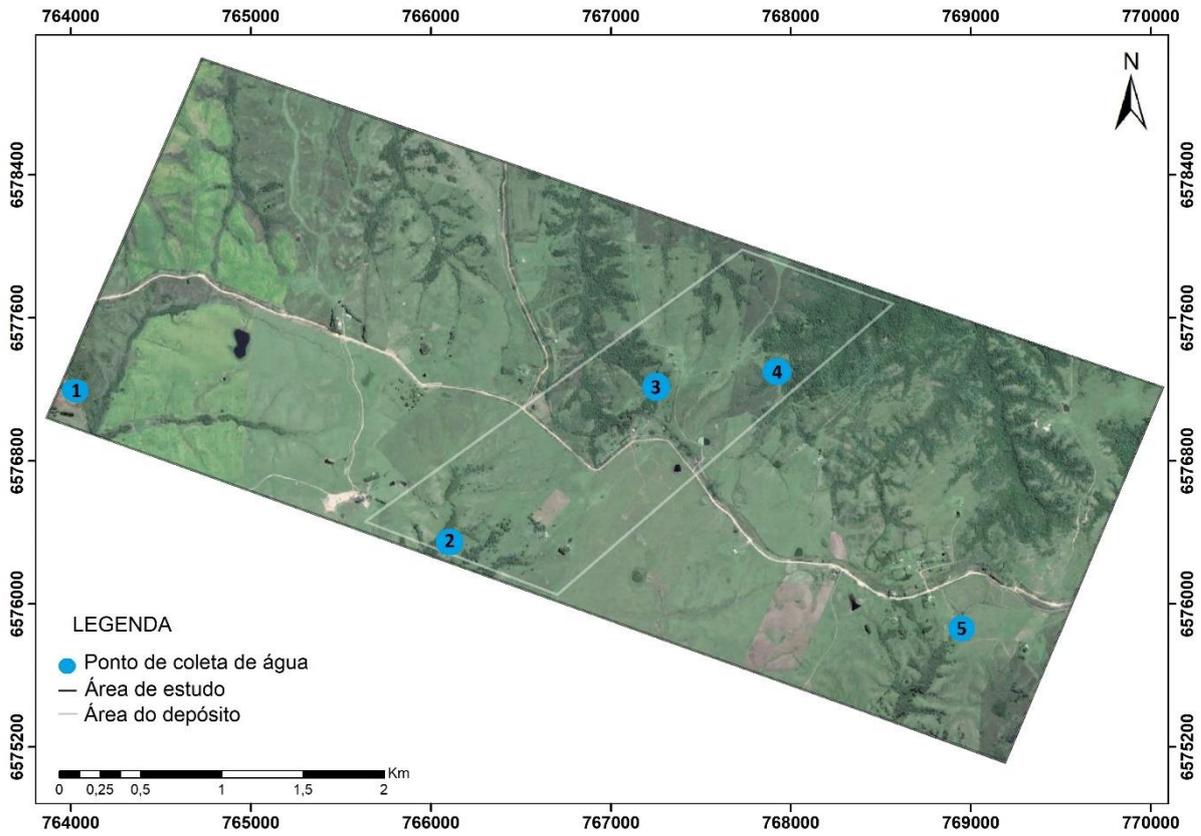
7 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das diferentes técnicas propostas para este trabalho, para as amostras de água, solo e sedimentos de corrente coletadas nas campanhas de campo.

7.1 Água

As amostras de água foram submetidas a ensaios de alcalinidade, acidez e detecção dos elementos cálcio e fósforo, realizados para possibilitar a caracterização das amostras. A Figura 24 ilustra a localização dos pontos de coleta das águas.

Figura 24 - Localização dos pontos de coleta de água.



Fonte: Adaptado de Google Earth.

7.1.1 Alcalinidade

Por convenção os ensaios de alcalinidade e acidez foram realizados duas vezes, obtendo-se dessa forma uma média entre os reagentes gastos na titulação, tal média foi utilizada posteriormente para os cálculos estequiométricos.

Inicialmente foi calculado o potencial hidrogeniônico das amostras. Os valores encontrados apresentam pouca variação, mantendo-se com pH entre 5,9 a 6,6 (Quadro 1), valores neutros e considerados ideais para a água utilizada por seres vivos, segundo a Resolução do CONAMA 357 (2005).

Quadro 1 - Valores de pH encontrados.

Amostra	pH
TCCGG-01A	6,5
TCCGG-02A	6,3
TCCGG-03A	6,4
TCCGG-04A	6,6
TCCGG-05A	5,9

Fonte: Autora.

Após a realização dos cálculos estequiométricos da alcalinidade total, obteve-se valores muito variáveis, com destaque para a amostra TCCGG-03A que apresentou a maior alcalinidade, com cerca de 144 mg/L de CaCO₃, e a amostra TCCGG-05A que corresponde a menor alcalinidade, com 32 mg/L de CaCO₃, conforme ilustrado no Quadro 2.

Quadro 2 - Valores encontrados na titulação com H₂SO₄ e resultados dos cálculos estequiométricos de alcalinidade total.

Amostra	Vol. Amostra (ml)	Vol. H ₂ SO ₄ 0,02N (ml)	Média (Vol.)	N H ₂ SO ₄ x Vol. H ₂ SO ₄ x 50000/Vol. Amostra (mg/L CaCO ₃)
TCCGG-01A	25	1,3	1,3	52
	25	1,3		
TCCGG-02A	25	2,5	2,55	102
	25	2,6		
TCCGG-03A	25	3,7	3,6	144
	25	3,5		
TCCGG-04A	25	2	2,05	82
	25	2,1		
TCCGG-05A	25	0,7	0,8	32
	25	0,9		

Fonte: Autora

7.1.2 Acidez

A partir dos valores de titulação e os cálculos realizados para a acidez, descritos no Quadro 3, observou-se que os resultados obtidos não apresentam grande variação, mantendo-se estável em três das amostras, sendo estas TCCGG-02A, TCCGG-03A, TCCGG-05A com acidez de 10,126 mg/L de CaCO₃, e o valor mais alto pertencendo a amostra TCCGG-04A, com 15,189 mg/L de CaCO₃.

Quadro 3 - Valores encontrados na titulação com NaOH e resultados dos cálculos estequiométricos de acidez total.

Amostra	Vol. Amostra (ml)	Vol. NaOH 0,025M (ml)	Média (Vol.)	N NaOH x Vol. NaOH x 50000/Vol. Amostra (mg/L CaCO ₃)
TCCGG-01A	25	0,3	0,25	12,65
	25	0,2		
TCCGG-02A	25	0,2	0,2	10,12
	25	0,2		
TCCGG-03A	25	0,2	0,2	10,12
	25	0,2		
TCCGG-04A	25	0,3	0,3	15,18
	25	0,3		
TCCGG-05A	25	0,2	0,2	10,12
	25	0,2		

Fonte: Autora.

7.1.3 Cálcio

O ensaio para detecção do elemento cálcio demonstrou grande variação nos resultados, com destaque para as amostras TCCGG-03A, a qual apresentou a maior concentração de cálcio, com cerca de 42,4 mg/L de Ca, e a TCCGG-04A com a menor concentração, cerca de 6,27 mg/L de Ca (Quadro 4).

Quadro 4 - Valores encontrados na titulação com EDTA e resultados dos cálculos estequiométricos para determinação do cálcio.

Amostra	Vol. Amostra (ml)	Vol. EDTA 0,01960N (ml)	N EDTA x Vol. EDTA x 20000/Vol. Amostra (mg/L Ca)
TCCGG-01A	25	0,7	10,97
TCCGG-02A	25	1,5	23,52
TCCGG-03A	25	2,7	42,40
TCCGG-04A	25	0,4	6,27
TCCGG-05A	25	0,5	7,84

Fonte: Autora.

7.1.4 Fósforo

Através do ensaio de detecção de fósforo encontrou-se os valores de absorvância, os quais já ficaram evidentes durante a realização do ensaio pela pigmentação azulada de algumas amostras em relação as outras, indicando, portanto, maior presença de fósforo em sua composição (nas amostras pigmentadas). Nesse sentido, três das amostras analisadas mantiveram valores muito similares, sendo estas TCCGG-02A, TCCGG-03A e TCCGG-04A, apresentando 1,8144 mg/L de P, 1,9702 mg/L de P e 2,0108 mg/L de P, respectivamente. Ao contrário da amostra TCCGG-01A, que apresentou o menor valor (0,0732 mg/L de P), como descrito no Quadro 5.

Quadro 5 - Valores de absorvância encontrados e resultados dos cálculos estequiométricos para determinação do fósforo.

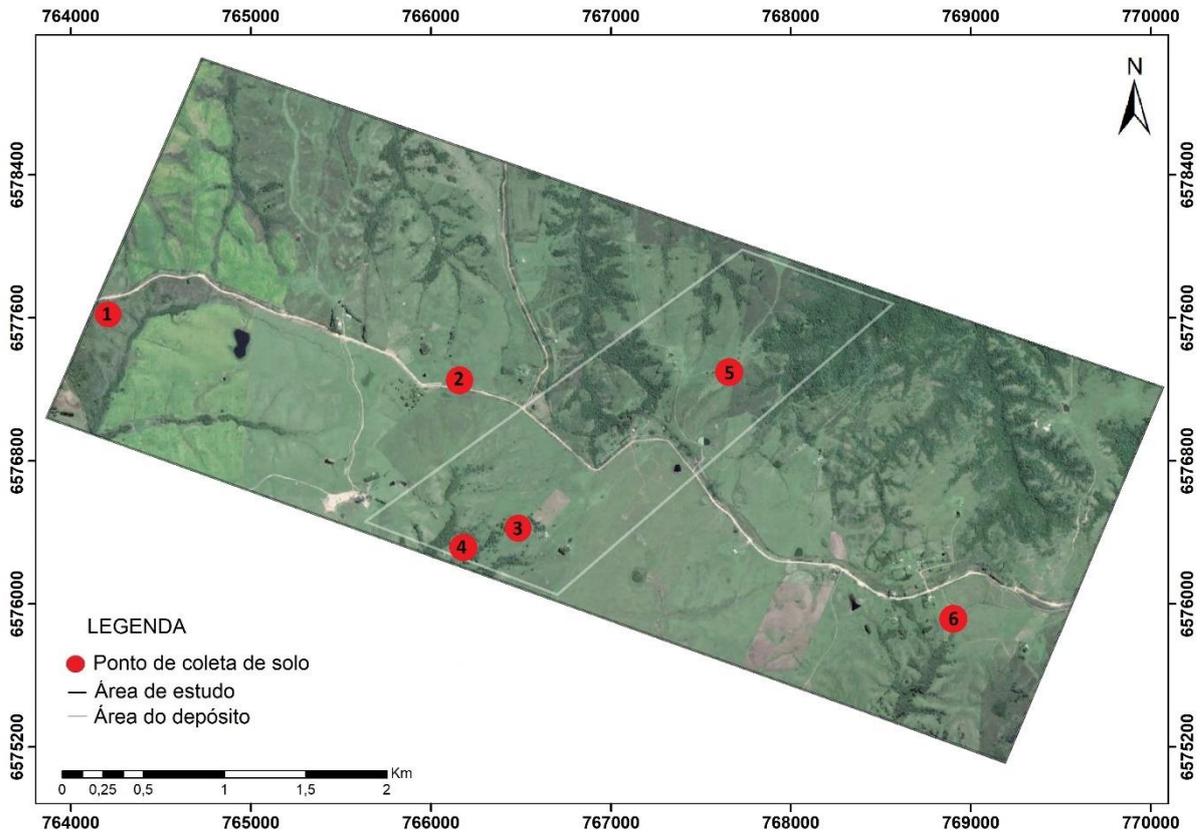
Amostra	Absorvância	$Y = 0,1476X + 0,0192$ (mg/L P)
TCCGG-01A	0,03	0,0732
TCCGG-02A	0,287	1,8144
TCCGG-03A	0,31	1,9702
TCCGG-04A	0,316	2,0108
TCCGG-05A	0,201	1,2317

Fonte: Autora.

7.2 Solo

Esse item aborda os resultados das análises de DRX e FRX nas amostras de solo, as quais buscaram a identificação da mineralogia e sua composição química geral. A Figura 25 ilustra a localização dos pontos de coleta de solo.

Figura 25 – Localização dos pontos de coleta das amostras de solo.



