

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

**MINERALOGIA, GEOQUÍMICA E
GEOCRONOLOGIA DO CARBONATITO
FAZENDA VARELA (CORREIA PINTO, SC)**

**TAMARA REGINATTO
MANFREDI**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Artur Cesar Bastos Neto
CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

Volume
I

Porto Alegre – 2019

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

**MINERALOGIA, GEOQUÍMICA E
GEOCRONOLOGIA DO CARBONATITO
FAZENDA VARELA (CORREIA PINTO, SC)**

**TAMARA REGINATTO
MANFREDI**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

BANCA EXAMINADORA

Dr. Lucy Takehara Chemale, Serviço Geológico do Brasil (CPRM)

Prof. Dr. José Carlos Frantz, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho, Universidade de Brasilia (UnB)

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título
de Doutor em Geociências.

Porto Alegre – 2019

CIP - Catalogação na Publicação

Manfredi, Tamara Reginatto
MINERALOGIA, GEOQUÍMICA E GEOCRONOLOGIA DO
CARBONATITO FAZENDA VARELA (CORREIA PINTO, SC). /
Tamara Reginatto Manfredi. -- 2019.

179 f.
Orientador: Artur Cezar Bastos Neto.

Coorientador: Vitor Paulo Pereira.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2019.

1. carbonatito. 2. Complexo Alcalino de Lages. 3.
fosfato. 4. elementos terras raras. 5.
carbohidrotermal. I. Bastos Neto, Artur Cezar, orient.
II. Pereira, Vitor Paulo, coorient. III. Título.

“Tolerância é a consequência necessária da percepção de que somos pessoas falíveis: errar é humano, e estamos o tempo todo cometendo erros.”

Voltaire

AGRADECIMENTOS

Gostaria de prestar os meus mais sinceros agradecimentos:

Primeiramente, aos meus pais que sempre foram meus melhores exemplos de persistência e ética;

Ao meu parceiro, Marcelo Kokot Arcari, que nestes 16 anos de companheirismo, me incentivou e acreditou em mim nos momentos em que nem eu mais acreditava;

Aos meus orientadores Artur Cesar Bastos Neto e Vitor Paulo Pereira pela paciência, correções críticas e ensinamentos.

Aos doutores Cláudio Porto (UFRJ), Roberto Gusmão de Oliveira (CPRM, SUREG-RE), Nilson Botelho (UNB), Rômulo Machado (USP), Juliana Charão Marques (UFRGS) e Luiz Henrique Ronchi (UFPEL) pelas correções, análises, discussões e sugestões que, sem sombra de dúvida, enriqueceram meu trabalho e minha maneira de pensar.

Aos meus chefes Maisa Bastos Abram, Marcelo Esteve de Almeida e Ioná de Abreu Cunha pelo incentivo e por responder positivamente a todas as minhas demandas;

A todos os colaboradores da Câmara técnico-científica da CPRM, em especial a Cimara Francisca Monteiro e João Henrique Larizzatti, pela organização do CTC, pela flexibilidade e bom senso;

À minha equipe de campo Daniel Araújo de Medeiros, Willian Ribeiro Lopes, Carlos Augusto Provenzano, Eraldo Guidoli Machado, Edgar dos Santos Dias, Romeu Premoli e José Darvil Zanetti Filho, pelo apoio na coleta de dados e, em especial, Anderson Roque Araújo dos Santos Menezes, que foi o responsável por me esclarecer geofísica;

Ao meu colega Rogério Celestino de Almeida, por ser meu guia no aprendizado de diversos softwares, principalmente do ARCGIS e do STATISTICA, além de trazer os deliciosos bolos na sexta-feira;

Aos meus demais companheiros de equipe e amigos Nívia Pina de Souza Santos, Marco Advíncula e Maria Madalena Figueiredo de Lima pelo suporte, incentivo, risadas e por deixar a caminhada bem mais leve;

À bibliotecária da CPRM, Isabel S. A. Matos por corrigir todas as minhas referências bibliográficas;

Às todas amigas geólogas pelas discussões, em especial para Daniella Pascoal de Paiva Macedo, Carina Graciliana Lopes, Alessandra Elisa Blaskowski, Carolina Lauski Schneider, Liz Mariana de Britto Pires Lobo e Eliane Born da Silva;

À minha amada amiga Larissa Colombo Carniel por ser meu ombro em todos os momentos de crise que, mesmo à distância, sempre esteve presente.

Sem a ajuda de vocês, este trabalho não seria possível. Muitíssimo obrigada!

RESUMO

O carbonatito Fazenda Varela (CFV) ocorre na parte central do Complexo Alcalino de Lages (CAL), que consiste em vários corpos isolados, distribuídos em uma área de 1.200 km², que intrudiram rochas sedimentares e vulcânicas da Bacia do Paraná durante o Cretáceo e tiveram seus posicionamentos relacionados à reativação de estruturas NE-SW e ENE-WSW do Cinturão Ribeira (Pré-Cambriano). O CFV é o único carbonatito conhecido no CAL, seu posicionamento foi controlado por uma falha NE-SW e, em superfície, ocorre como veios que cortam arenitos arcoseanos da Formação Rio Bonito, formando uma brecha feldspática, afetada por fenitização potássica, cuja zona de ocorrência foi delimitada por geoquímica de solo e sedimentos de corrente. Os dados de solo e sedimento de corrente da área do CFV foram tratados por análise multivariada e integrados com dados regionais. Na parte sudoeste do CAL foram identificadas anomalias com altos teores de P e ETR, comumente observadas em áreas próximas de carbonatitos. O levantamento geofísico (magnetometria e gamaespectrometria) da área do CFV evidenciou a existência de um corpo contínuo, com diâmetro de 600m, sob uma cobertura de rochas sedimentares com 50 m de espessura. Dois outros alvos foram identificados nas proximidades do CFV. Geoquimicamente, as rochas do CFV são magnesiocarbonatito, calciocarbonatito ferruginoso e ferrocarbonatito. A paragênese magmática é composta principalmente por dolomita, Fe-dolomita e ankerita, e subordinadamente por pirocloro, apatita, barita, ortoclásio e quartzo. A paragênese carbotermal é constituída por calcita, ankerita, parisita-(Ce), apatita microcristalina, zircão (grandes cristais poiquilíticos), barita, quartzo e pirita. Veios hidrotermais tardios compostos por calcita, parasita-(Ce) e hematita cortam o CFV e a brecha feldspática. A mineralização de ETR é praticamente restrita à parisita-(Ce) na qual os teores de ETRL chegam a 52% e o padrão de distribuição dos ETR é muito similar àqueles do carbonatito. A apatita carbotermal, classificada como fluorcalcioapatita, possui conteúdos de Sr e Zr (até 1,17 wt% de ZrO₂) e Y (até 0,69% em peso de Y₂O₃) altos, sugerindo que o fluido formador da apatita e do zircão tem afinidade alcalina e pode ter sido misturado ao resíduo carbonatítico tardio. As características gerais do CFV são semelhantes às dos carbonatitos primários do clã nefelinito, incluindo-se as mineralizações de barita, apatita e parisita-(Ce) da fase carbotermal. As altas razões Nb/Ta e Zr/Hf evidenciam processo de cristalização fracionada. A datação por U-Pb de zircão poiquilítico forneceu a idade de 78 ± 1 Ma, que corresponde aos estágios iniciais da evolução do CAL e corrobora o modelo petrogenético de Scheibe.

ABSTRACT

The Fazenda Varela carbonatite (FVC) occurs in the central part of the Lages Alkaline Complex (LAC), which consists of several isolated bodies distributed over an area of 1,200 km², which intruded sedimentary and volcanic rocks from the Paraná Basin during the Cretaceous and their positions are related to reactivation of NE-SW and ENE-WSW structures of the Ribeira Belt (Precambrian). FVC is the only known carbonatite in LAC, its positioning was controlled by a NE-SW fault and, on the surface, it occurs as veins that cut arcosean sandstones of the Rio Bonito Formation, forming a feldspathic breccia, that was affected by potassic fenitization, whose zone of occurrence was delimited by soil geochemistry and stream sediments. The FVC area soil and stream sediment data were treated by multivariate analysis and integrated with regional data. In the southwestern part of LAC, anomalies with high levels of P and ETR were identified, commonly observed in areas close to carbonatites. The geophysical survey (magnetometry and gamma-ray spectrometry) of the FVC area showed the existence of a continuous body, with a diameter of 600m, under a sedimentary rock cover with 50 m thick. Two other targets were identified in the vicinity of the FVC. Geochemically, the rocks of FVC are magnesiocarbonatite, ferruginous calciocarbonatite and ferrocarbonatite. Magmatic paragenesis is composed mainly of dolomite, Fe-dolomite and ankerite, and subordinately by pyrochlore, apatite, barite, orthoclase and quartz. Carbothermal paragenesis consists of calcite, ankerite, parisite-(Ce), microcrystalline apatite, zircon (large poikilitic crystals), barite, quartz and pyrite. Late hydrothermal veins composed of calcite, parasite-(Ce) and hematite cut CFV and feldspar breccia. REE mineralization is practically restricted to Parisite-(Ce) where LREE contents reach 52% and the distribution pattern of REE is very similar to those of carbonatite. Carbothermal apatite, classified as fluorcalcioapatite, has high Sr and Zr (up to 1.17 wt% ZrO₂) and Y (up to 0.69 wt% Y₂O₃) contents, suggesting that the apatite and zircon forming fluid has alkaline affinity and may have been mixed with the late carbonate residue. The general characteristics of the FVC are similar to those of the nepheline clan primary carbonatites, including the carbothermal phase barite, apatite and parisite-(Ce) mineralizations. The high Nb / Ta and Zr / Hf ratios show fractional crystallization process. U-Pb dating of poikilitic zircon provided the age of 78 ± 1 Ma, which corresponds to the early stages of LAC evolution and corroborates Scheibe's petrogenetic model.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO	9
1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	11
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 MAGMATISMO ALCALINO CONTINENTAL.....	14
2.2 CARBONATITOS.....	15
2.2.1 Nomenclatura e classificação	15
2.2.2 Característica de Campo	16
2.2.3 Ocorrência	17
2.2.4 Composição Química e Mineralógica	20
2.2.5 Origem dos Carbonatitos	22
2.3 IMPORTÂNCIA DOS ETR	25
2.3.1 Geoquímica dos ETR e sua importância para o entendimento da gênese dos Carbonatitos	25
2.3.2 Uso e aplicações dos ETR	29
2.4 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE MINERAIS DE FOSFATO EM CARBONATITOS.....	31
2.5 PRINCIPAIS DEPÓSITOS ASSOCIADOS ÀS ROCHAS ALCALINO-CARBONATÍTICAS.....	36
3 CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA	41
3.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO	41
3.2 GEOLOGIA REGIONAL	44
3.2.1 Bacia do Paraná	44
3.2.2 Complexo Alcalino de Lages	46
3.3 GEOLOGIA LOCAL	50
3.3.1 Arenito da Formação Rio Bonito	51
3.3.2 Carbonatito Fazenda Varela e Brechas quartzo-feldspáticas associadas	51
4 RESULTADOS	54
4.1 MANUSCRITO 1: MAGNETOMETRY AND GAMMA-RAY SPECTROMETRY APPLIED ON THE INVESTIGATION OF THE FAZENDA VARELA CARBONATITE AND ASSOCIATED HYDROTHERMAL REE AND P MINERALIZATION (LAGES ALKALINE COMPLEX, SOUTHERN BRAZIL).	54

4.2 MANUSCRITO 2 : THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS, RARE EARTH ELEMENTS, NIOBIUM AND BARIUM IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX, BRAZIL.....	81
4.3 MANUSCRITO 3: MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL, GEOPHYSICAL AND GEOCHRONOLOGICAL DATA FROM THE FAZENDA VARELA CARBONATITE (SOUTHERN BRAZIL): FIRST COMPREHENSIVE MODEL AND CHARACTERIZATION OF THE ASSOCIATED REE-P-BA CARBOTHERMAL MINERALIZATION.....	113
5 CONCLUSÕES	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	171

1 INTRODUÇÃO

As rochas do Complexo Alcalino de Lages (CAL) têm sido constantemente estudadas (SCHEIBE, 1974, 1976, 1979, 1986; SCHEIBE; FORMOSO, 1982; SCHEIBE et al., 1984; SCHEIBE et al., 1985; TRAVERSA et al., 1994; MENEGOTTO; FORMOSO, 1998; DANNI, 1998; COMIN-CHIARAMONTTI, 2002; MANFREDI et al., 2013) devido ao grande potencial econômico que o complexo apresenta. Desde os anos 70, Szubert e Vergara (1975) já realizavam estudos sobre os depósitos de bauxita presentes na região, que são extraídos até os dias atuais. Em geral, o carbonatito tende a ser a rocha economicamente mais importante nos complexos alcalinos-carbonatíticos, visto que é o hospedeiro de diversos tipos de minérios considerados estratégicos.

Os carbonatitos são a principal fonte de ETR, cuja demanda cresceu muito nos últimos 30 anos, em virtude da sua importância na indústria de tecnologia e pela possibilidade da China, que detém mais de 95% da produção, restringir a exportação. Muitas outras *commodities* são explotadas de carbonatitos, destacando-se os agrominerais, cuja procura tem sido incentivada por iniciativas do governo, em virtude do caráter agrícola do Brasil, que precisa importar a maior parte dos fertilizantes consumidos.

O Governo Federal, por meio da CPRM (Serviço Geológico do Brasil), criou o Projeto Fosfato Brasil, do qual este trabalho faz parte, para buscar novas reservas de P₂O₅, com a finalidade de suprir as necessidades desse elemento no país. A apatita é o mineral de minério de P e é encontrada em grande concentração em rochas carbonatíticas, que representa a principal fonte de P₂O₅ produzida no país.

Os carbonatos, minerais que caracterizam a rocha como carbonatito, desempenham um papel importante na agroindústria como corretivo de solo. A pesquisa em rochagem também tem sido incentivada, de modo a encontrar alternativas sustentáveis e de baixo custo a fertilizantes químicos para remineralizar o solo. Além da importância do carbonatito como fonte de insumos para a agricultura e a indústria de tecnologia, essa rocha também é fonte de minerais industriais, como vermiculita, barita, titanita, calcopirita, uraninita, fluorita, cal, dentre outros.

A principal fase do carbonatito Fazenda Varela (CFV) aflorante é o magnesiocarbonatito, que apresenta calcita tardia em forma de veios ou como

crescimento nos limites dos carbonatos primários e está associada à parisita/synchysita e barita. Também foram identificadas fácies carbo-hidrotermais enriquecidas em apatita, pirocloro e quartzo.

De acordo com Hogarth (1989), os carbonatitos primários são ricos em calcita e sua cristalização pode persistir até as fases mais tardias, em menores quantidades. A dolomita normalmente precipita depois da calcita, formando magnesiocarbonatito. Os ferroccarbonatitos ricos em Fe-dolomita, ankerita e siderita são considerados pelo autor supracitado como fácies tardia. O Estágio final é caracterizado por estágios tardios de cristalização do carbonatito, que são caracterizados pela cristalização de calcita em forma de veios, que cortam o carbonatito e as rochas silicáticas associadas. Segundo Wooley e Kampe (1989), as fases ferroccarbonáticas são as mais enriquecidas nos elementos de alto potencial iônico (HFS), como ETR, Th, U, Nb, Ti, Ta, dentre outros elementos. As fases calcíticas são as mais ricas em apatita.

A partir dessa premissa e considerando as diversas fases composicionalmente distintas encontradas nas campanhas de campo recentes, apresenta-se, neste trabalho, o resultado do estudo que consistiu em novas pesquisas de caráter prospectivo. Tal pesquisa integra estudos geológico, geofísico, geoquímico, mineralógico e geocronológico para identificar as diversas fases magmáticas e/ou hidrotermais observadas nesse corpo carbonatítico, bem como a distribuição da sua mineralização e a sua relação com as demais rochas alcalinas do CAL.

1.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO

O Carbonatito Fazenda Varela (CFV) foi estudado por Scheibe (1979) e Scheibe e Formoso (1982) para conhecer o potencial dessa rocha como jazida de fosfato e de carbonato, para o uso de fertilizantes e corretor de solos, respectivamente. Apesar de mineralizações de ETR, P₂O₅ e Nb, elementos comuns em carbonatitos, apresentarem grande importância econômica atualmente, os minerais portadores desses elementos ainda não foram suficientemente estudados no CFV. Estudos recentes realizados por Manfredi et al. (2013) demonstraram o forte potencial do CFV para a mineralização, principalmente para ETR.

O CFV é uma rocha porosa e que altera com muita facilidade, por isso, raros afloramentos foram encontrados. Estudos referentes aos diferentes graus de

alteração foram realizados por Menegotto e Formoso (1998). Entretanto, o resultado deste trabalho não foi suficiente para entender a distribuição e o fracionamento dos elementos, a abrangência e a zonação química do corpo. Por isso, a utilização de métodos geofísicos e de geoquímica de superfície foi extremamente útil para avaliar o tamanho e a dispersão da mineralização.

O estudo da variação na distribuição de ETR em minerais portadores, como parisita/synchysita e apatita pode ser correlacionável ao ambiente de formação dos carbonatitos (SMITH et al., 2000), pois, segundo Rimbault (1985), os ETR são um importante indicador da fonte e das condições físico-químicas do fluido hidrotermal.

Embora as rochas alcalinas de Lages já tenham sido datadas por Rb/Sr e K/Ar por Scheibe et al. (1985) e Scheibe (1986), nenhum estudo geocronológico foi realizado no CFV. Acredita-se que o carbonatito esteja relacionado geneticamente com as demais rochas do complexo, no entanto, foi necessária a realização da datação de zircão formado na última fase de mineralização, para confirmar que os eventos de formação estão correlacionados.

Portanto, os principais objetivos com este trabalho foram: a) caracterizar as fácies do carbonatito Fazenda Varela e a avaliação do seu potencial em ETR, fosfato apatítico, nióbio e outros possíveis elementos com importância econômica; b) descrever os minerais de minério e as suas paragêneses, para determinar a sequência de eventos hidrotermais que a rocha foi submetida durante o resfriamento e c) verificar se a idade do carbonatito é similar à das demais rochas alcalinas do Complexo de Lages.

Como objetivos específicos se pretendeu: a) determinar a forma e o tamanho do corpo carbonatítico com a utilização de técnicas indiretas, como magnetometria e gamaespectrometria; b) identificar as estruturas tectônicas que controlam a intrusão; c) procurar anomalias regionais, por estudos de geoquímica de sedimento de corrente, para tentar encontrar as outras fácies do CFV no Complexo Alcalino de Lages; d) determinar a idade da intrusão; e) realizar estudos de geoquímica mineral para compreender o fracionamento dos ETR e outros elementos traço e associar esses resultados ao estudo de inclusões fluidas e f) estudar o zoneamento químico do corpo e identificar anomalias pelos estudos de amostras de solo.

1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Carbonatito Fazenda Varela está localizado na cidade de Correia Pinto, SC, ao norte da cidade de Lages, cujas coordenadas geográficas são 27°39'S e 50°17'W (UTM SG 22 6941319.871913N 570694.888622E, Sistema Córrego Alegre) (Figura 1). A área é abrangida pela folha topográfica de Lages, escala 1:100.000 (SG-22-Z-c-V, IBGE), compreendida entre as coordenadas 50°00' – 50°30' de longitude oeste, e 28°00' a 27°30' de latitude sul. O acesso se dá pela estrada BR 116 Lages-Correia Pinto. Percorre-se, aproximadamente, 23,5 km desde Lages, vira-se à direita numa estrada vicinal, que leva à antiga Fazenda Varela e se segue aproximadamente 5 km até os dois morros (Figura 2), que se localizam a 300m ao norte da estrada.

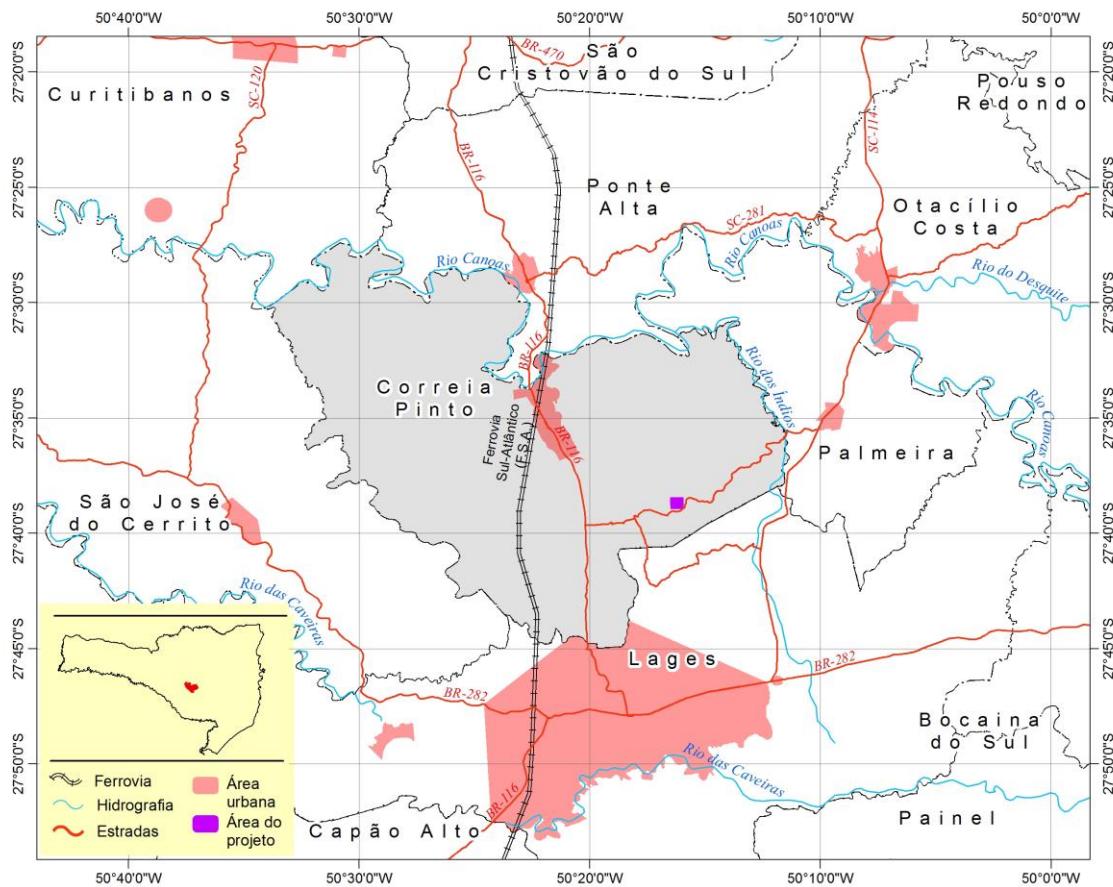


Figura 1: Mapa de localização do carbonatito Fazenda Varela

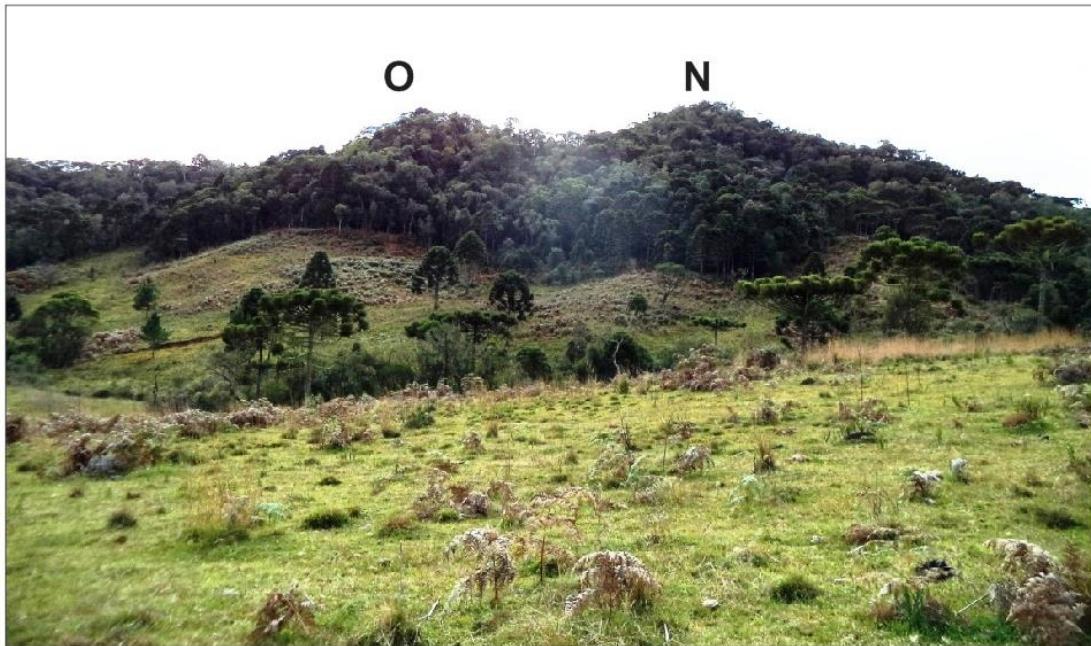


Figura 2: Fotografia dos morros que compreendem o carbonatito Fazenda Varela.
O = oeste, N = norte.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

No capítulo 1 (Introdução) são apresentadas as considerações inciais sobre o Carbonatito Fazenda Varela.

No capítulo 2 (Revisão Bibliográfica) é apresentado um levantamento de todas as informações relevantes sobre as principais teorias de formação dos Carbonatitos e de suas mineralizações.

O capítulo 3 (Contexto Geológico da Área): discorre-se sobre o Complexo Alcalino de Lages, para informar o leitor sobre os principais estudos realizados na área de estudo.

O capítulo 4 (Resultados) é composto por 3 artigos submetidos em periódicos nacionais e internacionais:

1. MANUSCRITO 1: MAGNETOMETRY AND GAMMA-RAY SPECTROMETRY APPLIED ON THE INVESTIGATION OF THE FAZENDA VARELA CARBONATITE AND ASSOCIATED HYDROTHERMAL REE AND P MINERALIZATION (LAGES ALKALINE COMPLEX, SOUTHERN BRAZIL) –
Este artigo discorre sobre as principais características morfológicas/estruturais adquiridas a partir de métodos geofísicos;

2. MANUSCRITO 2 : THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS, RARE EARTH ELEMENTS, NIOBIUM AND BARIUM IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX, BRAZIL – Neste trabalho é apresentado os dados de geoquímica obtidos a partir da coleta de solo e sedimento de corrente (SC);
3. MANUSCRITO 3: MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL, GEOPHYSICAL AND GEOCHRONOLOGICAL DATA FROM THE FAZENDA VARELA CARBONATITE (SOUTHERN BRAZIL): FIRST COMPREHENSIVE MODEL AND CHARACTERIZATION OF THE ASSOCIATED REE-P-BA CARBOTHERMAL MINERALIZATION. – Este trabalho caracteriza o carbonatito química e petrologicamente, além de sugerir um modelo para a formação do carbonatito Fazenda Varela.

O fechamento da tese e integração dos três artigos é realizado no capítulo 5 (Conclusões).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MAGMATISMO ALCALINO CONTINENTAL

As rochas alcalinas são caracterizadas pelo déficit em SiO_2 em relação ao Na_2O , K_2O e CaO , que estão presentes em minerais como K-feldspato, piroxênios e anfibólios sódicos, feldspatoides e outras fases ricas em álcalis. Segundo Mitchell (1996), não existe um consenso entre os pesquisadores sobre a quantidade de Na_2O e K_2O necessária para uma rocha ser considerada alcalina. Segundo Shand (1922), isso ocorre se a rocha for deficiente em Si e/ou Al. Em geral, os principais estudiosos concordam que rochas subsaturadas em sílica com feldspatoides podem ser consideradas alcalinas, entretanto, rochas supersaturadas em sílica com a presença de Na-anfibólios e Na-piroxênios também podem ser alcalinas, pois esses minerais são deficientes em Al_2O_3 .

As rochas mais exóticas desse grupo possuem nomes específicos, no entanto, as mais comuns podem ser classificadas com base nas normas da IUGS (LE BAS; STRECKEISEN, 1991) pelo método modal-textural, que utiliza a proporção dos minerais maiores, que são plotados no diagrama QAPF (LE MAITRE et al., 1989), ou pelo método químico, a partir da utilização de diagramas, como os binários álcalis x sílica/alumina, quando os minerais forem muito finos.

De acordo com Mitchell (1996), a maioria das rochas alcalinas é derivada de um magma com composição bem específica, que é gerado em diferentes profundidades do manto e, posteriormente, diferenciado, formando magmas alcalinos derivados, que podem ser plutônicos, vulcânicos ou hipoabissais. Esse autor dividiu as rochas alcalinas em diversos clãs petrogenéticos: a) Olivina basalto alcalino (basalto – traquito – fonolito); b) Nefelinito (gabro – teralito/tesquenito – nefelina sienito), que é subdividido em miasquito ou peralcalino (nefelinito – fonolito – carbonatito; ijolito – nefelina sienito); c) Melilitito (melilitolitos, melilititos, melnoitos, carbonatitos); d) Kamafugitos; e) Leucititos tipo província Romana; f) Kimberlitos e g) Magma potássico e ultrapotássico, derivados a partir de manto litosférico metassomatizados (orangeitos, lamproítos e outras rochas potássicas mais difíceis de classificar).

As rochas alcalinas ocorrem em praticamente todos os ambientes, embora sejam encontrados predominantemente em terrenos continentais. Menos de 1% das rochas ígneas aflorantes são rochas alcalinas e ocorrem mais frequentemente como plutônicas hipoabissais e vulcânicas. Essas rochas estão comumente associadas a carbonatitos (BELL et al., 1998). Segundo Biondi (2003), os carbonatitos ocupam no máximo 30% do volume total da estrutura desses complexos. Os complexos carbonatíticos podem ser vulcânicos ou plutônicos, com dimensões variadas, podendo ter muitos quilômetros de diâmetro, como Gulinski na Rússia, com diâmetro de 40 Km. As rochas alcalinas e os carbonatitos estão relacionados a ambientes tectônicos compressivos e distensivos, porém, a maioria ocorre em intraplacas continentais.

2.2 CARBONATITOS

2.2.1 Nomenclatura e classificação

Carbonatitos são definidos pela IUGS como rochas que contêm mais de 50% de carbonatos primários e pelo menos 20% do peso em SiO₂ (LE MAITRE, 2002). Essas rochas são relativamente raras, compondo menos de 1% das rochas da crosta terrestre.

As variedades de carbonatito são classificadas de acordo com o carbonato dominante, como calcita carbonatito, dolomita carbonatito, dentre outros (WOLLEY; KEMPE, 1989). O termo ferrocarbonatito é definido pela IUGS de duas maneiras: pela mineralogia, caso o carbonato principal seja rico em Fe, ou de acordo com a composição química (LE MAITRE et al., 1989). A classificação química somente é recomendada quando a composição mineralógica ainda não é conhecida. Nesse caso, é utilizado o diagrama ternário CaO-MgO-(FeO+Fe₂O₃+Mn) (%peso), apresentado em Wooley e Kempe (1989), que sugere a seguinte classificação:

- a) Calciocarbonatito, quando CaO/(CaO + MgO + FeO + Fe₂O + Fe₂O₃ + MnO) > 0,8;
- b) Magnesiocarbonatito, quando CaO/(CaO + MgO + FeO + Fe₂O + Fe₂O₃ + MnO) < 0,8 e MgO > FeO + Fe₂O + Fe₂O₃;
- c) Ferrocarbonatito, quando CaO/(CaO + MgO + FeO + Fe₂O + Fe₂O₃O + MnO) > 0,8 e MgO > FeO + Fe₂O + Fe₂O₃;

Alguns problemas surgem na aplicação da terminologia de ferrocarbonatito. Não fica claro, na classificação pela mineralogia, se o carbonato principal do ferrocarbonatito pode ser ankerita ou somente siderita. No caso da classificação química, a rocha pode ter conteúdo total de Fe suficientemente alto para ser plotada no campo dos ferrocarbonatitos, porém, o Fe pode residir em outros minerais, como magnetita, hematita ou silicatos de Fe e não nos carbonatos.

Por essa razão, Gittins e Harmer (1997) apresentam conclusões sobre a verdadeira definição de ferrocarbonatitos. Para os autores, os ferrocarbonatitos são rochas carbonáticas que cortam calcitas e dolomita carbonatitos primários e são considerados estágios tardios do magmatismo carbonatítico de uma região. Para eles, a melhor forma de classificar um ferrocarbonatito é pela aplicação da proporção modal em um diagrama ternário CaO-MgO-FeO+Mn. Segundo os autores, o Fe_2O_3 deve ser excluído, pois não entra na estrutura dos carbonatos. A partir dessa proposição, a rocha será classificada como:

- a) Calciocarbonatito = $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})) > 0,75$;
- b) Magnesiocarbonatito = $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})) < 0,75$ e $\text{MgO}/(\text{FeO} + \text{MnO}) > 1$;
- c) Calciocarbonatito ferruginoso = $0,5 < (\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})) < 0,75$ e $\text{MgO}/(\text{FeO} + \text{MnO}) < 1$;
- d) Ferrocarbonatitos = $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})) > 0,5$ e $\text{MgO}/(\text{FeO} + \text{MnO}) < 1$.

2.2.2 Característica de Campo

Segundo Barker (1989), os carbonatitos podem ser intrusivos, vulcânicos e hidrotermais e nunca foram encontrados sob a forma de um grande plúton homogêneo. Apresentam-se, normalmente, como intrusões hipoabissais e, raramente, como fluxo de magma e tefras. Estágios tardios de carbonatitos de Fe e Mg (ferrocarbonatitos) podem apresentar forma de veios e/ou evidências de substituição metassomática de carbonatitos primários (calcíticos) ou de outras possíveis rochas encaixantes (BARKER, 1989).

As principais evidências utilizadas para distinguir uma rocha carbonatítica são as feições estruturais; texturas primárias magmáticas, embora, algumas vezes, essas texturas podem ser difíceis de diferenciar de feições secundárias, ou podem

ter sido apagadas por fluxo plástico (WENK et al., 1983), aspectos de solução e reprecipitação, dentre outras causas (BARKER, 1989).

Os carbonatitos intrusivos hipoabissais ocorrem como enxames de diques paralelos ou radiais, *cone sheets*, *plugs*, diatremas e chaminés subvulcânicas, podendo conter estruturas de fluxos bem desenvolvidas representadas pela orientação paralela dos fenocristais de calcita. Em razão da baixa viscosidade do fluido carbonatítico, a rocha geralmente apresenta feições de resfriamento rápido. Nos diatremas, o carbonatito forma a matriz de brechas (DIMROTH, 1970).

Em razão da sequência de cristalização dos carbonatitos, cada fase pode apresentar feições distintas. De acordo com Kapustin (1986), os carbonatitos primários são os maiores corpos e, normalmente, possuem forma de *plugs* ou *cone sheets*. Le Bas (1984) afirma que a dolomita carbonatito é mais comum em maiores profundidades. O segundo estágio é mais recorrente na forma de diques, *cone sheets* e em zona de cisalhamentos dos *plugs* primários. O terceiro estágio consiste basicamente em veios e diques. O estágio pós-carbonatítico é constituído por veios hidrotermais finos e *stockworks* (Baker, 1989).

2.2.3 Ocorrência

Complexos carbonatitos foram encontrados em todos os continentes. Entre os 350 carbonatitos conhecidos, mais da metade estão localizados na África (Figura 3). Existe registro da ocorrência de carbonatitos desde o Pré-cambriano até o Recente, com significativa concentração no Mesozoico (WINTER, 2001).

Os carbonatitos tendem a formar províncias, cuja atividade ocorre por longos períodos (WINTER, 2001). Normalmente, são encontrados no centro dos complexos alcalinos ou como corpos isolados. A maioria dos carbonatitos está intrudida em intraplacas continentais estáveis, embora alguns ocorram em margens continentais e podem estar associados à orogênese, a sistemas de rifteamento (WINTER, 2001) e, raramente, em bacias oceânicas (intraplacas): um na Ilha de Cabo Verde e outro nas Ilhas Canárias (WINTER, 2001). De uma forma geral, os carbonatitos estão associados às falhas maiores ou formando lineamentos, cujas origens e controle estrutural são pouco conhecidos. Observa-se que a progressão das idades ao longo desses lineamentos é rara, ao contrário do que poderia se esperar se fossem gerados por *hot spots* (WINTER, 2001).

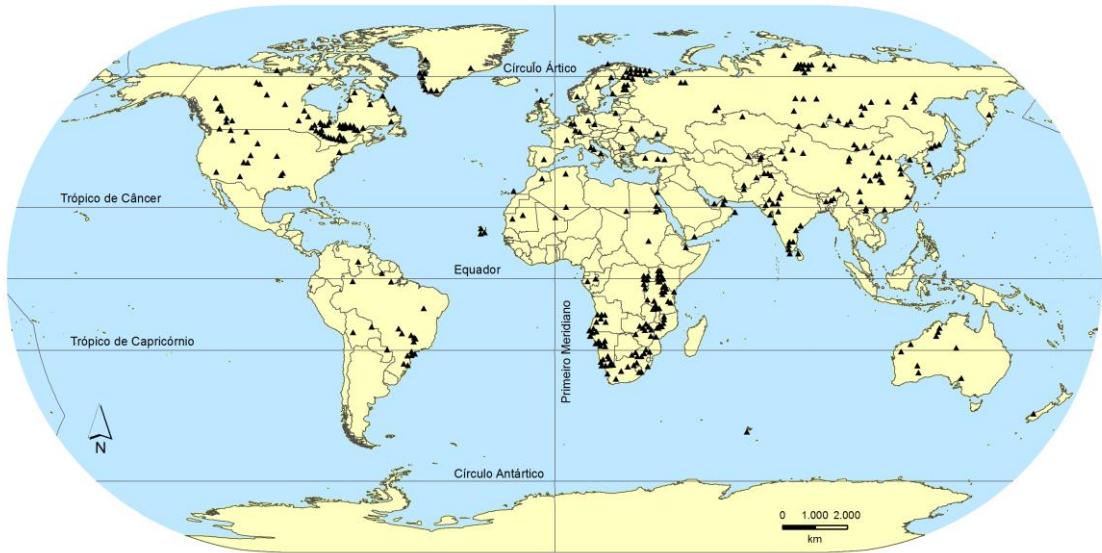


Figura 3: Localização dos principais carbonatitos do mundo, modificado de Wooley e Kjarsgaard (2008)

A maioria dos carbonatitos está associada a complexos intrusivos pequenos compostos por rochas silicáticas alcalinas (nefelina sienito, ijolitos e urtitos), eventualmente com ultramáficas, kimberlitos ou lamprófiros. A associação desses magmas possivelmente é genética e devem ter sido originados a partir do mesmo magma parental.

Os carbonatitos africanos, geralmente, são encontrados próximos ao sistema Rift do Leste Africano e, subordinadamente, no sudoeste da costa africana. Normalmente, as rochas estão encaixadas nas falhas maiores, que foram geradas pelo rifteamento. Segundo Wooley (1989), os carbonatitos da África datados entre 139 e 116 Ma encontrados em Angola, Zimbabwe, Malaui e Tanzânia estão relacionados à abertura do Pangeia. O carbonatito Phalaborwa (ZA) é o mais antigo que se tem conhecimento, com 2.047 Ma e que foi datado pelo método U-Pb (ERIKSSON, 1984; WOOLEY, 1989). Importantes carbonatitos também são encontrados na América do Norte (Thor Lake, Canadá e Mountain Pass, na Califórnia), na Groelândia (Qaqarssuk e Quigussaq) e na Rússia (Kola Península).

Na América do Sul, os principais carbonatitos estão concentrados no Brasil, embora poucos afloramentos são encontrados no território brasileiro, devido ao clima tropical e equatorial úmido, que promove intensa alteração intempérica, que resulta em um manto laterítico espesso. A maioria pertence ao mesozoico, embora

Angico dos Dias (SILVA et al., 1988) e Mutum (BIONDI, 1999) ressaltam que sejam de idade Pré-cambriana (2.011 ± 6 Ma e 2.600 - 2.900 Ma, respectivamente).

Segundo Gomes et al. (1990), a maioria dos carbonatitos brasileiros está associada a ultramáficas e a rochas alcalinas, plutônicas ou vulcânicas. Essas rochas tendem a ser calcíticas e, mesmo as dolomíticas, são enriquecidas em calcita. Os dois carbonatitos brasileiros ricos em ferro mais importantes são Seis Lagos (GIOVANNINI et al. 2013) e Fazenda Varela. A pouca abundância dos ferrocarbonatitos pode ser decorrente dos processos intempéricos, que dificultam suas identificações.

Segundo Gomes et al. (1990), muitos dos complexos alcalino-carbonatitos brasileiros se encontram na borda leste da Bacia do Paraná (Figura 4). Esses carbonatitos apresentam duas idades diferentes: a) entre 110 e 130 Ma e b) entre 60 e 90 Ma. Alguns carbonatitos têm idades intermediárias (entre 100 e 110 Ma). A tectônica regional tende a controlar as intrusões carbonatíticas (ALMEIDA, 1971) que, geralmente, ocorrem sob a forma de núcleos maciços ovais ou circulares e de diques e veios, estando, claramente, associados às estruturas de arco (GOMES et al. 1990). Segundo Almeida (1983), tanto Lages como Anitápolis são encontradas em região de flexura, que separa duas feições tectônicas opostas: o arco de Ponta Grossa e a sinclinal de Torres, que provavelmente exercem o controle tectônico dessas duas intrusões.

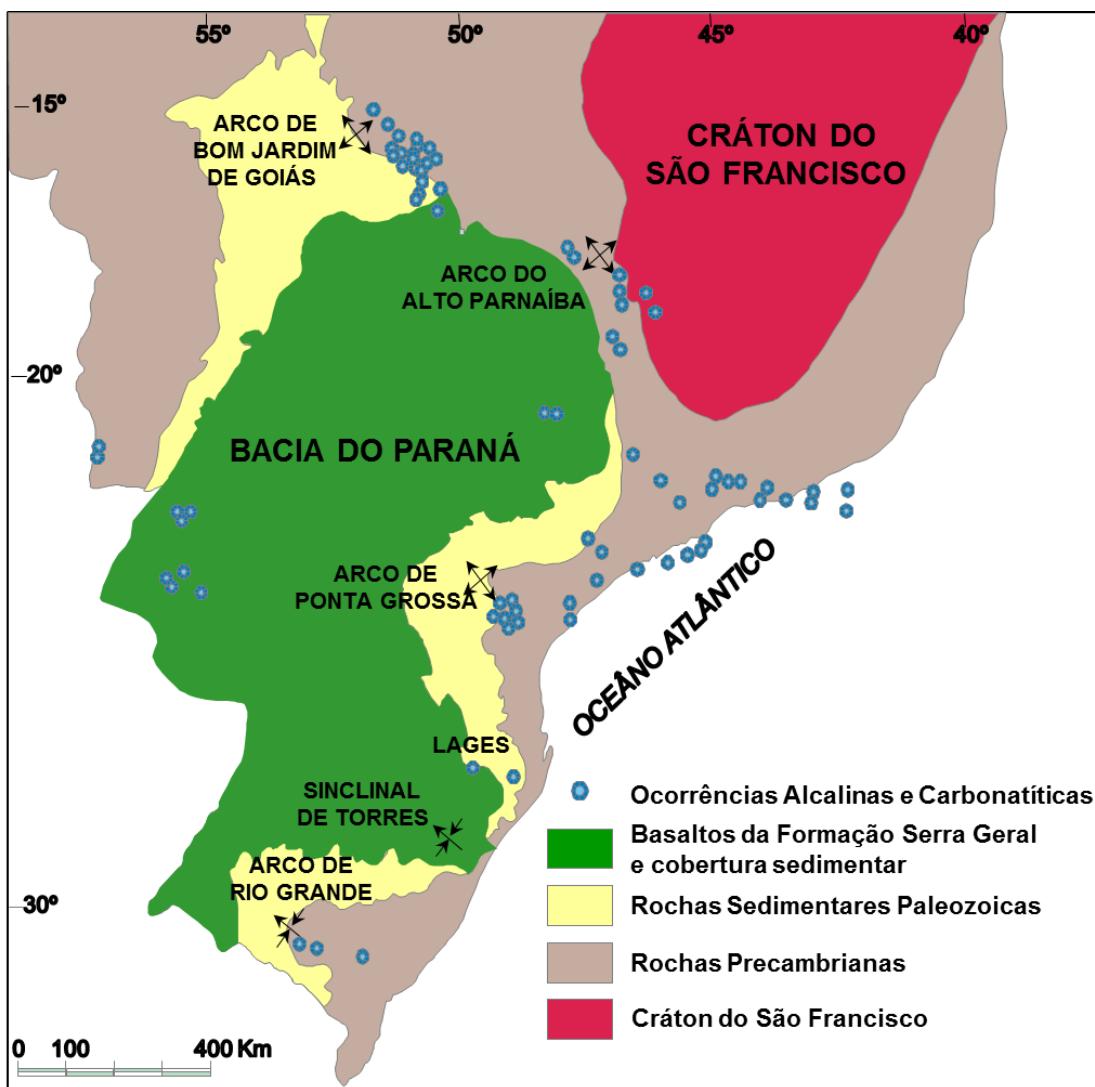


Figura 4: Mapa de localização das ocorrências alcalinas no sudoeste do Brasil:
Modificado de Ulbirich e Gomes (1981), Gomes e Ruberti (1990) e Brod (2008)

2.2.4 Composição Química e Mineralógica

As composições médias dos elementos maiores, menores, traço e terras raras presentes nos carbonatitos podem ser vistas em Woolley e Kempe (1989). Os autores compilaram mais de 200 análises de carbonatitos oriundos de diversas localidades para propor o diagrama ternário de classificação química dos carbonatitos, que foram denominados calciocarbonatito, magnesiocarbonatito e ferroccarbonatito. Neste trabalho, eles observaram que o teor de sílica aumenta nas fases finais, podendo ser comumente encontrado quartzo nos ferroccarbonatitos.

São características comuns nos ferroccarbonatitos: conteúdo menor de carbonatos em relação aos calciocarbonatitos, devido à alta quantidade de minerais

não-carbonáticos encontrados; maior razão Sr/Ba; Al é geralmente baixo, tendo pouca variação entre as fases iniciais e finais; P, assim como o Nb, é abundante e com conteúdo similar ao das demais fases, F é sempre mais abundante do que o Cl e a razão F/Cl aumenta nos ferrocarbonatitos.

Os carbonatitos são geralmente enriquecidos em ETR, principalmente nos leves, e a sua importância será discutida no item 2.3 desta tese.

Segundo Hogarth (1989), além de carbonatos, os carbonatitos podem conter mais de 280 minerais e muitos deles são economicamente importantes, destacando-se: pirocloro (Nb), barita (Ba), anatásio e rutilo (Ti), zircão (Zr), magnetita (Fe), apatita (P e ETR), monazita e minerais da série bastnaesita-synchysita (ETR) e vermiculita.

Diversos autores (KAPUTIN, 1971; LE BAS, 1981; SOLOV, 1985; HOGARTH (1989), BARKER, 1989) têm afirmado que os carbonatitos podem ser formados por cristalização fracionada em quatro fases, seguindo a seguinte ordem: Ca → Mg → Mg + Fe → Fe + Mn. Segundo Salov (1985) e Hogarth (1989), cinco estágios podem ser formados:

- a) I (primário): possui Sr-calcita como carbonato principal, pode conter aegirina-augita, flogopita, K-feldspato, andradita, wollastonita, monticellita;
- b) II: os carbonatos são representados por Sr-calcita e dolomita e os silicatos por aegirina-augita, forsterita, albite e tetraferriflogopita;
- c) III: calcita, ankerita, alstonita e strontianita como principais e, tetraferriflogopita, serpentina, aegirina-augita, como varietais e acessórios;
- d) IV (tardio): os carbonatos são Mn-calcita; siderita; ankerita; parisita; bastnaesita e magnesita e os silicatos aegirina, clorita, sericita, quartzo, flogopita;
- e) V Pós-carbonatítico: calcita, Mn-calcita, baritocalcita, aegirina, zeolitas, muscovita, frenita.

Segundo os autores supracitados, os carbonatitos primários são ricos em calcitas e com conteúdo de até 2% de Sr. Normalmente, a calcita precipita antes da dolomita. A calcita pode persistir até os últimos estágios, embora seja mais pobre em Sr nas fases finais, pois, nesse estágio, o Sr é particionado entre a apatita e a barita. A ankerita cristaliza depois da dolomita e é enriquecida em Mn (até 2%). Outros minerais importantes em carbonatitos são a apatita, o pirocloro e o anfibólito.

A apatita é muito abundante nos estágios I e II. Nos demais, pode estar presente, contudo, geralmente ocorre como mineral secundário, sendo formada a partir de reprecipitação da apatita primária. Quando não há apatita suficiente nos primeiros estágios para consumir o ETR e o F, esses elementos acabam sobrando para as fases finais e precipitam em fluorcarbonatos de ETR. O pirocloro, que é um mineral típico de muitos carbonatitos, surge no final do primeiro estágio e persiste até o estágio III. O anfibólio é possível em todas as fases, principalmente nos estágios intermediários. O estágio final, pós-carbonatítico é caracterizado por calcita tardia, em veios que cortam o carbonatito e as rochas associadas.

Alguns dos minerais de ETR são potencialmente importantes para a formação de jazidas em carbonatitos. Os mais comuns são os fluorcarbonatos de ETR (bastnaesita, synchysita, parisita e roentgenita), monazita, xenotima e loparita, que constituem o principal minério das jazidas economicamente mais importantes em exploração.

A bastnaesita constitui cerca de 90% da produção mundial de ETR. A synchysita ocorre como mineral subordinado, associada à bastnaesita, em quase todos os casos onde essa é explotada. A parisita e a roentgenita são comparativamente raras.

A fórmula geral dos minerais do grupo dos fluorcarbonatos de ETR é $nXYCO_3 \cdot mCaCO_3$, em que X= ETRL; Y= (F,OH); e m= 0 (bastnaesita) ou 1 (synchysita, parisita, roentgenita); n=1 (bastnaesita, synchysita), 2 (parisita) ou 3 (roentgenita). Observa-se que existem também minérios lateríticos de ETR, com íons adsorvidos em argilominerais como a caulinita e a halloysita.

2.2.5 Origem dos Carbonatitos

As gêneses dos carbonatitos têm gerado amplas discussões no meio acadêmico. Na década de 1960 foram realizados vários experimentos de síntese de carbonatitos (TUTTLE; GUITTINS, 1966) para explicar a origem desses magmas, pois, anteriormente, se pensava que poderiam ser oriundos de calcários remobilizados, xenólitos de mármore ou precipitados de soluções hidrotermais.

Atualmente, é consenso que os carbonatitos são rochas ígneas formadas a partir de fusões no manto, porém, a gênese das rochas alcalinas e carbonatitos é complexa e existem diferentes teorias para explicar suas origens. Dentre elas se

destacam: a) fusão parcial direta do manto (Iherzolito hidrocarbonatado), b) cristalização fracionada e c) imiscibilidade de líquidos a partir de um magma parental. Evidências em trabalhos de geologia experimental realizados por Wyllie (1989), Wyllie et al. (1990) e Lee e Wyllie (1994) demonstram que os carbonatitos podem ser gerados pelas três possibilidades. Gittins (1989) e Winter (2001) não acreditam ser possível a geração de carbonatitos por diferenciação fracionada de magmas silicáticos primários, devido à impossibilidade desses magmas concentrarem altas quantidades de carbonatos, Nb e ETR, que são elementos característicos de carbonatitos.

Considerando que os carbonatitos podem ser formados por vários processos, Mitchell (1995, 2005) e Woolley et al. (1996) criaram um critério genético-mineralógico usado para separar um tipo de carbonatito de outro. Segundo esses autores, os carbonatitos foram divididos em dois grupos: carbonatitos primários e resíduos carbohidrotermais. Os primários podem ser subdivididos dentro um grupo genuíno de carbonatitos magmáticos, que são formados a partir de diversos magmas derivados do manto, que estão associados aos clãs dos melilitos, nefelinitos, ailikitos e kimberlitos, esse último é mais bem denominado como calcita kimberlitos. Cada tipo de magma e de carbonatitos associados são considerados geneticamente distintos e formados em diferentes profundidades no manto superior, com diferentes graus de fusão parcial.

Carbonatitos associados aos grupos melilitito e nefelinitos podem ter uma multiplicidade de origens e serem formados por fracionamento, cristalização fracionada ou por imiscibilidade de líquidos. O clã nefelinitos é, provavelmente, a associação mais comum de carbonatitos com rochas alcalinas (nefelina sienitos, nefelinitos, fonolito, melteigitos, ijolito e urtito. Os carbonatitos deste clã são formados por calcita, dolomita e ankerita e os estágios finais envolvem a geração de fluidos carbotermais que resultam na formação de minerais de ETR, Sr e Ba. Os calcita kimberlitos são pouco volumosos e formados tardivamente por diferenciação, não estando relacionados a outros carbonatitos ou aos seus magmas parentais. A origem e as relações genéticas do natrocarbonatito de Odoinio Lengai são consideradas uma distinta variedade de magmatismo primário.

Rochas ricas em carbonatos associadas com diversos magmas potássicos ou sódico peralcalinos, saturados a subsaturados e derivados predominantemente de metassomatismo do manto litosférico, junto com rochas ricas em carbonatos de ETR

de gênese indeterminada, são melhores classificadas como resíduo carbotermal em vez de carbonatito. Rochas ricas em carbonatos formadas por reações pneumatolíticas ou fusão anatética de rochas crustais não podem ser consideradas carbonatitos.

2.2.5.1 Carbonatitos gerados a partir de um magma primário

Segundo Eggler (1989), fusões mantélicas de composição peridotito-lherzolito pobre em voláteis podem produzir magmas com composições que variam entre komatiitos, picritos, basaltos toleíticos e alcalinos (WYLLIE, 1987; EGGLER; 1989; LEE; WYLLIE, 1998). Composições alcalino-carbonatíticas necessitam que a fonte mantélica esteja alterada metassomaticamente, ou seja, esteja rica em voláteis. A composição dos magmas derivados de lherzolitos varia com a pressão, temperatura e conteúdo de H_2O e de CO_2 . A adição de CO_2 nas rochas metassomáticas do manto torna a geração dos magmas alcalinos mais prováveis (WINTER, 2001).

Se houver conteúdo de H_2O e de CO_2 suficientes no manto astenosférico, a pluma irá ascender ao longo da geotermia, causando a fusão do lherzolito (WYLLIE, 1989; WYLLIE et al., 1990) e gerando pequenas quantidades líquidos carbonatíticos em temperaturas mais baixas, em virtude do seu enriquecimento em voláteis. Os carbonatitos primários normalmente cristalizam no limite litosfera-astenosfera. Caso o carbonatito acumule em algum conduto, a pressão de voláteis pode causar um fluxo explosivo resultando em kimberlitos.

2.2.5.2 Carbonatitos como resultado de diferenciação de magmas silicáticos alcalinos primários

Em profundidades entre 60 e 80 Km, os anfibólios alcalinos de peridotitos hidratados fundem com menores temperaturas que os demais minerais da paragênese, gerando um fluido enriquecido em álcalis. Nefelinitos e melilititos são produtos dessas fusões, quando o grau é inferior a 10%. Para que os magmas de baixa fusão parcial enriquecido em CO_2-H_2O atinjam a crosta superior, a temperatura deve ser alta, por isso, o magma gerado é silicático, que pode dissolver até 20% de carbonatos. Posteriormente, ocorre a cristalização fracionada das fases

não carbonatadas, enriquecendo o fluido em CO₂ até a sua saturação, resultando em um líquido residual.

De acordo com Gittins (1989) e Winter (2001), nefelinitos parentais não têm CO₂ o suficiente para produzirem os carbonatitos associados e é improvável que magmas resultantes de cristalização fracionada sejam tão enriquecidos em elementos incompatíveis como os carbonatitos. Portanto, é improvável que os carbonatitos possam ser gerados a partir de cristalização fracionada de magmas silicáticos alcalinos.

2.2.5.3 Carbonatitos como produto de imiscibilidade

Feições de campo como texturas e brechamento sugerem que carbonatitos e rochas alcalinas silicáticas possam ser imiscíveis. A imiscibilidade foi demonstrada por diversos pesquisadores (GROOS; WILLIE, 1966,1973; FERGUSON; CURRIE, 1971; WENDLANDT; HARRISON, 1978; FREESTONE; HANILTON, 1980) a partir de estudos experimentais. Como discutido no trabalho de Gittens (1989), três fases imiscíveis coexistem nos sistemas NaAlSi₃O₈ – Na₂CO₃ – CO₂ e NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃-H₂O: magma silicático alcalino, carbonatito sódico líquido e fluido volátil alcalino, que causa a fenitização das rochas encaixantes.

A composição do magma carbonatítico inicial, conforme já abordado anteriormente, deve ser calcítica, pois é a primeira fase a cristalizar, sendo que as demais composições seguem a ordem de formação definida por Hogarth (1989). Segundo Winter (2001), o magma carbonatítico se separa do líquido silicatado em temperaturas acima de 1100°C e fraciona em temperaturas em torno de 600°C. Os líquidos imiscíveis de calcita carbonatito podem conter mais de 80% de CaCO₃ e pelo menos 5% de Na₂CO₃.

2.3 IMPORTÂNCIA DOS ETR

2.3.1 Geoquímica dos ETR e sua importância para o entendimento da gênese dos Carbonatitos

O comportamento dos ETR tem sido objeto de muitos estudos, devido a sua utilidade em resolver muitos problemas petrológicos, mineralógicos e geoquímicos.

O estudo da partição dos ETR em sistemas ígneos é adequado às pesquisas petrogenéticas.

Os ETR consistem em 15 elementos químicos conhecidos como lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), que quimicamente são similares ao Y e ao Sc. Eles são elementos litófilos (enriquecidos na crosta terrestre), que ocorrem invariavelmente juntos nos sistemas naturais. Eles possuem raio iônico muito similar e todos são trivalentes, embora o Ce possa ocorrer com a valência +4 e o Eu +2 em alguns ambientes. O Ce⁴⁺ é importante no estudo dos processos intempéricos, enquanto o Eu²⁺ concentra nos plagioclásios das rochas ígneas durante o processo de cristalização fracionada, gerando uma anomalia negativa no padrão de distribuição de ETR dessas rochas (denominada anomalia de Eu). Em virtude da variação na valência do Ce, o La é mais apropriado para estudos experimentais.

Os ETR normalmente ocorrem como elementos traço na maioria dos tipos de rocha (sedimentares, ígneas e metamórficas). Esses elementos se concentram em diversos minerais formadores de rochas como na titanita, apatita, zircão, epidoto, granada e nos argilominerais. Eles são encontrados com maior abundância em carbonatitos e em alguns pegmatitos graníticos e sieníticos. Carbonatitos, kimberlitos, alguns lamprófiros, granitos, skarnitos e outros depósitos metassomáticos podem conter altas concentrações de ETR. Além disto, alguns minerais de ETR podem ocorrer em fases detriticas de rochas sedimentares.

Os íons de ETR têm um raio iônico muito grande, o que dificulta suas entradas em minerais que contêm elementos com baixo número de coordenação, como olivinas, piroxênios, magnetita e feldspatos. Esses minerais são essenciais nas rochas básicas. Por isso, os ETR são incompatíveis nessas rochas e se acumulam no magma residual. Nos minerais que possuem sítios maiores, a entrada dos ETR é favorecida, como, por exemplo, na apatita, no zircão e na granada. Por isso, rochas como pegmatitos, sienitos e carbonatitos são concentradoras e importantes fontes de ETR.

Com base no raio iônico, os ETR são classificados como elementos terras raras leves (ETRL, do La ao Eu) e elementos terras raras pesados (ETRP, do Gd ao Lu, incluindo o Y). Alguns autores classificam em três grupos, nos quais são incluídos os elementos terras raras médios (ETRM, do Nd ao Gd). Entretanto, os depósitos de ETR são classificados como do tipo ETRL ou ETRP, embora ambos

possam ocorrer em um mesmo depósito. Observa-se que minerais e depósitos de ETRL são mais abundantes. Além disso, os ETRL tendem a acumular-se em rochas altamente fracionadas, como nas rochas básicas e nos carbonatitos, enquanto os ETRP, e especialmente o Y, tendem a concentrar-se em rochas ácidas fracionadas, como os granitos alcalinos e os pegmatitos.

Os ETRL (La-Eu), também chamados de elementos do grupo do Ce, têm raio iônico muito próximo ao do Ca^{2+} e do Th^{4+} , enquanto que os ETRP (Gd-Lu), que são os elementos do grupo do Y, têm raios iônicos menores e que mais se aproximam ao do raio do Mn^{2+} , quando tem um mesmo número de coordenação. Contudo, nos processos de substituição, os ETR entram na estrutura de um mineral em proporções diferentes, em função das diferenças de raio atômico com o elemento substituído e das diversas condições geoquímicas do meio. Os ETRP podem ter distintos números de coordenação com o oxigênio, que variam de VI a IX, mais comumente com valor VIII, enquanto os ETRL têm números de coordenação com esse ânion com valores entre VII e XII.

As substituições de ETR trivalentes por Ca requerem algum tipo de mecanismo de compensação de cargas, como a dupla substituição, de $(\text{ETR}^{3+} + \text{Na})$ por 2Ca . Porém, em alguns casos, como nas substituições de Eu^{2+} por Ca, de Y^{3+} por Ce^{3+} ou de Th^{4+} por Ce^{4+} , as razões são 1:1. As substituições na fluocerita-(Ce), a gagarinita-(Y) e a tveitita-(Y) comumente são mais simples, enquanto na fluorita pode conter ETR e Th em solução sólida. O único modo de substituição do VIII^{Ca} na fluorita por Ce^{3+} ou Th^{4+} é por uma dupla substituição envolvendo o Na. Destaca-se que, além do tamanho do raio iônico, a carga iônica, a temperatura, a pressão e a composição do sistema influenciam na partição dos ETR. Como dito anteriormente, o Eu pode existir em dois estados de oxidação (+2 e +3) nos sistemas magmáticos, o que é decorrente do potencial redox do magma.

O raio iônico do Eu^{2+} é maior do que o do Eu^{3+} em qualquer coordenação e o coeficiente de partição do Eu^{2+} é maior em muitos minerais, principalmente, naqueles que envolvem a substituição pelo Ca^{2+} , evitando substituições adicionais para o balanço de cargas. Por isso, a entrada do Eu^{2+} nos plagioclásios e em outros minerais de Ca em magmas básicos causa nos magmas residuais uma anomalia negativa de Eu.

De acordo com Henderson (1996), os estados de oxidação com carga superior a 3+ nos ETR são teoricamente ausentes nos sistemas magmáticos. O Ce^{4+}

e o Eu²⁺ ocorrem nos sistemas aquosos, tendo um comportamento diferente se comparado aos demais ETR. Por isso, rochas ígneas que possuem interação com sistemas aquosos podem ter uma anomalia positiva de Ce⁴⁺. Além disso, a presença de anomalias de Ce em rochas ígneas ou metamórficas inalteradas pode ser um indicador da fonte do material ter componentes supracrustais.

Sverjensky (1984) estudou o equilíbrio redox dos íons de Eu em soluções aquosas. No seu trabalho, ele mostrou que a razão Eu²⁺/Eu³⁺ é fortemente dependente da temperatura, porém, pouco da pressão. Acima de 250°C, a forma dominante é o Eu²⁺ (na forma elementar ou em complexos), todavia, a 25°C é predominante no estado trivalente. Em temperaturas intermediárias, estão presentes os dois estados de oxidação. Brookins (1989) observou que o comportamento do Ce está em contraste com o comportamento dos outros ETR e que o Ce³⁺ possui um campo de estabilidade muito reduzido (em baixo pH) e a presença de um significativo campo de estabilidade do CeO₂ (em pH neutro e alcalino).

Destaca-se que muitos autores tratam os ETR como elementos imóveis quando realizam a modelagem de processos como a alteração de rochas, a contaminação crustal, dentre outros aspectos. No entanto, em meios aquosos (água do mar, fluidos hidrotermais, inclusões fluidas e água subterrânea), os ETR são móveis, mesmo tendo baixa solubilidade. Segundo Gieré (1996), as terras raras têm forte tendência a formar complexos aquosos, como nos cátions isolados, que ocorrem somente em soluções a baixas temperaturas. Em fluidos hidrotermais, uma variedade de ligantes, incluindo F⁻, Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻ e CO₃²⁻ pode complexar os ETR (BAU; DULSKI, 1995). O aumento da mobilidade dos ETR em meio aquoso depende de diversos fatores como pH, Eh, temperatura e de outros fatores.

O efeito do fluido rico em ETR em uma rocha encaixante depende da razão rocha/fluido, dos constituintes minerais e das reações cinéticas. Infelizmente, essas relações ainda não foram muito bem estabelecidas, embora alguns importantes avanços tenham sido feitos no estudo da complexação em meios aquosos (HENDERSON, 1996).

A complexação dos ETR é importante em muitos sistemas aquosos naturais com pH neutros e alcalinos, porém muito menos em sistemas ácidos, em que os íons de ETR tendem a ser mais estáveis (HENDERSON, 1996). O autor mostra, nesse trabalho, um exemplo no qual muitos complexos são dependentes do pH: o

complexo EuCO_3^+ é uma espécie mais comum em um pH entre 6 e 9, no entanto, com pH superior a 9, a espécie mais comum é $\text{Eu}(\text{CO}_3)^{2-}$.

Além do pH, outros parâmetros influenciam na complexação. A temperatura é um fator importante, já que para a maioria dos ETR (exceto o Eu^{3+}), a estabilidade aumenta com a temperatura sobre algumas centenas de Celcius. A estabilidade dos complexos também aumenta com o decréscimo do raio e, consequentemente, com o aumento do número atômico.

De acordo com Henderson (1996), os haletos formam importantes complexos em sistemas de águas naturais. Evidência disso é a associação de minerais de F com enriquecimento de ETR em muitos depósitos metassomáticos. Os ETR trivalentes formam fortes complexos com o F, cuja força das ligações aumenta de La para Lu. Entretanto, os íons de ETR geram complexos relativamente fracos com o Cl. Walker e Choppin (1967), Brookinns (1989) e Gramaccioli et al. (1999) apresentaram as constantes de estabilidade dos complexos de flúor com Sc, Y e ETR. Segundo eles, a uma temperatura de 25°C, quanto maior for a constante de estabilidade (k) de um íon de ETR, mais fácil esse íon forma complexos. Ragnrsdottir (19XX) demonstra no seu trabalho que, para fluidos salinos a 500°C e 2kbar, os ETRL formam espécies com Cl e F, enquanto os STRP apenas com o F.

2.3.2 Uso e aplicações dos ETR

Os elementos terras raras (ETR) têm um grande número de aplicações em diferentes tipos de indústrias e processos, sendo utilizados em diversos setores, como os de metalurgia, petróleo, química e cerâmica. Pelo fato de serem indispensáveis para a produção de energia limpa, como no caso do carro elétrico e para os processos avançados de filtragem de água, têm sido denominados de “Green Elements”, pois reduzem a dependência em combustíveis fósseis, que produzem modificações no clima global. Dentre as inúmeras aplicações, destaca-se a produção de armas, que as tornam importantes para as indústrias bélicas, sendo, por isso, de interesse estratégico de muitas nações.

Os ETR são importantes catalisadores para o controle da poluição e conversores catalíticos para substratos automotivos, em que o cério é um ingrediente chave no processo da catálise automotiva, além de baterias recarregáveis e células combustíveis dos carros híbridos. Destaca-se que para

essas funções é estimado o consumo de mais de 40.000 toneladas de ETR por ano, pois cada motor elétrico Prius necessita de 1 quilograma de neodímio e cada bateria de 10 a 15 kg de lantâno.

Métodos avançados de filtragem de água são importantes na segurança das nações, nas atividades domésticas ou mesmo em casos militares, devendo-se destacar a criação das plataformas de geração de energia elétrica. Filtros com ETR possibilitam remover arsênio e micróbios das águas. Os ímãs de neodímio são usados em turbinas eólicas para a geração de energia e têm aplicação potencial para outros tipos de geração de energia renovável.

Os ETR também são utilizados em produtos farmacêuticos, bem como no controle de misturas e secantes. Eles são utilizados em agentes de contraste, imagens por ressonância magnética (MRI), tomografia por emissão de pósitrons (PET), traçadores de radioisótopos e emissores. Os ETR também são usados como sensores de oxigênio, podendo ser utilizados em muitos equipamentos que controlam os índices desse elemento fundamental para a vida.

Os ETR também formam compostos utilizados no polimento de vidros. Eles são usados em corantes e possibilitam descolorir os vidros, aumentam o índice de refração, são redutores de dispersão, estabilizadores de radiação e absorventes. Destacam-se, ainda, seu uso em telas de computadores, televisores e outros equipamentos, pois utilizam fosfato de európio, o que permite a iluminação por detrás das telas. Os ETR são amplamente utilizados em cerâmicas estruturais para carregadores, cobertura de motores de jatos, moldes, refratários e pigmentos. Os ETR, quando utilizados em catalisadores, permitem a quebra de fluidos em refinarias de petróleo.

Para a defesa das nações, os ETR são utilizados em lasers, direção e controle de mísseis, como o Patriot (*Phased Array Tracking to Intercept of Target*) e em radares, também como displays visuais, contadores de medidas eletrônicas, comunicação e blindagens. Os ETR também são utilizados em binóculos, mira de rifles e lasers e designadores de aeronaves, telescópios, microscópios, equipamentos de proteção dos olhos, fototelêmetro, equipamentos para a visão noturna, lentes de câmeras, filtros e lentes protetoras. Aeronaves utilizam ímãs permanentes de samário-cobalto nos geradores de eletricidade e pequenas quantidades de ETR são usadas para moverem os “flaps”, leme de aeronaves e outras embarcações.