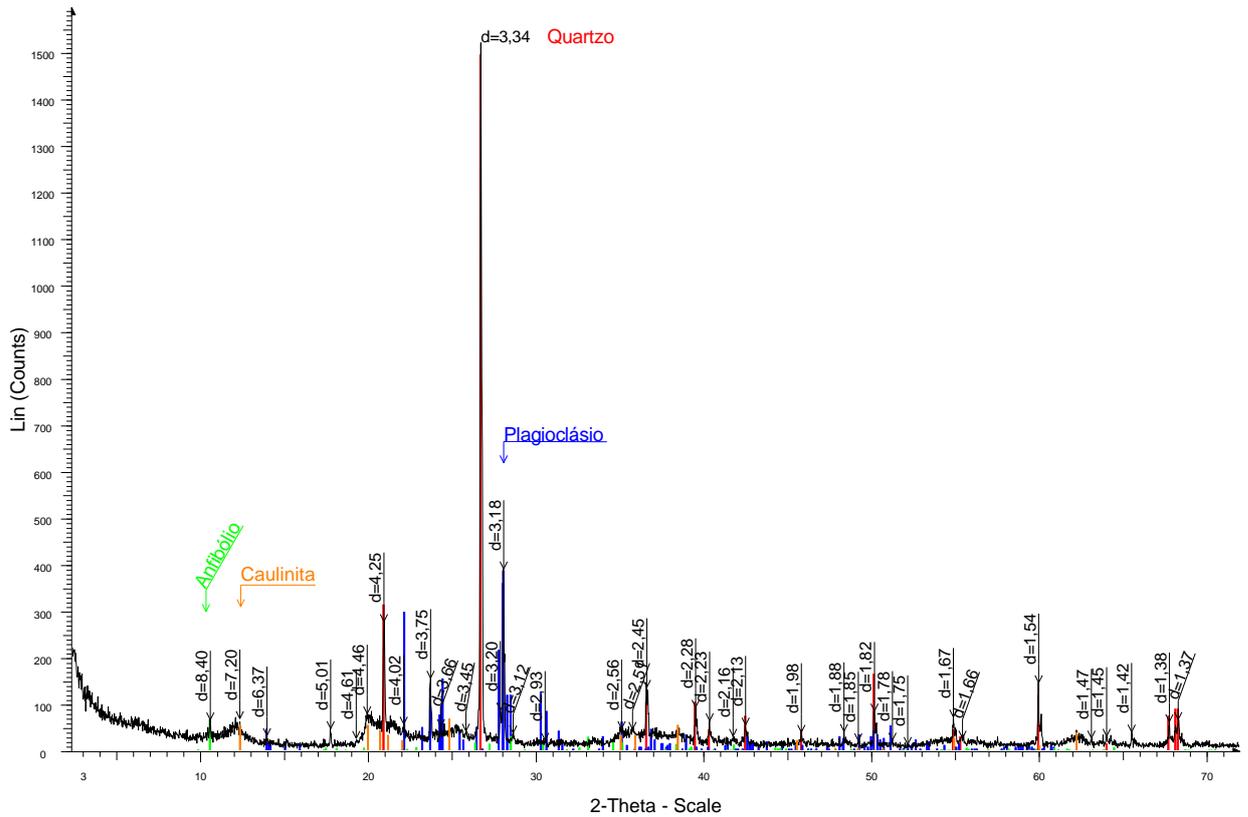
Fonte: Adaptado de Google Earth.

7.2.1 Caracterização mineralógica por DRX

No ensaio de difratometria de raios X foram identificadas as fases minerais presentes em rocha total, a partir do pó de rocha. Também foi possível estabelecer valores semiquantitativos para os minerais encontrados. Nos difratogramas, o eixo x representa o ângulo de refração e o eixo y representa a intensidade dos reflexos.

A interpretação do difratograma da amostra TCCGG-01S permitiu identificar os minerais quartzo, plagioclásio, anfibólio e caulinita. A composição modal foi de plagioclásio (48%), quartzo (41%), anfibólio (6%) e caulinita (5%) (Figura 26).

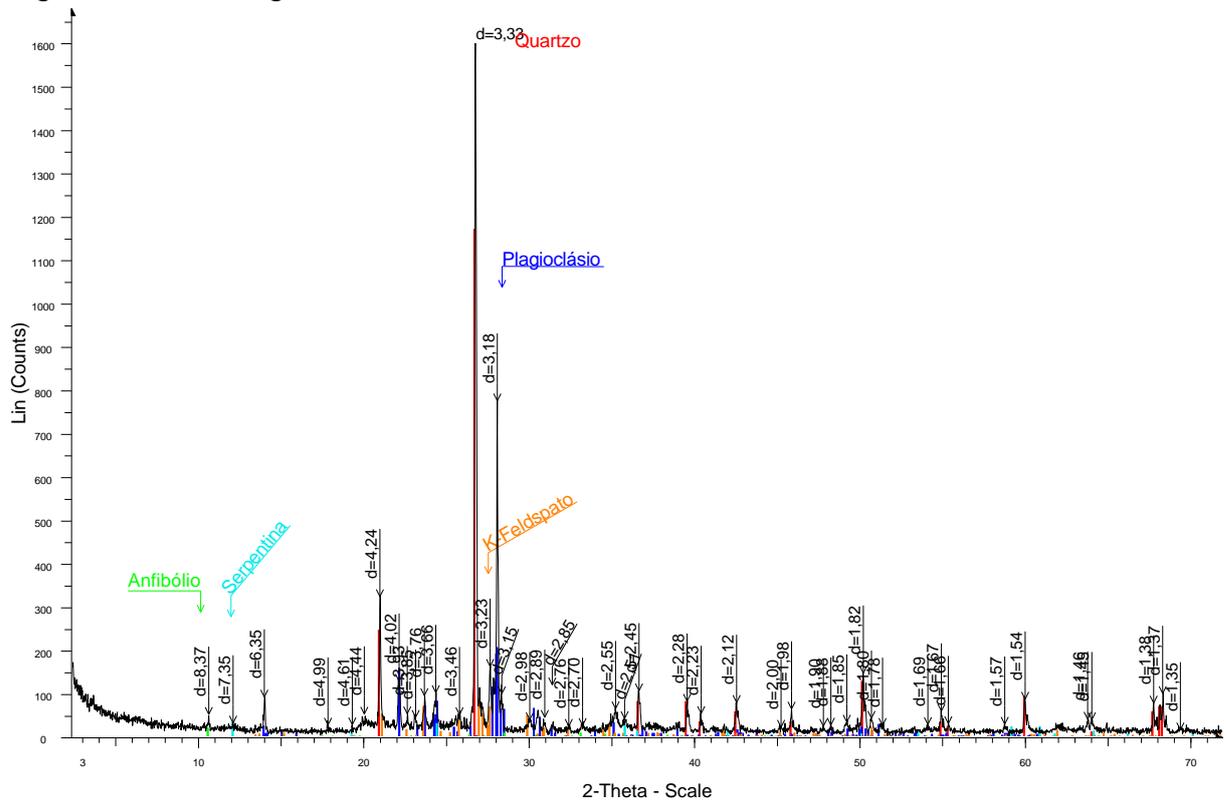
Figura 26 - Difratoograma das amostras TCCGG-01S.



Fonte: Autora.

Já na amostra TCCGG-02S foi possível identificar os minerais quartzo, plagioclásio, anfibólio, K-feldspato e serpentina. As proporções encontradas na análise semiquantitativa foi de plagioclásio (57%), quartzo (26%), K-feldspato (12%), anfibólio (3%) e serpentina (1%) (Figura 27).

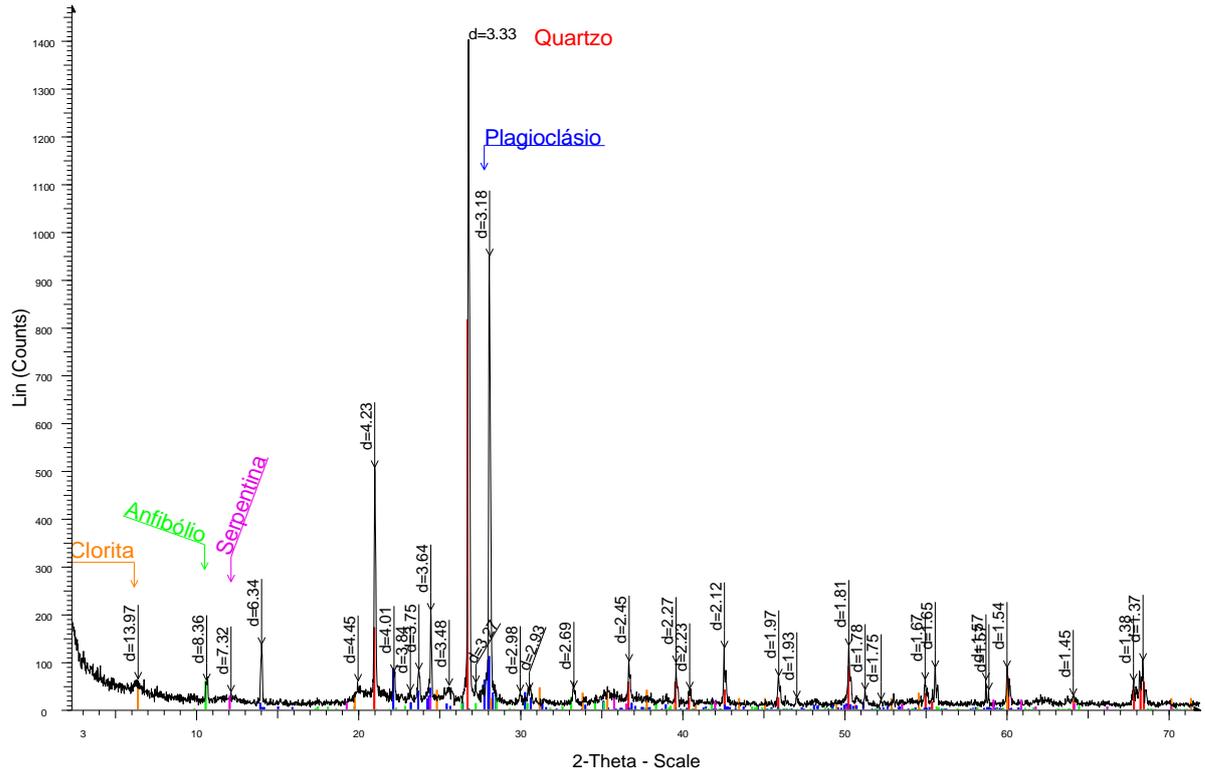
Figura 27 - Difratoograma da amostra TCCGG-02S.



Fonte: Autora.

O difratograma da amostra TCCGG-03S mostrou a presença dos minerais quartzo, plagioclásio, anfibólio, clorita e serpentina, como demonstrado na Figura 28. Pela análise semiquantitativa foi possível definir as quantidades de 22% de quartzo, 70% de plagioclásio, 4% de anfibólio, 3% de clorita e 1% de serpentina.

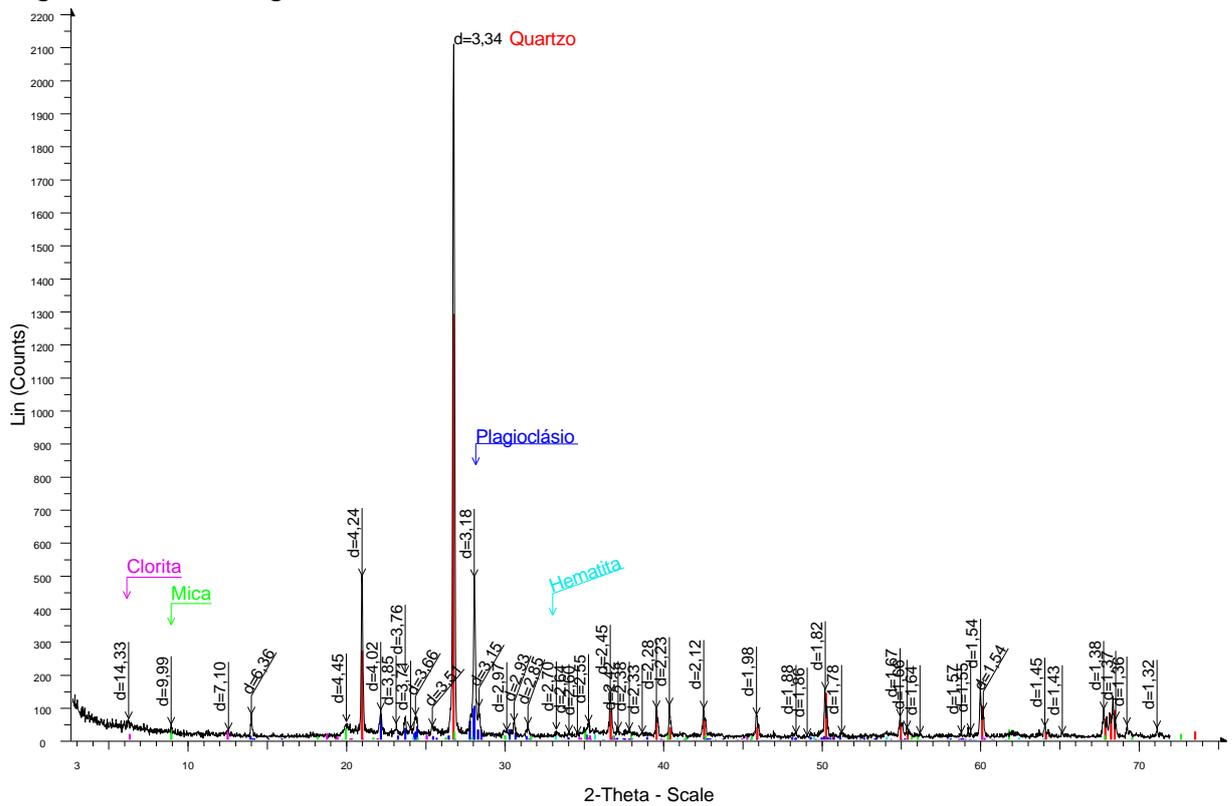
Figura 28 - Difratoograma da amostra TCCGG-03S.



Fonte: Autora.

A amostra TCCGG-04S apresentou os minerais quartzo, plagioclásio, mica, clorita e hematita. As proporções encontradas foram de plagioclásio (45%), quartzo (41%), clorita (10%), mica (3%) e hematita (1%) (Figura 29).

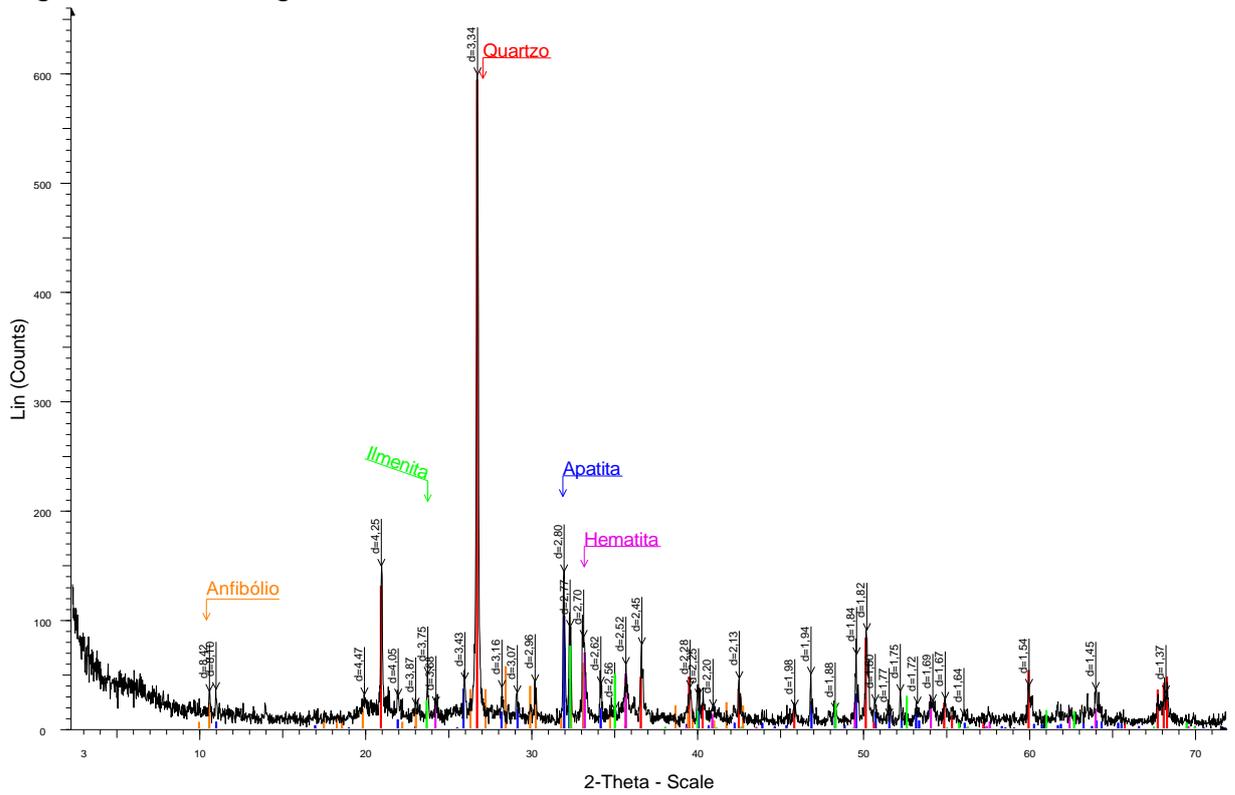
Figura 29 - Difratoograma da amostra TCCGG-04S.



Fonte: Autora.

A amostra TCCGG-05S apresentou como resultados da interpretação do difratograma quartzo, apatita, hematita, ilmenita e anfibólio. A composição modal obtida foi de 49% de quartzo, 23% de apatita, 15% de anfibólio, 7% de hematita e 6% de ilmenita (Figura 30).

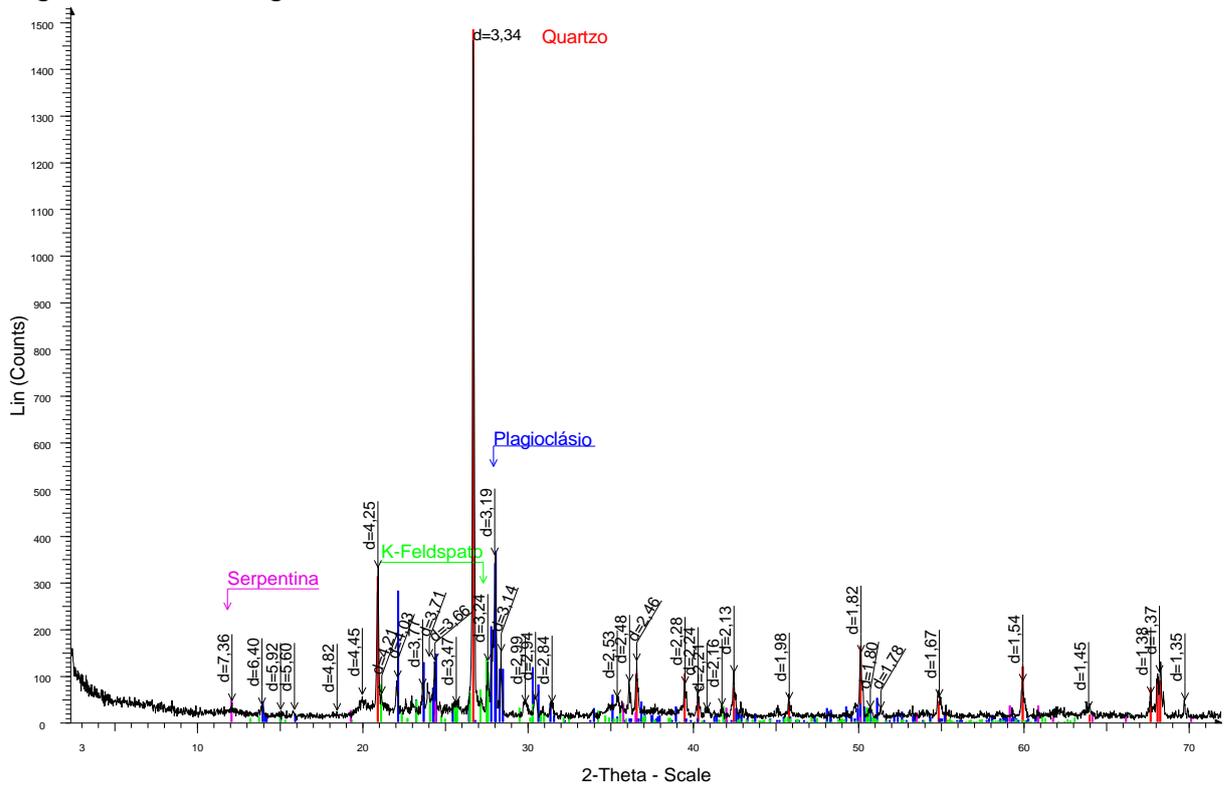
Figura 30 – Difratoograma da amostra TCCGG-05S.



Fonte: Autora.

Por fim, a última amostra de solo (TCCGG-06S) apresentou quartzo, plagioclásio, K-feldspato e serpentina. A análise semiquantitativa definiu proporções de plagioclásio (43%), quartzo (38%), K-feldspato (18%) e serpentina (1%) (Figura 31).

Figura 31 - Difratoograma da amostra TCCGG-06S.



Fonte: Autora.

7.2.2 Composição química por FRX

Elementos Maiores

Na Tabela 2 estão discriminados os teores percentuais dos elementos maiores nas amostras de solo analisadas. Primeiramente, é possível observar anomalias positivas significativas na amostra TCCGG-05S. Nesta, nota-se um incremento nos teores de Fe_2O_3 , CaO e P_2O_5 , em relação as demais amostras, além de apresentar o menor teor de SiO_2 dentre as mesmas. Constata-se também uma anomalia negativa em Al_2O_3 nessa mesma amostra (Figura 32).

Elementos Traços

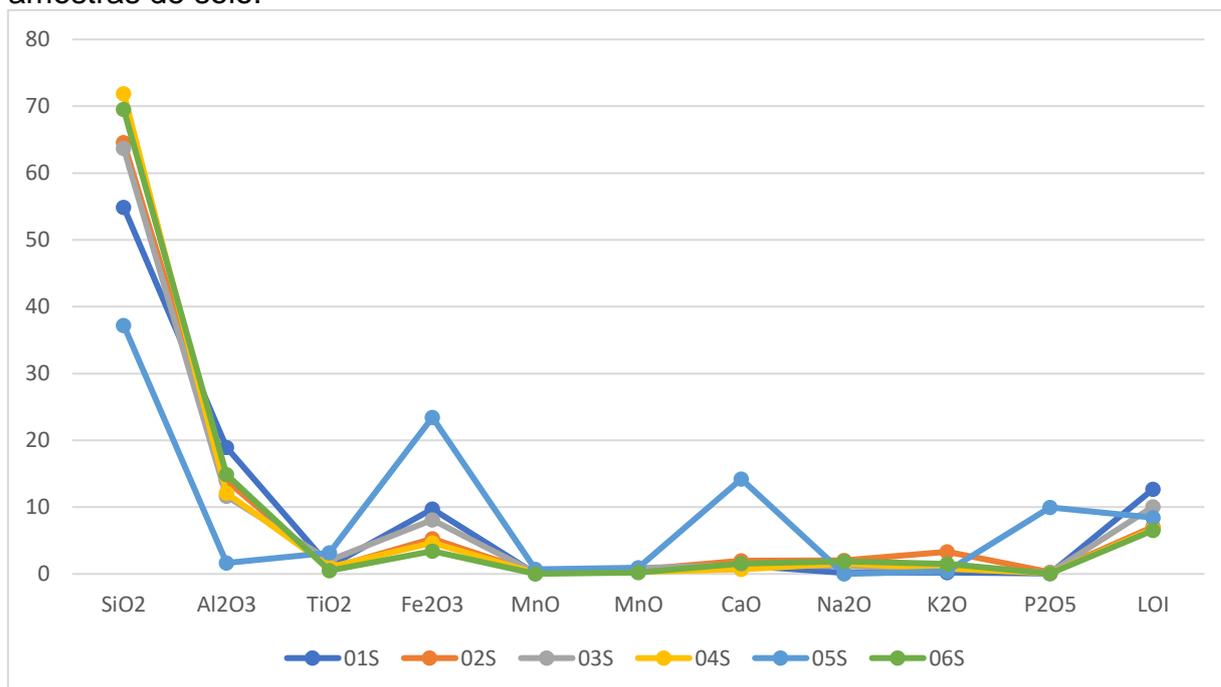
Em relação aos elementos traços, a tabela 3 aponta novamente a presença de valores anômalos na amostra TCCGG-05S se comparada com as demais, tendo esta, apresentado altos teores principalmente dos elementos Zr, Sr, e Nb (Figura 33).

Tabela 2 – Resultados dos elementos maiores em % em peso para as amostras de solo. LOI: Perda ao fogo. / nd: não detectado.

Elem./Amos. (%)	01S	02S	03S	04S	05S	06S
SiO ₂	54,89	64,57	63,69	71,9	37,21	69,52
Al ₂ O ₃	18,92	13,95	11,63	12,13	1,63	14,89
TiO ₂	1,18	0,81	2,01	1,04	3,15	0,49
Fe ₂ O ₃	9,74	5,29	8,08	4,64	23,45	3,39
MnO	0,05	0,14	0,19	0,15	0,69	0,02
MnO	0,79	0,64	0,86	0,29	0,91	0,19
CaO	1,28	1,97	1,29	0,68	14,23	1,54
Na ₂ O	0,17	2,02	1,18	1,56	nd	1,87
K ₂ O	0,22	3,3	0,82	0,78	0,38	1,51
P ₂ O ₅	0,07	0,28	0,19	0,12	9,95	0,06
LOI	12,69	7,03	10,05	6,72	8,41	6,53
Total	100,001	99,996	99,99	100,01	100,01	100,013

Fonte: Autora.

Figura 32 - Padrão de distribuição dos elementos maiores em % em peso das amostras de solo.