Na eletrônica, os ETR são usados em capacitores, cátodos, eletrodos, semicondutores, termistores (resistores que decrescem de resistência conforme a elevação da temperatura), tubos de ondas (TWTs), circuladores de rádio freqüência e toróides, granadas de ferro-ítriot (YIG) ferritos. São componentes essenciais na produção de lâmpadas fluorescentes tricromáticas, lâmpadas de mercúrio, lâmpadas de arco de carvão, mantas de gás, “*auto headlamps*” e fósforo incandescente.

Além das citadas, os ETR têm outras inúmeras aplicações em diversos campos da indústria, confirmado a importância das descobertas de novas reservas para o avanço tecnológico de diversas nações.

2.4 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE MINERAIS DE FOSFATO EM CARBONATITOS

As rochas alcalino-carbonatíticas são importantes fontes de P_2O_5 . O P é um insumo essencial para a agricultura e, associado ao K e ao N, forma a principal fonte de nutrientes utilizados para a produção de fertilizante, o chamado NPK. Em razão do crescimento exponencial da população e consequente aumento da demanda por alimentos, o elemento se tornou estratégico para muitas nações agrícolas, principalmente para o Brasil, quarto maior produtor de alimentos do mundo. Segundo a ANDA (2018), o consumo de NPK em 2017 foi de 34,5 Mt, sendo 8,2 Mt produzidos no país e 26,3 Mt oriundos de importação, gerando uma deficiência de 76% do total de fertilizante consumidos. Poucos dados são divulgados da produção e do consumo dos insumos separadamente. De acordo com a ANDA e o SIACESP, o consumo apenas do P em 2008 foi de 3,2 Mt, sendo 46% oriundo de importação.

O P é importantíssimo na fotossíntese, pois é o responsável na geração da energia necessária para o desenvolvimento dos vegetais. Esse elemento participa no processo de metabolismo de plantas e animais e se concentra, principalmente, nos ossos e dentes. O fósforo (P) ocorre como o íon P_2O_5 e é, essencialmente, um elemento litófilo. Todavia, pode ser considerado também siderófilo (afinidade com o ferro) e biófilo, já que pode estar presente na estrutura de seres orgânicos. Segundo Taylor (1964), a média do P na crosta terrestre é de 1.050ppm. Os depósitos mundiais de fosfato se concentram em rochas de origem sedimentares, ígneas e biogenéticas, sendo os dois primeiros mais importantes sob o ponto de vista

econômico. A apatita é o principal minério de fosfato e ocorre como acessório em quase todos os tipos de rocha, além de ser um dos minerais não silicatados mais abundantes da crosta.

O fósforo é utilizado em diversos setores, embora seja na agricultura que ele ganha maior destaque, já que não possui substituto. O minério de fósforo está contido em rochas sedimentares, ígneas e com origem biogenética, sendo aproveitado, principalmente, como fertilizante, como insumo básico para a indústria do P ou de seus compostos. A principal matéria-prima para o fertilizante é o ácido fosfórico (H_3PO_4), que advém de dois processos. De acordo com Souza (2001), no primeiro se obtém o fósforo elementar pela redução térmica do fosfato de cálcio em forno elétrico, o qual é posteriormente oxidado e absorvido pela água, que resulta no ácido fosfórico. O segundo é baseado na reação de ácido sulfúrico com o concentrado fosfático. Os produtos intermediários para os fertilizantes fosfatados são os fosfatos diamônicos, monoamônicos, superfosfato simples, superfosfato triplo, termofosfato e o fosfato natural de aplicação direta.

O mineral de fósforo mais comum encontrado em complexos alcalino-carbonatíticos é a fluorapatita $Ca_{10}(PO_4)F_2$, sendo a hidroxiapatita característica de fosforitos.

A apatita pode ter substituições diadóquicas em todos os sítios cristalográficos. O Ca^{2+} é comumente substituído por Mn, Sr, Na, Y, ETR, U e Th, enquanto que o $(PO_4)^{3-}$ é comumente substituído por $(CO_3)^{2-}$ e o F^- por Cl^- , OH^- e por $(CO_3)^{2-}$. Essa variabilidade composicional possibilitou classificar a apatita em diversas variedades, como, por exemplo:

- a) Fluorapatita – $Ca_5(PO_4)_3F$: apatita encontrada, principalmente, nas rochas ígneas, comumente associada a minerais ferro-magnesianos.
- b) Cloroapatita – $Ca_5(PO_4)_3Cl$: pode ocorrer em rochas ígneas básicas, rochas metassomatizadas ricas em Cl e ambientes marinhos. Essa é a forma menos comum de apatita.
- c) Hidroxi-apatita – $Ca_5(PO_4)_3OH$: encontrada em guano e em seres-vivos.
- d) Carbonato-hidroxiapatita – $Ca_5(PO_4)CO_3)_3OH$: associada a fósseis, seres vivos e em fosforitos.
- e) Carbonato-fluorapatita – $(Ca, Na, Mg)_5(PO_4, CO_3)_3(F, OH)$: associada a fosforitos marinhos.

Essas composições são teóricas, pois na natureza se encontra apatita com diferentes proporções dos íons acima citados. Observa-se que essa variabilidade na composição da apatita é muito importante para determinar o seu comportamento químico (por exemplo, a solubilidade) e físico (por exemplo, a densidade).

Em estudos experimentais de síntese de apatita hidrotermal, Latil e Maury (1977) concluíram que a fluorapatita é a forma mais estável, porém, os ânions OH⁻ e Cl⁻ podem formar soluções sólidas com o flúor.

Segundo Hogarth (1989), a apatita de carbonatitos contém quantidades significativas de C na sua estrutura, visto que foi precipitada a partir de um fluido carbonático, sendo as gerações mais tardias, as mais ricas nesse elemento.

Substituições de PO₄³⁻ foram estudadas por diversos autores (NATHAN, 1984; HOGGARTH, 1989; McCONNELL, 1974), que afirmaram que, além da entrada de CO₃²⁻ no sítio tetraédrico, as substituições mais importantes nesse sítio são pelo Si e pelo S. Esses autores encontraram correlação positiva entre o aumento de Si e o conteúdo de ETR, indicando que as substituições do P pelo Si ocorrem para compensar as substituições catiônicas, com cátions trivalentes de ETR entrando no lugar do Ca²⁺. De acordo com Roeder et al. (1987), essas substituições também são acompanhadas pela entrada de Na⁺, cuja soma Na⁺ + Si⁴⁺ teria correlação positiva com ETR³⁺ ou ETR³⁺ + Y³⁺ (Eq.1).

A substituição de Ca por ETR (HUGHES et al., 1991; RONSBO, 1989), pode ser observada a seguir:



A apatita é o mineral mais importante no controle de variação de ETR nas rochas ígneas. Na apatita de carbonatitos, a substituição por ETR reflete a composição do magma e a sua evolução. Fleischer e Altschuler (1986) estudaram os lantanídeos e o ítrio em apatita com origens diferentes e concluíram que os granitos pegmatíticos são mais ricos em ETRP e Y e pegmatitos alcalinos mais ricos em ETRL, pois a variação da composição da apatita varia gradacionalmente com a composição do magma.

De acordo com Hogarth (1989), o conteúdo de ETR na apatita pode ultrapassar 15% (PETER et al., 1987). A alta razão ETRL:ETRP é típica de carbonatitos, podendo chegar a 300:1 (HOGGARTH, 1989). A apatita supergênica,

associada à alteração de apatita primária de rochas alcalino-carbonatíticas, apresenta, em geral, teores bem mais baixos em ETR, mostrando que esses substituintes são preferencialmente lixiviados (KAPUSTIN, 1977; HOGGARTH, 1989; WALTER, 1991; PEREIRA, 1995; TOLEDO et al., 1998; FERRARI, 2000; SANTOS, 2001).

A apatita apresenta baixa solubilidade em fluidos neutros e alcalinos. A sua solubilidade aumenta com a diminuição do pH e da temperatura. Sposito (1989) afirmou que quanto mais ácido e pobre em Ca for o meio, mais solúvel é a apatita. Nessas condições, a precipitação do P é controlada, principalmente, pela presença de Al e de Fe, que favorecem a cristalização de fosfato de Fe e Al (vivianita) estável em superfície (LINDSAY, 1979).

Em complexos carbonatíticos, a apatita tende a se manter inalterada (TOLEDO; PEREIRA, 2001) no regolito. A apatita pode resistir à alteração da rocha por certo tempo, formando um resíduo. No entanto, com a exposição prolongada ao intemperismo, ela pode ser dissolvida, redepositando em outro ambiente ou cristalizando fosfatos secundários como a crandalita, a francolita e a wavellita, típicos de alteração de rochas aluminosas de clima subtropical a tropical. Monteiro (2009) observou que o principal produto da alteração intempérica da apatita primária foi para membros com composição intermediária entre francolita e fluorapatita.

Segundo Albuquerque (1996), os maiores depósitos de fosfato lavrados do mundo são de origem sedimentar. No Brasil, esses são encontrados em complexos alcalinos-carbonatíticos, porém, os depósitos sedimentares brasileiros conhecidos têm reservas pequenas e de difícil exploração. Nesses complexos, a apatita pode ser gerada em ambientes magmáticos, pós-magmáticos, hidrotermais e supergênicos. Alguns complexos podem apresentar diversas gerações de apatita, o que pode dificultar o processo de exploração e o beneficiamento, pois quanto mais homogêneo é o minério, mais eficiente é o processo.

De acordo com Abram (2011), os depósitos de fosfato podem ser divididos de acordo com os seus processos formadores:

- a) Complexos Magmáticos: são associados a complexos alcalinos, alcalino-carbonatítico, hiperálcalino, ultrabásicos ou rochas pegmatíticas alcalinas ou ácidas que cortam calcários e mármore;
- b) Depósitos Sedimentares: fosforitos e rochas fosfatadas;

- c) Depósitos Residuais: depósito de fosfato proveniente de enriquecimento residual em apatita devido à alteração supergênica de rochas fosfáticas, tanto ígneas como sedimentares;
- d) Depósito de acumulação orgânica ou zoogenos (guano): acumulações de excrementos de aves.

Os depósitos magmáticos consistem em concentrações anômalas de apatita geneticamente ligada a processos ígneos. Os depósitos de apatita ocorrem como corpos intrusivos ou acamadados, como veios hidrotermais ou como substituições disseminadas, em regiões de alteração próximas aos limites da intrusão ou em pegmatitos.

Os maiores depósitos magmáticos estão associados a complexos alcalino-carbonatíticos. Os processos de gênese dos magmas têm um papel muito importante para a formação dos depósitos de apatita. A maioria desses depósitos é gerada a partir de processos de cristalização fracionada e da imiscibilidade de líquidos, bem como por desgasificação e metassomatismo, que são agentes importantes na formação de depósitos minerais, não só de fosfato, como também de barita e fluorita ou de minerais portadores de ETR. O processo de mistura de magmas tem um papel oposto aos demais, já que favorece a diluição do fosfato, porém, os de assimilação não têm uma grande influência na formação dos depósitos.

A apatita comumente inicia a cristalização antes da olivina e pode continuar cristalizando até o último instante da câmara magmática, sendo que a precipitação depende do momento da saturação do magma em fósforo. Nos magmas alcalinos silicáticos ricos em CO₂, pode ocorrer a cristalização fracionada, gerando cumulados de rochas maficas e ultramáficas, cujos resíduos são ricos em carbonatos e apatita + magnetita + olivina, constituindo os foscoritos. Nesse processo, a apatita, que é mais densa que o líquido, precipita e forma cumulados associados com olivina, piroxênio, flogopita, perovskita e magnetita. No processo de imiscibilidade pode ocorrer a separação de dois líquidos: um silicático e um carbonatítico. A partir do líquido carbonatíticos, pode-se separar, ainda, um líquido foscorítico, que é enriquecido em P, Nb e ETR, como nos depósitos de Araxá (GO) e Catalão I (GO).

Segundo Brod (2008), as mineralizações são principalmente controladas pelo ambiente tectônico, origem do carbonatito, dimensão do corpo, afiniação do magma parental, estilo de diferenciação (cristalização fracionada, imiscibilidade de líquidos,

desgaseificação e metassomatismo), estágio de evolução magmática, tipo de *emplacement* e concentração residual por intemperismo. Nesse caso, pode-se promover o acúmulo em lateritas ou a remoção e acúmulo nas bacias sedimentares. Os depósitos ígneos normalmente não ultrapassam 5% de fosfato, sendo os processos de intemperismo os maiores agentes de concentração de P_2O_5 .

2.5 PRINCIPAIS DEPÓSITOS ASSOCIADOS ÀS ROCHAS ALCALINO-CARBONATÍTICAS

Os carbonatitos e as rochas alcalinas associadas comumente são importantes reservas de ETR, P_2O_5 , Nb, Ti, Cu, Mb, Zr, Mn, Sr, Ta, V, U, Th, Fe, vermiculita, barita, fluorita e nefelina. No Brasil, os principais depósitos de minérios em carbonatitos e rochas alcalinas estão associados ao solo laterítico devido ao intenso intemperismo, que, frequentemente, concentra fluorapatita, pirocloro, barita, magnetita, bauxita e minerais portadores de U e Th.

Os carbonatitos são a fonte primária de ETR. Depósitos econômicos de ETR não são comuns e poucos depósitos controlam a produção mundial, sendo que cinco dos dez maiores depósitos do mundo estão associados a carbonatitos. Observa-se na Figura 5, os principais carbonatitos fonte de ETR no mundo.

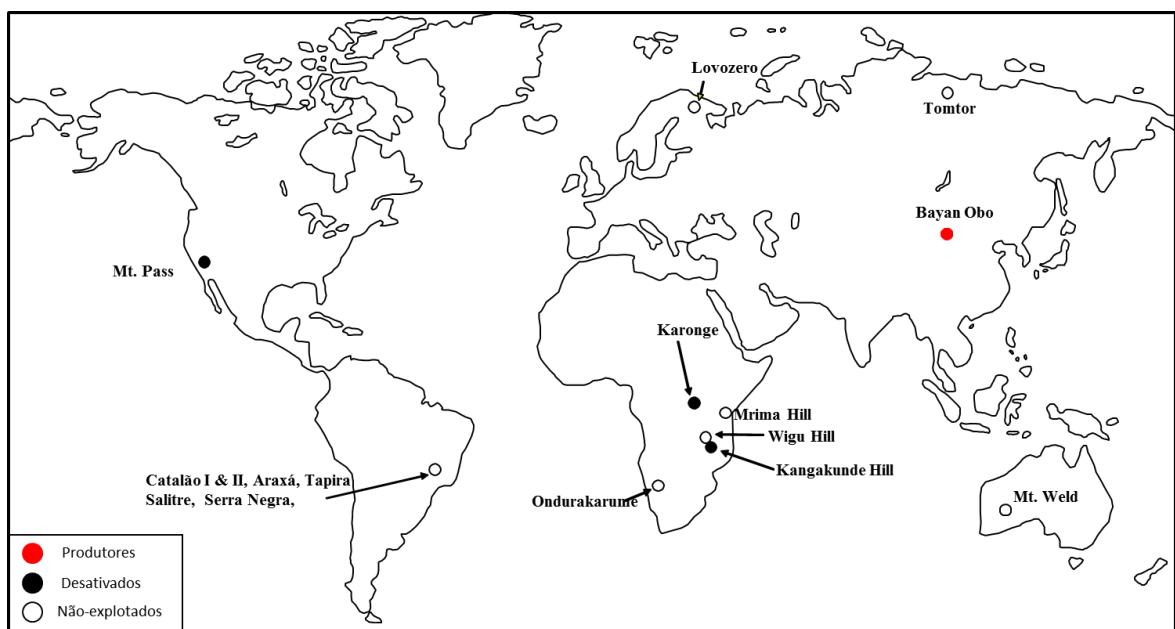


Figura 5: Distribuição dos carbonatitos portadores de ETR no mundo, modificado de Brod (2008)

Dentre os principais portadores de ETR, destacam-se:

- a) Bayan Obo (Mongólia, China), que constitui a maior mina conhecida de ETR do mundo (HAXEL et al., 2002) e ocorre em mármore de origem controversa: sedimentar segundo Meng (1982) e Chao et al. (1992) ou metamorfismo de carbonatito segundo Yuan et al. (1992), Le Bas (1997) e Le Bas et al. (1992);
- b) Mountain Pass (Califórnia, USA) em carbonatito (MARIANO; MARIANO JÚNIOR, 2012);
- c) Thor Lake (Canadá) em sienito peralcalino (BAKER et al.; 2011);
- d) Kangankunde (Malawi) em carbonatitos (WALL; MARIANO, 1996);
- e) Olympic Dam (Austrália) em sistemas hidrotermais sobre metassedimentos e granitoides (GROVES; VEILREICHER, 2001);
- f) Mount Weld (Austrália) em zonas lateritzadas de carbonatitos (MARSH et al., 2013);
- g) Kiruna (Suécia) em rochas vulcânicas com afinidade alcalina a subalcalinas (GEIJER, 1950);
- h) Khibina (ZAITSEV et al., 1998), Lovozero (ZAITSEV et al., 2002), Afrikanda (KUKHARENKO et al., 1965) e Kovdor (Península de Kola, Rússia, KRASNOVA, 1988) em rochas ultramáficas hidrotermalizadas.

Relativo aos depósitos de ETR, o Brasil ocupava a 6^a posição no ranking mundial. No entanto, dados divulgados pela USGS (2011) indicam que o Marrocos/Saara Ocidental detém cerca de 80% destes elementos, seguido pela China, Argélia, Síria, África do Sul, Jordânia e EUA. Os principais depósitos brasileiros são:

- a) Araxá, com 4,4% de ETR (burbankita, carbocernaíta, ancyllita, huanghoita e monazita) na rocha (ISSA FILHO et al., 1984) e 13,5% no minério de gorceixita e goyazita (MARIANO, 1989);
- b) Catalão I, GO (PEREIRA, 1995), onde se estimam reservas de aproximadamente 2 Mt., com aproximadamente 12% desses óxidos, que também estão concentrados em minério fosfático laterítico (gorceixita, florencita e especialmente monazita);
- c) Todos maciços alcalinos da Província do Alto Paranaíba, incluindo Araxá, Salitre I e II, Serra Negra, Tapira e outros (BERBERT, 1984; GOMES et al.,

1990; MORBIDELLI et al., 1997), que contêm elevados teores de TR_2O_3 , concentrados, principalmente, nos perfis lateríticos;

d) O complexo alcalino-carbonatítico de Mato Preto (PR), que contém monazita, rabdofanita e florencita (LOUREIRO et al., 1989);

e) A Barra do Rio Itapirapuã (PR e SP), com bastnaesita, synchysita e ancylita (RUBERT et al., 2002);

f) O complexo de Maicuru (PA), que possui até 17% de TR_2O_3 associado a fosfatos lateríticos (COSTA, 1991);

g) Ankerita carbonatito de Seis Lagos (AM), que possui teores médios de 0,7% de TR_2O_3 concentrados, principalmente, no pirocloro e em florencita (GIOVANINI et al., 2018);

h) Barra do Itapirapuã, onde, segundo Loureiro (1988), existe 1,3% TR_2O_3 .

Vários outros carbonatitos brasileiros também são portadores de ETR, embora não existam muitos estudos mineralógicos e cristaloquímicos detalhados dos minerais portadores que forneçam subsídios para uma melhor avaliação das reservas de ETR e para a caracterização geoquímica detalhada desses carbonatitos.

ETR-carbonatitos também contêm teores relativamente altos de Ba e Sr e quantidades discretas de minerais de ETR, dentre os quais se destacam a monazita-Ce, synchysita-Ce, parisita-Ce e ancilita. Esses minerais são comuns nos estágios tardios nos complexos carbonatíticos e, em geral, possuem volume muito menor do que nos carbonatitos das fases iniciais (ZAITSEV, 1998).

A diversidade de minerais de ETR é muito grande, mas poucos podem ser processados a baixo custo para a extração desses elementos. A mineralogia é um ponto crítico da avaliação da economicidade de um depósito e os fluorcarbonatos são os melhores minerais de minério de ETR (MARIANO; MARIANO JUNIOR, 2012), sendo explotados em Bayan Obo (China), onde a bastnaesita e a synchysita estão associadas a rochas carbonáticas de origem controversa (KYNICKY et al., 2012). Na maior jazida de ETR, situada fora da China, a bastnaesita foi explotada no carbonatito de Mountain Pass (EUA) (MARIANO; MARIANO JÚNIOR, 2012).

Na maior parte dos carbonatitos, os ETR concentram em outros minerais. Mesmo assim, há casos em que eles são o principal produto, como em Mount Weld (Austrália), onde a monazita é explotada de crosta laterítica (LOTTERMOSER, 1988; 1990) ou Kola (Rússia), onde minerais do grupo da mckelveyita são extraídos de

jazida carbohidrotermal (CHAKHMOURADIAN; ZAITEV, 2012). Na maior parte dos casos, os ETR são (ou poderão ser) subproduto de minério de P, Ti ou Nb, como nos exemplos brasileiros de Catalão I (monazita, gorceixita e florencita), Araxá (burbankita, carbocernaíta, ancyllita, huanghoita e monazita), Serra Negra (rabdofânio, florencita e crandallita) e Seis Lagos (Nb-brookita e florencita) (GIOVANINNI et al., 2018). No Brasil, há diversos outros carbonatitos com concentrações anômalas de ETR, mas, segundo a literatura consultada, em somente dois deles os ETR se concentram em fluorcarbonatos. O primeiro é o de Barra do Itapirapuã, cuja mineralização hidrotermal de ETR (bastnaesita, synchysita e parisita) foi estudada por Ruberti et al. (2008). O segundo é o de Fazenda Varela, que foi objeto de estudos petrológicos por Scheibe (1979); Scheibe e Formoso (1982) e Menegotto e Formoso (1998), nos quais a mineralização de ETR foi atribuída ao estágio magmático e Manfredi et al. (2013), que propuseram que o minério de ETR era constituído, predominantemente, por parisita-(Ce) carbohidrotermal.

Em relação ao P_2O_5 , o Brasil, a China, a Índia, os Estados Unidos, a Austrália e o Canadá são os maiores consumidores de fosfato do planeta (IFDATA, 2008).

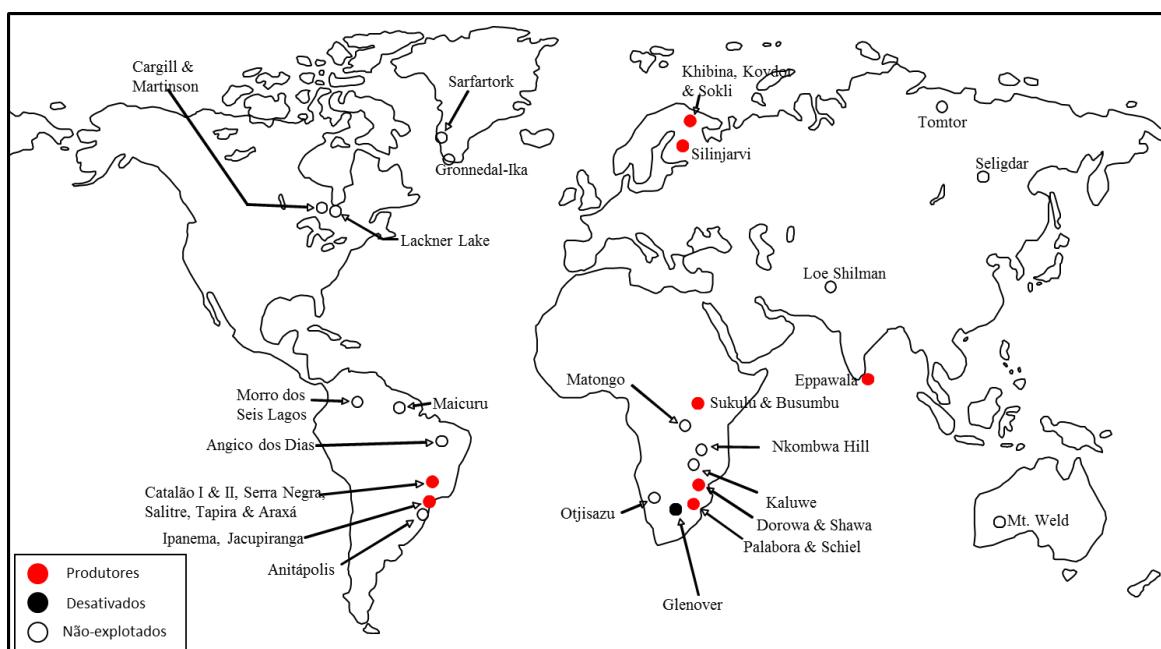


Figura 6 Mapa da distribuição de jazidas de fosfato em carbonatitos no mundo. (BROD, 2008)

A USGS (2011) relaciona as maiores reservas mundiais de P_2O_5 como as localizadas no:

- a) Marrocos/Saara Ocidental (36,48%);
- b) China (23,68%);
- c) Jordânia (9,60%);
- d) África do Sul (9,60%);
- e) Estados Unidos (7,04%);

Em rochas ígneas, as principais mineralizações são encontradas na Rússia, Brasil, Canadá, África do Sul, Finlândia e Zimbábwe (BROD, 2008). Na Rússia, destaca-se o complexo de Khibina (Península de Kola) e na África do Sul, Palabora. No Brasil, as reservas de fosfato de origem ígnea são estimadas entre 987 e 120 milhões de toneladas, com teores entre 6% a 15% de P_2O_5 . Os depósitos ígneos brasileiros são considerados como de classe mundial. As principais reservas brasileiras de fosfato são:

- a) Angico dos Dias (BA): único depósito de fosfato associado a uma intrusão alcalino-carbonatítica de idade paleoproterozoica (2Ga, SILVA et al., 1988). Possui manto intempérico com enriquecimento residual de apatita (ANTONINI et al., 2003). No carbonatito, o teor de apatita varia de 16,5% a 32,5% (SILVA et al., 1988);
- b) Depósito de fosfato e titânio do Maicuru (PA): está associado ao Complexo Alcalino de Maicuru, situado no nordeste do Pará, com idade de 612 Ma. De acordo com Lemos et al. (1988), constitui um corpo alcalino-ultramáfico-carbonatítico, com forma semicircular. O depósito possui reserva estimada em 200 milhões de toneladas, com teor de 15% de P_2O_5 ;
- c) A Província Alcalino-Carbonatítica do Alto Paranaíba (ALMEIDA, 1983; GIBSON et al., 1995) contém complexos alcalino-carbonatíticos, nos quais a cobertura de solo é muito espessa e favoreceu a concentração de fosfato e Nb, além de titânio, ainda não aproveitado comercialmente (MARIANO; MARCHETTO, 1991; DANNI et al.; 1991);
- d) Província Alcalino-Carbonatítica Serra do Mar: compreende os complexos de Cajati (Jacupiranga), de idade cretácea, que consiste em um corpo ultramáfico-alcalino, com estrutura ovalada; de Anitápolis (PEREIRA, 1991) composto por piroxenitos, ijolito + nefelina sienito, carbonatitos, nelsonitos e glimmeritos e, por fim, os maciços de Ipanema, Itanhaém e Juquiá. Todos são caracterizados pela presença de carbonatitos e pelas idades em torno de 130Ma (SONOKI; GARDA, 1988).

3 CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA

3.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO

A Plataforma Sul-americana é a parte mais antiga da Placa Sul-americana (ALMEIDA et al., 2000). Segundo os autores, a plataforma foi formada a partir de três processos de colagem ocorridos durante o Proterozoico, que foram sucedidos pela tafrogêneses e pela dispersão.

O primeiro aconteceu durante o ciclo Transamazônico, do Paleoproterozoico, durante o qual houve aglutinação de muitos núcleos continentais e culminou na formação de uma grande massa continental há 1,8 Ga. Nessa placa houve diversos processos de rifteamento intracontinentais e episódios de magmatismo. O segundo ocorreu durante o Mesoproterozoico, que consolidou os cinturões móveis esparsamente distribuídos, de acordo com os processos tafrogenéticos ocorridos entre 1,4 a 0,95 Ga. Ao final desse processo foi formado o supercontinente Rondínia. A fissão desse continente no Neoproterozoico deu origem a diferentes blocos crustais e bacias continentais e oceânicas, que definiu o ciclo Brasiliano. A terceira colagem se refere à formação do supercontinente Gondwana, que é o embasamento da plataforma Sul-americana e foi gerado a partir da interação dos blocos e bacias supracitados em três fases: 700 Ma, 600 Ma e 550Ma.

A evolução da plataforma se desenvolveu em seis estágios: a) entre Neoproterozoico e Ordoviciano, representado por bacias tafrogenéticas preenchidas por sedimentos imaturos variados e vulcanismo, que foram cortados por granitos anorogênicos; b) entre Ordoviciano e Permiano, que ocorreu a formação de Bacias sedimentares e sinéclises intracratônicas; c) a partir do Permiano, mudança do nível do mar, que ocasionou sucessões alternadas de depósitos fluviais, deltaicos e glaciais; d) durante o Triássico, aumento da sedimentação continental, que culminou em condições desérticas; e) no Juro-Cretáceo aconteceu o rifteamento do Atlântico, ocasionando um novo estágio de ativação, representado por derrames e diques de basalto, que foram acompanhados e sucedidos por muitas províncias de magmatismo alcalino, que foram gerados até o Mioceno; f) período presente, de estabilização, responsável pela fisiografia atual.

Os corpos alcalinos da plataforma sul-americana foram divididos por Riccomini et al. (2005) em 15 províncias, que foram agrupadas em assembleias. A primeira assembleia é formada pelas províncias Alto Paraguai, Arco de Ponta Grossa, Vale Chico, Misiones, Paraguai Central, Amambay e Rio Apa (Bacia do Paraná), Antéclice de Rondonópolis e Minas-Goiás (Bacia Bauru), Serra do Mar (Bacia de Santos) e Piratini (Bacia de Pelotas). A segunda assembleia se refere à província de Asunción, que está associada com a evolução cenozoica do Rift homônimo. A terceira, que possui o Lineamento Alcalino Magmático de Cabo Frio, é relacionada a duas fases de magmatismo alcalino: do Paleógeno e do final do Cretáceo. A quarta ocorre associada ao cráton amazônico e contém as províncias Velasco e Candelária, no sudeste da Bolívia. De acordo com o autor, as rochas alcalinas de Lages estão associadas ao setor sul da Província Serra do Mar, que anteriormente foi classificada por Almeida (1983) como pertencente à Província de Santa Catarina. O magmatismo alcalino da Província Serra do Mar tem sido frequentemente relacionado à evolução da margem continental passiva (ALMEIDA, 1976; 1983, 1986; ULBRICH; GOMES, 1981; MORBIDELLI et al., 1995).

A Bacia do Paraná é uma das principais feições geológicas da Plataforma Sul Americana e é delimitada por estruturas pós e sin-tectônicas, cuja evolução é relacionada com arcos, lineamentos e zonas de falhas (Figura 4). Essas feições também têm um papel importante na disposição espacial e temporal das associações de rochas alcalinas e toleíticas (RICCOMINI et al. 2005). As estruturas existentes nessa bacia têm três orientações principais: NW-SE, NE-SW e E-W (ZÁLAN et al., 1987). Segundo os autores, as duas primeiras representam zonas de fraqueza antigas, que foram reativadas durante a sua evolução.

As falhas com orientação NW-SE foram reativadas durante a quebra do Gondwana, no Juro-Cretáceo, enquanto as de direção NE-SW teriam permanecido inativas e estão relacionadas com movimentos transcorrentes (ZÁLAN et al. 1987). Segundo esses autores, o grupo de lineamentos E-W é o menos compreendido e seu desenvolvimento teria se iniciado a partir do Triássico. A orientação paralela desse grupo de lineamentos com a zona de fraturas oceânicas sugere a sua ligação com o desenvolvimento do Atlântico Sul.

Na borda leste da Bacia se encontra o Arco de Ponta Grossa (Figura 4), que é uma flexura relacionada ao Cinturão Andino. Essa feição possui um proeminente lineamento tectônico na porção sudeste, que se estende por mais de 600 km, e tem

importante atividade magmática alcalina e alcalino-carbonatítica do Cretáceo (GOMES et al., 2011). O arco tem direção NW-SE e registra evidências de soerguimento desde o Paleozoico. Durante a reativação Wealdeniana (ALMEIDA, 1967, 1969) ocorreu um expressivo soerguimento dessa estrutura, que foi acompanhado por intrusões de diversos diques da Formação Serra Geral, que são paralelos ao eixo do arco.

A Sinclinal de Torres tem direção NW-SE (Figura 4) e está situada a 120 km ao sul de Lages, possuindo direção subparalela ao arco de Ponta Grossa e é uma estrutura subsidente. Nessa área, as rochas da Bacia do Paraná foram preservadas da extensa erosão, que afetou as regiões soerguidas do arco de Ponta Grossa. A relação entre o domo de Lages com a Sinclinal de Torres e com o Arco de Ponta Grossa ainda não foi completamente estabelecida. O domo de Lages se localiza entre o Arco de Ponta Grossa (ao norte) e a Sinclinal de Torres (ao sul). Almeida (1983) considera a possibilidade da intrusão de Lages estar associada à reativação tectônica de falhas tardibrasilianas situadas no sul de Santa Catarina, além de observar o fato do Domo de Lages estar localizado na região de inflexão do Arco de Ponta Grossa e da Sinclinal de Torres.

A gênese das rochas alcalinas carbonatíticas da Plataforma Sul Americana é atribuída a diversos fatores, dentre os quais se destacam os pontos tríplices, as plumas mantélicas (*hot spots* Trindade e Tristão da Cunha), a subducção ou é relacionada aos arcos e sinclinais.

Para Toyoda et al. (1994) o magma rico em carbonato, oriundo da pluma de Tristão da Cunha, foi resfriado na crosta inferior, entre 130 e 80 Ma e reativado entre 80 e 70 Ma, pelo *hot spot* de Trindade, originando diversas províncias alcalinas. O início do magmatismo alcalino coincide no tempo com o do magmatismo toleítico (130 Ma), que, por sua vez, relaciona-se com o conjunto de eventos que levaram à ruptura da primitiva placa continental, sucedida pela abertura do Atlântico. Desse modo, torna-se lógica a associação do magmatismo alcalino com os processos de tectônica de placas (ALMEIDA, 1983).