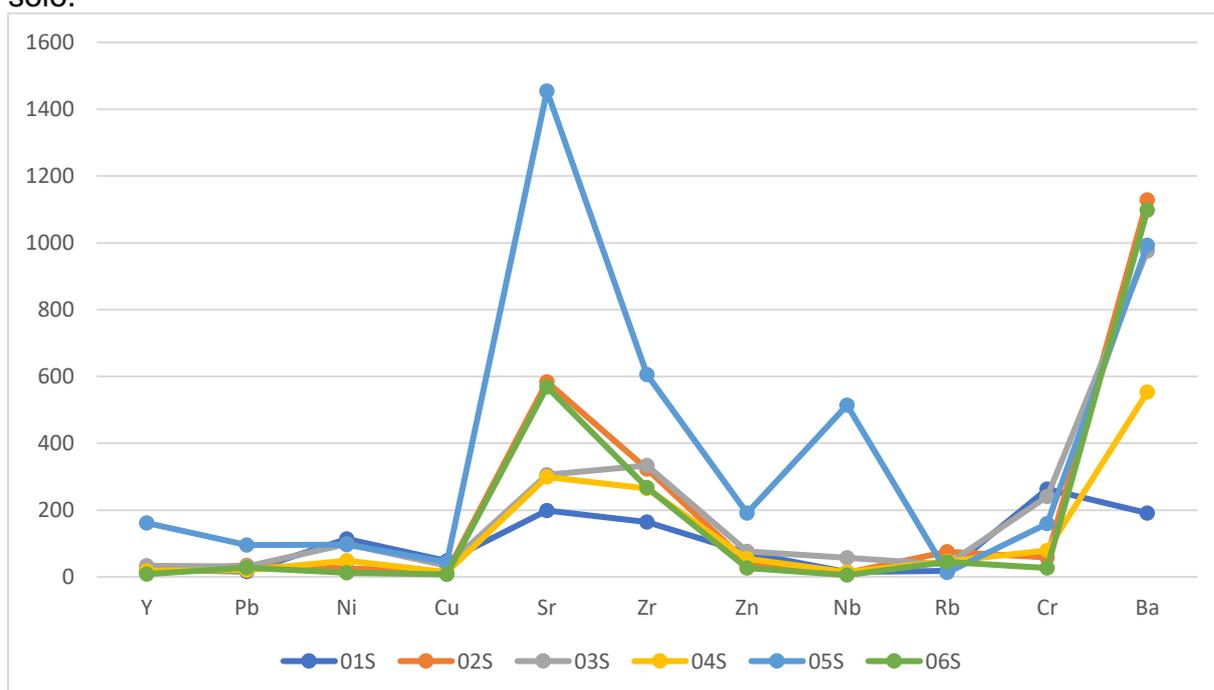
Fonte: Autora.

Tabela 3 - Resultados dos elementos traços em ppm das amostras de solo.

Elem./Amos. (ppm)	01S	02S	03S	04S	05S	06S
Y	20,7	18,4	33,9	17,8	161,1	8,3
Pb	16,1	34,7	31,4	20,4	95,3	27,6
Ni	114,1	25,7	98,8	49,1	96,3	12,6
Cu	47,5	14,1	33,4	14,3	44,3	7,2
Sr	199,2	583,7	306	298,8	1454,8	568,4
Zr	164,4	323,4	333,9	265,1	605,4	267,9
Zn	71,6	44,3	76,4	54,1	191,1	27,1
Nb	14,8	12,5	57,8	14,7	513,8	5,5
Rb	18	75,6	37,2	46,8	12,9	44,9
Cr	262,9	58,5	240,5	78,9	159,8	26,5
Ba	190,7	1128,4	975,7	553,2	993,1	1098,2

Fonte: Autora.

Figura 33 - Padrão de distribuição dos elementos traços em ppm das amostras de solo.

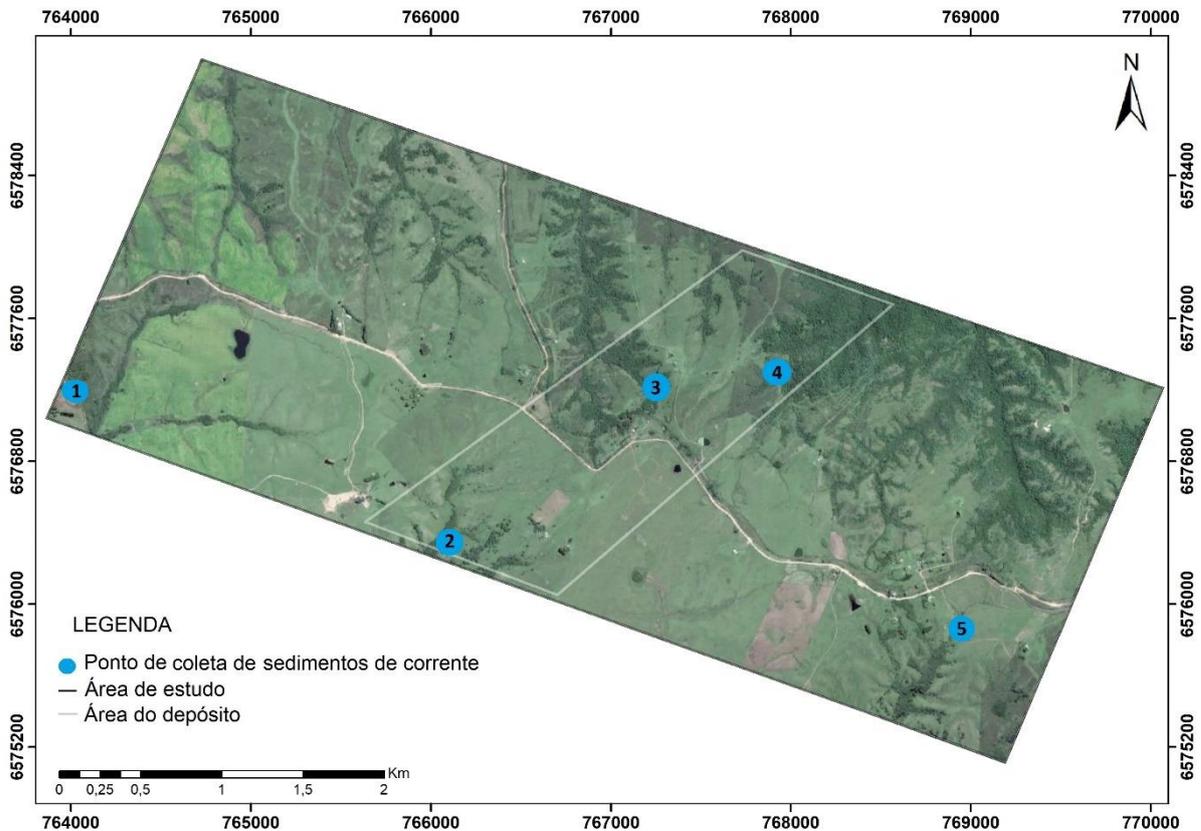


Fonte: Autora.

7.3 Sedimentos de corrente

As amostras de sedimento de corrente foram submetidas aos ensaios DRX e FRX, a partir dos quais foram obtidos os resultados a seguir. A Figura 34 ilustra a localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos de corrente.

Figura 34 - Localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos de corrente.



Fonte: Adaptado de Google Earth.

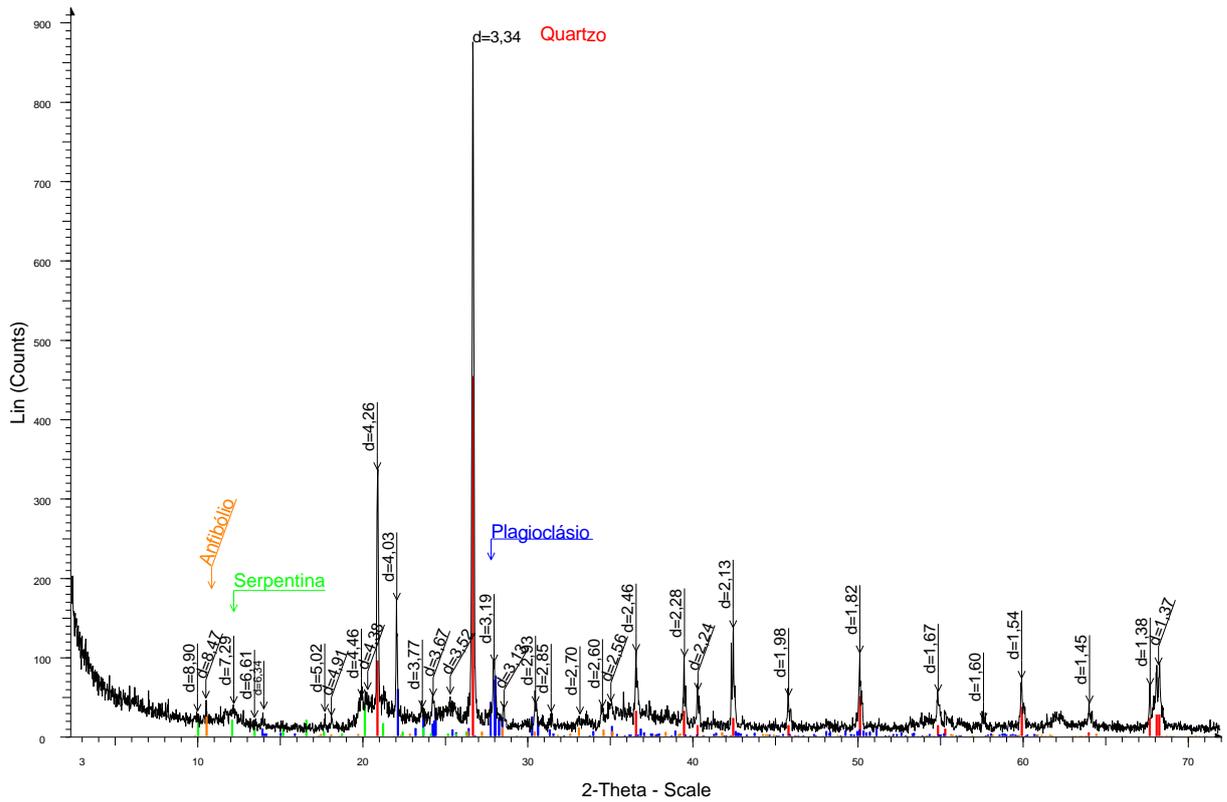
7.3.1 Caracterização mineralógica por DRX

O ensaio de difratometria de raios x nos sedimentos de corrente foi realizado em rocha total a partir do pó de rocha, e nele foi possível estabelecer as fases minerais presentes e suas proporções (análise semiquantitativa). Nos difratogramas, o eixo x representa o ângulo de refração e o eixo y representa a intensidade dos reflexos.

Através da interpretação do difratograma foram identificados na amostra TCCGG-01SC os minerais quartzo, plagioclásio, anfibólio e serpentina. A composição modal obtida é quartzo (50%), plagioclásio (26%), serpentina (14%) e anfibólio (10%) (

Figura 35).

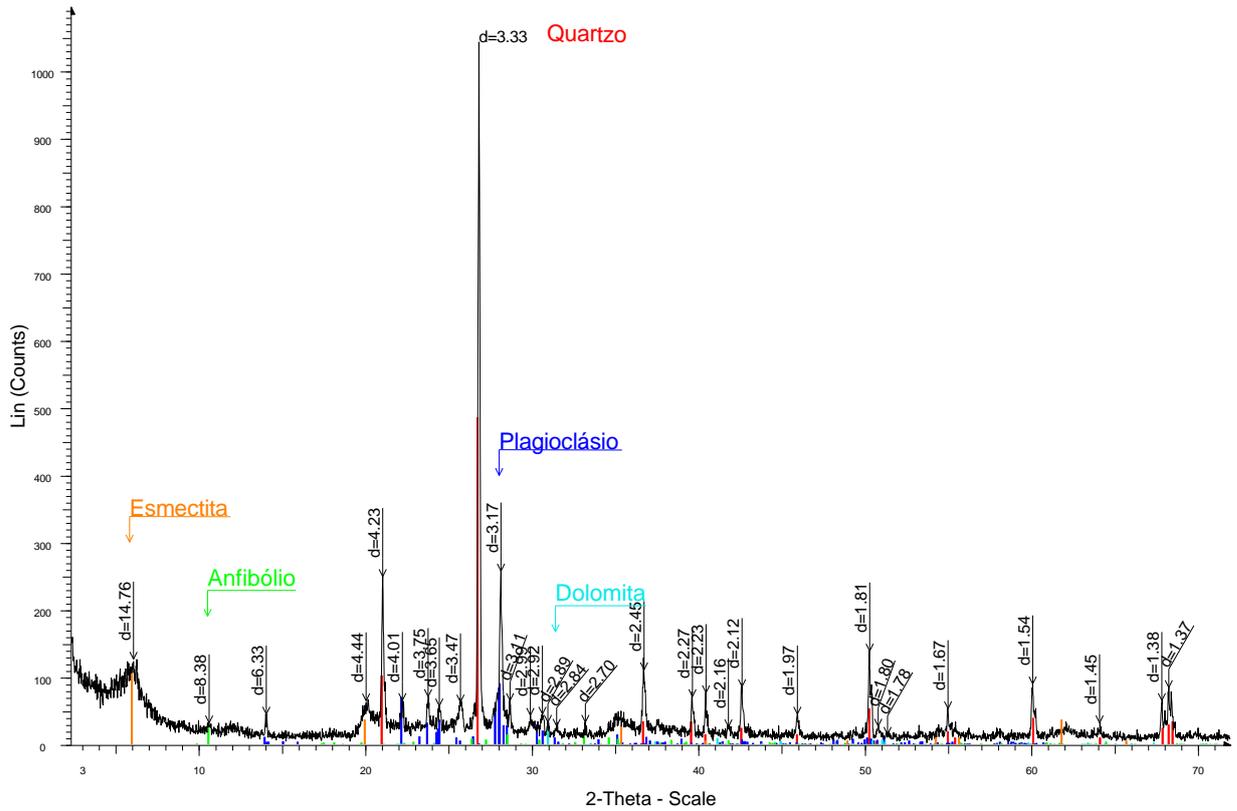
Figura 35 - Difratograma da amostra TCCGG-01SC.