Comin-Chiaromonti et al. (2002, 2003) concluíram, pelos dados geoquímicos das rochas carbonatíticas do sudeste brasileiro, que o magmatismo alcalino-carbonatítico teve origem ligada a uma pequena heterogeneidade no manto. Segundo esses autores, o magmatismo de Anitápolis é contemporâneo ao estágio inicial de rifteamento continental, enquanto o de Lages é relacionado a um processo

mais avançado. As rochas alcalinas do sudeste mostram um enriquecimento gradual de Sr-Nd-Pb, de leste para oeste, indicando uma evolução magmática associada à acomodação de esforços da litosfera durante o processo de rifteamento, ao invés de uma simples movimentação relativa de plumas matélicas.

Portanto, não existe uma clara definição quanto ao modelo mais plausível para o magmatismo alcalino na porção sul da Plataforma Sul Americana. Alguns autores se inclinam pela existência de *hot spots* (ASMUS, 1983; BASTOS NETO et al., 1991); outros optam pela geração do magma por alívio de pressão (ALMEIDA, 1983; SCHEIBE, 1986). Ainda, segundo Almeida (1986), o magmatismo alcalino carbonatítico pode estar associado a zonas de arqueamentos ou sinclinais. Nesse quadro, incluem-se o Domo de Lages, as rochas alcalinas do Arco de Ponta Grossa e as alcalinas da Serra do Mar.

3.2 GEOLOGIA REGIONAL

3.2.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracontinental fanerozoica, em formato alongado na direção NNE-SSW, com comprimento de 1.750 km, largura aproximada de 900 km e seu pacote sedimentar-magmático possui, aproximadamente, 7.000 metros de espessura (MILANI, 1997). Essa bacia recobre áreas do Brasil, da Argentina, do Uruguai e do Paraguai. Na porção brasileira, dois terços da bacia estão cobertos por arenitos e lavas basálticas mesozoicas e o outro terço compreende afloramentos de várias sequências sedimentares paleozoicas circundando as capas das lavas.

Na borda leste da bacia, encontra-se o Arco de Ponta Grossa. As outras bordas da bacia delimitam áreas onde os estratos sobrepõem-se às rochas cristalinas de províncias cratônicas ou de faixas móveis do embasamento Pré-cambriano.

Durante o Fanerozoico ocorreram convergências entre o Gondwana e a Litosfera oceânica do Panthalassa, que causaram diversos episódios orogênicos (RAMOS et al., 1986). De acordo com Milani et al. (2007), zonas de fraqueza do substrato pré-cambriano foram reativadas sob regime de compressão, gerado pela Orogenia Oclólica (RAMOS et al., 1986) do Neordoviciano, ocasionando o espaço

para a deposição das sequências sedimentares. Segundo Almeida (1967), entre os períodos Ordoviciano e Cretáceo ocorreram na bacia três sucessivos ciclos de subsidência, sedimentação e magmatismo, que foram interrompidos pela “Reativação Wealdeniana” e pela abertura da porção sul do continente Gondwana.

Milani (1997) dividiu a bacia do Paraná em seis supersequências, que são delimitadas por superfícies de discordância: a) Avaí (Ordoviciano-Siluriano), b) Paraná (Devoniano), c) Gondwana I (Carbonífero a Eotriássico), d) Gondwana II (Meso a Neotriássico), e) Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e f) Bauru (Neocretáceo). Segundo o autor, as três primeiras sequências estão relacionadas a ciclos transgressivos-regressivos ligados a oscilação do nível do mar no Paleozoico, já as demais correspondem à sedimentação continental e ao magmatismo associado.

As principais orientações da bacia são NE-SW, NW-SE e E-W (ZÁLAN et al., 1987, 1990). De acordo com Loczy (1968), os lineamentos NE são associados a falhas normais não relacionadas à compressão e as NW são preenchidas por diques de diabásio.

A sedimentação da supersequência Gondwana I (MILANI, 1997) são as encaixantes do Complexo Alcalino de Lages e a sua formação está relacionada a um ciclo transgressivo-regressivo completo, devido à invasão do Panthalassa e à saída desse vasto oceano do Gondwana (MILANI, 2007).

De acordo com Wildner (2014), o Grupo Itararé consiste em conglomerados com matriz arenosa e arenitos intercalados com folhelhos, provenientes de uma sedimentação periglacial, subglacial, glaciomarinha a glacial, causada pelas altas altitudes do Gondwana sul-occidental, depositados desde o Devoniano até o Neocarbonífero. O Grupo Guatá apresenta sedimentitos derivados de sedimentação costeira, marinho e flúvio-deltaico, sendo constituído por siltitos e folhelhos.

A Formação Rio Bonito pertencente ao grupo Guatá é a encaixante do CFV, apresentando ciclicidade sedimentar (ora pacotes arenosos, ora pelíticos), que representam a oscilação do nível de base na bacia de acumulação. Nessa formação são encontradas ocorrências de carvão e elevadas concentrações de urânio (MILANI, 2007). O Grupo Passa Dois é constituído por arenitos e pelitos derivados de ambientes lacustres, deltaicos, eólicos e alguns depósitos fluviais da Formação Rio do Rasto. As formações Serra Alta e Teresina apresentam depósitos marinhos rasos, com alternância de pelitos e argilitos, evidenciando ocorrências de calcários.

A Formação Iratí é constituída por folhelhos, siltitos e argilitos betaluminosos portando fósseis de répteis marinhos.

3.2.2 Complexo Alcalino de Lages

O CAL (Figuras 7 e 8) é conhecido também como Domo de Lages, em virtude da forma concêntrica gerada pelo arqueamento das rochas sedimentares e dos basaltos, causado pelas intrusões alcalinas (SCHEIBE, 1986). O complexo é constituído por corpos isolados, distribuídos em uma área de 1.200 km² (Figura 8). Estudos tectônicos no Domo de Lages (Figura 7) destacam cinco direções estruturais: WNW, N-S, NNE, ENE e NW. Sua estruturação foi relacionada por ROLDAN (2007) e ROLDAN et al. (2010) a um regime de esforços compressivos NE-SW, que permaneceu ativo após a intrusão e o resfriamento das rochas alcalinas e foi responsável pela geração de falhas transcorrentes destrais (NNE-SSW e NE-SW) e sinistrais (E-W), que afetaram as rochas da região. De acordo com os autores supracitados, essas estruturas estão relacionadas, em grande parte, com a reativação de descontinuidades do embasamento.

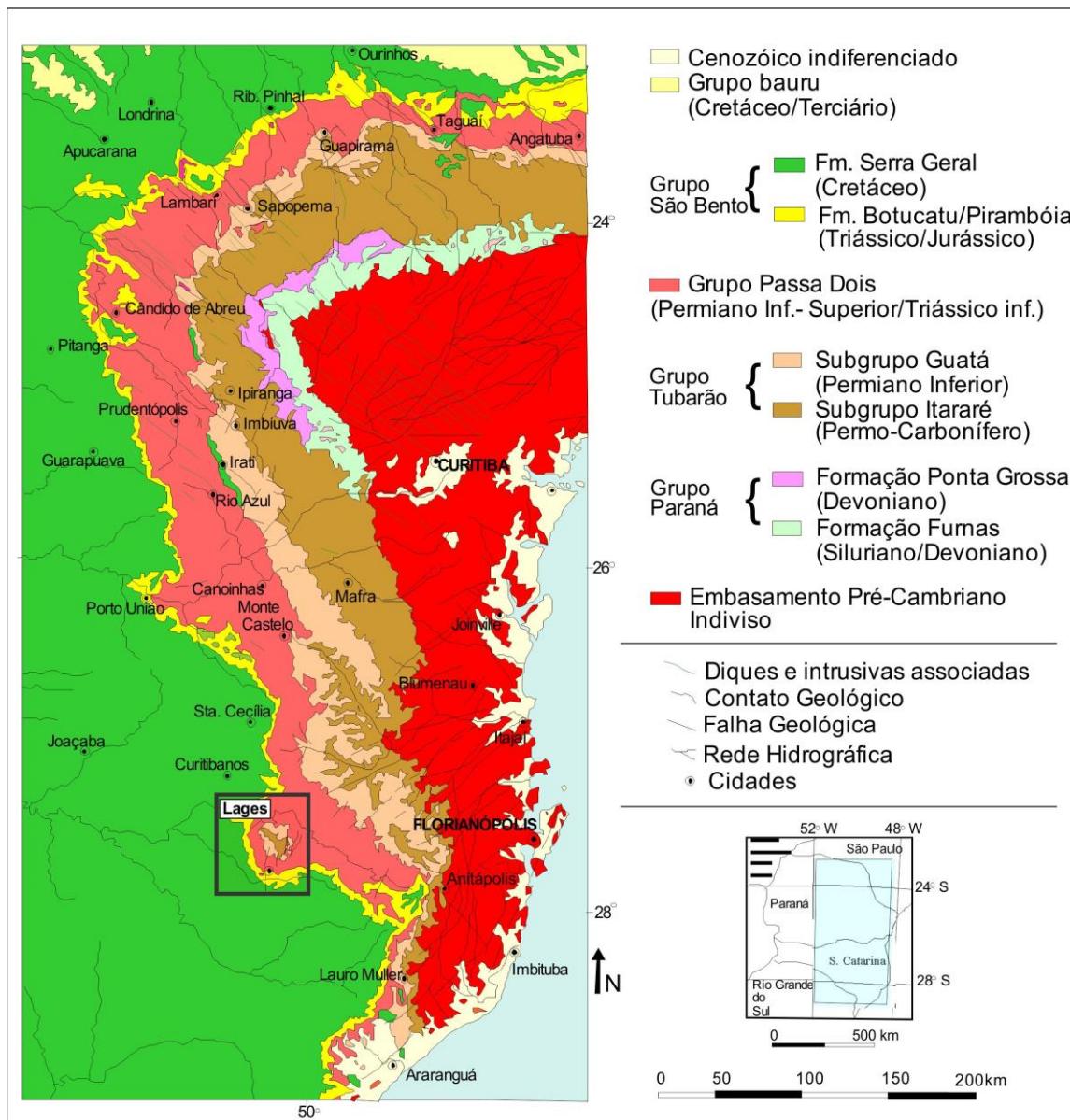


Figura 7: Localização do Complexo Alcalino de Lages em relação aos limites da Bacia do Paraná Schobbenhaus et al. (1984) e Roldan (2007)

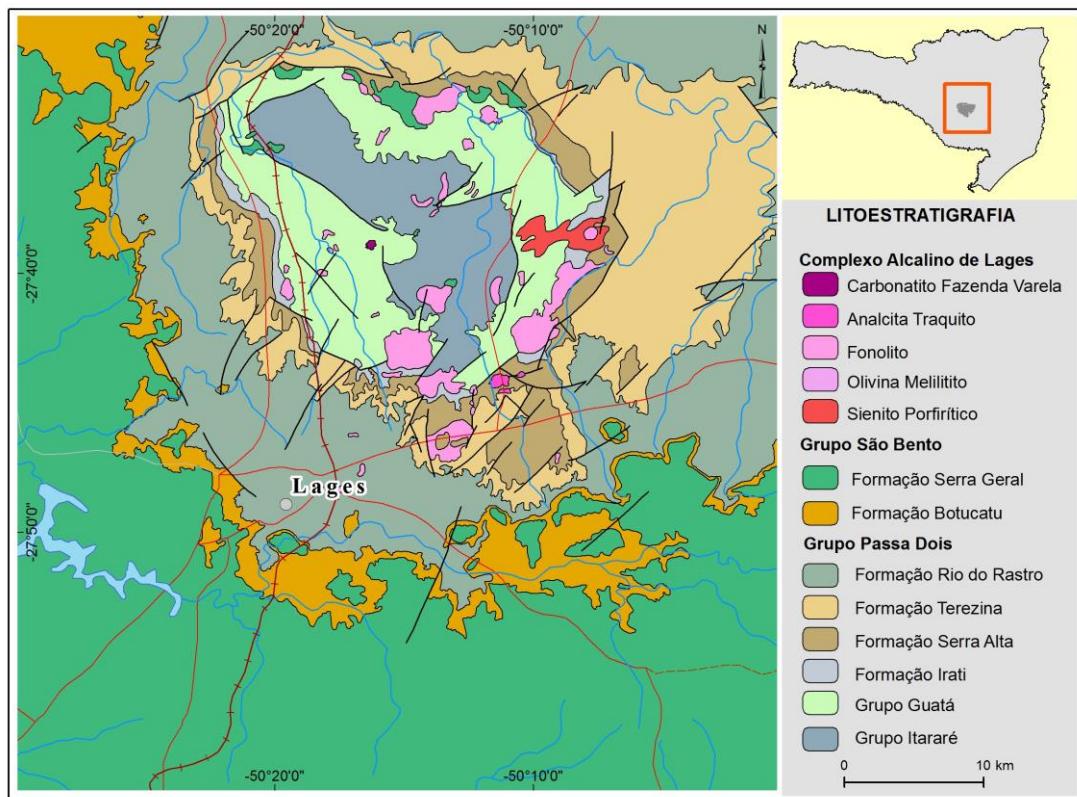


Figura 8: Mapa Geológico do Complexo Alcalino de Lages, Modificado de Scheibe (1984)

Muitas ocorrências de rochas alcalinas, descritas inicialmente como intrusivas na forma de *stocks*, correspondem, na realidade, a corpos concordantes, com geometria tabular (*sills*), intrusivos na Formação Serra Alta, preferencialmente na parte superior dessa unidade. Esses corpos, com espessura em geral da ordem de dezenas de metros (< 100 m), encontram-se associados com depósitos de bauxita, o que denota uma ação significativa dos processos de natureza exógena ligados à bauxitização, instalados após o período de exumação do domo e a exposição dos corpos alcalinos à superfície (WILDNER, 2014).

A composição das rochas alcalinas foi estudada por diversos autores: Scheibe (1986), Scheibe e Formoso (1979), Furtado e Scheibe (1989), Traversa et al. (1994, 1996), Danni (1998) e Danni et al. (1999), a fim de caracterizar e entender a gênese do magmatismo. No CAL existe uma grande diversidade de rochas, tanto sedimentares quanto ígneas, por isso, Scheibe (1986) desenvolveu uma classificação baseada em padrões petrográficos e na forma de ocorrência das rochas ígneas, conforme descrito a seguir: a) alcalinas leucocráticas, b) alcalinas ultrabásicas, c) kimberlitos e brechas de chaminé e d) carbonatito e brechas quartzo feldspáticas associadas.

Segundo Scheibe (1986), as rochas alcalinas leucocráticas são o grupo mais abundante no CAL, cuja litologia principal é constituída por diques de fonolitos, fonolitos, fonolitos porfiríticos, analcita traquitos e nefelina-sienitos porfiríticos. As rochas ultramáficas são compostas por nefelinitos, melilitos, lamprófiros, olivina melilititos e piroxenitos. As brechas de chaminés são constituídas por fragmentos de sedimentos gondwânicos associados à diatremas.

Scheibe (1986) descreve a existência de dois kimberlitos, que estão localizados na cidade de Lages. O CFV está encaixado em falhas N-S e NE-SW e interagiu com as rochas sedimentares da Formação Rio Bonito, promovendo a formação de brechas feldspáticas. Scheibe (1974, 1976 e 1979) apresentou os primeiros dados petrológicos e geoquímicos do carbonatito. Posteriormente, Menegotto e Formoso (1998) voltaram a estudar a área com interesse na alteração intempérica dessa rocha, devido à dificuldade de encontrar afloramentos frescos. A geologia desse carbonatito é discutida no item a seguir.

3.2.3 Mineralogia e Geoquímica

Traversa et al. (1994) estudaram a mineralogia das rochas silicáticas do complexo e identificaram a presença de espinélio nos olivinas melilitos e olivina nefelinitos; magnetita titanífera nos olivina melilitos, olivinas nefelinitos, basanitos, fonotefritos e nefelina sienitos; olivina nos olivina melilitos, olivina nefelinitos, basanitos; melilita nos olivina melilitos; olivina e flogopita, nefelina e clinopiroxênio em todas as fácies; K-feldspato nos nefelina sienitos, fonolitos e na matriz dos basanitos e dos fonotefritos.

O plagioclásio ocorre em pequenas quantidades no basanito e no fonotefrito e a apatita subordinadamente em todas as litologias. Também foram identificados monticelita na nos olivina melilitos, nos xenocristais de ortopiroxênio, na kaersutita e na pargasita nos nefelina sienitos, na melanita, na kaersutita e na flogopita, nos fonolitos porfiríticos. Fenocristais zonados de diopsídio-aegirina-augita em fonolitos porfiríticos foram interpretados pelos autores como xenocristais de magmas cogenéticos menos diferenciados.

Todas essas litologias apresentam nefelina normativa e alto fracionamento ERTL/ETRP. Os fonolitos apresentam afinidade peralcalinas, enquanto o nefelina sienito são alcalinos ou levemente peralcalinos. Altos conteúdos de Ni, Cr e Co, de

acordo com Traversa et al. (1994) e Traversa et al. (1998), sugerem que a rocha fonte mantélica tenha natureza máfica-ultramáfica.

3.2.3.1 Evolução do Magmatismo do Distrito Alcalino de Lages

De acordo com os estudos de cristaloquímica, associados ao de isótopos de Sr e Nd, realizados por Traversa et al. (1996), as rochas alcalinas de Lages são produtos de cristalização fracionada, gerada a partir de uma mesma fonte mantélica peridotítica metassomatizada, que deu origem a diferentes magmas parentais a partir da variação do grau de fusão parcial. Os magmas parentais gerados, do maior ao menor grau de fusão são: olivina melilitos, olivina nefelinitos e basanitos. Essas rochas apresentam forte afinidade química, revelando que todas possuem a mesma fonte mantélica. Os basanitos e nefelinitos foram considerados pelo autor como magmas primitivos que deram origem aos fonolitos a partir da separação dos cristais de clinopiroxênio e anfibólios na crosta profunda.

Segundo Traversa et al. (1996), as rochas leucocráticas foram derivadas de processos de fracionamento dos magmas basaníticos ou nefeliníticos, com baixo grau de fusão parcial dos magmas parentais, enriquecendo em elementos incompatíveis. Essa associação apresenta baixo grau de contaminação crustal, o que gera pequenas discrepâncias nas razões de Sr.

Scheibe (1986) datou por K/Ar flogopita e K-feldspatos de amostras de brechas, de olivina melilititos, fonolitos e nefelina sienitos e obteve idades entre $62,9 \pm 5,4$ e $78,3 \pm 3,5$ Ma. As amostras de nefelina sienito apresentaram as maiores idades e o kimberlito a menor. O autor também datou fonolitos e nefelina sienitos pelo método Rb/Sr, obtendo idades que variam entre $69,9 \pm 12,3$ e $87,7 \pm 7,7$ Ma. O carbonatito Fazenda Varela não foi datado por Scheibe devido à falta de métodos adequados na época.

3.3 GEOLOGIA LOCAL

A área de estudo tem em torno de 1.500 x 900 m e é composta por arenitos da formação Rio Bonito, que foram intrudidos por corpos hipoabissais de composição principalmente ferrocarbonatítica, promovendo a brechação,

ferrificação, endurecimento e modificações na composição mineralógica do sedimento encaixante (SCHEIBE, 1979).

A área apresenta poucos afloramentos de carbonatito fresco, em que a maior parte das rochas são materiais porosos de cor escura, lateritas e brechas carbonatadas. O principal afloramento de carbonatito ocorre na parte oeste e foi explorado, na década de 1970, para o corretivo de solo. Scheibe (1979) descreveu o carbonatito como um corpo homogêneo, com 20 m de extensão, que teve sua continuidade comprovada pela sondagem até a profundidade de 100 metros.

3.3.1 Arenito da Formação Rio Bonito

A formação Rio Bonito, de idade permiana, faz parte da Supersequência Gondwana I, que representa amplo registro sedimentar da bacia, com espessuras na ordem de 2.500 metros. Sobreposto ao grupo Itararé, a Formação Rio Bonito ocorre como arenitos, siltitos e camadas de carvão. A deposição do Grupo Itararé e da Formação Rio Bonito foi influenciada, inicialmente, pela fase de subsidência da bacia, que foi atribuída a sobrecargas das geleiras continentais, seguida pelo peso dos sedimentos depositados durante o ciclo transgressivo-regressivo subsequentemente. No local, a formação é constituida por arenito médio, com composição quartzo feldspática, que está afetado pela brechação e metassomatismo relacionados à intrusão do carbonatito.

3.3.2 Carbonatito Fazenda Varela e Brechas quartzo-feldspáticas associadas

Na área de estudo, dois tipos de carbonatitos foram encontrados. O carbonatito que há no topo do Morro Norte ocorre na forma de veios, com espessura de 20 a 50 cm, que cortam subverticalmente as brechas quartzo feldspáticas (MENEGOTO; FORMOSO, 1998). Esse carbonatito tem de cor branca a creme, com granulação fina a média, com inclusões orientadas de materiais cinza esverdeado. No morro oeste são encontrados blocos com alguns metros de diâmetro de carbonatito marrom, praticamente puro, textura granular, com elevada porosidade, frequentemente com estrutura bandada conferida por zonas mais ricas em feldspato ou em carbonatos, contendo fragmentos de ortoclásio e de rocha sedimentar.

As brechas têm a cor acinzentada nas partes menos intemperizadas e marrom nas partes mais alteradas, sendo constituídas por arenito silicificado, intensamente recortado por fraturas, preenchidas por material carbonático.

As lateritas são formadas por um material friável, terroso e fosco, com veios muito finos de hematita. A disposição topográfica da laterita indica que não representa alteração sob o clima atual, estando provavelmente associada ao evento climático que originou a bauxita sobre as rochas alcalinas da periferia, durante o Terciário Superior (DANNI, 1998).

Os fenitos originários da alteração das rochas encaixantes (arenitos quartzosos) possuem composição essencialmente potássica. Segundo Scheibe (1979), isso está diretamente associado ao processo que originou o carbonatito.

O conjunto litológico, formado pelo carbonatito puro ou associado à brecha, está intensamente recortado por pequenos veios preenchidos por calcita e quartzo (juntos ou separados). As relações cronológicas dos eventos observados evidenciam, como primeiro evento, a entrada do carbonatito e a transformação da encaixante na brecha metassomatizada, seguido pela formação dos veios com calcita predominante e, finalmente, pela formação do sistema venular silicoso.

De acordo com o trabalho de Manfredi et al. (2013), o carbonatito Fazenda Varela é quimicamente caracterizado como ferrocarbonatito e seus principais minerais primários são dolomita e Fe-dolomita; subordinadamente ocorrem ortoclásio e quartzo como xenocristais. Segundo Scheibe (1979), o carbonatito Fazenda Varela apresenta pelo menos duas fases de carbonatos. Análises por microssonda dos carbonatos, realizadas por Menegotto e Formoso (1998), indicam que o carbonato mais abundante é o Fe-dolomita. Por isso, o carbonatito foi classificado como Fe-dolomita carbonatito, que foi fortemente afetado por eventos tardíos e pós-magmáticos. Fluidos percolaram pelas fraturas e limites dos grãos e formaram domínios hidrotermais compostos por barita, pirita, quartzo, calcita, Fe-dolomita e parisita-(Ce). A parisita-(Ce), último carbonato a cristalizar, ocorre em meio aos domínios hidrotermais, formando cristais bem desenvolvidos, fibrosos a fibrorradiados. Amostras encontradas no morro oeste (MANFREDI et al., 2013) apresentam uma segunda fase hidrotermal, com baixo conteúdo de CO₂, que foi responsável pela cristalização de apatita, pirocloro e zircão tardios, com conteúdos de P₂O₅ que atingem 14%.

Além disto, o carbonatito possui alta concentração de ETR e razões elevadas de Ba/Sr, Nb/Ta e Th/U (SCHEIBE, 1979), que pode representar estágios finais de um processo de fracionamento. De acordo com o autor, a razão Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ revela uma contaminação crustal e o seu fracionamento isotópico pode estar relacionado à influência de alta concentração de K nos fluidos mineralizantes ou que o manto continha valores iniciais de Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ mais altos (SCHEIBE, 1979).

O autor supracitado acredita que o carbonatito possui uma origem complexa, envolvendo uma fusão parcial limitada de material do manto superior, cristalização fracionada, separação de uma fase carbonatada imiscível e posterior cristalização de rocha alcalina e carbonatito separadamente, o que deve ser mais bem avaliado em trabalhos futuros. A alta concentração de ETR e a razão ETRL/ETRP sugere a existência de diferenciação durante a cristalização.

4 RESULTADOS

4.1 MANUSCRITO 1: MAGNETOMETRY AND GAMMA-RAY SPECTROMETRY APPLIED ON THE INVESTIGATION OF THE FAZENDA VARELA CARBONATITE AND ASSOCIATED HYDROTHERMAL REE AND P MINERALIZATION (LAGES ALKALINE COMPLEX, SOUTHERN BRAZIL).

05/04/2019

Zimbra

Zimbra

tamara.manfredi@cprm.gov.br

[GEOUSP] Agradecimento pela submissão

De : Daniel Machado <portalderevistas@usp.br> **Sex, 22 de mar de 2019 14:30**
Assunto : [GEOUSP] Agradecimento pela submissão
Para : Tamara Reginatto Manfredi
<tamara.manfredi@cprm.gov.br>

Tamara Reginatto Manfredi,

Agradecemos a submissão do trabalho "Magnetometria e gamaespectrometria aplicada na investigação do carbonatito Fazenda Varela e mineralização de ETR e P associada (Complexo Alcalino de Lages, sul do Brasil)" para a revista Geologia USP. Série Científica.
Acompanhe o progresso da sua submissão por meio da interface de administração do sistema, disponível em:

URL da submissão:
<https://www.revistas.usp.br/guspse/authorDashboard/submission/155931>
Login: tamarageologa

Em caso de dúvidas, entre em contato via e-mail.

Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de compartilhar seu trabalho.

Daniel Machado

1 **Magnetometry and gamma-ray spectrometry applied on the investigation of the**
 2 **Fazenda Varela carbonatite and associated hydrothermal REE and P**
 3 **mineralization (Lages Alkaline Complex, southern Brazil).**

4
 5 *Magnetometria e gamaespectrometria aplicada na investigação do carbonatito*
 6 *Fazenda Varela e mineralização de ETR e P associada (Complexo Alcalino de*
 7 *Lages, sul do Brasil)*

8
 9 Fazenda Varela carbonatite geophysics

10
 11 Tamara Reginatto Manfredi^{1,2*}, Artur Cezar Bastos Neto^{3,5}, Anderson Roque De
 12 Araújo Dos Santos Meneses¹, Daniel Araújo De Medeiros¹, Romulo Machado⁴, Vitor
 13 Paulo Pereira⁵

14
 15 ¹ CPRM Serviço Geológico do Brasil, SUREG/AS, Av. Ulysses Guimarães, 2862
 16 Sussuarana - Centro Administrativo da Bahia, CEP: 41213-000, Salvador, Bahia,
 17 Brazil, phone: (55) 71 2101 7369; tamara.manfredi@cprm.gov.br,
 18 anderson.meneses@cprm.gov.br, daniel.medeiros@cprm.gov.br

19
 20 ² Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências,
 21 Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

22
 23 ³Programa de Pós-graduação em Avaliação de Impactos Ambientais, Universidade
 24 La Salle, Canoas, Brazil, artur.neto@unilasalle.edu.br

25
 26 ⁴ Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, rmachado@usp.br.

27
 28 ⁵ Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,
 29 RS, Brazil. artur.bastos@ufrgs.br, vitor.pereira@ufrgs.br.

30
 31 * Corresponding author

32
 33 7,315 words; 12 figures; 2 tables;

34
 35 **ABSTRACT**

36
 37 The Fazenda Varela carbonatite is part of the Lages alkaline District (Brazil), that
 38 consist in several isolated bodies distributed in an area of 1,200km². The rock
 39 intruded sandstones from the Paraná Basin during the Cretaceous, causing intense
 40 brecciation in the enclosing rocks. Recent studies in the area identified mineral
 41 occurrences of REE, P and Nb-rich related to carbohydrothermal events with
 42 formation of dolomite, Fe-dolomite, ankerite, barite, calcite, parisite-(Ce), apatite,
 43 pyrochlore and quartz. Rare outcrops of carbonatite are found because the rock is
 44 almost completely covered by a thick layer of soil and by the breccia sandstone. For
 45 this reason, a terrestrial geophysical survey was carried out using magnetometry and
 46 gamma-ray spectrometry to investigate the shape and size of the carbonate body, to
 47 search for U anomalies, which is usually associated with apatite mineralization, and
 48 attempt to found structures which may have controlled carbohydrothermal
 49 mineralizations. The results of gamma spectrometry (eU, eTh and K contents,
 50 anomalous U and K and factor F) confirm the interaction of late hydrothermal events
 51 with the carbonatite and the enclosing rock. Three magnetic targets were identified in

52 magnetometry. Target 2 coincides with eTh and eU anomalies and is associated with
 53 an NE-SW structure considered the most important in the area. This target, which
 54 represents the carbonate body, has a circular shape, approximately 600m in
 55 diameter and more than 50m deep.

56

57 **Keywords:** Lages carbonatite; REE; Phosphorus; Geophysics

58

59 RESUMO

60 O carbonatito Fazenda Varela faz parte do complexo alcalino de Lages (SC), que
 61 consiste em diversos corpos isolados distribuídos em uma área de 1.200km². A
 62 rocha intrudiu arenitos da Bacia do Paraná durante o Cretáceo, causando intenso
 63 brechamento das rochas encaixantes. Estudos recentes na área identificou
 64 ocorrências minerais de ETR, P₂O₅ e Nb relacionados a eventos carbo-hidrotermais
 65 com formação de dolomita, Fe-dolomita, ankerita, barita, calcita, parisita-(Ce),
 66 apatita, pirocloro e quartzo. Raros afloramentos do carbonatito são encontrados,
 67 pois a rocha está praticamente toda encoberta por uma espessa camada de solo e
 68 pelos arenitos encaixantes brechados. Em razão disso, realizou-se um levantamento
 69 geofísico terrestre utilizando os métodos de magnetometria e gamaespectrometria
 70 com o objetivo de investigar a forma e o tamanho do corpo carbonatítico, procurar
 71 anomalias de U, que normalmente está associada à mineralização de apatita, e
 72 tentar localizar estruturas que podem ter controlado as mineralizações carbo-
 73 hidrotermais. Os resultados de gamaespectrometria (eU, eTh and K contents, U e K
 74 anômalos e fator F) confirmam a interação de eventos hidrotermais tardios atuantes
 75 no carbonatito e na rocha encaixante. Identificou-se em magnetometria à existência
 76 de três alvos magnéticos. O alvo 2 coincide com anomalias de eTh e eU e está
 77 associado com uma estrutura NE-SW considerada a mais importante da área. Este
 78 alvo, que representa o corpo carbonatítico, tem forma circular, de aproximadamente
 79 600m de diâmetro e com mais de 50m de profundidade.

80

81 **Palavras-Chave:** Carbonatito de Lages; ETR; fósforo; geofísica

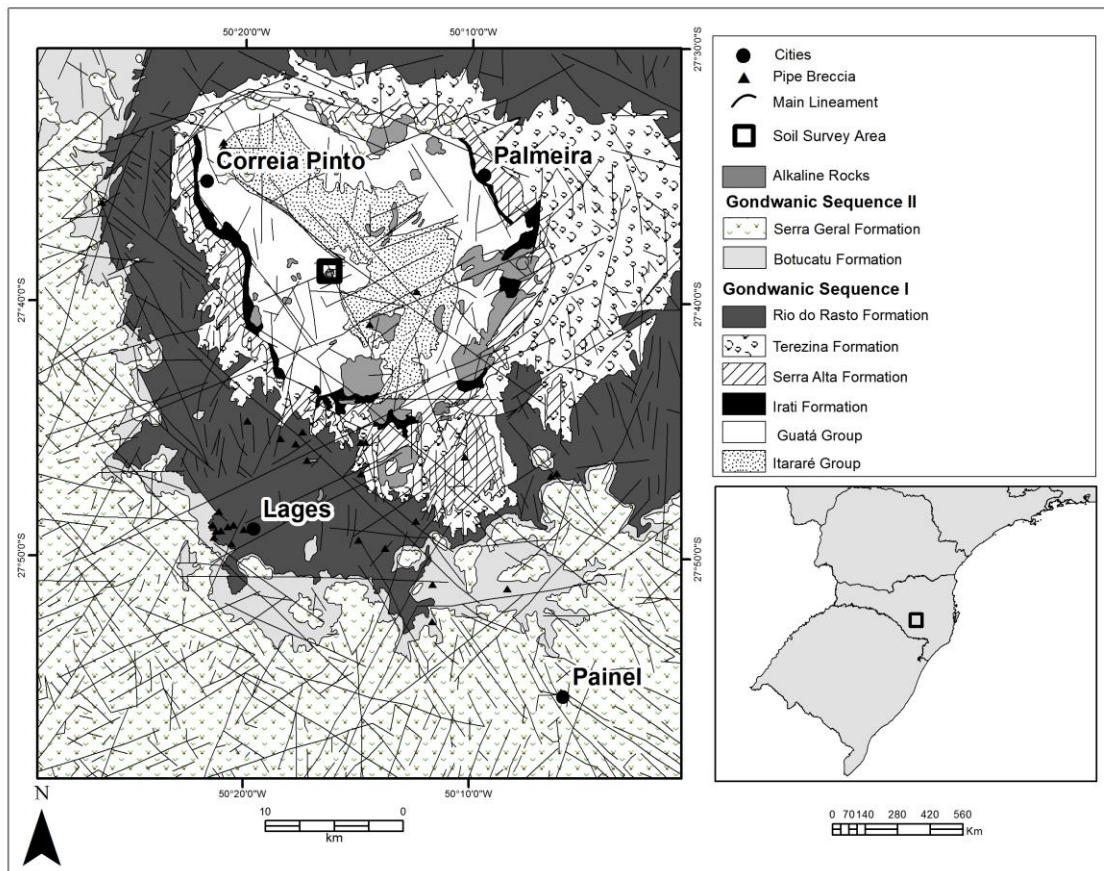
82

83 INTRODUCTION

84

85 Carbonatites are magmatic rocks constituted by more than 50% p. vol. of
 86 carbonate (Woolley and Kempe 1989) and have a high potential for the
 87 mineralization of niobium, phosphate and rare earth elements (REE) (Mitchel 2005).
 88 The Fazenda Varela Carbonatite (FVC), located in Correia Pinto, Santa Catarina
 89 State (Figure 1), is part of the Lages Alkaline District (LAD), which contains a typical
 90 alkaline-carbonatite/ultramafic rocks complex. It was emplaced into the sedimentary
 91 rocks of the Rio Bonito Formation (Permian) of the Parana Basin. The FVC is the
 92 only carbonatite body known in the (LAD).

93



94
95 Figure 1. Geological map of the Lages Alkaline District (modified from Scheibe 1986)
96 where the Fazenda Varela Carbonatite is located.
97

98 The first studies of the FVC (Scheibe 1979, Scheibe and Formoso 1982) did not
99 indicate a great potential for mineralization. Nevertheless, the great technological
100 importance achieved by the REE and the demand generated by the changes in the
101 export policy of China (world largest REE producer) renewed the interest in this
102 carbonatite. New geochemical and mineralogical studies (Manfredi et al., 2013) have
103 demonstrated the existence of hydrothermal mineralization of parisite-(Ce) and
104 apatite. A soil geochemical survey carried out by CPRM (Manfredi et al., in prep.)
105 indicated that the size of the carbonatite might be much larger than previously
106 thought. These results motivated the continuation of investigations by applying
107 geophysical techniques.

108 The rocks that comprise alkaline-carbonatite complex are generally magnetite,
109 U and Th-rich (Rugenski 2006). There might be fenitization at the edges of the
110 bodies, which causes alkaline elements enrichment, mainly sodium and potassium.
111 Due to these features, these complexes might be identified through magnetometric
112 and gamma-ray spectrometric data analyses. The alkaline-carbonatitic bodies usually
113 have magnetic anomaly signatures with an almost circular and concentrical
114 geometry. According to Rugenski (2006), in the magnetometry analysis, a magnetic
115 field with intense values, forming dipoles in circular or almost circular bodies, is one
116 of the physical characteristics used to identify alkaline-carbonatite rocks, with the
117 exception of those that exhibit low magnetization. In the other hand, modern
118 applications of the gamma-ray spectrometry is the possibility to identifying areas with
119 hydrothermal alteration (e.g., Shives et al., 2000) and fenitized areas in alkaline-
120 carbonatitic intrusions. In this study, we employed magnetometry and gamma-

121 spectrometry methods with the objectives of investigating the shape and size of the
 122 FVC and other possible associated bodies as well as the existence of possible
 123 zonation (primary or hydrothermal) at the carbonatite body and/or at the enclosing
 124 rock and to identify structures that might have controlled its positioning and/or
 125 affected the body.

126 The techniques employed allowed the precise delimitation of the FVC and the
 127 associated hydrothermal alteration zones, characterizing dimensions and potential
 128 for mineralization much larger than previously assumed. In addition, two new targets
 129 were identified. The structures that controlled the positioning of FVC and associated
 130 bodies, and the reactivations that affected the set were identified for the first time,
 131 producing new constraints on the relationships between the FVC and the tectonic
 132 evolution of the Lages Alkaline District.

133

134 GEOLOGICAL CONTEXT

135

136 The LAD consists of isolated bodies distributed in an area of 1200 km² (Figure
 137 1). It is dominated by felsic alkaline rocks, and was initially described as a “volcanic
 138 core dome” (Paiva 1933) and later as a body with circular shaped piercement type
 139 up-arched area (Loczy 1968). The intrusion caused the bulge of basalts and
 140 Gondwanic sequence of the Paraná Basin in the region, generating a structure
 141 known as Lages Dome (Loczy 1968, Scheibe 1986). The alkaline rocks were studied
 142 by Barbosa (1933), Paiva (1933), Scorz (1937), Scheibe (1974, 1976, 1979 and
 143 1986), Scheibe and Formoso (1979), Furtado and Scheibe (1989), Traversa et al.,
 144 (1994, 1996), Dani (1998), and Dani et al., (1999) and were divided into two groups:
 145 leucocratic alkaline rocks (phonolites, nephelinites, syenites and analcimes
 146 trachytes) and ultrabasic rocks (olivine melilitites and lamprophyre). Scheibe (1979)
 147 also identified kimberlites and the FVC. Additionally, Scheibe (1986) identified many
 148 volcanic breccia, which could have kimberlitic features. The K-Ar dating of the
 149 alkaline rocks and the kimberlite yielded a minimum age of 63 Ma and a maximum
 150 age of 78 Ma. The Rb-Sr isochronal ages yielded 81 ± 8 Ma (Scheibe et al., 1985,
 151 Scheibe 1986). The Ar-Ar dating of the phonolites (sanidine) and lamprophyres
 152 (flogopite) yielded ages of $75.9 (\pm 1.4$ Ma) and $73.6 (\pm 1.4$ Ma), respectively
 153 (Machado and Teixeira 2008).

154 The structural lineaments along the eastern edge of the Paraná Basin and its
 155 basement in Santa Catarina, on Landsat and SRTM images in the 1:100,000 and
 156 1:500,000 scales (Jacques et al., 2010, 2012) have the following regional trends: N-S
 157 and NNE-SSW (basement), NW-SE and N-S $\pm 5^\circ$ and NE-SW (Gondwanic sequence
 158 and Serra Geral Formation). Map of regional magnetic lineaments encompassing the
 159 Lages Dome, shows a main orientation pattern NE-SW and subordinately NNE-SSW
 160 (Jacques et al., 2014). The first direction reflects the reactivation at the framework of
 161 the ductile structures of the Santa Catarina Shield that continues underneath the
 162 Gondwana sequence of the Paraná Basin in the region. Multiscale maps of structural
 163 lineaments of this same region obtained by means of digital products (LANDSAT and
 164 SRTM images on 1:50,000, 1:100,000, 1:250,000 and 1:500,000 scales) highlight the
 165 NE-SW and NW-SE and N-S lineaments (Castro et al., 2003, Jacques et al., 2010,
 166 2012, 2014).

167 Tectonics studies of the Lages Dome show five main structural directions:
 168 WNW, N-S, NNE, ENE, and NW. The dome structure was related to a NE-SW
 169 compressive strain regime, which stayed active after the intrusion and cooling of the
 170 alkaline rocks and was responsible for the generation of the dextral transcurrent
 171 faults (NNE-SSW and NE-SW) and sinistral (E-W), which also affected the rocks in

172 this region. These structures are mostly related to the reactivation of the basement
 173 discontinuity (Roldan 2007, Roldan et al., 2010, Machado et al., 2012).

174 The FVC outcrops at two hills denominated by Scheibe (1979) as the “west hill”
 175 and “north hill” (Figure 2), where the drainage patterns are annular and radial., The
 176 carbonatite is well exposed only at the top of the north hill, in an area of
 177 approximately 600 m², where it was rudimentarily exploited for soil corrective. On the
 178 slopes of the two hills, the carbonatite occurs as discontinuous veins with
 179 thicknesses of millimeters to centimeters, rarely decimeter, and cuts the sedimentary
 180 rocks of the Rio Bonito Formation. The enclosing rock was affected by brecciation,
 181 ferrification, silicification and modification of its mineralogical composition (Scheibe
 182 1979). The breccias have a grey color in the unweathered outcrops and a brown
 183 color on those most weathered. They are constituted by silicified arenite, intensely
 184 cut by fractures, and filled by carbonatic material that is heavily banded, with rich
 185 levels of feldspar or carbonates.
 186



187
 188 Figure 2. West and North hills, where the geophysical surveys were conducted.
 189

190 The main primary minerals of FVC are ankerite and Fe-dolomite with
 191 subordinate orthoclase, pyrite and quartz. The rock was strongly affected by tardi and
 192 post-magmatic events related to fluid percolating through the fractures and grain
 193 limits, forming hydrothermalized domains composed of barite, apatite, quartz, calcite,
 194 Fe-dolomite and parisite-(Ce) (Manfredi et al., 2013). The carbonatite and the
 195 breccias are was intensely cut by small veins filled by calcite and quartz (together or
 196 not), which demonstrates the existence of the late process related to carbonatic
 197 event. At the north hill, there are decimetric veins that, as the enclosing rock, are very
 198 lateritized. In this laterite, which is composed by friable material, there are many thin
 199 veins of hematite.

200 The REE mineralization (Ce and La) of the carbonatite is hydrothermal,
 201 composed by disseminated parisite-(Ce); a remarkable feature is the lack of
 202 associated fluorite (Manfredi et al., 2013). At the central parts of the intrusion, the
 203 mineralization of the enclosing rock is represented by the carbonatite itself, which
 204 constitutes the breccia matrix. Far from the intrusion, without the veins/matrix of the
 205 carbonatite, the mineralization occurs as hydrothermal veins of calcite, hematite, and
 206 parisite-(Ce); even so most samples contain REE concentrations between 2.500 and
 207 4.200 ppm.

208

209

210

211 METHODS

212

213 The geophysical data were obtained through terrestrial surveys. For the
 214 gamma-ray spectrometric determination, both a differential GPS and a Radiation
 215 Solutions RS-125 spectrometer were used. The ideal spacing between two points
 216 was 25 m, with an error margin of approximately 5 meters. The first stage, which
 217 lasted a single day, consisted of gathering five N-S vertical lines, for a total of 93
 218 points. In the second stage, the survey obtained 185 points over six days distributed
 219 along four N-S lines and two E-W lines to cover the largest area possible.

220 The data (Total Count – cpm, K - %, eU – ppm, eTh – ppm) was exported to the
 221 PC platform, which allows the data to be treated. The pre-processing of the data was
 222 performed using a sheet editor, in which each point's coordinates were manually
 223 inserted (using the spectrometer without integrated GPS), and the problematic data
 224 (i.e., poor samples or duplicates) were erased. Then, the file was saved in the same
 225 format and imported to the processing software Geosoft Oasis Montaj 8.2, where the
 226 datum was inserted (WGS-84 at UTM 22S projection). The obtained terrestrial
 227 gamma-ray spectrometry data did not require any geophysical correction.
 228 Furthermore, each channel data was gridded using the Minimum Curvature method
 229 (Briggs, 1974).

230 There are two aspects to discuss about this procedure. First, the size of the grid
 231 cell at the moment of interpolation is determined based on the irregularity of the
 232 average spacing of the data survey because the data were acquired using a spacing
 233 that varied between 10 to 75 meters. Thus, the grid cell size was of 25 meters. The
 234 second aspect to consider is that the grid, which has the irregular shape due to the
 235 sampling of the points, has a rectangular shape. This is why the region at the
 236 extreme north of the carbonatite, due to the lack of data, is fundamentally interpreted
 237 by the results of the data interpolation.

238 Two GEM SYSTEM GSM-19 Overhouse equipments, with integrated GPS,
 239 were utilized in the magnetometric survey. One unit of the magnetometer was
 240 configured at the base station for diurnal correction, and another was used in the
 241 "walk" configuration, whose values were obtained in a continuous format (sampling
 242 time; t= 2s, with storage of the XY coordinates, elevation and magnetic field
 243 amplitude). The magnetometer used for the "base" configuration in both surveys was
 244 fixed at a point with distances of approximately 1.60 km for the first N-S line (near
 245 west) and 2.60 km for the last N-S line (near east) in the second survey. In this
 246 configuration, the minimum sampling time was t= 3s.

247 The survey lines were established starting from an initial target determined by
 248 the location of the carbonatitic rock based on the existent geological data. On
 249 average, the main lines were 544 m (minimum of 382 m) in length, and the tie lines
 250 were 1.6 km, on average, with minimum spacing of 136 meters and a maximum of

195 meters. In the second survey, the main lines had lengths of approximately 1.0 km (minimum of 238 m), and the tie lines were 1.4 km, minimum spacing of 38 meters and maximum spacing of 100 m. These surveys covered an area of approximately 1.49 km². The edited data were converted to the *.gdb format and processed using the Geosoft Oasis Montaj 8.2 software. The spikes (noisy peaks, which shift the absolute values of the profiles, masking the real data from natural sources) were removed from the measurements for importing and processing of the data.

After correcting the day time variation, the line data was performed with the minimum curvature interpolation method (Briggs, 1974; Swain, 1976). Subsequently, the informations on the two campaings were merging and the grids were built to obtain the , first derivative and analytical signal amplitude map.

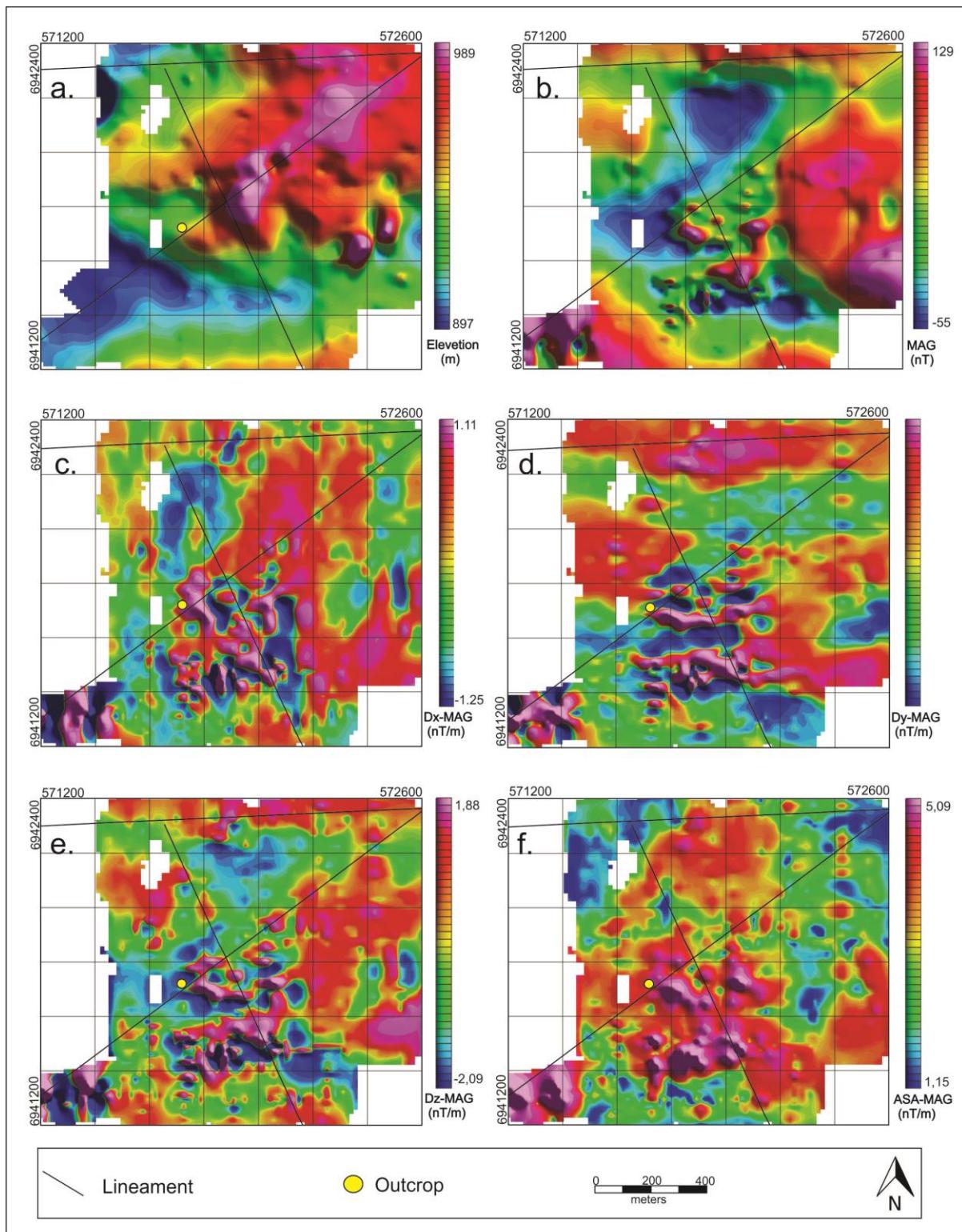
RESULTS

Magnetometry

Magnetic anomalies

The area has very marked elevations, with NE-SW direction (Figure 3a), with the main anomaly elongated in the NE-SW direction. According to Zálan et al., (1987), the NE-SW lineaments of the region are old weak zones that were reactivated due transcurrence during the Paraná Basin evolution.

The total-field magnetic anomaly map (Figure 3b) shows different sets of dipoles identified here as three targets: in the north, central and extreme southwest parts of the area. In the first derivative maps in the XYZ directions (the images allows a clear visualization of contrasts between different magnetic domains and to infer the variation in the field intensity), these sets of magnetic dipoles (Figure 3c, 3d and 3e) can be identified. In the extreme southwest part of the maps, observe that the amplitudes of two magnetic fields are overlaps. To the north occurs two dipoles with lower amplitude compared to the sets before, where the monopoly peaks are more accentuated in the analytical signal amplitude map of image 3f and the font wasn't geologically mapped (Figure1). In the central, there are many more peaks of anomalies (Figure 3f) than the regions above, and these are more correlated with the geochemical results These three targets are likely related to distinct bodies, whereas the central body matches the area where the carbonatite and the breccia outcrops. The southwest anomaly is likely related to a volcanic breccia, which, according to Scheibe (1986), corresponds to a kimberlite. There is no geological knowledge related to the north anomaly because this source doesn't outcrop. However, it is likely that this rock is also related to alkaline magmatism because the sedimentary enclosing rocks exhibit low magnetism.



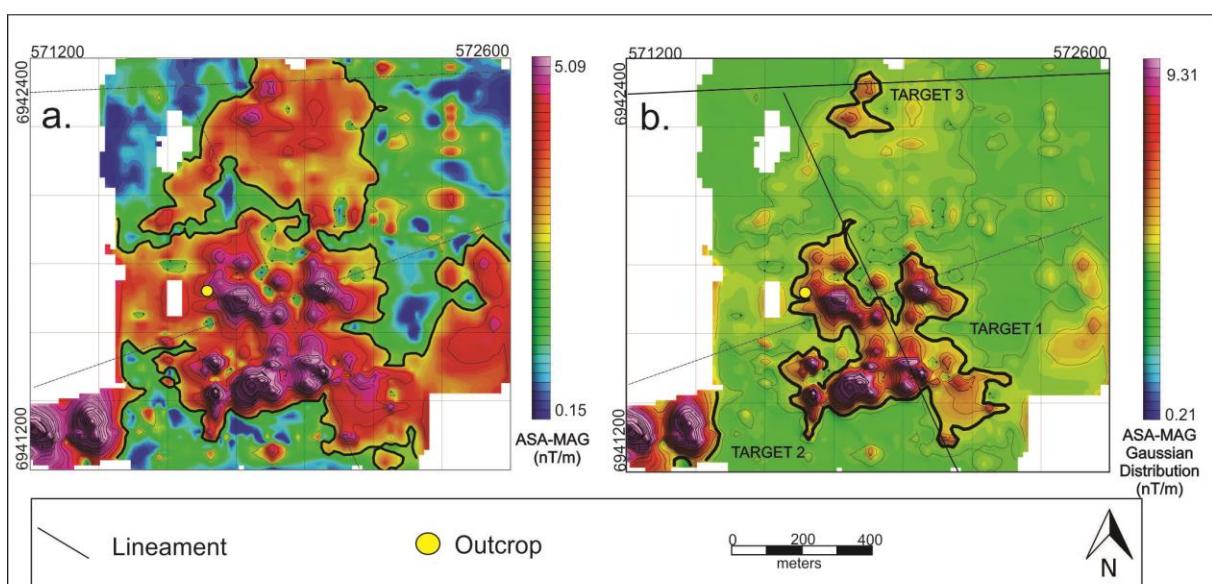
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301

Figure 3. a) Map of elevation obtained at the same time as the field magnetic
294 anomalies measures; the most topographically elevated values are in the northeast
295 part of the map. b) Total field magnetic anomaly map. c) First derivative map of the x-
296 direction of the total field magnetic. d) First derivative map of the y-direction of the
297 total field magnetic. e) First derivative map of the z-direction of the total field
298 magnetic. f) Map of the analytic signal amplitude of the total field magnetic anomaly
299 map.g) Lineaments from Roldan et al., (1987).

302 *Analytical signal amplitude*

303
 304 Figure 4a shows the main domain of the analytical signal amplitude (or analytic
 305 signal of total-field magnetic anomaly) obtained from the map in Figure 3b. The
 306 amplitudes are greater than 0.522 nT/m, which is a high value compared to those in
 307 the surrounding areas, which is intermediate between 0.496 nT/m and 0.522 nT/m and
 308 lower than 0.496 nT/m. In the southwest, central and north parts of the map, there
 309 are subdomains with circular anomalies typical of alkaline provinces where the
 310 expected geometry is the same as those that are almost circular (Fianco et al., 2011;
 311 Marangoni and Mantovani, 2013; Ribeiro 2011, Rugenski 2006).

312 Figure 4b shows the Gaussian analytical signal amplitude (that result of a
 313 Gaussian distribution processing applied to the values of the analytical signal
 314 amplitude of Figure 4a) and the most intense and concentric anomalies pertaining to
 315 different magnetic domains, that were interpreted as the most important in this area.
 316 These Gaussian signals are highlighted with isodynamical curves on the value
 317 greater than 0.984 nT/m. Using those data, three targets with different features were
 318 established as can be seen in the Figure. 4b. Analyzing the anomaly forms, it was
 319 verifiable that those in the southwest of the surveyed area (Target 2) have diameters
 320 greater than 170 meters, whereas those at the center (Target 1) show diameters
 321 greater than 40 meters, with dimensions similar to those in the zone to the north
 322 (Target 3). It is important to note that the minimum value of the analytical signal
 323 amplitude to targets 1 and 2 are 2.08 nT/m, whereas those to the north have
 324 amplitudes of approximately 0.740 and 0.819 nT/m.



326
 327 Figure 4. a) Analytical signal amplitude map of the data in Figure 3b and
 328 isodynamical curves; values of 0.522 nT/m are in bold, limiting the magnetic domain
 329 and containing the almost-circular magnetic anomalies. B) Gaussian analytic signal
 330 amplitude map obtained from the data shown in Figure 4a: it was interpreted three
 331 prominent targets with distinct magnetic and geometric properties; lineaments from
 332 Roldan et al., (1987) and Scheibe (1979).

337 *Data inversion through Euler 3D deconvolution*

338

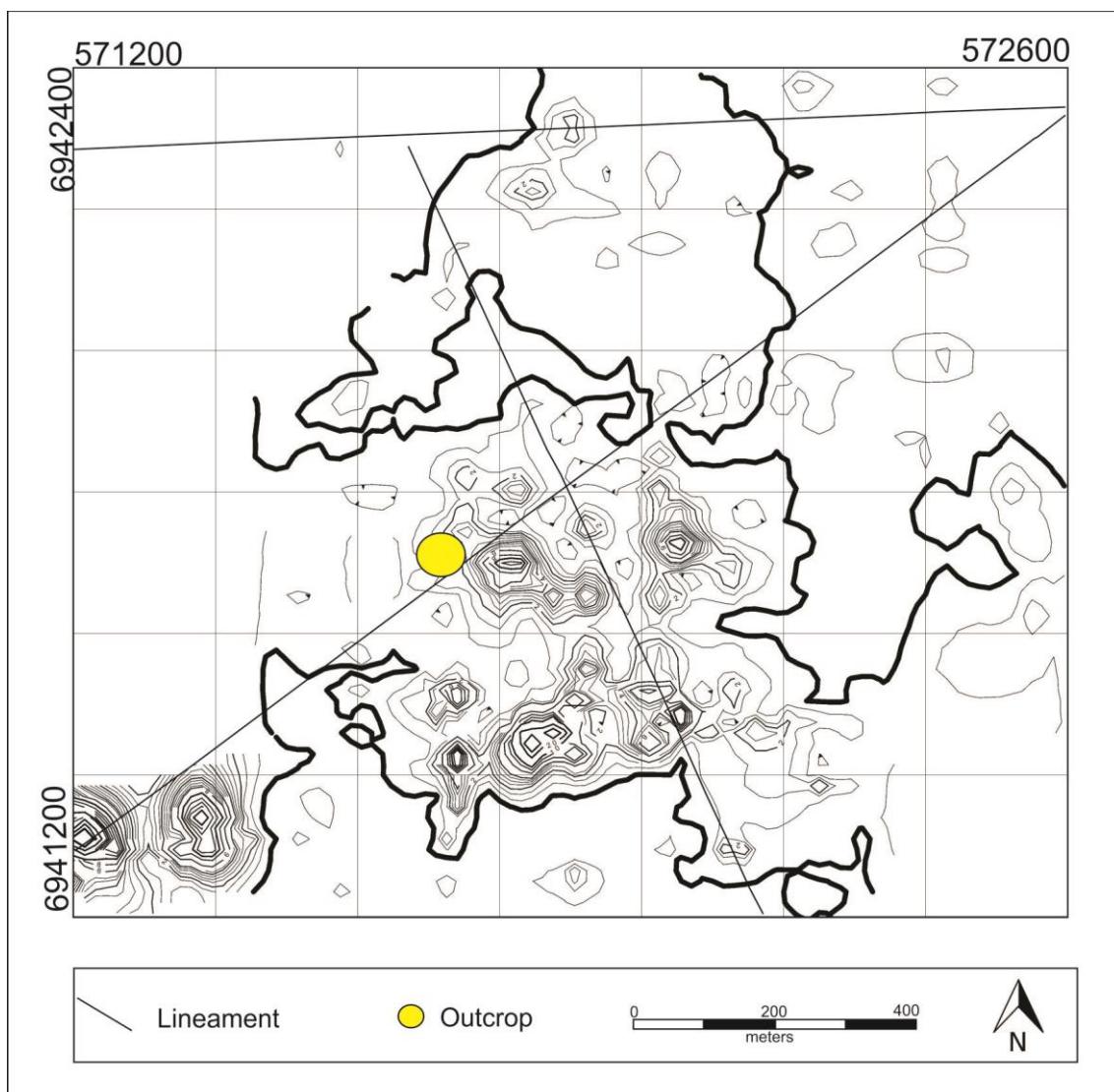
339 The Euler Deconvolution (Thompson 1982) is the magnetic data interpretation
340 method most currently used to estimate the depth of the magnetic anomaly sources.
341 The expected response to magnetic anomalies for alkaline-carbonatic provinces, in
342 structural terms, geometrically corresponds to cylinders, with axes perpendicular to
343 the plane. Thus, the projection to those responses at the measurement plane xy has
344 to correspond in the analytic signal map (Figure 5) to the approximately circular and
345 concentric magnetic anomalies with pipe architecture or to a set of magnetic dipoles
346 when seen through the total-field magnetic map (Figure 3b). The set of dipoles might
347 be visualized in the derivative maps of the total field magnetic anomaly in the x-, y-
348 and z-directions, as previously discussed.

349 Based on this information, the Euler Deconvolution inversion method was
350 utilized, which has the objective of determining the depth at the source's top
351 considering the magnetic signatures found by the analytic signal amplitude (Figure
352 5). The structural index utilized ($n= 2$) corresponds to cylindric geometry. In figure 6,
353 a histogram that relates the solution number to the depth through this structural index
354 is represented.

355 The results obtained by Euler deconvolution are shown in figure 7. They are
356 plotted over the isodynamical curves of the analytic signal amplitude map (Figure
357 4b). This map shows the depths of the magnetic sources at each point. The main
358 range of the source's depth is between 0 and 135 m, where 3.151 potential solutions
359 were found. The arithmetic mean of the obtained values for those calculated items
360 are 80.92 m, with a mode of 61.85 m. The ranges corresponding to the sources are
361 from 0.00 to 69.99 m (shallow), from 70.00 to 119.99 m (intermediate depth) and
362 greater than 120.00 m (deep). The mean geophysical signatures were obtained from
363 the shallow and intermediate depth bodies, as can see in the histogram of Euler
364 solutions (Figure 6).

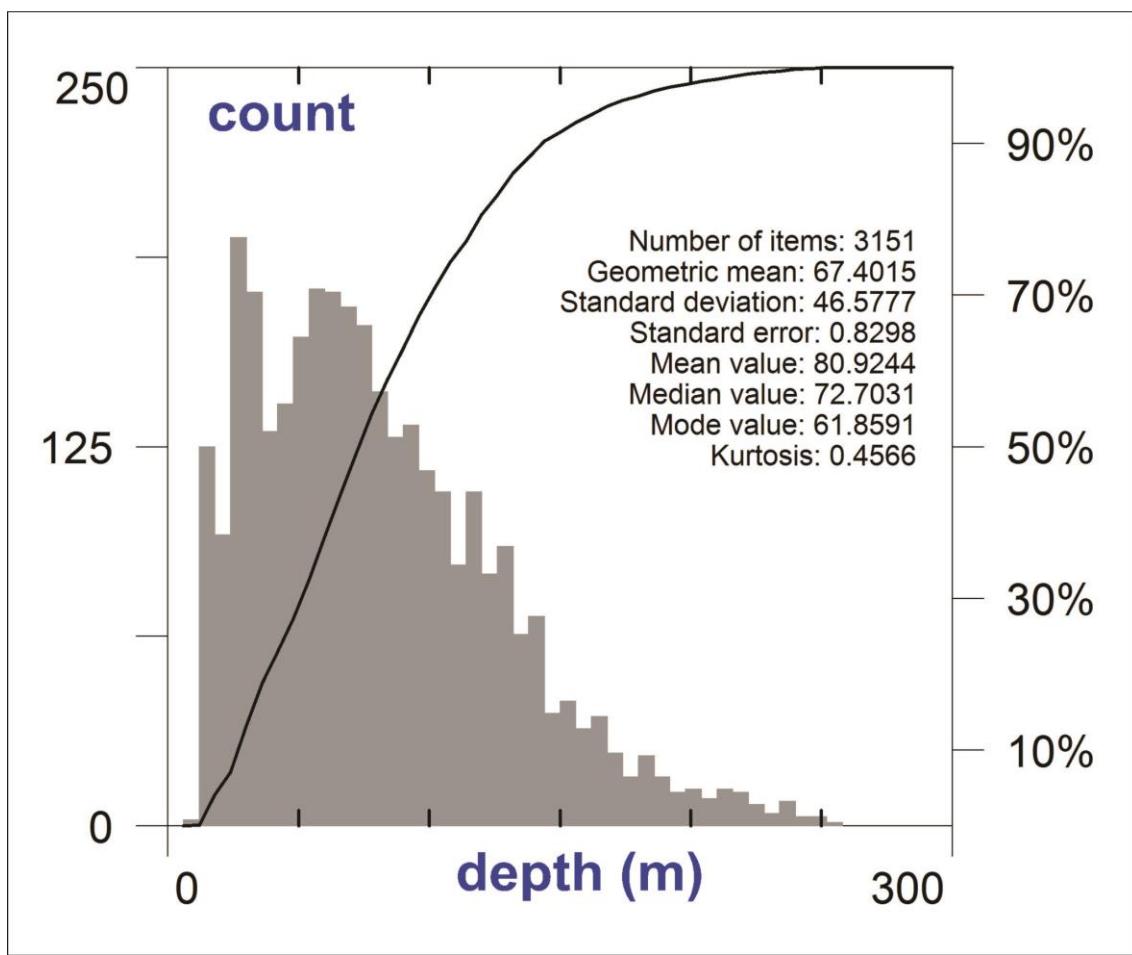
365 In analyzing the solutions of Euler (Figure 7) overlapping of the established
366 targets in figure 4b, the obtained depths are mainly in the shallow depth range. For
367 Target 1, the solutions show very high density points in relation to those in the range
368 between 10 and 50 m, and there is a negative gradient at the target center. Target 2
369 has considerably less solutions due to the inferior number of magnetic dipoles when
370 compared to Target 1, although it has the same distance interval., Target 3 has
371 greater depths in comparison with the previous ones, i.e., in the range between 70.00
372 m and 80.00 m, which corresponds to the intermediate depth. In this area, there are
373 solutions of deeper depths. These data are better shown in table 1. The solutions
374 that were not established as targets might correspond to the extension of the bodies,
375 which generates the studied magnetic anomalies.

376

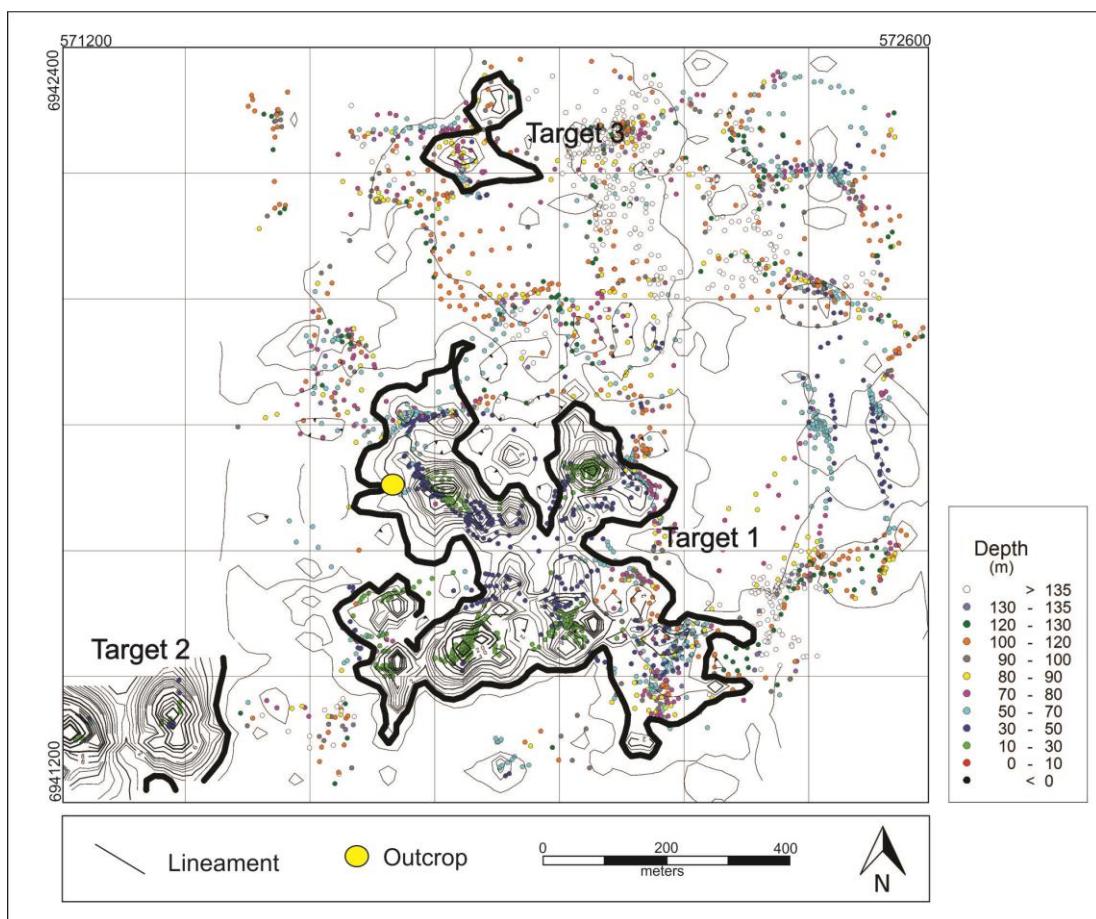


377
378
379
380

Figure 5. Isodynamic curves of the analytic signal of the total field magnetic map: in bold, the value of 0.5 nT/m, which limits the magnetic domain and contains the near-circular magnetic anomalies.



381
382 Figure 6. Histogram (number of solutions vs depth), obtained from the solutions of
383 Euler Deconvolution, with a structural index of $n=2$. Lineaments from Roldán (2008).
384



385
386 Figure 7. Isodynamic curves of the analytic signal of the total field magnetic map:
387 solutions of the Euler Deconvolution 3D over the targets and its respective depths
388 are highlighted. Lineaments from Roldán (2008).