Fonte: Autora.

Na amostra TCCGG-02SC foi possível identificar a presença dos minerais quartzo, plagioclásio, anfibólio, dolomita e esmectita. As proporções encontradas foram de plagioclásio (45%), quartzo (41%), esmectita (8%), anfibólio (4%) e dolomita (2%) (Figura 36).

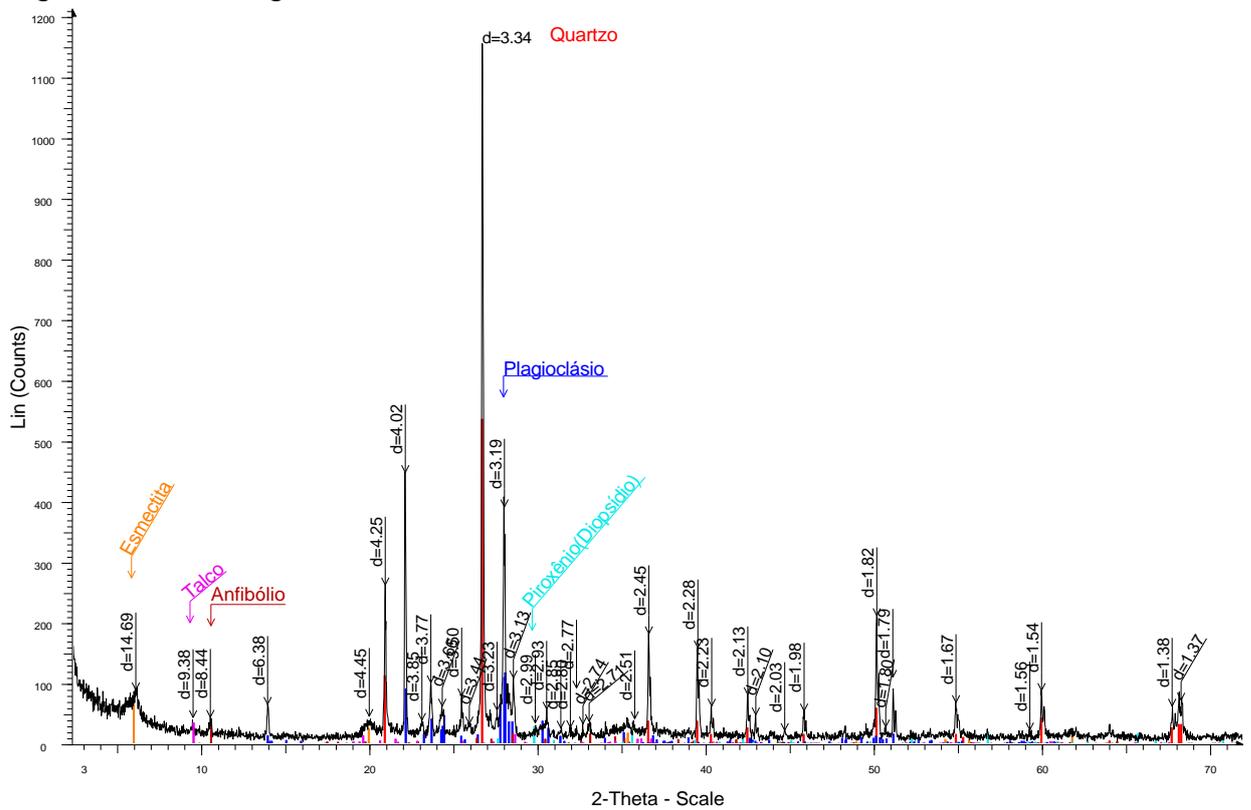
Figura 36 - Difratoograma da amostra TCCGG-02SC.



Fonte: Autora.

Na amostra TCCGG-03SC os minerais identificados pela difratometria foram quartzo, plagioclásio, anfibólio, esmectita, talco e piroxênio (diopsídio). A análise semiquantitativa apontou valores de plagioclásio (52%), quartzo (35%), anfibólio (4,5%), esmectita (4,5%), talco (2%) e piroxênio (2%) (Figura 37).

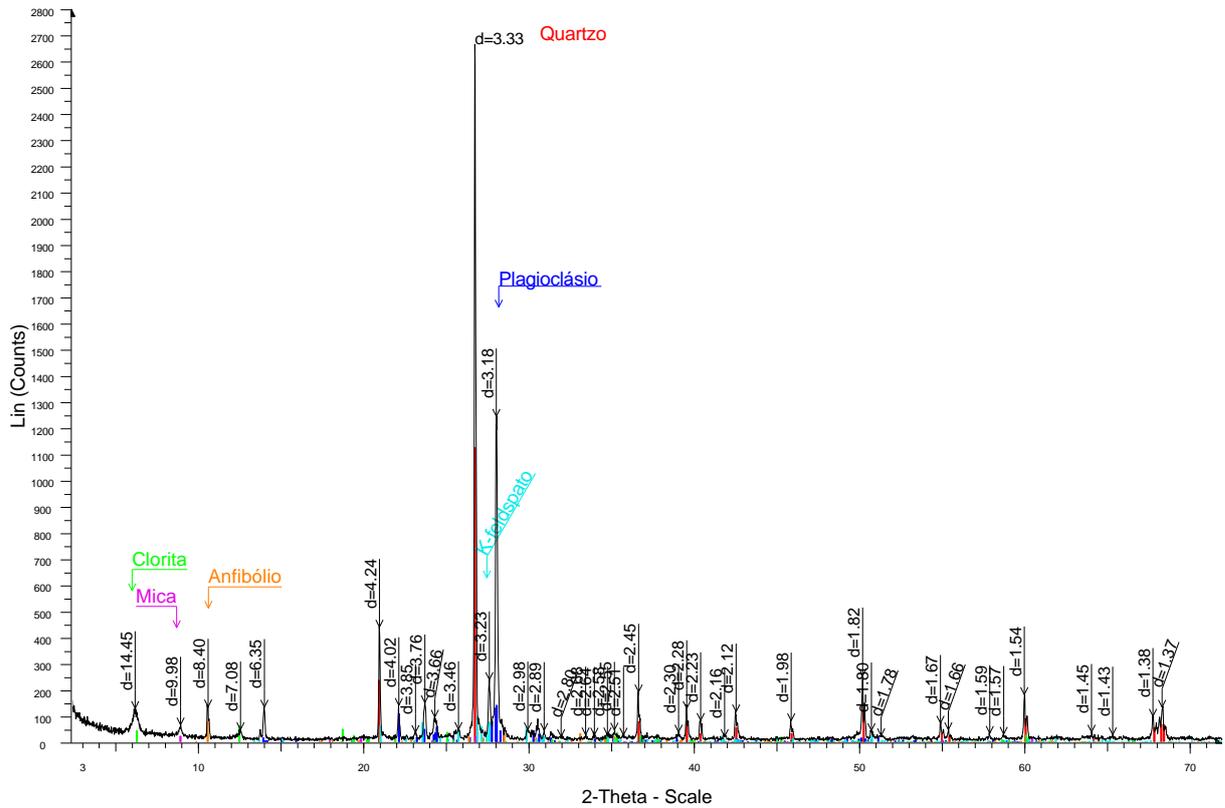
Figura 37 - Difratoograma da amostra TCCGG-03SC.



Fonte: Autora.

A Figura 38 representa o difratograma da amostra TCCGG-04SC, na qual a partir de sua interpretação foi possível identificar quartzo, plagioclásio, mica, anfibólio, clorita e K-feldspato. A composição modal encontrada foi de plagioclásio (51%), quartzo (23%), K-feldspato (11%), clorita (9%), anfibólio (4%) e mica (2%).

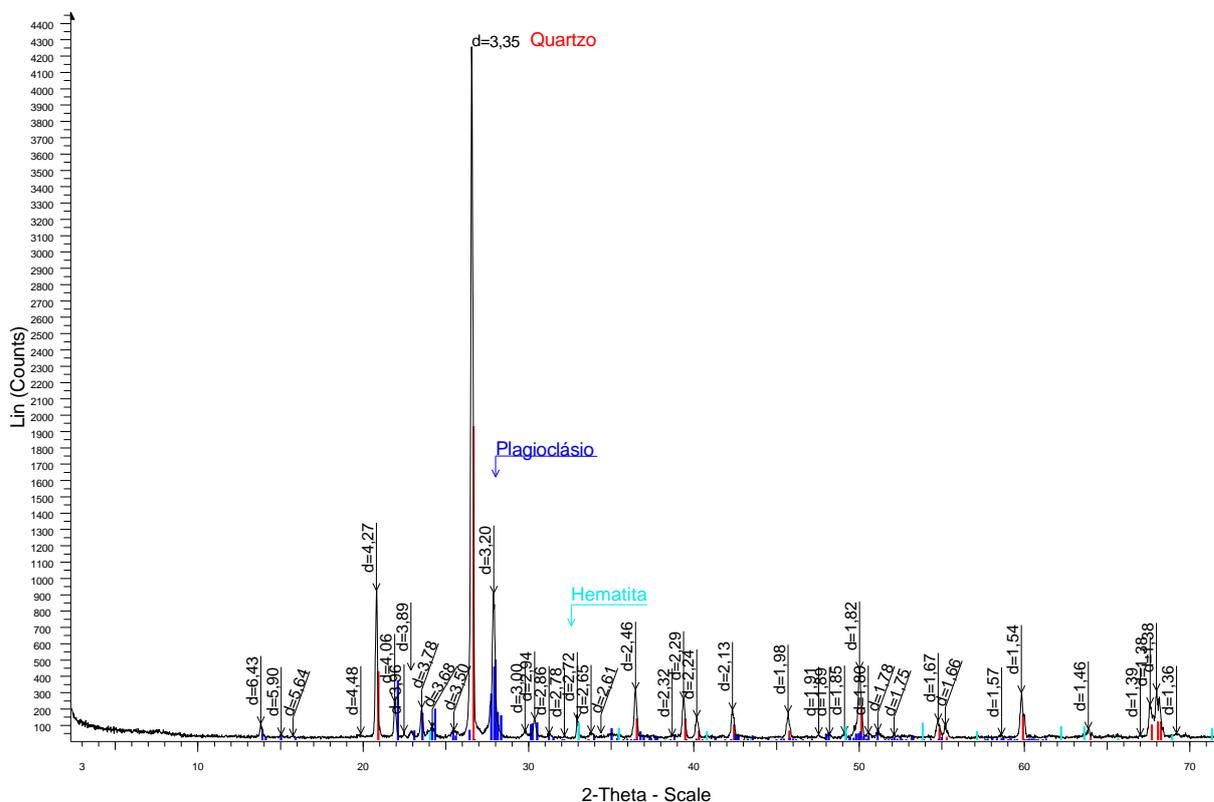
Figura 38 - Difratoograma da amostra TCCGG-04SC.



Fonte: Autora.

Por fim na amostra TCCGG-05SC, o ensaio apontou a presença dos minerais quartzo, plagioclásio e hematita, em proporções de plagioclásio (52%), quartzo (41%) e hematita (7%), conforme a Figura 39.

Figura 39 - Difratoograma da amostra TCCGG-05SC.



Fonte: Autora.