389
390 Table 1. Geometric parameters of the targets 1, 2, 3, as shown in figure 7.
391

Target	Depth (m)	Minimum diameter of anomalies	Area (m^2)
1	50	40	189305
2	50	170	58000
3	80	80	16834

392
393 **Gamma-ray spectrometry**
394

395 The following table shows an overview of the obtained values at the gamma-ray
396 spectrometry field survey.
397

398 Table 2. Minimum, maximum and average values of total count, uranium, thorium
 399 and potassium.

400

	Total Count (ppm)	Uranium (ppm)	Thorium (ppm)	Potassium (%)	High (m)
Min	31.6	0	4.4	0	922
Max	1669.5	72.4	493.2	11.5	1085
Mean	315.2	8.2	79.4	1.6	991

401

402

403 *Total count*

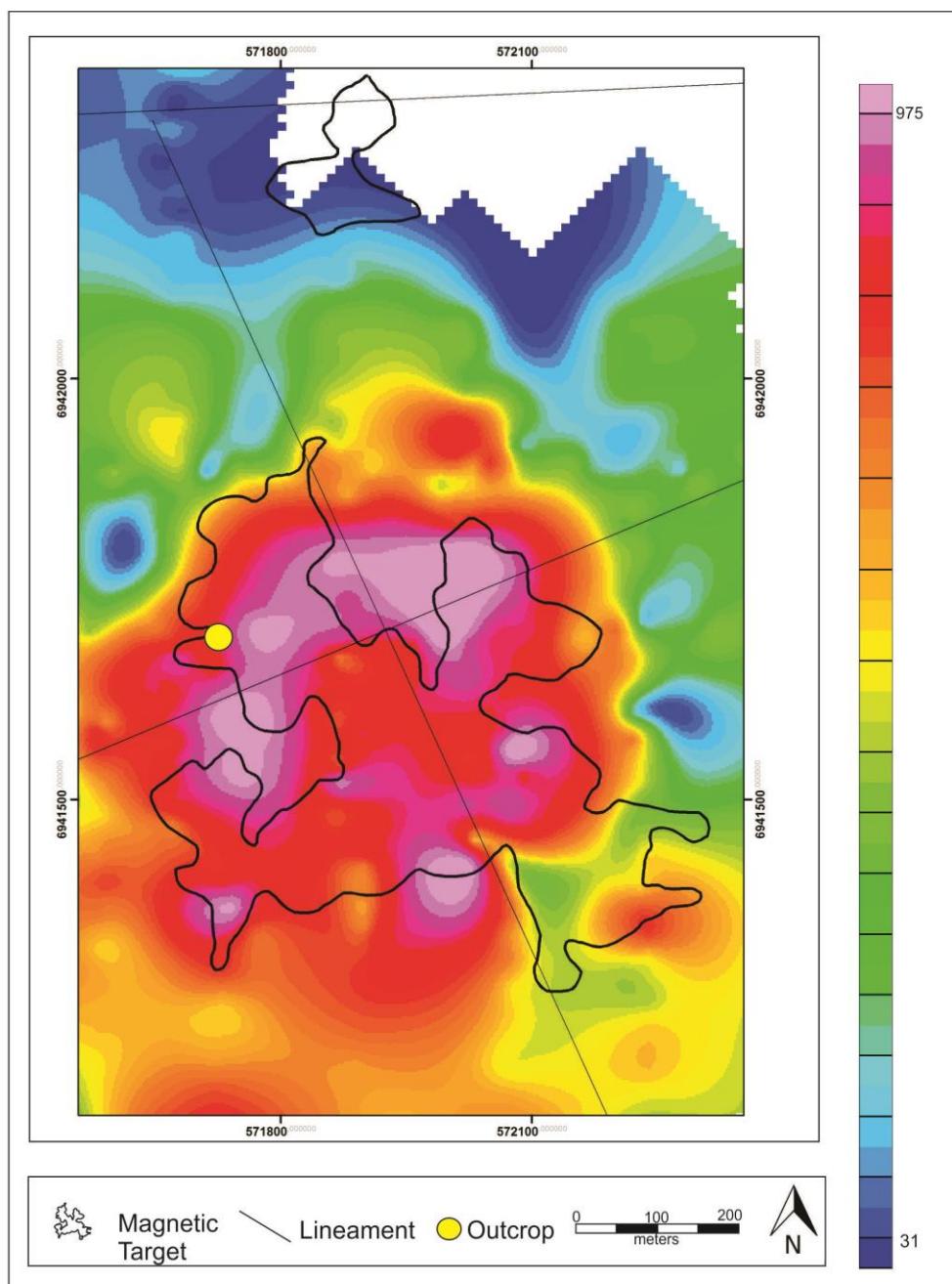
404

405 Two anomalous areas can be seen in the total count map (Figure 8). The
 406 central part corresponds to Target 1, as identified by the magnetometry (Figures. 4b
 407 and 7), and the north anomaly corresponds to the Target 3. Target 2 was not
 408 mapped by gamma-spectrometry.

409 It can be verified in that map the existence of a body with approximately 800
 410 meters of diameter and circular geometry. In the areas with the highest values,
 411 breccias and carbonatite with a high level of weathered were found. There are
 412 sandstones without any evidence of hydrothermalism in the areas with the lowest
 413 values.

414 A curve with the probably geometry of the body was obtained utilizing the total
 415 count map and selecting a value next to the anomaly, as shown in figure 9. From the
 416 total count map and the digital elevation model, a rectangular polygon was
 417 constructed (Figures 9).

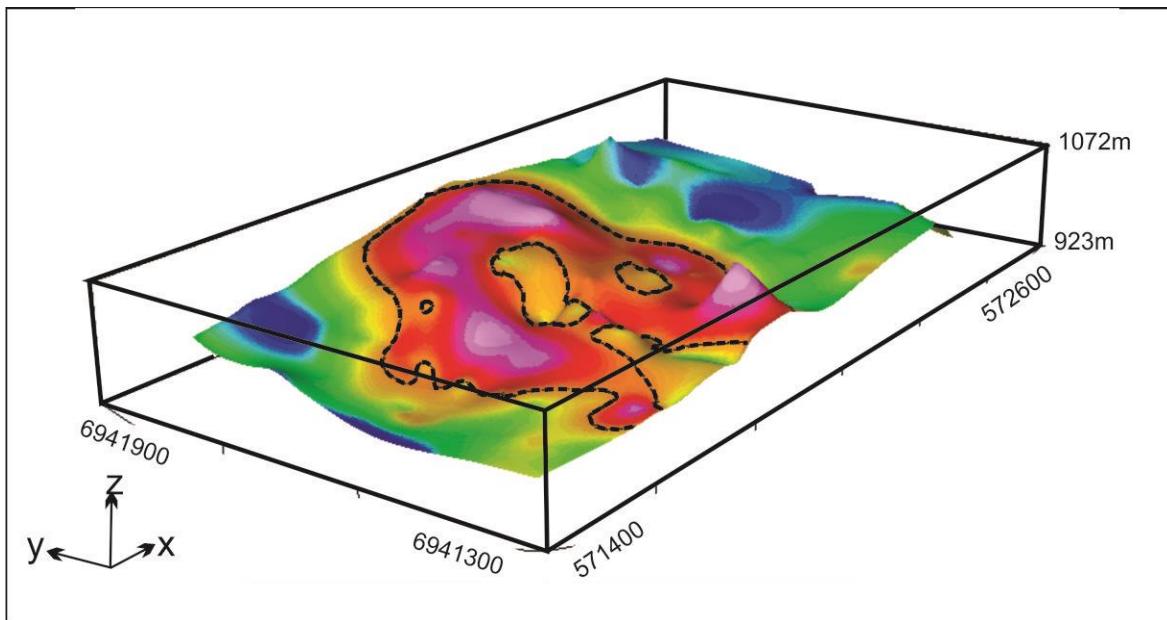
418



419
420
421
422
423

Figure 8. Total count map in which a gamma-ray spectrometric anomaly appears in the central region. Lineaments from Scheibe (1979) and Roldán (2008). Targets 1 and 3 from figure 7 are plotted (black line).

424



425

426 Figure 9. Total count map overlapping the digital model terrain surface.

427

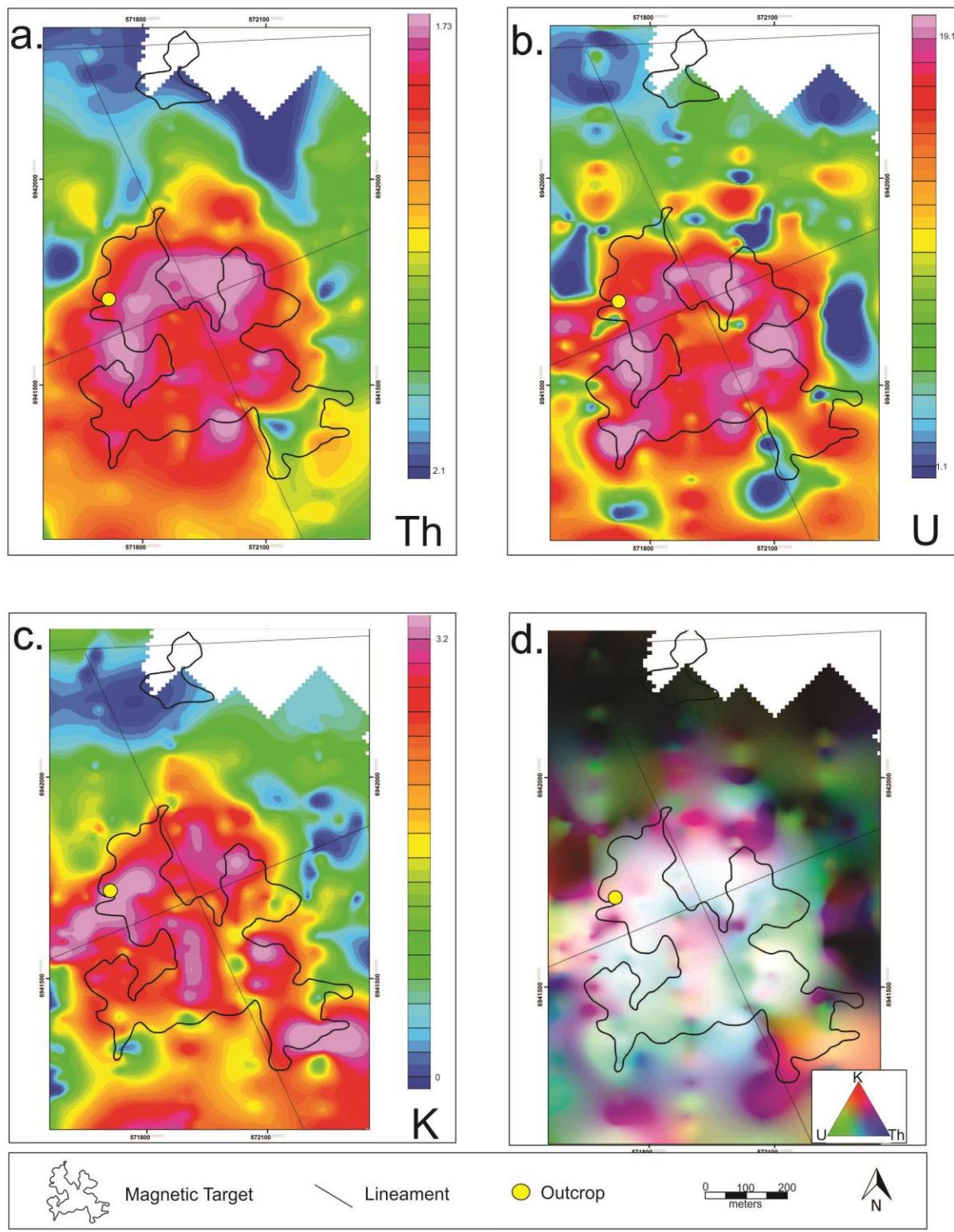
428 *eU, eTh and K maps*

429

430 The eTh count map (Fig. 10a) is almost identical to the total count map (Figure
 431 8). The high value of eTh corresponds to the lithogeochemical data of the
 432 carbonatite, suggesting atypical values for this element when comparing to other
 433 carbonatites. In the eU map (Figure 10b), it can be observe a larger dispersion of this
 434 element compared to Th. This is possibly related to the fact the U migrates easier
 435 than the Th during geological processes, mainly due to the intemperism and/or the
 436 action of late hydrothermal solutions. The K map (Figure 10c) may be related to the
 437 fenitization process due to the intrusion of the carbonatite in the enclosing rocks,
 438 which is associated with the carbohydrothermal processes (Zaitsev, 1998). During
 439 the field survey, it was observed that the K anomaly was more related to areas where
 440 the breccia is more weathered. In general, it is noted that the highlighted curve in the
 441 maps (K, eTh and eU) fits very well to the anomalous regions, particularly for the
 442 latter two elements.

443 It is also observed in the ternary map (Figure 10d) that there is a region with a
 444 predominant blue color, which represents the mixed values of eTh and eU. This is
 445 possibly an occurrence area of the carbonatite body. The lowest values around the
 446 anomaly, even though they are relatively high, are due to a possible block rolling. In
 447 relation with the U/Th, U/K and Th/K ratios, it can affirm that the eTh content is very
 448 high compared to those of K and eU. In this set, K is less abundant in the survey
 449 area, but it behaves in an atypical form (higher values) near the intrusion in relation
 450 to the enclosing sandstones.

451



452
453
454
455
456
457
458

Figure 10. Gamma-ray spectrometric maps: a) eTh content; b) eU content; c) K (%); d) Ternary (K-eU-eTh). The striped line shows the area with the highest values of eTh and eU. Lineaments from Scheibe (1979) and Roldan (2007). Targets 1 and 3 from figure 7 are plotted (black line).

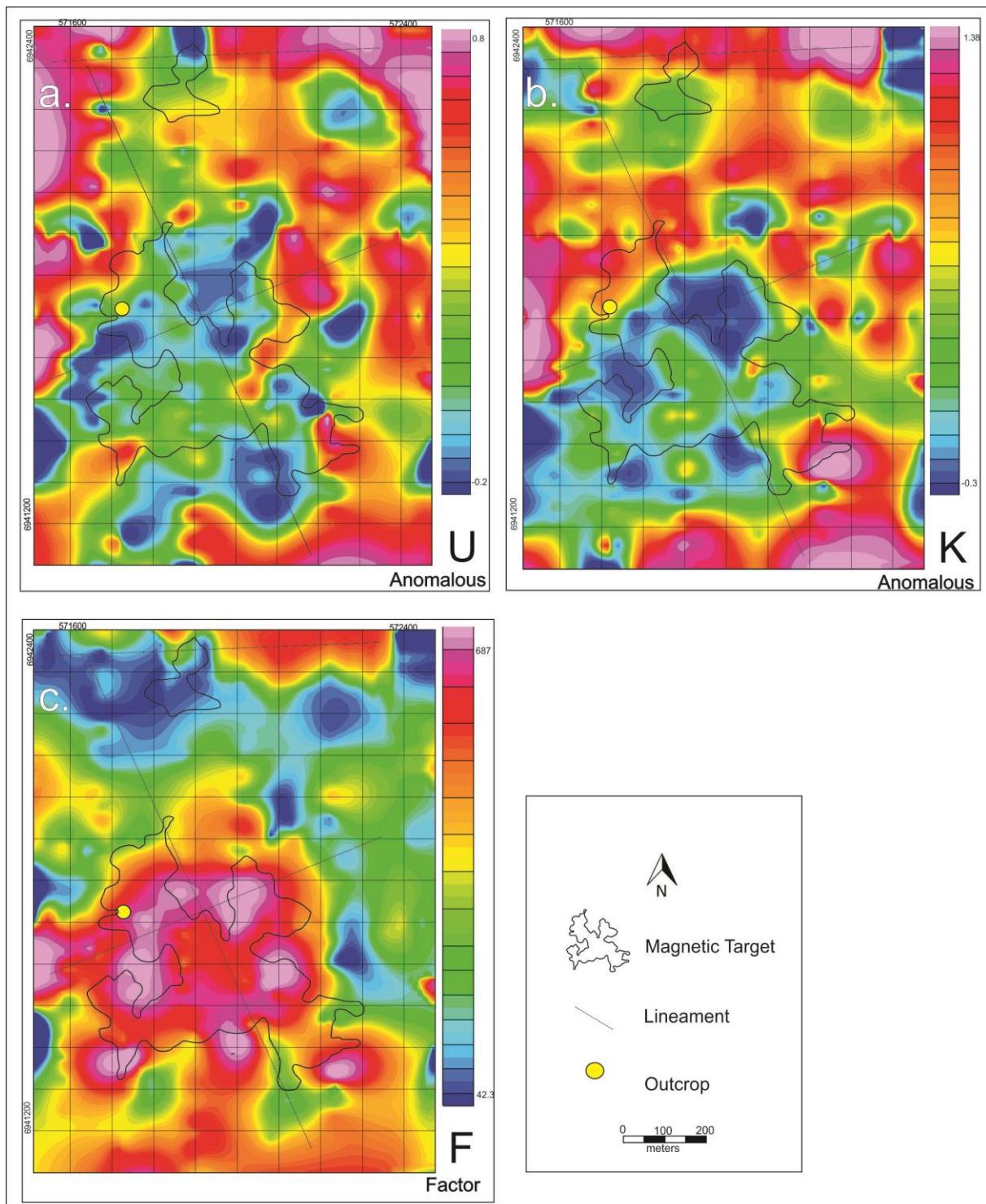
459 *Anomalous K and U and F factor maps*

460

461 Pires (1995) utilized the anomalies of K and U to identify the hydrothermal
462 alteration zones. This author's proposed method assumes that these two
463 radioelements are geochemically more movable than Th. In this procedure, if the
464 correlation between K and U with the eTh is over 1:1 in a certain area, just subtract
465 1 from the K/Th and U/Th ratios so the leftovers are the part remobilized by
466 hydrothermal processes or the anomalous K and U. The F Factor is based on the
467 operation between equivalent U, equivalent Th and K through the expression $F =$
468 $K \cdot eU / eTh$.

469 The anomalous K and U (Figure 11a and 11b, respectively) show relatively low
470 values in the carbonatite occurrence area. This likely occurs because Th is not a very
471 mobile element in the interperical processes in relation to K and U (U^{4+} oxides to U^{6+} ,
472 which is mobile in supergene environments) and because Th is more abundant than
473 both. In those figures, the central region of the map (occurrence place of the breccia
474 and carbonatite outcrops) does not show anomalous U and K, whereas the
475 anomalies occur in the surrounding area.

476 The F factor map is shown in figure 11c, which evaluates the K behavior in
477 relation to the Th/U ratio, which may be associated with hydrothermal alteration
478 processes that have secondary enrichment in K. It can be observed that the anomaly
479 occurs exactly around the highlighted area in figure 10, suggesting a hydrothermal
480 event that interacted with the entire carbonatite body.



481
482 Figure 11. a) Anomalous uranium map; b) Anomalous potassium map; c) F Factor
483 map. Lineaments from Roldan (2007). Targets 1 and 3 from figure 7 are plotted
484 (black line).
485

486 **DISCUSSION**

487

488 The determinations of the eU, eTh and K contents for gamma-spectrometry
 489 indicated the existence of differences in the geochemical behavior of those elements.
 490 The eTh stands out for its high values, which reach approximately 2,200 ppm. The
 491 anomalous area in eTh can delimit the FVC body. The geochemical analysis of
 492 unweathered carbonatite (Manfredi et al., 2013) shows eTh values of approximately
 493 238 ppm. Samples with hydrothermal alteration have content approximately 290
 494 ppm. The enclosing breccia ranges between 62 and 358 ppm. The high eTh values
 495 obtained through gamma-spectrometry and geochemical analysis is explained by the
 496 eTh to be a barely mobile element that becomes concentrated on the alteration
 497 profile. Indeed, the soil geochemistry prospecting carried out around the FVC
 498 (Manfredi et al., submitted) shows that the local soil is of the residual type and very
 499 thick. The measurements of the gamma-spectrometry from eU had values (>26 ppm)
 500 closer to those obtained through lithogeochemical analysis of the unweathered
 501 carbonatite (\approx 8 ppm). Hydrothermal alteration samples contents higher eU values
 502 than unweathered samples (~34 ppm). The eU content of the breccia ranges from
 503 1.9 to 13.2 ppm.

504 K is an important element to differentiate the carbonatite from the breccia
 505 because the carbonatite (with and without hydrothermal alteration) has values lower
 506 than 1% and the breccias might reach 14% in the ICP-MS analysis.

507 The anomalous K and U (Figures 11a and 11b) correspond to elements that
 508 were remobilized by hydrothermal events. The areas of lowest occurrence of those
 509 elements encompass the eTh and Total Count anomalies and might thus correspond
 510 to the hydrothermal alteration halo. It can be observed in both the eU and K maps.
 511 The F factor confirms that the hydrothermal alteration is related to the carbonatite
 512 body because the area that shows the highest values overlaps perfectly with the
 513 anomalous area (Th, TC, and magnetometry).

514 Therefore, the carbonatite is related to Target 1, which shows anomalies that
 515 are more sparsely distributed in relation with the others, in an area of
 516 approximately 190 m² and a top depth of the magnetic sources of 50 m, which was
 517 determined through the Standard Euler Deconvolution Method (DEULER3D). Target
 518 2 is related to the pipe breccia and it has an area of approximately 58.000 m², with
 519 sources that might have depths up to 50 meters. Target 3 is covered by sedimentary
 520 rocks and its source has a minimum depth of 80 meters, which is deeper than
 521 Targets 1 and 2. Target 3 covers an area of approximately 17 m².

522 The data obtained through the gamma-spectrometry survey (total count,
 523 potassium, uranium and thorium has high values) associated to the magnetometry
 524 data (Target 1) allowed for determining the location and dimensions of the FVC
 525 (Figure 12). The magnetic amplitude and the geometric aspects of the two identified
 526 bodies indicated the necessity of a subsequent study covering a greater area. The
 527 magnetic sources in Target 3 are deeper than 50 cm, because it was not detected by
 528 the gamma-ray spectrometric method.

529 Map of values of the Euler Deconvolution is shown in figure 7 where we
 530 analyze the shallow points and those with the highest depth. The FVC occurs in
 531 Target 1, which in the central area of anomaly shows the smallest depth, with values
 532 ranging between 10 m and 50 m. The eastern zone of the map shows the greater
 533 depths than western side, occasionally reaching over than 135 m. These results
 534 might denote an uplift in the western area against the eastern part, which might have
 535 been caused by the fault in the NW-SE direction. Target 2 has a small depth and
 536 Target 3 shows the greatest depths (most points at over than 135 m).

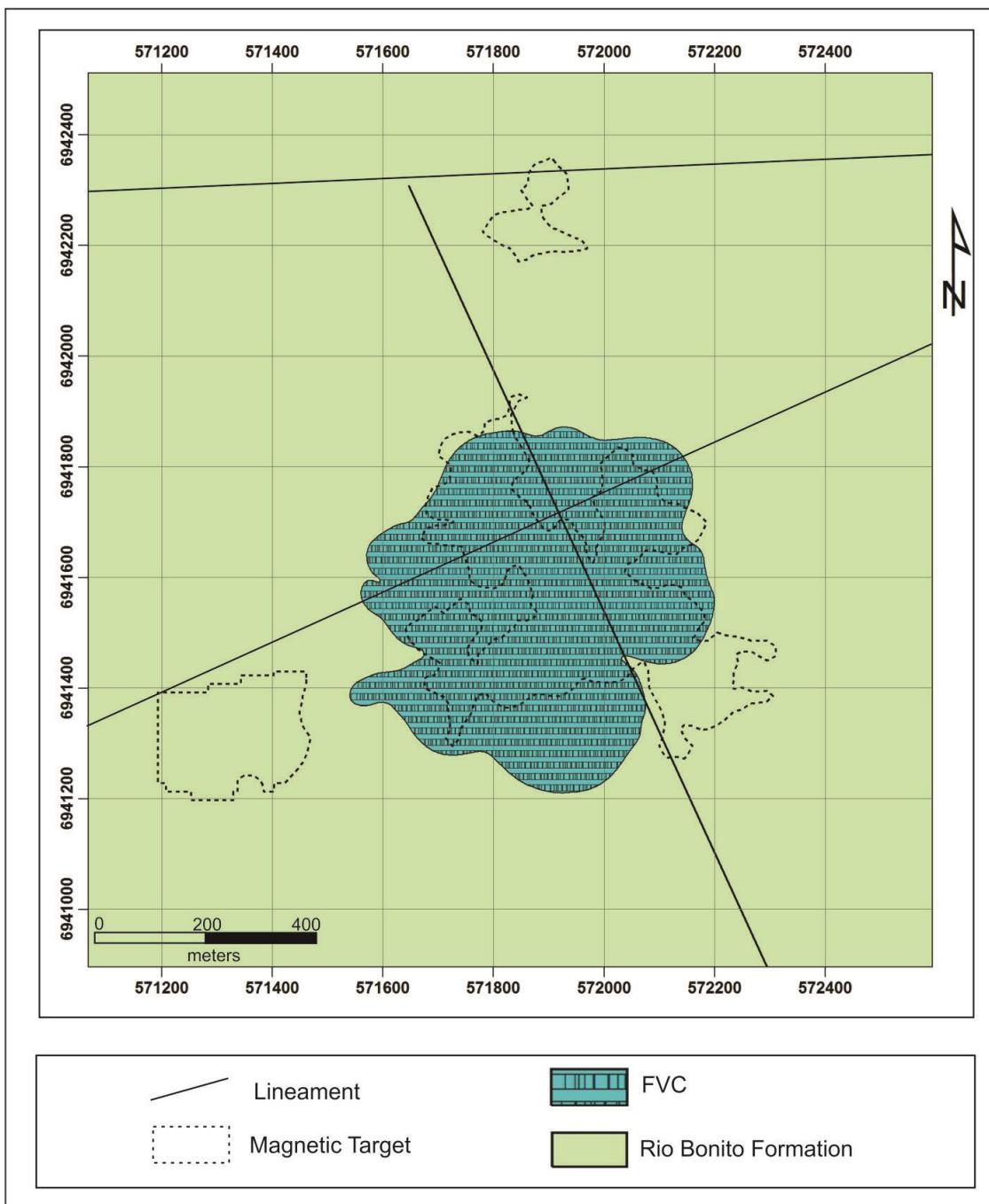
537 Map of regional magnetic lineaments at the Eastern edge of the Paraná Basin,
 538 in the central-southern region of the Santa Catarina State, encompassing the Lages
 539 Dome, shows a main orientation pattern NE-SW and secondarily NNE-SSW
 540 (Jacques et al., 2014). The first direction reflects the reactivation at the framework of
 541 the ductile structures of the Santa Catarina Shield that continues underneath the
 542 Gondwana sequence of the Paraná Basin in the region.

543 The two main directions of lineaments (NNW-SSE and NE-SW) in the Lages
 544 Dome described in regional works are recognized in the area of the FVC. In most
 545 cases, these two main directions correspond reactivations of the basement structures
 546 in most cases. The NE-SW lineament is associated with the FVC (Target 1) and
 547 Target 2. Hence, it is more probable that the main structural trend of the substratum
 548 of the basin in the studied area is NE-SW direction. The intersection between NE-SW
 549 and NNW-SSE lineaments allowed the intrusion of FVC, which exerted control on the
 550 emplacement of carbonatite, as observed in many maps shown in this paper. These
 551 two lineaments influenced carbonatite features.

552 The structure of the NNW-SSE orientation affected the carbonatite. It was
 553 divided into two blocks, i.e., NE and SW, which they have different depths. The
 554 structure also exerted influence on the terrain surface, individualizing the north and
 555 west hills, respectively, located on the NE and SW blocks. However, the circular
 556 shape of the FVC was not modified (or rejected) by this NNW-SSE structure. This
 557 suggests a vertical structure. In this case, the FVC depth might be different from one
 558 block to another, and the terrain might be modified without transformation in the
 559 body's shape (i.e., its projection on the horizontal plane).

560 Roldan (2007) proposed the following evolution for the regional tectonics:
 561 formation of normal fault in the NE-SW direction, in the Late Cretaceous, through the
 562 action of compressive strain in the NE-SW direction, which conditioned the alkaline
 563 rock intrusion and the structuring of the district into a dome shape. The generation of
 564 dextral transcurrent faults in the NNE-SSW direction, which affected the alkaline
 565 rocks. The formation of normal faults with NE-SW orientation through distensive
 566 strain in the NE-SW direction. The generation of extensional event, which caused a
 567 NE-SW normal fault. In this model, the FVC emplacement may have occurred at the
 568 same time as the alkaline intrusions or a bit later when the strain generating the
 569 dextral transcurrent faults in the NNE-SSW direction ceased, which may have
 570 occurred due to decompression. The breccia with thin carbonatite veins without
 571 preferential orientation, which is occasionally similar to stockworks, might be
 572 evidence of this phenomenon.

573 Kinematic studies carried out at the Lages Dome have showed the migration of
 574 maximum stress from NE-SW to E-W, which would have occurred between Late
 575 Cretaceous and Tertiary (Machado et al., 2012). This change in the orientation of the
 576 stress field would lead to the reactivation of other structural directions, such as NE-
 577 SW, NW-SE and NNW-SSE. The movement of the NNW-SSE fault in the study area
 578 is probably correlated to the phase of normal fault generation of NW-SE orientation
 579 proposed by that author.



580
581 Figure 12. Map with the limits of the carbonatite body inserted through geophysical
582 data interpretation.

583 CONCLUSIONS

584 In the studied area, three distinct targets were identified according to the results
585 provides by magnetometry: (i) Target 1, which corresponds to the Fazenda Varela
586 Carbonatite; (ii) Target 2, i.e., the volcanic breccias. (iii) Target 3, which occurs at
587 greater depths and does not outcrop.

588 Target 1 and 2 were confirmed by gamma-ray spectrometer. They are
589 associated with the same structure in the NE-SW direction, which is probably the
590 most important of the area. The continuity of this structure to NE and SW are the
591 highest priority places for further drilling holes.

594 The FVC (Target 1) has circular geometry and approximately 600 meters in
 595 diameter. Its dimensions are much greater than those previously supposed. The
 596 carbonatite does not only occur in the form of veins. There is an underlying body,
 597 probably continuous, which covers the entire area of the two hills (north and west).
 598 The carbonatite body has approximately 50 m of depth and is deeper on the east
 599 side.

600 The gamma-ray spectrometry data (eU, eTh, and K contents, anomalous U,
 601 anomalous K and F factor) did exhibit the circular form of the carbonatite,
 602 demonstrating that this rock was heavily affected by hydrothermal processes. This
 603 has important implications in regard to this body's potential of containing economic
 604 mineralization because the parasite-(Ce) and apatite mineralization identified by
 605 Manfredi et al., (2013) are both hydrothermal.,

606 The main structure identified in the area has NE-SW direction and should have
 607 been the main controlling structure of carbonatite positioning. We also identified an
 608 NNW-SSE structure that may also have exerted some control on carbonatite
 609 positioning. As regard the tectonic models proposed to this region, both structures
 610 are likely formed by the reactivation of structures present in the substratum of the
 611 Paraná Basin in the region. The NNW-SSE structure was reactivated after the
 612 intrusion, possibly as normal fault, and conditioned the division of the area into two
 613 blocks, the north (NE block) and west hills (SW block).

614 The method used in this paper leads to a great understanding of dimension and
 615 physical characteristics of the poorly outcropped carbonatite. Besides that, the
 616 gamma-ray spectrometer gives a good idea about the key-elements dispersion, very
 617 useful to interpretation of post-fluid interaction with the mineralized body.

618 **ACKNOWLEDGMENTS**

621 The authors thank CPRM Serviço Geológico do Brasil for financial support, MSc
 622 Maisa Bastos Abram (CPRM) and Dr. Marcelo Esteves de Almeida (CPRM) for
 623 accepting this study in the Phosphate Project, and Carlos Augusto Provenzano
 624 (CPRM) for the support in the field work. A. Bastos Neto thanks the Conselho
 625 Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (project 405839/2013-8).

626 **REFERENCES**

- 629 Barbosa, O. (1933). *Eruptivas de Lages, Santa Catarina*. Rio de Janeiro: Ministério
 630 da Agricultura. (Boletim Serviço Geológico Mineralógico, 69).
- 631
- 632 Briggs, I. C. (1974) Machine contouring using minimum curvature. *Geophysics*, 39(1),
 633 39-48.
- 634
- 635 Castro, N. A., Crósta, A. P., Ferreira, F. J. F., Basei, M. A. S., Pascholati, M. E.
 636 (2003). Quadro geológico regional da porção do embasamento pré-ordoviciano de
 637 Santa Catarina com base em imagens Landsat-5/Tm e aerogeofísicas. *Revista
 638 Brasileira de Geociências*, 33(2), 161-172.
 639 <https://doi.org/10.25249/0375-7536.200333s2161172>
- 640
- 641 Dani, N. (1998). *Petrologia das alterações pós-magmáticas e meteóricas das rochas
 642 alcalinas de Lages, SC – Brasil*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Instituto de
 643 Geociências - UFRGS e France: Faculté des Sciences Fondamentales et
 644 Appliquées de Poitiers.