7.2.2 Caracterização química por FRX

Elementos Maiores

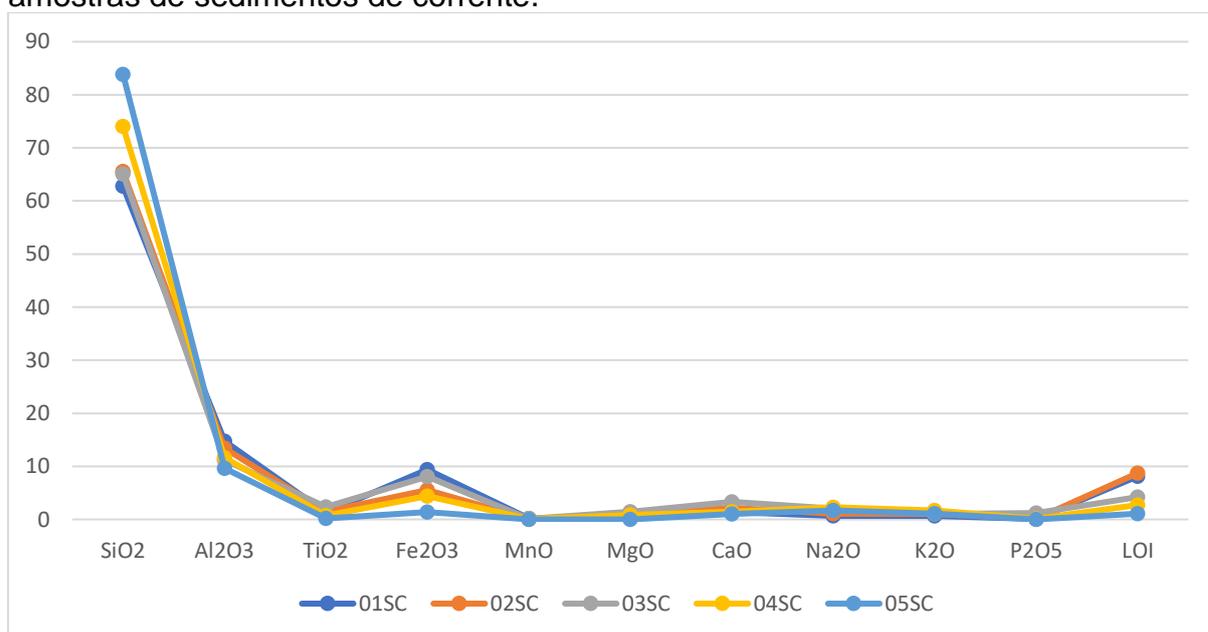
A Tabela 4 apresenta a composição química das cinco amostras de sedimentos de corrente analisadas em seus elementos maiores por fluorescência de raios x. Como primeira constatação pode-se observar uma uniformidade na composição química destas amostras, as quais não apresentam grandes variações. As amostras TCCGG-01SC e TCCGG-03SC, possuem os maiores teores de Fe_2O_3 observados, possivelmente pela presença em suas composições dos minerais anfibólio e serpentina na primeira, e anfibólio e piroxênio na segunda, conforme os resultados do ensaio de difratometria. Na amostra TCCGG-05SC foi possível identificar o menor teor de P_2O_5 (Figura 40).

Tabela 4 - Resultados dos elementos maiores em % em peso para as amostras de sedimentos de corrente. LOI: Perda ao fogo. / nd: não detectado.

Elem./Amos. (%)	01SC	02SC	03SC	04SC	05SC
SiO ₂	62,77	65,56	65,1	74,06	83,87
Al ₂ O ₃	14,75	13,43	11,17	11,59	9,65
TiO ₂	1,28	1,52	2,35	0,75	0,19
Fe ₂ O ₃	9,39	5,56	8,04	4,38	1,36
MnO	0,2	0,07	0,12	0,08	0,03
MnO	0,66	0,81	1,43	0,83	nd
CaO	1,41	2,14	3,33	1,43	1
Na ₂ O	0,67	1,07	2,05	2,31	1,66
K ₂ O	0,65	1	1,02	1,69	1,11
P ₂ O ₅	0,09	0,1	1,2	0,15	0,03
LOI	8,14	8,74	4,21	2,73	1,11
Total	100,01	100,004	100,02	99,998	100,001

Fonte: Autora.

Figura 40 - Padrão de distribuição dos elementos maiores em % em peso das amostras de sedimentos de corrente.



Fonte: Autora.

Elementos Traços

De acordo com a composição química dos elementos traços, descrita na Tabela 5, nota-se altos valores na amostra TCCGG-03SC, para os elementos Sr, Zr, Ba e principalmente Nb, o qual apresentou a anomalia positiva mais significativa. Além disso, as amostras TCCGG-02SC e TCCGG-04SC também apresentaram valores

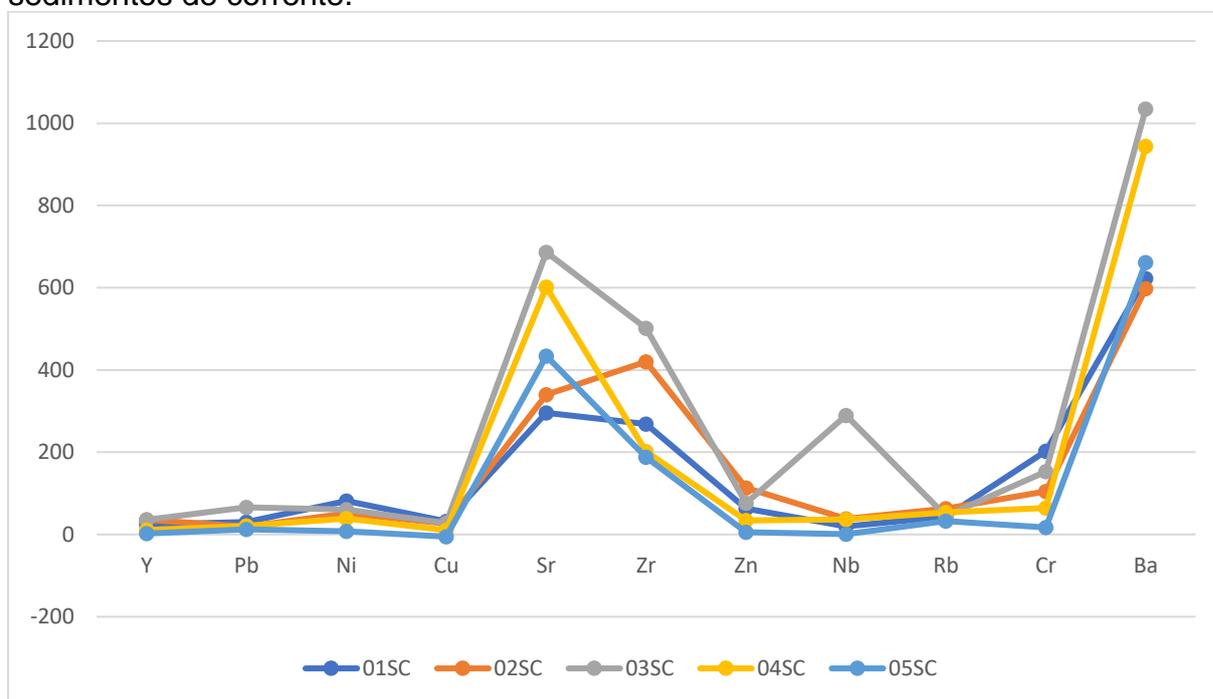
relativamente elevados para os elementos Zr (a primeira), e Sr e Ba (a segunda), conforme ilustra a Figura 41.

Tabela 5 - Resultados dos elementos traços em ppm das amostras de sedimentos de corrente.

Elem./Amos. (ppm)	01SC	02SC	03SC	04SC	05SC
Y	24,2	35,7	35,7	10,7	2,7
Pb	30,5	19,1	65,7	21,3	12,3
Ni	81,3	51,3	60,6	38,6	7,7
Cu	31,9	26	27,8	10,2	-5,3
Sr	296,1	340,1	686,1	601,4	433,9
Zr	268,9	419,8	501,4	201,6	187,6
Zn	62,6	113,6	75,9	34,2	5,8
Nb	19,5	37,8	289,3	36,4	0,4
Rb	43,8	63	44,7	53,3	32,6
Cr	202,3	104,4	153,1	64,2	16,9
Ba	622,8	598	1034,8	943,7	661

Fonte: Autora.

Figura 41 - Padrão de distribuição dos elementos traços em ppm das amostras de sedimentos de corrente.



Fonte: Autora

8 DISCUSSÕES

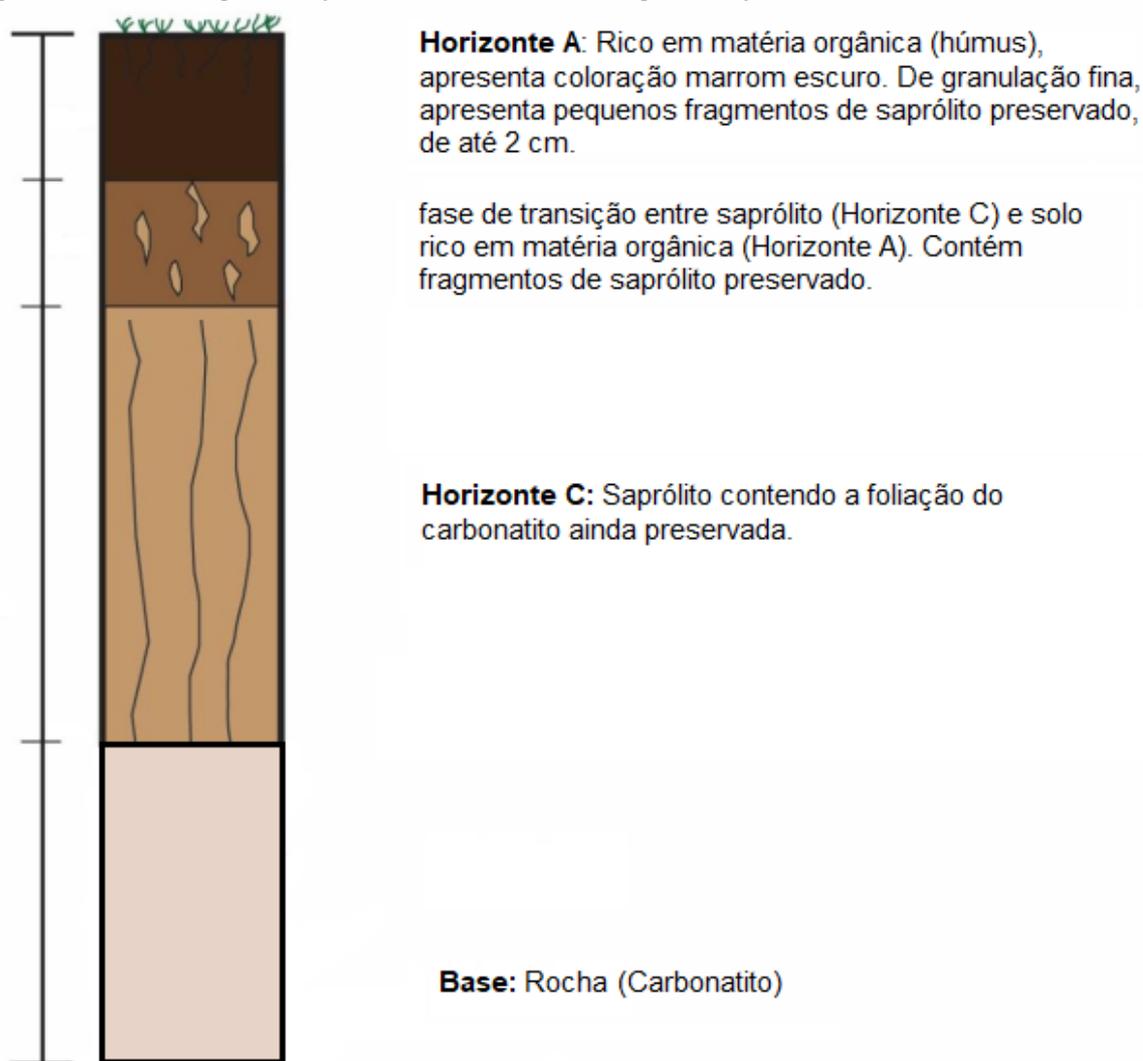
Primeiramente é importante enfatizar que em função dos recursos e tempo disponíveis, este estudo foi executado com uma quantidade mínima de amostras (6 de solo, 5 de água e 5 de sedimentos de corrente). Todas as discussões e argumentações aqui apresentadas são referentes aos dados adquiridos a partir dessas amostras.

SOLO

O primeiro ponto relevante do solo a ser discutido trata-se do perfil vertical de alteração da área relativa ao carbonatito. Nota-se que o horizonte B caracteriza a faixa de transição entre o saprólito, localizado no horizonte C e o solo rico em matéria orgânica, localizado no horizonte A (Figura 42). Como mencionado no item 4.2.2, o saprólito representa a região do perfil mais mineralizada, ou seja, com maiores teores de P_2O_5 , inserido na estrutura das apatitas. Apesar disso, ainda é possível encontrar teores relativamente altos de fósforo no solo (horizonte A e B), devido à alta resistência desse mineral ao intemperismo, como já descrito no Technical Report divulgado pela empresa Água Fertilizantes em 2018 e confirmado pela presença desse mineral na amostra de solo 05S.

A coleta dos solos se restringiu ao horizonte B, mantendo uma variação de espessuras de 15 cm até no máximo 40 cm. Para uma melhor compreensão do comportamento dos elementos nesse perfil é recomendado realizar uma amostragem de todos os horizontes, pois solos pouco desenvolvidos tendem a manter mais características da rocha mãe, do contrário a ação do intemperismo torna-se muito mais eficiente. Como a espessura média do solo sobre o carbonatito varia de 0,5m a 5,5m (GOLDER, 2017), o solo coletado e analisado representa essencialmente o capeamento superficial desse perfil.

Figura 42 - Ilustração do perfil vertical de alteração esquemático sobre o carbonatito.



Fonte: Modificado de Anzolin (2015, p. 30)

Dentre as amostras de solo localizadas na área do depósito, a que apresentou os resultados mais coerentes com a mineralogia e a composição química do carbonatito foi a 05S. Essa amostra foi coletada em um ponto localizado sobre essa rocha, sofrendo influência direta de seus elementos. Em relação as outras duas amostras coletadas nessa área (03S e 04S), o mesmo padrão já não pode ser observado de maneira tão clara, devido principalmente por se tratar de um corpo bastante dobrado, a porção onde se encontram essas amostras não o interceptaram. Pressupõe-se, portanto, que estes solos tenham tido a contribuição de diferentes fontes correspondentes as rochas que compõem o substrato da área.

No caso da amostra 05S, foram observadas baixas concentrações de Al_2O_3 e altas concentrações de Fe_2O_3 . O alumínio é um elemento pouco expressivo em carbonatitos, porém por ser imóvel, era esperado que houvesse uma maior

concentração desse elemento no solo. Anzolin (2015) fez um estudo de caracterização do perfil vertical de alteração desse carbonatito informando que as amostras estudadas por ele sofreram um aumento nos valores de alumínio quanto mais se aproximavam da superfície, local onde teriam de 8% a 10% de concentração. Esses valores são bem mais altos do que aqueles encontrados na amostra 05S, o que pode ser justificado pelo grau de desenvolvimento do solo, ou até mesmo pelas diferenças no solo do depósito de um ponto para o outro.

Sobre o ferro, o DRX apontou a presença de hematita e ilmenita em sua composição, além disso esse é um elemento, assim como o alumínio, bastante imóvel, que tende a permanecer no perfil. Valores anômalos também foram observados para o cálcio (elemento muito móvel, de fácil lixiviação). Analisando a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dessa amostra (razão utilizada para detectar a presença de apatitas), chega-se a um valor de 1,43, sendo o padrão 1,3. Dessa forma percebe-se que o cálcio presente nessa amostra não se trata de quantidades residuais de carbonato, estando, portanto, associado as apatitas. Esse mineral, além de conter cálcio em sua estrutura também abriga o fósforo, elemento que apresentou nessa amostra teores bem próximos àqueles apresentados para o saprólito pela Água em seus relatórios. A empresa ainda quantificou os teores médios de P_2O_5 do solo desenvolvido sobre o carbonatito, a partir da recuperação das apatitas presentes no mesmo, chegando a um valor de 6,40% (variação de 0,45% a 13,35%), que confere com o teor de 9,95% encontrado na 05S. O Quadro 6 exhibe uma comparação entre os teores de alguns elementos obtidos pelas pesquisas da Água para o saprólito do carbonatito, os teores da amostra 05S e os teores publicados no estudo de Anzolin (2015) referentes a profundidades de 0,5 metros. É possível notar que apesar das pequenas divergências, há uma coerência nos valores em praticamente todos os elementos.

Quadro 6 - Comparação dos valores do saprólito do carbonatito obtidos pela Água, a amostra de solo 05S, e os valores encontrados por Anzolin (AA) (valores expressos em % em peso).

	P_2O_5	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2
Saprólito do carbonatito	15	19,5	23,2	3,7	24,8	2,56	<0.10	2,24
AA	5,14	8,42	41,45	10,1	16,62	2,83	0,13	3,4
05S	9,95	14,23	37,21	1,63	23,45	0,91	0,38	3,15

Fonte: Autora.

Nessa mesma amostra, também foram identificadas importantes anomalias positivas nos elementos Y, Nb, Zr, Sr e Zn. Outras duas observações sobre essa amostra são em relação ao teor de Pb, que apresentou neste ponto valores quase três vezes mais altos que as demais amostras e o teor de TiO₂, cujo valor foi o mais elevado, podendo ser justificado pela presença de ilmenita. No quesito mineralógico as modificações mais expressivas causadas pela presença do depósito, estão relacionadas as concentrações de apatitas e minerais ricos em ferro no solo.

Comparando os resultados das amostras 05S e 03S, percebe-se que esta apresenta valores bem menos expressivos do que os observados na 05S, porém um pouco mais elevados do que as demais amostras para elementos como titânio, ítrio e principalmente nióbio. Estes valores não chegam a ser considerados anômalos, contudo, podem sugerir que esse ponto teve algum tipo de contribuição do depósito para esses elementos. É nítido também, que houve uma diminuição nos teores da amostra 04S em relação a 03S, mesmo ambas estando localizadas geograficamente em pontos próximos.

O solo coletado fora da área demarcada como pertencente ao depósito, representado pelas amostras 01S, 02S e 06S, não apresentaram grandes variações em seus teores, sendo estes considerados o background da área. As únicas observações relevantes seriam em relação a amostra 06S, a qual apresentou uma leve anomalia negativa em Y, Ni, Cu e Nb, e a amostra 01S que apresentou anomalia negativa em Ba. Percebe-se também que as amostras localizadas nas regiões mais próximas aos extremos da área (noroeste-sudeste) são as que apresentam os teores mais baixos de fósforo (amostras 01S e 06S), o que pode indicar uma ausência de influência do depósito nessas regiões.

ÁGUA

Três, das cinco amostras de água coletadas, foram retiradas de cursos d'água localizados dentro da área determinada como pertencente ao corpo mineral, são elas 02A, 03A e 04A. Os resultados adquiridos na análise do fósforo foram bem próximos para as três amostras, especialmente a 03A e 04A. Estas, apresentaram uma variação nos valores de 0,04 mg/L P. Isso sugere que apesar do fósforo ser um elemento pouco móvel, que tende a ser concentrado no perfil, especialmente devido ao enriquecimento

supergênico, ainda há uma perda considerável pela lixiviação. Sabendo que a composição da água sofre forte contribuição dos elementos do solo, é visível que a água coletada nesses pontos tem grande influência do depósito. Nota-se, entretanto que a amostra 04A contém uma quantidade menor de cálcio se comparado com as outras duas amostras. O Quadro 7 ilustra uma comparação entre alguns dos resultados encontrados para essas amostras. É importante destacar que mesmo os pontos 03A e 04A estando relativamente próximos, a coleta foi realizada em cursos d'água diferentes, em pontos próximos as nascentes.

Quadro 7 - Comparação das amostras 02A, 03A e 04A, nos parâmetros alcalinidade e quantidade de cálcio e fósforo.

	Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	Cálcio (mg/L CaCO ₃)	Fósforo (mg/L P)
02A	102	23,52	1,81
03A	144	42,4	1,97
04A	82	6,3	2,01

Fonte: Autora.

Apesar da amostra 02A ter sido coletada no mesmo ponto em que a amostra de solo 04S, percebe-se que a primeira tem uma nítida influência dos elementos do depósito, o que não ocorre com a 04S. Considerando que a drenagem de coleta dessa amostra tem sua nascente nas regiões mais centrais da área do depósito, e que essas áreas apresentam cotas topográficas mais elevadas, provavelmente esses compostos foram lixiviados e carregados pela drenagem até o ponto 2.

Em relação a amostra 03A, foi observado o mais alto valor de alcalinidade e a mais alta quantidade de cálcio, o que indica que essa amostra foi a mais afetada pelos processos de dissolução e lixiviação dos carbonatos, tornando sua composição mais alcalina.

As amostras 01A e 05A localizadas fora da região demarcada como pertencente ao depósito mostraram as mais baixas alcalinidades e as menores quantidades de fósforo. As drenagens das quais essas amostras foram recolhidas não interceptam diretamente o corpo mineral, portanto é provável que essas águas estejam livres da atuação do depósito. Nota-se que tanto para o fósforo quanto para a alcalinidade, os valores tendem a diminuir quanto mais se afastam do corpo mineral.

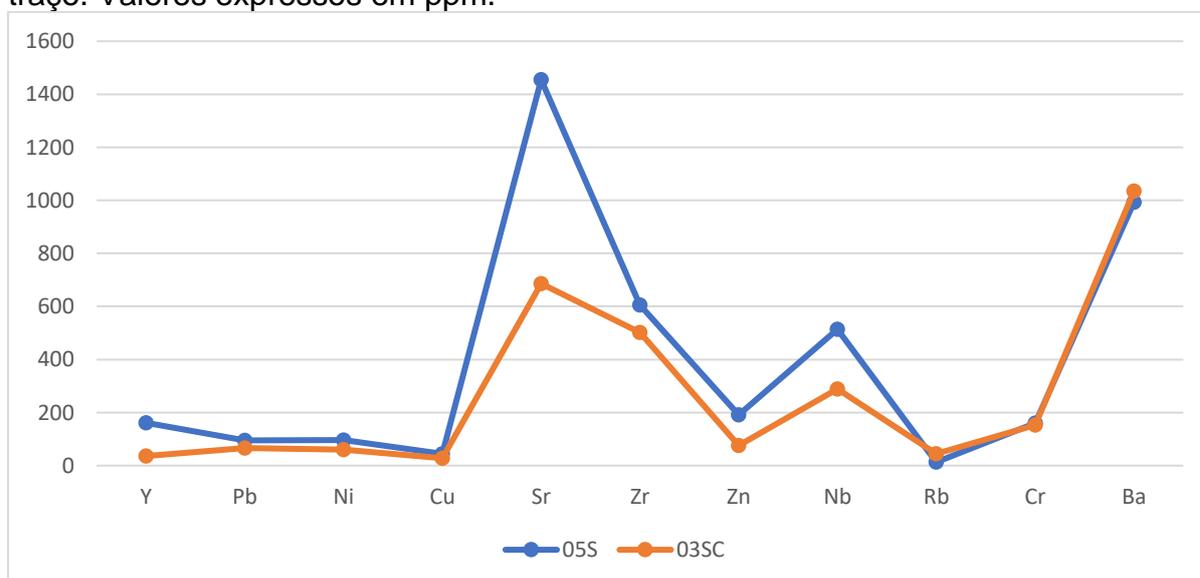
As concentrações obtidas na análise de acidez foram bastante reduzidas. Além disso, a variação nos resultados de todas as amostras coletadas foi mínima. Isso mostra que, no geral, as águas da região não apresentam uma grande quantidade de

íons causadores de acidez (que predominantemente é o dióxido de carbono), o que já era esperado pois a maioria das águas naturais tem tendências alcalinas. O aumento da alcalinidade nas águas influenciadas pelo depósito aparentemente não causou nenhuma mudança significativa na acidez das águas.

SEDIMENTOS DE CORRENTE

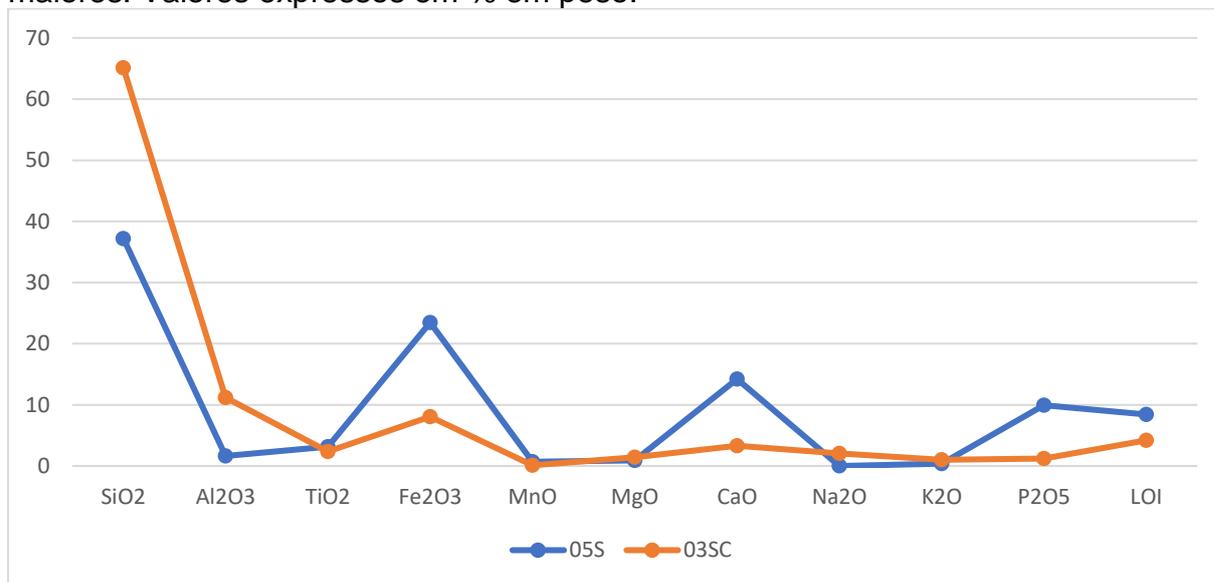
Dentre as amostras de sedimentos de corrente coletadas na área do depósito (02SC, 03SC e 04SC), a que apresentou os valores mais discrepantes foi a 03SC. Nesta, foram observados os teores mais elevados de MgO, CaO e P₂O₅. Também foram detectadas anomalias nos elementos Pb, Ba, Sr, Zr e principalmente Nb. Valores muito semelhantes aos encontrados nessa amostra também foram obtidos na 04SC para os elementos Sr e Ba. A disposição das duas amostras leva a crer que possivelmente os sedimentos coletados no ponto 3 sejam um material diretamente influenciado pelo depósito, principalmente pelas visíveis semelhanças nos resultados desta amostra com o solo 05S, porém com menores teores. Dessa forma, é provável que a 03SC seja, assim como a 05S um produto do intemperismo do carbonatito, carregando as mesmas características do solo formado a partir desta rocha. A comparação das duas amostras para os elementos traço e maiores é visível na Figura 43 e na Figura 44 respectivamente. Já na 04SC, as semelhanças limitam-se aos dois elementos citados (Sr e Ba).