- 645
646 Dani, N., Formoso, M. L. L., Decarreau, A., Petit. S. (1999). Distrito Alcalino de
647 Lages: uma nova abordagem petrogenética. In: *I Simpósio sobre Vulcanismo e*
648 *Ambientes Associados*, 59. Gramado: CPRM/UFRGS.
- 649
650 Fianco, C. B. (2011). *Métodos geofísicos aplicados à prospecção de fosforitos na*
651 *região nordeste do estado de Goiás*. Dissertação (Mestrado). Brasília: Instituto de
652 Geociências - UNB.
653 <https://doi.org/10.1190/sbgf2011-268>
- 654
655 Furtado, S. M. A., Scheibe, L. F. (1989). Ocorrência dos lamprófiros associados aos
656 distritos alcalinos de Lages e de Anitápolis, SC. *Geochimica Brasiliensis*, 2(2), 149-
657 160.
- 658
659 Jacques, P. D., Machado, R., Nummer, A. R. (2010). Lineamentos estruturais na
660 borda leste da Bacia do Paraná em Santa Catarina: Análise multiescala com base
661 em imagens Landsat e Srtm. *Revista Pesquisa em Geociências*, 37(2), 117-131.
- 662
663 Jacques, P. D., Machado, R., Nummer, A. R. (2012). A comparison for a multiscale
664 study of structural lineaments in southern Brazil: Landsat-7 etm+ and shaded relief
665 images from srtm3- dem. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84(4), 931-942.
666 <https://doi.org/10.1590/s0001-37652012000400008>
- 667
668 Jacques, P. D., Machado, R., Oliveira, R. G., Ferreira, F. J. F., Castro, L. G.,
669 Nummer, A. (2014). Correlação de lineamentos (magnéticos e topográficos) e
670 estruturas rúpteis fanerozoicas com zonas de cisalhamentos pré-cambrianas do
671 embasamento da bacia do Paraná, Estado de Santa Catarina, Brasil. *Brazilian*
672 *Journal of Geology*, 44(1), 39-54.
- 673
674 Loczy, L. (1968). Basic and alkaline volcanics of the state of Santa Catarina. *Anais*
675 *da Academia Brasileira de Ciências*, 40, 187-193.
- 676
677 Machado, R., Teixeira, W. (2008). Idades (40Ar/39Ar) do magmatismo alcalino do
678 distrito alcalino de Lages, SC. *IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*.
679 Cascavel: Coluna do Saber.
- 680
681 Machado, R., Roldan, L. F., Jacques, P. D., Fassbinder, E., Nummer, A. R. (2012).
682 Tectônica transcorrente mesozoica-cenozoica no domo de Lages – Santa Catarina.
683 *Revista Brasileira de Geociências*, 42(4), 799-811.
684 <https://doi.org/10.5327/z0375-75362012000400011>
- 685
686 Manfredi, T. R., Bastos Neto, A. C., Pereira, V. P., Barbanson, L., Schuck, C. (2013).
687 The parisite-(Ce) mineralization associated with the Fazenda Varela carbonatite
688 (Correia Pinto, Sc). *Revista Pesquisa em Geociências*, 40, 295-307.
- 689
690
691 Marangoni, Y. R., Mantovani, M. S. M. (2013). Geophysical signatures of the alkaline
692 intrusions bordering the Paraná Basin. *Journal of South American Earth Sciences*,
693 41, 83-98.
694 <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2012.08.004>
- 695

- 696 Mitchell, R. H. (2005). Carbonatites and Carbonatites and Carbonatites. *The
697 Canadian Mineralogist*, 43, 2049-2068.
698 <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2049>
- 699
- 700 Paiva, T. G. (1933). *Geologia do município de Lages, Santa Catarina*. Rio de
701 Janeiro: Ministério da Agricultura. (Boletim do Serviço Geológico Mineralógico, 69).
- 702
- 703 Pires, A. C. B. (1995). Identificação geofísica de áreas de alteração hidrotermal,
704 Crixás-Guarinos, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 25(1), 61-68.
705 <https://doi.org/10.25249/0375-7536.19956168>
- 706
- 707 Ribeiro, V. B. (2011). *Modelagem geofísica do complexo alcalino de Tapira*.
708 Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências
709 Atmosféricas – USP.
- 710
- 711 Roldan, L. F. (2007). *Tectônica Rúptil Meso-Cenozóica na Região do Domo de
712 Lages (SC)*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP.
713 <https://doi.org/10.11606/d.44.2007.tde-31072007-155414>
- 714
- 715 Roldan, L. F., Machado, R., Steiner, S. S., Warren, L. V. (2010). Análise de
716 lineamentos estruturais do Domo de Lages (SC) com uso de imagens de satélite e
717 mapas de relevo sombreado. *Geologia USP. Série Científica*, 10, 57-72.
718 <https://doi.org/10.5327/z1519-874x2010000200005>
- 719
- 720 Rugenski, A. (2006). *Investigação geofísica dos complexos alcalinos do sul e
721 sudeste do Brasil*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Astronomia, Geofísica e
722 Ciências Atmosféricas - USP.
723 <https://doi.org/10.1590/s0102-261x2006000400014>
- 724
- 725 Scorz, E. P. (1937). Olivina melilitito – Uma rocha rara e até agora desconhecida no
726 Brasil continental. *Engenharia, Mineração e Metalurgia*, 42(252), 235-237.
- 727
- 728 Scheibe, L. F. (1974). Nota preliminar sobre o carbonatito Fazenda Varela, Lages,
729 SC. *XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*, 1. Porto Alegre: SBG.
- 730
- 731 Scheibe, L. F. (1976). Fazenda Varela Carbonatite, Lages, Santa Catarina, Brazil. *I
732 Simpósio Internacional de Carbonatitos*, 137-146. Poço de Caldas: DNPM.
- 733
- 734 Scheibe, L. F. (1979). *Estudo petrológico e geoquímico dos carbonatitos da
735 Fazenda Varela, SC*. Dissertação (Mestrado). Porto Alegre: Instituto de Geociências
736 - UFRGS.
- 737
- 738 Scheibe, L. F. (1986). *Geologia e Petrologia do Distrito Alcalino de Lages, SC*. Tese
739 (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP.
740 <https://doi.org/10.11606/t.44.2016.tde-16022016-131224>
- 741
- 742 Scheibe, L. F., Formoso, M. L. L. (1979). Estudo geoquímico de carbonatitos da
743 Fazenda Varela, Lages, SC. *XXX Congresso Brasileiro de Geologia*, 213. Recife:
744 SBG.
- 745

- 746 Scheibe, L. F., Formoso, M. L. L. (1982). Contribuição da geoquímica das terras
747 raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. *Revista*
748 *Brasileira de Geociências*, 12(4), 553-561.
749 <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1982124553561>
- 750 Scheibe, L. F., Kawashita, K., Gomes, C. B. (1985). Contribuição à geocronologia do
751 Complexo Alcalino De Lages, SC. *II Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*, 299-307.
752 Florianópolis: SGB.
- 753 Shives, R. B. K., Charbonneau, B. W., Ford, L. K. (2000). The detection of potassic
754 alteration by gamma-ray spectrometry – Recognition of alteration related to
755 mineralization. *Geophysics*, 65(6), 2001-2011.
756 <https://doi.org/10.1190/1.1444884>
- 757 Swain, C. J. (1976). A FOTRAN IV program for interpolating irregularly spaced data
758 using the difference equations for minimum curvature. *Computers e Geosciences*,
759 1(4), 231-240
760 [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(76\)90071-6](https://doi.org/10.1016/0098-3004(76)90071-6)
- 761 Thompson, D. T. (1982). Eulph - A new technique for making computer-assisted
762 depth estimates from magnetic data. *Geophysics*, 47(1), 31–37.
- 763
- 764 Traversa, G., Scheibe, L. F., Barbieri, M., Beccaluva, L., Coltorti, M., Conte, A. M.,
765 Garbarino, C., Gomes, C. B., Macchiotta, G., Morbidelli, L., Ronca, S. (1994).
766 Petrology and mineral chemistry of the alkaline district of Lages, SC, Brazil.
767 *Geochimica Brasiliensis*, 8(2), 214.
- 768
- 769 Traversa, G., Barbieri, M., Beccaluva, L., Coltorti, M., Conte, A. M., Garbarino, C.,
770 Gomes, C. B., Macchiotta, G., Morbidelli, L., Ronca, S., Scheibe, L. F. (1996). Mantel
771 source and differentiation of alkaline district of Lages, SC, Brazil. *Eur. J. Mineral*, 8,
772 193-208.
773 <https://doi.org/10.1127/ejm/8/1/0193>
- 774 Woolley, A. R., Kempe, D. R. C. (1989). Carbonatites: nomenclature, average
775 chemical compositions, and element distribution In: Bell, K. (ed.) *Carbonatites:*
776 *Genesis and Evolution*. 1989. London: Unwin Hyman.
- 777
- 778 Zálan, P. V., Wolff, S., Appi, V. T., Zanotto, O. A. (1987). Tectônica e sedimentação
779 da bacia do Paraná. *III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*, 441-474. Curitiba: SBG.
- 780
- 781
- 782
- 783
- 784
- 785

4.2MANUSCRITO 2 : THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS, RARE EARTH ELEMENTS, NIOBIUM AND BARIUM IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX, BRAZIL

25/06/2019

Zimbra

Zimbra

tamara.manfredi@cprm.gov.br

Successfully received: submission THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF P, REE, Nb AND Ba IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX, BRAZIL for Journal of Geochemical Exploration

De : Journal of Geochemical Exploration <EviseSupport@elsevier.com> Dom, 02 de jun de 2019 16:52

Assunto : Successfully received: submission THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF P, REE, Nb AND Ba IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX, BRAZIL for Journal of Geochemical Exploration

Para : tamara manfredi <tamara.manfredi@cprm.gov.br>

Responder para : gexplo-ec@elsevier.com

This message was sent automatically.

Ref: GEXPLO_2019_262

Title: THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF P, REE, Nb AND Ba IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX, BRAZIL

Journal: Journal of Geochemical Exploration

Dear Ms. Reginatto Manfredi,

I
Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Journal of Geochemical Exploration. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at:
http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=GEXPLO and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of Geochemical Exploration

Have questions or need assistance?

For further assistance, please visit our [Customer Support](#) site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISE® via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

Copyright © 2018 Elsevier B.V. | [Privacy Policy](#)

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156677.

1 THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS, RARE EARTH
2 ELEMENTS, NIOBIUM AND BARIUM IN SOILS AND STREAM SEDIMENTS
3 AROUND THE FAZENDA VARELA CARBONATITE, LAGES ALKALINE COMPLEX,
4 BRAZIL

5
6
7 Tamara Reginatto Manfredi*^{1,2}, Cláudio Gerheim Porto³, Artur Cesar Bastos Neto²,
8⁴, Vitor Paulo Pereira⁵
9

10¹ CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Av. Ulysses Guimarães, 2862 - Sussuarana,
11 Salvador – BA / Brazil, ZIP CODE: 41213-000 tamara.manfredi@cprm.gov.br

12² Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande
13 do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Rio Gra ZIP CODE: 91501-
14 970, RS, Brasil, artur.bastos@ufrgs.br.

15³ Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro
16 (Av. Athos de Silveira Ramos 274- Cidade Universitária, Rio de Janeiro ZIP CODE:
17 21941-916 RJ, Brazil) porto@geologia.ufrj.br.

18⁴ Programa de Pós-graduação em Avaliação de Impactos Ambientais, Universidade
19 La Salle, Avenida Victor Barreto 2288, Canoas ZIP CODE: 92010-000, RS,
20 artur.neto@unilasalle.edu.br.

21⁵ Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Av. Bento
22 Gonçalves, 9500 , ZIP CODE: 91501-970, Porto Alegre – RS - Brazil),
23 vitor.pereira@ufrgs.br

24
25 Declarations of interest: none

26
27 *corresponding author

28
29 **ABSTRACT**

30 The Lages Alkaline Complex, located in southern Brazil, consists of several isolated
31 alkaline bodies that intruded Gondwanan sedimentary rocks from the Paraná Basin
32 during the Cretaceous. Among the various lithologies found, the dolomite carbonatite
33 Fazenda Varela is important due to the presence of several economically important
34 elements such as rare earth elements, phosphorus, niobium, thorium, uranium, and
35 barium. This carbonatite is a 700 m diameter body that intruded the sandstones of
36 the Rio Bonito Formation and is covered almost entirely by brecciated enclosing
37 rocks or a thick soil layer. The composition of the carbonatite is heterogeneous and
38 reflects different carbohydrothermal processes that interacted with it during its
39 evolution. Due to the scarcity of outcrops, stream sediment and soil surveys were
40 necessary to understand how the strategic elements were distributed in the
41 carbonate body and its surroundings. Exploratory data analysis and multivariate
42 analysis procedures were essential for understanding the behavior of the
43 mineralizing fluid (which contains phosphorus, niobium, uranium and zircon) during
44 the evolution of the carbonatite and the accumulation and geochemical dispersion of
45 the elements during the intemperic processes. The results of this study indicate that
46 there are at least three anomalous areas for phosphorus, niobium, and heavy rare
47 earth elements in the soil data; these are associated with areas in which carbonatite

48 samples are brecciated, oxidized, and severely cut by apatite veins associated with
49 pyrochlore and the presence of late zircons. In addition, the geochemical dispersion
50 of these elements occurred in a clastic manner and was limited to the vicinity of the
51 Fazenda Varela carbonatite, although anomalies enriched in phosphorus and heavy
52 rare earth elements were identified in stream sediments in the southwestern part of
53 the district and may be related to bodies not yet identified.

54
55 Keywords: carbonatite, soil, stream sediments, P, Nb, REE
56

57 1. INTRODUCTION

58 The Lages Alkaline District (LAD) is an important occurrence of an ultramafic-
59 alkaline-carbonatite suite in southern Brazil. This complex was studied by Scheibe
60 (1979), Scheibe and Formoso (1982), Traversa et al. (1994), Dani (1998), Menegotto
61 and Formoso (1998), Comin-Chiaromonti (2002), and Manfredi et al. (2013), who
62 characterized its chemistry and examined its economic potential. In these studies,
63 high concentrations of high-field-strength trace elements (HFSE) such as rare earth
64 elements (REE), Nb, Th, U, and P were observed, mostly in the dolomite carbonatite
65 found in the Fazenda Varela (FVC). The FVC is a circular subvolcanic body,
66 approximately 700 m in diameter and more than 100 m deep (Manfredi et al., under
67 review), which intruded sandstones of the Rio Bonito Formation and caused intense
68 brecciation. This body is almost completely covered by quartz-feldspathic breccias,
69 well-developed surface soil, and very dense vegetation. Field studies show different
70 phases brecciation and vein phases, indicating that several carbohydrothermal
71 processes were responsible for the formation of the mineralogical assembly.

72 Although some bauxite and clay deposits, exposed from the weathering of
73 phonolites, are still being exploited in this district, the mineralization of REE, P, Ba,
74 Th, U, and Nb has not been studied sufficiently. The scarcity of outcrops caused by
75 the humid subtropical climate has been one of the main obstacles to the study of this
76 mineralization.

77 In this study, it was possible to separate the enrichment zones of P, Nb, and
78 REE within the body from the results of a geochemical soil survey on the carbonatite
79 and to identify the dispersion of these elements from lithochemical analyses of the
80 outcropping rocks and a geochemical survey of stream sediments (SS) collected in
81 the main drains along the whole alkaline complex. The main objective of the soil
82 study was to identify possible anomalies in economically relevant elements (such as
83 P, ETR, Ba, Nb, Th, and U, among others) associated with the carbonatite and verify

tendencies in the distribution of these elements to identify the best regions for conducting future drilling. The SS survey prospected for these mineralizations throughout the entire LAC region to evaluate whether the carbonatite signature could be identified in the drainage of the complex and to try to find the primary phases of the FVC, which are usually more enriched in P and Nb. To facilitate the comparison of geochemical data from soil and SS with those from their possible source rock, statistical analyses were performed to understand the behavior and geochemical dispersion of the elements during the weathering processes of the FVC and other alkaline rocks in the LAC.

93

94 **2. GEOLOGICAL SETTING**

95

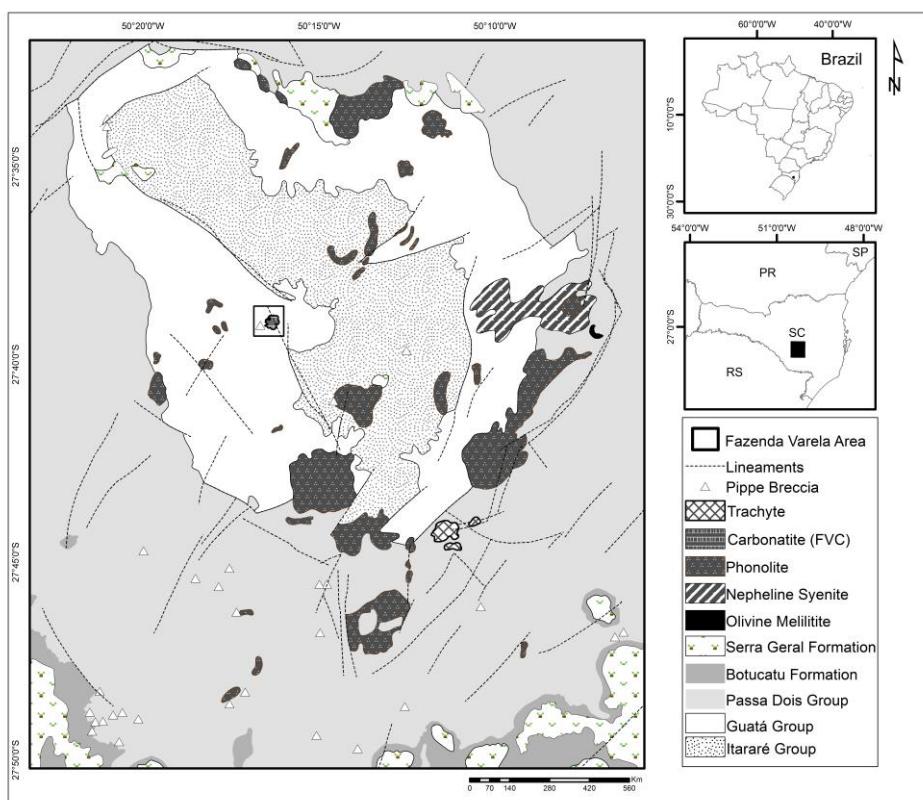
96 The region is composed mainly of Gondwanan sedimentary rocks from Paraná Basin (Figure 1). The rocks of the Gondwana I supersequence (Milani, 2007) are the enclosing rocks of the LAC; their formation is related to marine and continental environments formed by a complete transgressive-regressive cycle during the Permian (Milani, et al. 2007). According to Wildner et al. (2014), the Itararé Group consists of sandstones and sandy matrix conglomerates interspersed with shales formed from a periglacial, subglacial, or glacier-to-glacial environment, dating from the Devonian to the Neocarboniferous. The Guatá Group contains rocks derived from coastal, marine, and fluvial-deltaic sedimentation and consists of siltstones and shales. The Rio Bonito Formation, one of many in the Guatá group, is found around the FVC and exhibits sedimentary cyclicity (sometimes sandy and sometimes pelitic), which represents the basal level oscillation in the accumulation basin. Coal and high concentrations of uranium are found in this formation (Milani, et al. 2007). The Passa Dois Group consists of sandstones and pellets derived from lacustrine, deltaic, aeolian, and some riverine deposits of the Rio do Rasto Formation. The Serra Alta and Teresina formations present shallow marine deposits, alternating between pellets and argillites, and limestone occurrences. The Iratí Formation consists of shales, siltstones, and bituminous argillites bearing fossils of marine reptiles.

114 The igneous rocks of the LAC intruded into these sedimentary rocks, creating an approximately 1,200 km² dome-shaped structure in the Late Cretaceous. These rocks were grouped by Scheibe (1986) into (i) leucocratic alkaline rocks, consisting of phonolites, nepheline syenite, and analcrite trachyte; (ii) ultrabasic rocks composed of

118 olivine melteigite, olivine melilite, and nephelinites; (iii) pipe breccia and kimberlites;
 119 and (iv) carbonatite and associated breccia. Geochronological studies performed by
 120 Scheibe (1986) using the K-Ar and Rb-Sr methods indicated ages of 63 to 78 Ma and
 121 81 ± 8 Ma, respectively.

122 The leucocratic alkaline rocks, the most abundant rocks in the LAC, are
 123 mineralogically composed of differing proportions of K-feldspar, clinopyroxene
 124 (aegirine-augite series and diopside), feldspathoid (nepheline, sodalite) and biotite
 125 contents, with minor quantities of fluorite, pyrochlore, melanite, titanite, spinel and
 126 apatite, and with a fine-grained texture. Analcite and carbonates are found in porous
 127 rock. The ultrabasic rocks, in general, present much contamination from the
 128 enclosing rocks. They are of very fine texture and show a high degree of weathering.
 129 The mineralogical composition largely consists of diopside, olivine, nepheline,
 130 phlogopite, melilite, perovskite and apatite. The pipe breccia and kimberlites show
 131 advanced weathering, and Scheibe (1986) identified their minerals as pyroxene,
 132 magnetite, ilmenite, garnet and zircon. In one kimberlite, he also identified blue
 133 corundum.

134



135

136 **Figure 1. Geological map of the Lages Alkaline Complex (LAC), modified from Scheibe (1986).**
 137

138 The FVC intruded the Rio Bonito Formation sandstones and caused intense
139 brecciation, carbonation, and silicification. The rocks that make up the FVC have a
140 fine to medium texture, colors that vary from gray to brown, and are intensely cut by
141 carbonate and/or apatite and microcrystalline quartz veins. The nesting sandstone
142 presents medium granulometry, a massive texture, and a well-selected reddish color;
143 it is composed predominantly of quartz, orthoclase, and biotite. The breccias have
144 quartz-feldspathic compositions and contain different proportions of carbonate
145 minerals. In the more homogeneous parts of the breccia (those without carbonatitic
146 veins), silicification has caused the crystallization of the interstitial hydrothermal
147 quartz grains, “erasing” the limits of the primary grains of the sedimentary rocks. The
148 “silica mass” formed contains well-developed carbonate crystals that originate from
149 the second magma phase of the carbonatite and show areas well marked by
150 impurities (Fe oxides).

151 The FVC, with a diameter of 700 m and a depth of at least 100 m, is composed
152 of several hypabyssal intrusions that form a circular shape (Manfredi et al., under
153 review). The carbonatite occurs in two hills, denoted “North” and “West” by Scheibe
154 (1979). Outcrops are rare on both hills; the rocks are usually weathered and/or with
155 high porosity, resulting in a lateritic profile where the ferruginous crusts can be up to
156 0.5 m thick (Menegotto and Formoso, 1998). The weathered rock and ferruginous
157 crusts are basically formed by residual barite crystals from carbonatite, hematite, and
158 goethite derived from ankerite and Fe-dolomite. The formation of these crusts is
159 probably related to the same climatic event that created the Lages bauxite deposits
160 during the Neogene (Dani, 1998).

161 The carbonatites may be brown or gray. The breccias and the carbonatite veins
162 are cuted by small veins filled with calcite and/or quartz. The presence of laterite and
163 cumulates of centimetric magnetite crystal are common in the carbonatite soil.
164 Hematite and goethite were identified as products of magnetite and pyrite alteration,
165 and also from ankerite and Fe-dolomite.

166 The carbonatite are mainly composed by the primary carbonates dolomite, Fe-
167 dolomite and ankerita. The primary carbonates occur as perfect rhombohedral
168 grains, with approximately 0.4 mm (Cbn1 in Fig. 6A) or also as completely
169 xenomorphic crystals. Ankerite also occurs as smaller rhomboedral or xenomorphic
170 late primary or hydrothermal crystals positioned in dolomite and Fe-dolomite
171 interstices. Fe and Mn bearing impurities highlight the carbonate zonation and

172 clouded the core crystals. The primary carbonates have inclusions of primary
173 pyrochlore, apatite and barite. Monazite crystals were observed only in SEM images.
174 At the edges of the primary carbonates commonly occur overgrowths of calcite,
175 which is part of the carbothermal paragene, REE-fluorcarbonates often accompanied
176 by barite and apatite.

177

178 **3. MATERIAL AND METHODS**

179

180 Carbonatite and quartz-feldspathic breccias were studied from 19 rock samples
181 collected in the West and North hills: three were carbonatite, one each of carbonatite
182 saprolite and sandstone, and fourteen of quartz-feldspathic breccia. These samples
183 were analyzed by Acme Labs (Canada) using the ICP-ES method (SiO_2 , Al_2O_3 ,
184 Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , LOI, C, and S) in solutions
185 via lithium metaborate/tetraborate fusion and nitric acid digestion. Trace elements
186 (Au, Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se,
187 Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,
188 Tm, Yb, and Lu) were analyzed using ICP-MS via aqua regia digestion. To complete
189 the geochemical data collected on these rocks, we also used data from Scheibe
190 (1979), Menegotto and Formoso (1998), and Comin-Chiaromonti (2002).

191 The soil and SS samples were collected by the Brazilian Geological Survey
192 (CPRM) Phosphate Project (Abram et al., 2011 and Abram et al., 2016). Soil samples
193 were collected on the FVC body on both hills. Ninety-seven soil samples were
194 collected from the B horizon using a semi-regular mesh at intervals of approximately
195 50 m. These soil samples were dried, disaggregated, sieved to between 80 mesh
196 and 150 mesh, and subjected to chemical analyses at the SGS Geosol® laboratory.
197 The presence of Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg,
198 In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta,
199 Tb, Te, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn, and Zr were determined using ICP-OES and
200 ICP-MS via aqua regia digestion. Soil samples with REE analytical results above the
201 detection upper limit were reanalyzed with ICP-MS after fusion with lithium
202 metaborate. The sediment sampling was carried out by the streams that cut through
203 the rocks from the Rio Bonito Formation; 49 samples were collected at the limits of
204 the LAC, in 2,500 km² area. To obtain more robust statistical parameters, we
205 included another 393 samples, collected in a larger extension of the sedimentary

206 areas of the basin, in this study. The mineralogical composition of the SS samples
207 were determined via semi-quantitative analyses of heavy minerals by SGS Geosol
208 Laboratories. These results are reported as percentages of the total grains found,
209 approximated for each mineral. To identify and classify anomalies from the SS and
210 soils, the data were initially subject to an exploratory analysis using box-and-whisker
211 plots, which is an approach introduced by Tukey (1977) to study data that does not
212 follow a standard model of distribution. The geochemical data were evaluated using
213 univariate, bivariate, and multivariate analyses for an understanding of the meaning
214 of the geochemical associations.

215 Duplicate samples and replicate analyses were used for quality control. The
216 elements Au, B, Ge, Hf, Hg, R, S, Se and Te were excluded from the statistical
217 analysis of SS, and Au, B, Ca, Cd, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ge, Hf, Hg, Nd, Pr, Sm, Na,
218 Re, S, Sb, Se, Ta, Tm, Te, and Ti were excluded from the soil statistics, either
219 because they had more than 20% of the data below the detection limit, or because
220 they failed in field duplicates and laboratory replications (Thompson-Howarth). Thus,
221 35 valid elements were considered for statistical analyses of SS, and 37 for soils. In
222 the approved data matrix, the concentrations reported as being below the detection
223 limit (DL) were multiplied by 0.5 for statistical analysis. The data obtained were
224 processed with Statistica® software, which divided the data into up to 6 categories,
225 based on the quartile values: (I) between the minimum value and the first quartile
226 (Lower Hinge - LH); (II) between the first quartile and the median (second quartile);
227 (III) between the median and the third quartile; (IV) between the third quartile and the
228 maximum value (Upper Hinge - UH). The set of values between the first and third
229 quartiles is called the interquartile range (IQR), which consists of the half of the
230 values closest to the distribution center, interpreted in this paper as the background
231 population. Subsequently, the values above the UH (thresholds) were divided into
232 three further categories according to the following formula: (IV) Third Threshold = $1.5 \times \text{IQR}$;
233 (V) Second Threshold = $3.0 \times \text{IQR}$ and (VI) First Threshold = $6.0 \times \text{IQR}$, in
234 addition to (VII) maximum values (outliers which have values above the 1st
235 threshold). Multivariate statistical methods are extremely sensitive to distortions
236 caused by asymmetry of the data set and the presence of outliers. Therefore, it was
237 necessary to log-transform the contents, and exclude extreme values that remained
238 after the transformation. A maximum of seven categories were used, depending on

239 the element, from the quartiles and thresholds (where they existed), to represent the
240 isolines of the elements' interpolation maps. The outliers were evaluated separately.

241

242 **4. RESULTS**

243

244 **4.1 LITHOCHEMISTRY OF THE FAZENDA VARELA CARBONATITE AND**
245 **ASSOCIATED ROCKS**

246

247 The FVC intruded the sandstones of the Rio Bonito Formation causing
248 brecciation, carbonation and silicification. The chemical compositions of the rocks in
249 outcrops on the West and North hills are shown in Table 1 (major and trace
250 elements) and Table 2 (REE). The carbonatite is fine to medium-grained, gray or
251 brown in color, and intensely cut by veins of microcrystalline quartz, carbonate and/or
252 apatite. The sandstone is arkosic, massive, tan-yellow, medium-grained, well
253 selected, and composed of quartz, orthoclase and biotite. In contact with carbonatitic
254 fluids, the sandstone can be brecciated, silicified and carbonated. The breccias are
255 composed of quartz, orthoclase and different proportions of carbonate minerals. In
256 the homogeneous parts of the breccia (those without carbonatitic veins), silicification
257 induces hydrothermal quartz crystallization in the grains' interstices, "erasing" the
258 boundary of the primary grains of the sedimentary rocks. The "silica mass" formed
259 contains well-developed carbonate crystals, which originate from the
260 carbohydrothermal phase, and show cleavage marked by impurities (Fe oxides). The
261 sample FV 05 is a carbonated breccia which is Si-rich due to a silicification process.
262 The sample FV 13 is a carbonated breccia which is enriched in Ca, Mg, Mn, P, Sr,
263 Ba, C, Nb, U, Y, and REE by comparison with the silica breccias (FV 04) and
264 sandstone (FV 02).

265

266 **Table 1. Major and trace elements data from Fazenda Varela carbonatite and enclosing**
 267 **rocks (sample II.4.2.b from Menegotto and Formoso, 1998).**

ELEMENT (%)	SAMPLE						
	SANDSTONE	BRECCIA			BROWN CARBONATITE	GRAY CARBONATITE	WEATHERED CARBONATITE
		FV 02	FV 04	FV 05	FV 13	CVF 16	CVF 17
SiO ₂	61.43	60.1	65.57	41.94	2.96	0.69	4.34
Al ₂ O ₃	7.65	11.24	9.73	11.49	1.71	0.22	0.55
CaO	0.02	n.d.	6.23	6.91	33.29	20.59	0.77
Fe ₂ O ₃ T	19.21	12.33	3.20	11.98	12.25	10.72	38.91
K ₂ O	5.24	6.43	6.46	8.67	0.45	0.14	-
MgO	0.07	0.09	0.37	2.97	5.14	8.05	0.54
Na ₂ O	0.13	0.17	0.25	0.32	0.58	0.05	-
MnO	0.05	0.65	0.37	1.33	1.75	1.47	5.23
P ₂ O ₅	0.07	0.14	0.07	0.32	13.91	0.03	0.59
TiO ₂	0.69	0.51	0.20	0.55	0.04	< D.L.	-
SrO	0.01	0.11	0.08	0.32	1.27	0.26	0.20
BaO	8.71	12.98	5.95	10.78	1.46	>1000	21.66
CO ₂	0.40	1.90	4.69	8.79	21.47	35.84	0.45
Total	103.68	106.64	103.17	106.37	96.27	78.06	73.24
Nb(ppm)	875.80	759.90	161.80	1295.70	913.00	89.40	114
Th (ppm)	111.70	165.40	62.30	88.10	290.20	337.80	650
U (ppm)	6.20	7.20	6.80	16.20	33.90	8.40	27.8
Y (ppm)	10.80	47.10	17.40	67.20	1738.70	50.40	n.d.
Th/U	18.02	22.97	9.16	5.44	8.55	40.12	29

268 *n.d. = no data

269

270 **Table 2. REE data from the Fazenda Varela carbonatite and enclosing rocks (sample II.4.2.b**
 271 **from Menegotto and Formoso, 1998).**

ELEMENT (ppm)	SAMPLE						
	SANDSTONE	BRECCIA			BROWN CARBONATITE	GRAY CARBONATITE	WEATHERED CARBONATITE
		FV 02	FV 04	FV 05	FV 13	CVF 16	CVF 17
La	58.1	143.7	182.1	384.5	2324.50	4285.70	5503
Ce	338.7	1660.7	323.2	693.5	4129.70	5519.20	9408
Pr	15.1	22.5	31.77	69.5	413.89	419.69	n.d.
Nd	55.5	66.5	103.5	227.1	1362.90	1057.60	2485
Sm	9.81	11.28	14.94	31.02	220.95	102.13	303
Eu	2.8	4.12	4.4	8.73	78.33	24.74	74.2
Gd	6.87	9.07	9.86	19.7	230.78	66.18	215
Tb	0.85	1.74	1.21	2.96	52.64	5.66	24.1
Dy	3.63	9.3	4.33	13.74	331.31	18.68	76.5
Ho	0.59	1.99	0.6	2.54	72.01	1.91	n.d.
Er	1.18	5.4	1.47	6.66	174.09	3.62	n.d.
Tm	0.17	0.76	0.2	0.96	21.56	0.47	n.d.
Yb	1.46	4.31	1.1	5.31	103.97	3.19	2.1
Lu	0.18	0.56	0.16	0.72	12.27	0.39	0.42
Sum	494.94	1941.93	678.84	1466.94	9528.90	11509.16	18091
ΣLREE	480.01	1908.8	659.91	1414.35	8530.27	11409.06	17773.20
ΣHREE	14.93	33.13	18.93	52.59	998.63	100.10	318.12
LREE/HREE	32.15	57.62	34.86	26.89	8.54	113.98	56.87
(La/Yb) _{cn}	26.83	22.48	111.61	48.82	15.07	905.77	1773.13

272 *n.d. = no data

273

274 Figure 2 shows the chondrite-normalized REE pattern diagram (Boynton, 1984)
 275 of sandstone, breccia, and gray, brown and weathered carbonatite. The enclosing
 276 sandstone (FV 02) has high LREE / HREE fractionation and positive Ce anomalies,
 277 caused by the increased degree of oxidation (transformation of Ce³⁺ into Ce⁴⁺).
 278 Generally, the breccias show REE patterns similar to sandstone, although they have
 279 higher REE contents. Unlike the other breccias, sample FV 04 shows an REE pattern

similar to brown carbonatite (CVF 16), which has HREE-enrichment and lower REE fractionation. The enrichment in HREE and Y of brown carbonatite was not completely understood. Probably it was caused by the interaction with the carbohydrothermal fluid, as verified by Manfredi et al. (unpublished results) from studies of crystallochemistry. However, the FV 04 fractionation may not be related to the carbohydrothermal fluid, and may have been caused by weathering, reflecting on the loss of LREE. The possibility of HREE enrichment of brown carbonatite by weathering can be rejected, since the sample does not have Ce anomalies and has the same LREE levels as gray carbonatite, signaling that there was no loss of these elements. In addition, in the paper of Manfredi et al. (under review), the authors demonstrate by crystallochemistry that the hydrothermal apatite, found only in the brown samples, have lower REE fractionation than expected, as well the whole rock. Unlike the brown carbonatite, the gray samples (CVF 17) shows high REE fractionation.