Figura 43 - Comparação quantitativa das amostras 03SC e 05S para os elementos traço. Valores expressos em ppm.



Fonte: Autora.

Figura 44 - Comparação quantitativa das amostras 03SC e 05S para os elementos maiores. Valores expressos em % em peso.



Fonte: Autora.

Em relação as amostras de sedimentos de corrente localizadas fora da área do depósito (01SC e 05SC), destaca-se a 05SC. Essa amostra apresentou os valores mais baixos dentre todas em grande parte dos elementos, especialmente Y, Ni, Cu, Zn e Nb. As mesmas anomalias negativas também foram observadas na amostra de solo 06S, indicando uma coerência nos resultados, já que ambas foram retiradas do mesmo local. O teor de P₂O₅ também foi o mais baixo em comparação com as demais amostras, incluindo as de solo. Nota-se que a influência do depósito é bastante limitada nessas amostras, ou até mesmo nula.

Como última consideração, é importante ressaltar que para que seja possível realizar a delimitação da área de influência do depósito de forma mais precisa, é necessário um banco de dados mais extenso. A quantidade de amostras coletadas neste estudo foi mínima comparada ao tamanho da área (aproximadamente 10 km²), o que inviabilizou a utilização de métodos de estimativa. Além disso, algumas das amostras coletadas para este trabalho dentro da área estipulada como pertencente ao depósito, não apresentaram as características esperadas, não contendo valores tão contrastantes quando comparados àqueles encontrados nas amostras localizadas fora dessa área, consideradas como o background. Isso a crer que essa região não tenha sido amplamente afetada pelo depósito, e que sua influência sobre as componentes naturais estudadas, principalmente o solo, seja restrita as regiões de entorno do corpo mineral, porém para resultados mais conclusivos, faz-se necessário

uma maior investigação com um maior número de amostras, principalmente nas regiões que bordeiam o carbonatito.

9 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O estudo efetuado permitiu chegar as seguintes conclusões.

As características químicas e mineralógicas da amostra de solo 05S indicam que este ponto está sob influência direta do depósito, tendo sido formado a partir do carbonatito. Nessa amostra foram identificadas importantes anomalias positivas de ferro, fósforo, cálcio, chumbo, ítrio, estrôncio, zircônio, zinco e nióbio. A concentração desses elementos no solo foi considerada a principal modificação composicional nessa componente com a intrusão do corpo carbonatítico.

As amostras 05S e 03SC apresentaram anomalias em comum para alguns elementos, especialmente cálcio, fósforo, chumbo, estrôncio, zircônio e nióbio, o que sugere que a amostra de sedimento de corrente 03SC também tenha sofrido grande influência do carbonatito, porém com uma maior perda de componentes pelo processo intempérico.

As águas coletadas nos pontos 2, 3 e 4 (todas localizadas dentro da área do depósito) apresentam valores mais altos principalmente para alcalinidade e nos conteúdos de fósforo se comparadas com as amostras localizadas fora dessa área, evidenciando a contribuição do corpo mineral para o aumento desses parâmetros nessas regiões.

Não foram observadas mudanças relevantes na acidez das águas, tanto para as amostras localizadas dentro da área do depósito quanto fora, isso indica que a presença do depósito não causa interferências significativas nesse parâmetro.

Há uma tendência de diminuição dos conteúdos de fósforo nas amostras quanto mais estas se afastam do depósito. As amostras localizadas nas regiões mais extremas da área de estudo, são as que apresentam os menores teores desse elemento (menos de 0,1%). O mesmo é identificado nas águas.

Fica como principal sugestão para trabalhos futuros, o adensamento da malha de coleta das amostras, principalmente nas regiões de entorno do corpo mineral, para que se possa delimitar de forma mais precisa a área de influência do depósito. Neste estudo, foi possível identificar que a atuação do corpo carbonatítico, especialmente

no solo, é bastante limitada, se mantendo restrita aos limites do carbonatito, contudo, recomenda-se novos estudos, mais detalhados para resultados mais conclusivos acerca desse tópico.

Espera-se que com o início da lavra, e conseqüentemente exposição desse perfil, os elementos se tornem bem mais suscetíveis a ação do intemperismo, possibilitando dessa forma, o aumento do seu raio de atuação.

Por fim, o presente estudo pode vir a ser uma orientação para futuros monitoramentos de teores dos elementos presentes no solo, água e sedimentos de corrente da região, além de servir como comparativo para uma futura avaliação do ambiente pós lavra.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, Ana Paula Fonseca *et al.* **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** *Cerâmica*, S.i, v. 48, n. 305, p.34-37, fev. 2002.
- ALCOVER NETO, Arnaldo; TOLEDO, Maria Cristina Motta de. **Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP).** *Revista do Instituto Geológico*, [s.l.], v. 14, n. 1, p.31-43, 1993.
- ALMEIDA, Fernando Flávio Marques de *et al.* **Províncias estruturais brasileiras.** In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 8., 1977, Campina Grande, Atas... Campina Grande: SBG, p. 363-391, 1977.
- ANZOLIN, Henrique de Maman. **Mineralogia e geoquímica do perfil de intemperismo do carbonatito Três Estradas, RS.** Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- ANZOLIN, Henrique de Maman. **Multigerações de Apatita no Carbonatito Três Estradas, Sul do Brasil: Significado Físico-Químico e Implicações para a Qualidade do Minério Fosfático.** 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898:** Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA número 357/2005.** Brasília, 2005.
- BROD, José Affonso. **Épocas e Fases Metalogenéticas das Província Carbonatíticas do Brasil.** Apresentação PowerPoint. Universidade Federal de Goiás - Instituto de Estudos SócioAmbientais. 40p., 2014.
- CHANG, L.L.Y.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Rock Forming Minerals - Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides.** Vol. 5B. 2. Ed. The Geological Society. London, 1998.
- CHEMALE JUNIOR, Farid. **Evolução do Escudo Sul-rio-grandense.** In: HOLZ, Michael; ROS, Luiz Fernando de. **Geologia do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: Cigo/ufrgs, p. 13-52, 2000.
- CONRADO, Ana Caroline. **Calorimetria e Espectrofotometria.** Unesp, Registro, abril de 2010.

DARDENNE, Marcel Auguste; SCHOBENHAUS, Carlos. **Metalogênese do Brasil**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 393 p., 2001.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Mapa de solos do Brasil**. Rio de Janeiro: IBGE. 1 mapa color., 107 cm x 100 cm, escala 1:5.000.000, 2001.

GARCEZ, Lucas Nogueira. **Manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltadas para a análise de águas e esgotos sanitários e industriais**. Escola Politécnica da USP. Departamento de engenharia hidráulica e sanitária. Laboratório de saneamento. São Paulo, 2004.

Geomorfologia. In: Projeto RADAMBRASIL, 33. Folha SH-22 – Porto Alegre e parte das folhas SH-21 – Uruguaiana e SI-22 – Lagoa Mirim. Rio de Janeiro: IBGE, p. 313-404, 1986.

GILL, Robin. **Rochas e Processos Ígneos: Um Guia Prática**. S.i: Bookman, 427 p., 2014

GOLDER ASSOCIATES BRASIL CONSULTORIA E PROJETOS. **Estudo de Impacto Ambiental: Projeto Fosfato Três Estradas**. Belo Horizonte, 2068 p., 2017.

HARTMANN, Léo Afraneo. *et al.* **Protolith age of Santa Maria Chico granulites dated on zircons from an associated amphibolite-facies granodiorite in southernmost Brazil**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, [s.l.], v. 80, n. 3, p.543-551, set. 2008.

HARTMANN, Léo Afraneo. **Condições de Metamorfismo no Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS**. Revista Brasileira de Geociências. São Paulo, v. 21, n. 2, p. 107-113, jun, 1991.

HARTMANN, Léo Afraneo. **Deepest Exposed Crust of Brazil-Geochemistry of Paleoproterozoic Depleted Santa Maria Chico Granulites**. Gondwana Research, [s.l.], v. 1, n. 3-4, p.331-341, out. 1998.

HARTMANN, Léo Afraneo; SCHNEIDER, João Orestes; MCNAUGHTON, Neal Jesse. **Detrital Zircon U-Pb Age Data, and Precambrian Provenance of the Paleozoic Guaritas Formation, Southern Brazilian Shield**. International Geology Review, [s.l.], v. 50, n. 4, p.364-374, abr. 2008.

IGLESIAS, C. M. de F. **Análise integrada de dados geológicos e estruturas para a prospecção de ouro na região Torquato Severo (RS)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Normais Climatológicas do Brasil, 1961-1990, 2009, Brasília, DF. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>> Acessado em: 23 abr. 2019.

KERR, Steven B.; HORN, Alister D.; STEPHENSON, Rainer. **Technical Report.:** Três Estradas Phosphate Project, Rio Grande do Sul, Brazil. Águia Resources. 461 p., 2018.

KOGARKO, L. N. et al. **Alkaline Rocks and Carbonatites of the World: Part Two: Former USSR.** Singapore: Closet Private, 230 p., 1995.

LAPIDO-LOUREIRO, Francisco E.; MONTE, Marisa Bezerra de Mello; NASCIMENTO, Marisa. Fosfato. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais.** Rio de Janeiro: Cetem, p. 141-171., 2005.

LE MAITRE, Roger Walter et al. **Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms.** 2. ed. S.i: Cambridge University Press, 236 p., 2002.

LEPSCH, Igo Fernando. **Formação e Conservação dos Solos.** 2. ed. São Paulo: Oficina dos Textos, 216 p., 2010.

NARDI, Lauro Valentim Stoll; HARTMANN, Leo Afraneo. **O Complexo Santa Maria Chico do Escudo Sul-riograndense.** Acta Geologica Leopoldensia. v. 6, p. 45-75, 1979.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio Franco do. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Departamento de Ciências Exatas/ESALQ. Usp. SP. Julho, 1999.

NIEWINSK, Francielle da Silva. **Do pó de rocha à fertilidade: uma experiência nos solos de Montenegro/RS.** 2017. 79 f. TCC - Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

PHILIPP, Ruy Paulo; PIMENTEL, Marcio Martins; CHEMALE JUNIOR, Farid. **Tectonic Evolution of the Dom Feliciano Belt in Southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology.** Brazilian Journal of Geology, n.46, p.83-104, jun. 2016

SANTOS, Cláudia Nogueira dos. **Micromorfologia, Geoquímica e Aspectos Tecnológicos da Apatita da Associação Alcalino-Carbonatítica Pré-Cambriana de Angico dos Dias (BA).** 2001. 186 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SANTOS, Elenir Souza *et al.* **Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas.** Enciclopédia Biosfera, Goiânia, v. 9, n. 17, p.3413-3432, dez. 2013.

SCHULZ, Klaus J et al. **Critical mineral resources of the United States: An introduction.** Reston: Professional Paper, 2017.

SOUZA, Antônio Eleutério de; FONSECA, David Siqueira. **Balanço Mineral Brasileiro.** DNPM/DIDEM. Brasília, p. 546-568, 2001.

STRECKEISEN, Albert. **Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks: Recommendations and suggestions of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks.** *Geology*, [s.l.], v. 7, n. 7, p.331-335, 1979.

TOLEDO, Maria Cristina Motta de *et al*, **Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatique de Catalão I (Goiás, Brasil).** *Bol. Soc. Esp. De Mineralogia*, vol. 21-A, p. 202-203, 1998.

TOLEDO, Maria Cristina Motta de. **Mineralogia dos principais fosfatos do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico.** 1999. 220 f. Tese - Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

TOLEDO, Maria Cristina Motta de; PEREIRA, Vitor Paulo. **A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos.** *Revista do Instituto Geológico*, [s.l.], v. 22, n. 1-2, p.27-64, 2001.

WOOLEY, Alan. R; KJARSGAARD, B. A. **Carbonatite Occurrences of The World: Map and Database.** Geological Survey of Canada, jan, 2008.