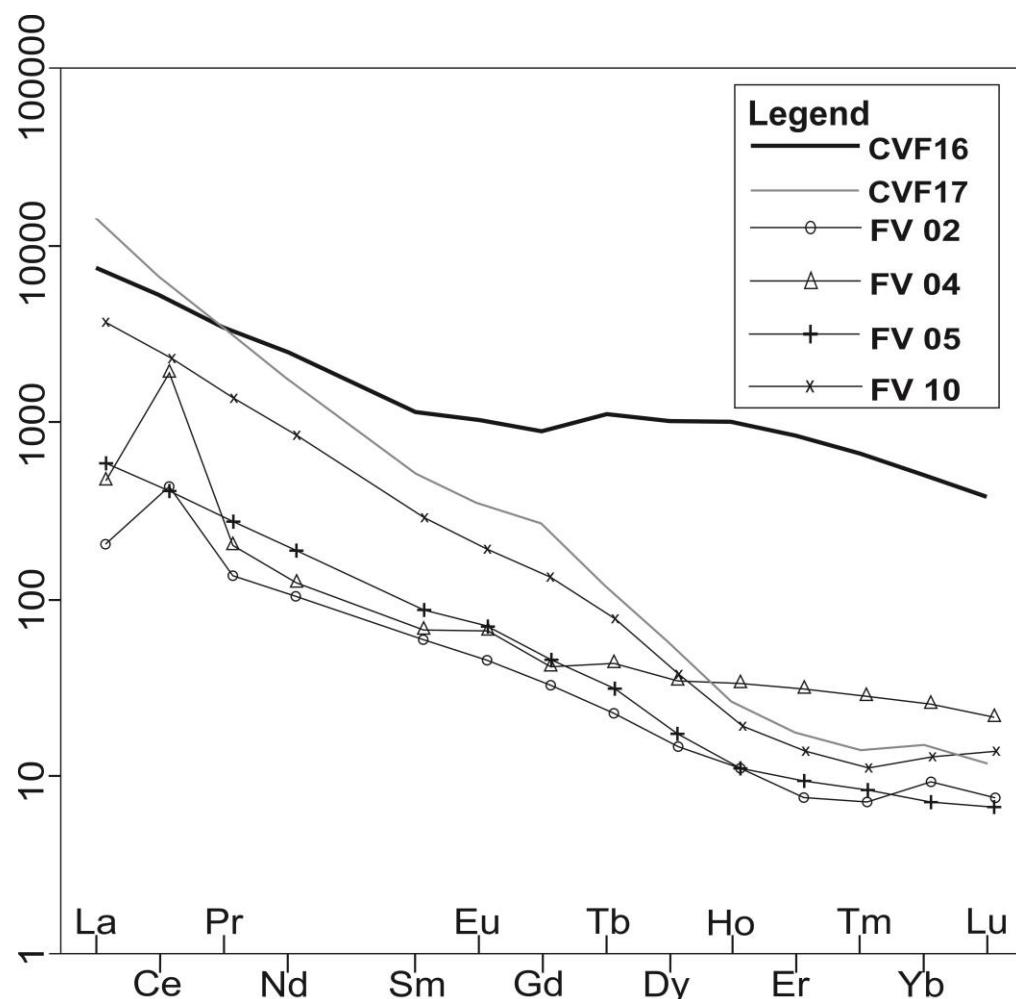


Figure 2. Chondrite-normalized REE pattern diagram (Boynton, 1984) of sandstone, breccia, and gray, brown and weathered carbonatite.

298 4.2 STREAM SEDIMENT GEOCHEMISTRY

299

300 The LAC drainage pattern is typically rectangular, but ring-shaped or radial near
 301 the alkaline outcrops. The statistical parameters obtained from the sediments
 302 sampled throughout the area are presented in Table 3. Outliers of Ba, Mg, Ti, Co,
 303 Cu, Li, Nb, Sc, V, Zr, P, Th, U, Y and REE were identified from the box-and-whisker
 304 plots. These anomalies are located close to the alkaline rocks.

305

ELEMENT	MEAN	QUARTILE			THRESHOLD			MINIMUM	MAXIMUM
		LOWER	MEDIAN	UPPER	3 ^o	2 ^o	1 ^o		
Al%	0.96	0.56	0.83	1.24	2.26	3.28	5.32	0.16	4.49
Ca%	0.10	0.03	0.06	0.13	0.28	0.43	0.73	< D.L.	0.92
Fe%	2.46	1.37	2.01	2.86	5.10	7.33	11.80	< D.L.	15.00
Mn%	0.041	0.02	0.03	0.05	0.09	0.13	0.22	< D.L.	0.34
Mg%	0.16	0.05	0.13	0.22	0.48	0.73	1.24	0.01	1.56
K%	0.11	0.06	0.10	0.14	0.26	38	0.62	0.02	0.89
P(ppm)	200	100	200	300	600	900	1400	< D.L.	1700
Ba(ppm)	103.19	52.00	90.00	126.00	237.00	348.00	570.00	8.00	1,572.00
Sr(ppm)	12.09	3.60	6.60	16.90	36.85	56.80	-	< D.L.	94.00
Nb(ppm)	0.64	0.24	0.45	0.84	2	3	4	< D.L.	9
Li(ppm)	10.38	6.00	9.00	13.00	23.50	34.00	-	< D.L.	41.00
Be(ppm)	0.63	0.30	0.50	0.80	1.55	2.30	3.80	< D.L.	3.80
Sc(ppm)	3.28	1.50	2.40	3.80	7.25	10.70	17.60	0.20	39.60
V(ppm)	52.23	13.00	25.50	62.00	135.50	209.00	356.00	2.00	1,097.00
Cr(ppm)	11.69	6.00	10.00	16.00	31	46	76	< D.L.	79
Co(ppm)	7.94	3.40	6.60	9.40	18.40	27.40	45.40	0.40	115.30
Ni(ppm)	9.18	3.90	8.10	12.20	24.65	37.10	62.00	< D.L.	70.50
Cu(ppm)	16.34	5.50	10.40	22.20	47.25	72.30	122.40	0.70	123.20
Zn(ppm)	39.25	18.00	34.00	51.00	100.50	150.00	249.00	< D.L.	320.00
Sn(ppm)	0.90	0.50	0.80	1.10	2.00	2.90	4.70	0.02	5.80
Ga(ppm)	3.93	2.10	3.35	4.90	9.10	13.30	-	0.60	19.60
Rb(ppm)	12.12	6.90	10.40	15.30	27.90	40.50	-	1.30	51.30
Zr(ppm)	5.70	1.40	3.20	6.90	15.15	23.40	39.90	0.25	107.20
Mo(ppm)	0.51	0.22	0.43	0.66	1.32	1.98	3.30	< D.L.	4.43
Cs(ppm)	1.24	0.81	1.08	1.47	2.46	3.45	5.43	0.21	6.39
Cd(ppm)	0.06	0.03	0.05	0.08	0.16	0.23	0.38	< D.L.	0.39
Th(ppm)	6.41	3.50	5.00	7	12	17	27	1.00	73
U(ppm)	0.85	0.50	0.65	0.87	1.43	1.98	3.09	0.13	6.88
Pb(ppm)	9.58	6.20	8.25	11.40	19.20	27.00	42.60	1.50	100.90
Y(ppm)	5.51	3.32	4.57	6.18	10.47	14.76	23.34	0.46	47.35
La(ppm)	14.79	10.30	13.45	17.10	27.30	37.50	57.90	1.00	122.30
Ce(ppm)	33.78	23.38	29.92	39.19	62.91	86.62	134.05	2.51	323.69
Tb(ppm)	0.28	0.18	0.24	0.31	0.51	0.70	1.09	0.03	2.07
Yb(ppm)	0.42	0.20	0.30	0.50	0.95	1.40	2.30	< D.L.	4.60
Lu(ppm)	0.06	0.03	0.04	0.06	0.11	0.15	0.24	< D.L.	0.63
Σ REE(ppm)	49.33	34.16	44.08	57.06	91.41	125.76	194.46	3.60	450.38

306 < D.L. = Lower than Detection Limit

307 **Table 3. Basic statistical parameters of stream sediment samples from Barcia do Paraná (n = 308 442 samples).**

309

310 The spatial distributions of Nb, Ba, P and REE in the LAC are illustrated in
 311 Figures 3 and 4. These elements were chosen due to their economic importance and
 312 because they represent the signature of the FVC. The most important anomalies of
 313 these elements are associated with alkaline intrusions, although they are not
 314 exclusive to them. According to Scheibe (1986), Traversa et al. (1996) and Dani
 315 (1998) the rocks from the LAC have pyrochlore and apatite (<1%), which must be the

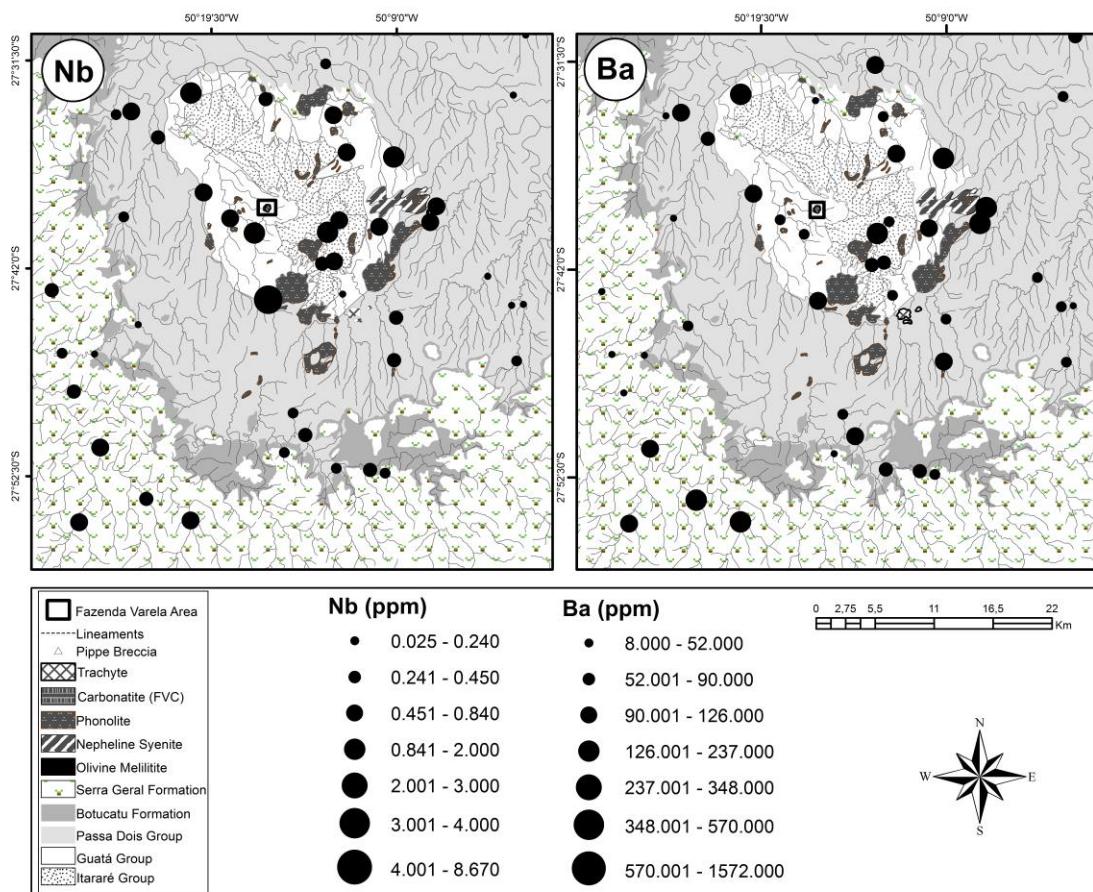
316 anomalies' source rather than the carbonatite. The Nb anomalies in the SS should be
317 related mainly to phonolites, which are the most abundant rock of the LAC, and may
318 be the principal source of sediment in the Nb-anomalous drainage (Figures 1 and 3).
319 The Ba anomalies are probably related to the nepheline syenite, since this rock
320 contains up to 0.30% Ba (Traversa et al., 1996). The background P in the SS has
321 limits between 0.01 and 0.03%; this is similar to the enclosing sandstone, which has
322 P contents around 0.02%. The higher P contents were found in the southwestern part
323 of the area (Figure 4), with anomalous contents up to 0.17%. The ultramafic alkaline
324 rocks, with the exception of the brown phase of the FVC, are the rocks with the
325 highest P content in the whole complex, with up to 0.24% P in the olivine melilitites
326 and 0.3% in the olivine nephelinite. However, the REE anomalies in the SS are
327 mainly related to the areas under influence from the phonolites, which have REE
328 contents up to 500 ppm. The chondrite-normalized REE pattern (Figure 5) of the SS
329 has a behavior very similar to that of the phonolite REE pattern, although the
330 sediments are poorer in REE than the rock due to the dilution in the drainage.

331 The correlational study of the elements in the sediment showed strong
332 associations (greater than 0.80) between REE and Y, Th, U, Al, Fe and Zn. These
333 results reflect the composition of carbonatite and other alkaline rocks from the
334 complex. Three anomalous samples (JCO-833, JCO-834 and JCO-835) observed in
335 the southwestern part of the study area (Figure 4) show the maximum P and HREE
336 values in the entire dataset. No outcrops of alkaline-carbonate rocks have been
337 reported in the literature near the drainage sub-basin where these samples were
338 collected. In the regional mapping performed by Scheibe (1986, Figure 1), that area
339 was considered as the Serra Geral domain, which cannot be the source of these
340 anomalous sediments due to being poor in REE and P.

341 The principal minerals observed in most of the heavy mineral concentrations in
342 the Lages region were magnetite, hematite, and ilmenite. They accounted for up to
343 75% of the total of the concentration. Magnetite is an important mineral in the
344 carbonatite, responsible for the strong magnetic anomalies observed using
345 magnetometry (Manfredi et al., under review). Garnet, pyroxene, and zircon were
346 present with a maximum content of 25% in the samples collected near the alkaline
347 rocks. Apatite, monazite, rutile, chromite, pyrite, epidote, hornblende, and scheelite
348 were also found in subordinate quantities. This mineralogy is strongly associated with

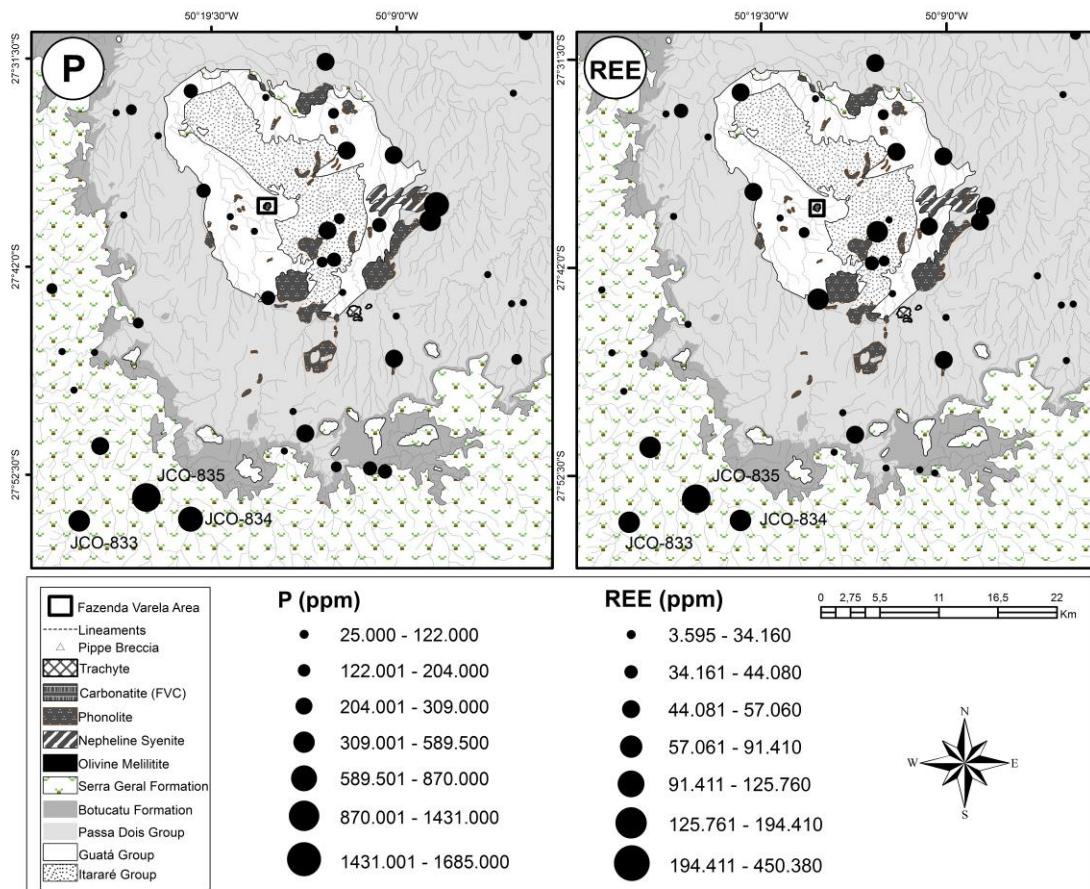
349 the alkaline rocks of the complex, although only apatite, monazite, and pyrite may be
 350 related to the Fazenda Varela carbonatite.

351



352

353 **Figure 3. Map of dispersion of Nb and Ba from stream sediment in the Lages Alkaline Complex.**
 354



355

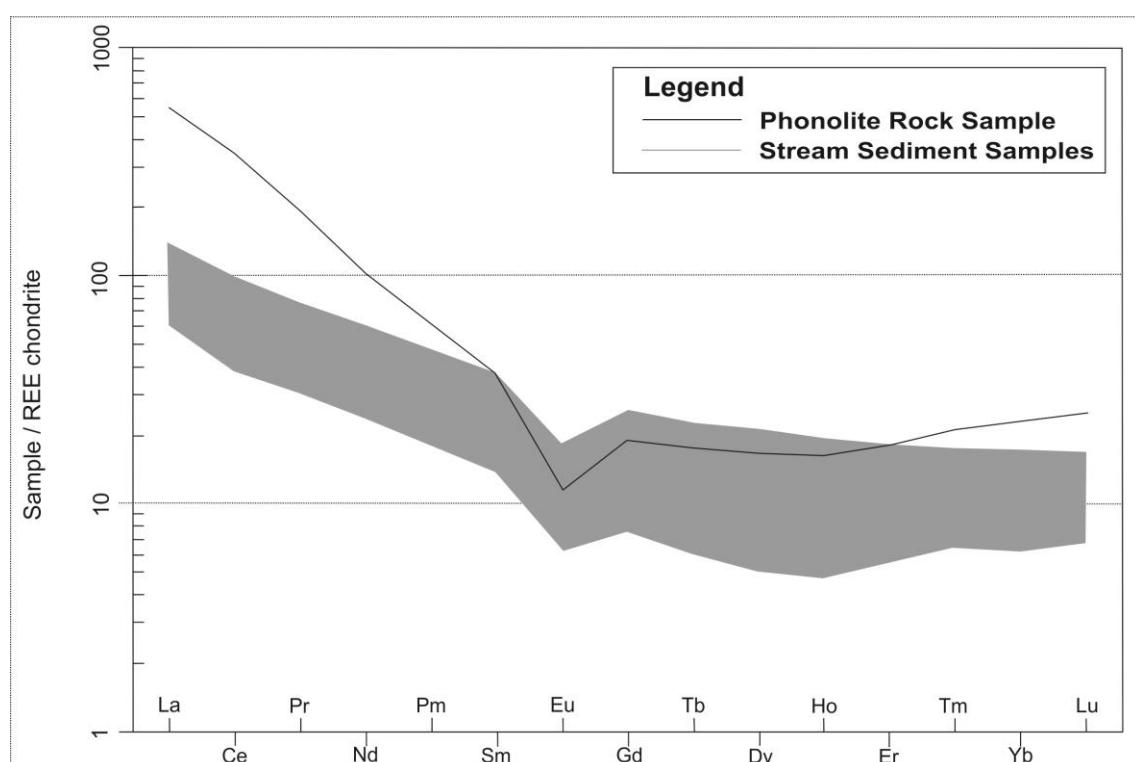
356
357358
359
360
361

Figure 5. Chondrite-normalized REE pattern diagram (Boynton, 1984) from stream sediment samples in the Lages Alkaline Complex.

362 4.3 SOIL GEOCHEMISTRY OF THE FAZENDA VARELA CARBONATITE

363

364 Table 4 provides a statistical summary of the major and trace elements in the
365 soil samples from the Fazenda Varela carbonatite and associated rocks. The soil
366 results show very low amounts of Ca, often lower than the detection limit (< 0.01%);
367 this is unlike both gray and brown rock samples, which have much higher contents
368 (approximately 30%). Although there was a lower Mg content in the soil than in the
369 rock (about 5%), it was leached less than Ca. There was a significant increase in Mg
370 in the centers of the hills, in relation to the mesh soil border; the former reached a
371 maximum content of 0.17% in sample JCP-118, which came from near an outcrop of
372 brown carbonatite. The Mn levels were high, reaching the upper 1% detection limit,
373 especially in the areas near the outcrops of brown carbonatite. In the areas with the
374 greater influence of the enclosing rocks, their content falls considerably.

375

376
377**Table 4. Basic statistical parameters of soil samples over the Fazenda Varela Carbonatite (n=92 samples).**

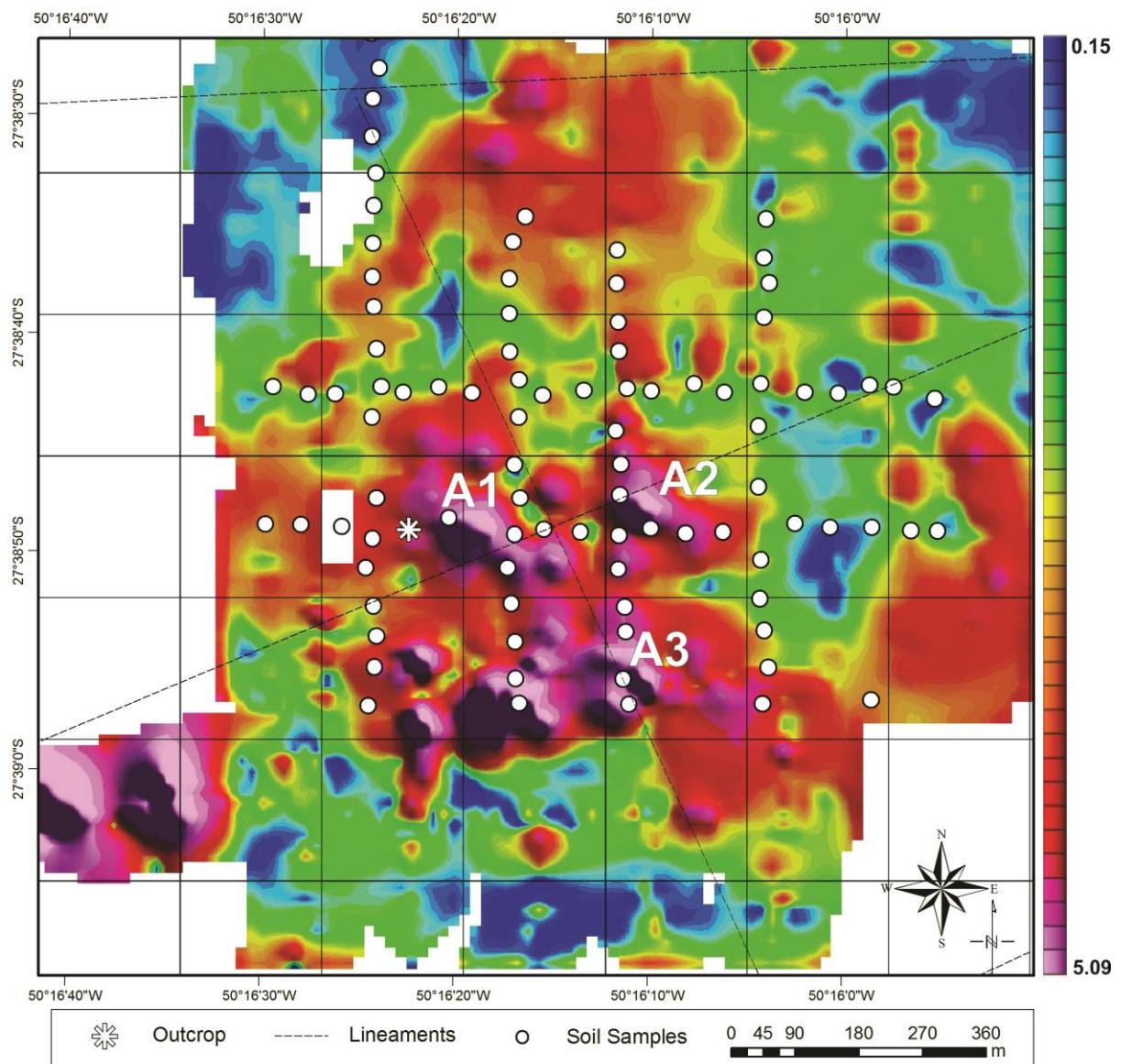
ELEMENT	MEAN	QUARTILE			THRESHOLD			MINIMUM	MAXIMUM
		LOWER	MEDIAN	UPPER	3 ^o	2 ^o	1 ^o		
Al%	2.51	1.87	2.46	3.03	4.76	-	-	0.93	4.98
Fe%	5.52	2.68	3.66	6.91	13.25	-	-	1.40	15.00
Mn%	0.24	0.06	0.33	-	-	-	-	1.00	0.34
Mg%	0.05	0.03	0.04	0.06	0.11	0.15	-	0.01	0.17
K%	0.08	0.06	0.07	0.10	0.16	-	-	0.03	0.19
P(ppm)	500	100	200	500	1000	1500	2600	0.00	4500
Ba (ppm)	500	< D.L.	100	500	100	1700	2900	< D.L.	8000
Sr(ppm)	16.41	7.40	12.10	18.15	34.28	50.40	82.65	0.80	123.30
Nb(ppm)	273.92	2.96	4.65	714.09	-	-	-	0.98	>1000
Li(ppm)	8.57	6.00	8.00	11.00	-	-	-	3.00	18.00
Be(ppm)	1.22	0.40	0.80	1.30	2.65	4.00	6.70	0.05	16.80
Sc(ppm)	9.84	4.95	7.30	13.45	26.20	38.95	-	2.20	38.60
V(ppm)	108.79	49.50	73.00	157.50	319.50	-	-	18.00	425.00
Cr(ppm)	17.91	12.00	17.00	24.00	42.00	-	-	1.00	45.00
Co(ppm)	7.03	2.90	6.35	10.55	22.03	-	-	1.30	23.30
Ni(ppm)	8.81	5.25	7.25	11.95	22.00	-	-	1.40	23.40
Cu(ppm)	14.31	7.45	11.05	17.70	33.08	48.45	79.20	3.70	110.40
Zn(ppm)	179.99	30.50	56.00	205.50	468.00	730.50	1,255.50	13.00	1,629.00
Sn(ppm)	1.40	1.10	1.30	1.65	2.48	3.30	-	0.40	3.80
Ga(ppm)	10.95	8.20	11.30	14.05	-	-	-	0.05	22.20
Rb(ppm)	15.94	10.45	14.35	21.80	38.83	55.85	89.90	1.20	43.40
Zr(ppm)	8.99	3.95	7.25	11.75	23.45	35.15	-	0.25	50.70
Mo(ppm)	19.81	10.67	16.67	25.68	48.20	70.73	-	4.47	82.41
Cs(ppm)	1.72	1.13	1.51	2.38	-	-	-	0.19	3.94
W(ppm)	0.72	0.30	0.50	0.90	1.80	2.70	-	0.05	4.40
As(ppm)	35.16	15.00	19.00	22.00	32.50	43.00	64.00	1.00	769.00
Bi(ppm)	0.51	0.27	0.44	0.69	1.32	1.95	-	0.01	1.98
Th(ppm)	190.16	22.95	41.90	197.55	459.45	721.35	-	8.00	1,205.00
U(ppm)	7.98	2.40	3.49	9.09	19.13	29.16	49.23	1.25	72.52
Pb(ppm)	47.49	31.90	43.75	57.45	95.78	134.10	210.75	10.70	155.70
Tl(ppm)	0.63	0.39	0.57	0.72	1.22	1.71	-	0.13	2.17
Y(ppm)	35.69	4.97	8.17	40.71	94.32	147.93	255.15	1.48	500.08
La(ppm)	477.81	18.50	31.20	354.85	859.38	1,363.90	2,372.95	5.40	13,800.00
Ce(ppm)	1,454.81	78.47	174.31	1,564.35	3,793.18	6,022.01	10,479.66	29.72	17,700.00
Tb(ppm)	2.33	0.28	0.41	2.04	4.68	7.32	12.60	0.09	43.62
Yb(ppm)	2.55	0.30	0.60	3.85	9.18	14.50	25.15	0.20	29.60
Lu(ppm)	0.33	0.04	0.08	0.58	1.38	2.18	-	0.02	3.37
ΣREE(ppm)	2,304.12	105.42	207.86	2,230.92	5,419.18	8,607.44	14,983.95	40.09	40,973.75
LREE (ppm)	1,807.21	78.47	174.31	1,844.45	4,493.42	7,142.39	12,440.33	29.72	26,852.27
HREE (ppm)	19.10	0.64	1.05	22.32	54.8	87.36	152.40	0.31	321.48

378

The Mn levels are high, exceeding the detection limit of 1%, especially in areas near the brown carbonatite outcrops. In areas with major sandstone contributions, the Mn contents decrease considerably. The soil has tenuous Fe-enrichment, with an average of 10% in the central areas of the body. Four soil samples in these areas (JCP-118, JCP-122, JCP-124 and JCP-128) had levels above the upper detection limit (> 15%).

385 The background P content in the soil is between 0.01% and 0.05%, which
386 agrees with the average of the gray carbonatite that represents the majority of the
387 rock samples. However, three magnetometric targets (Figure 6) coincide with soil P
388 anomalies (Figure 7). The A1 anomaly occurs near the outcrop where the brown
389 carbonatite (P-rich samples) were found. The maximum P content in this anomaly
390 soil reaches 0.45% in the sample JCP-118 (Figure 7). This value is very high when
391 compared to the gray carbonatite rock samples (0.01%) and low when compared
392 with those of the brown carbonatite (13.9%). The anomaly A2, located in the North
393 hill, can represent two magnetometry targets that were united by the geochemical
394 data interpolation. The anomaly A3 also overlaps the magnetic anomalies and its
395 center is represented by the anomalous soil sample JCP-124. This sample point is
396 located on the line that crosses the carbonatite NW-SE. Values below the detection
397 limit are found at the soil mesh boundaries. The levels of P in the sandstone are low,
398 at less than 0.02%, but the carbonate breccia can have contents of up to 0.07%.

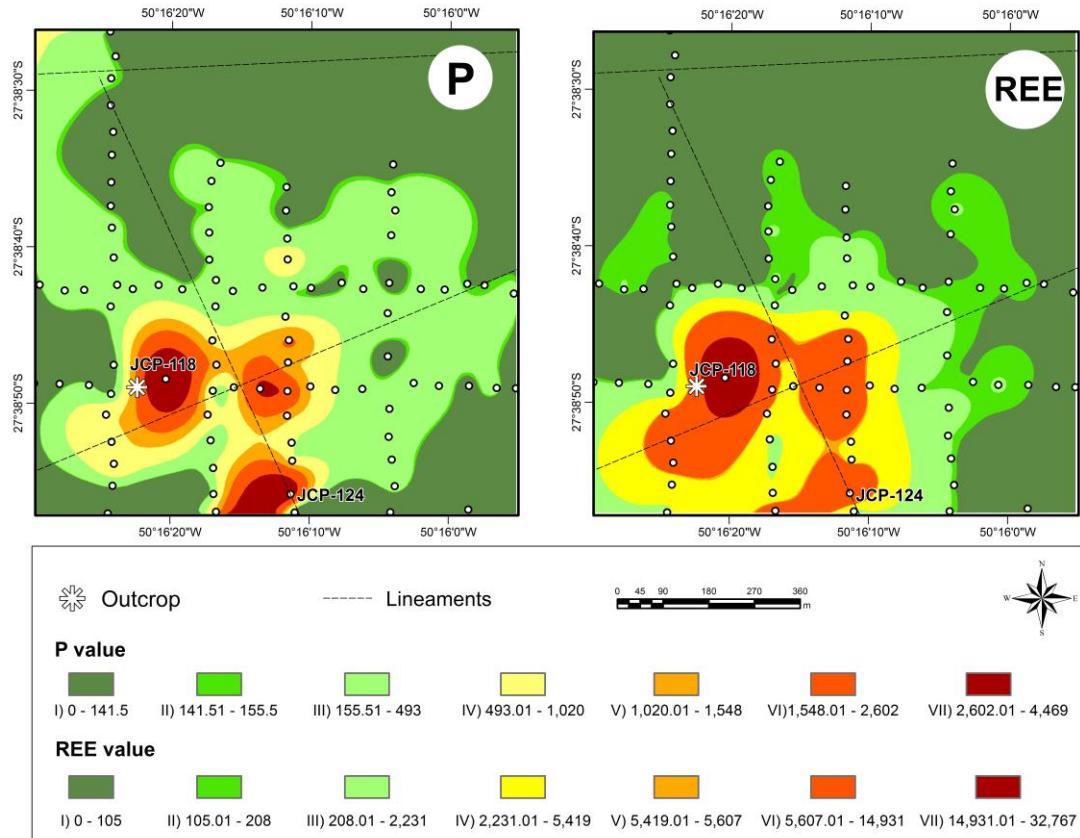
399 The REE are important elements in the Fazenda Varela carbonatite; the rock
400 samples' contents may exceed 1% in the gray carbonatite. In the soil, the REE can
401 be enriched by up to 4 times relative to the rock, reaching a maximum of 4.1% in the
402 sample JCP-118. It can be seen in the REE isoline map (Figure 7) that REE behavior
403 is similar to the P, with the highest contents overlapping with the magnetometric
404 targets (Figure 6). The LREE, mainly Ce and La, are the most abundant REE in the
405 rock, with values greater than 1%, while HREE contents do not exceed 0.1%. The
406 brown carbonatite sample has a much smaller fractionation than the gray carbonatite,
407 with La / Yb ratios of 15 and 2000, respectively. In the soil this ratio reaches a
408 maximum of 528 in the samples near the center of the carbonatite (JCP-118) and
409 decreases to 20.5 at the edges.



410

411
412

Figure 6. Magnetic anomalies (Asa-mag) in the environment of the Fazenda Varela Carbonatite, modified from Manfredi et al. (under review).



413
414 **Figure 7. Isoline maps of P and REE in soil samples on the West and North hills, on the Fazenda Varela**
415 **Carbonatite.**

416 Ba is an abundant element, with levels ranging from 1% in the brown
417 carbonatite to 9% in the gray carbonatite. The soil is depleted in Ba, with a maximum
418 content of 0.8% in the JCP-118 sample. Like the other elements found, its content
419 decreases with distance from the center of the body.
420

421 In the soil, the Nb contents of samples near to the magnetometry targets A1, A2
422 and A3 show levels above the detection limit (> 1000 ppm), while the samples at the
423 border of the mesh have values lower than 30 ppm. Like P content, Nb varies greatly
424 in the carbonatite rock samples, between 0.9 ppm in the gray carbonatite and up to
425 2.857 in the brown, which outcrops on Anomaly I. Generally, the soil has Nb contents
426 much higher than the rock samples, which are mostly represented by gray
427 carbonatite and by weathered carbonatites. Due to the low mobility of Nb, its content
428 in the soil indicates enrichment relative to the rock, which in general is relatively poor
429 in this element. Because of the upper detection limit for Nb in the soil analyses, it was
430 not possible to confirm if the Nb levels in the anomalous areas are higher than those
431 of the brown carbonatite.

433 **5 DISCUSSION**

434

435 **5.1 DISPERSION OF ELEMENTS**

436

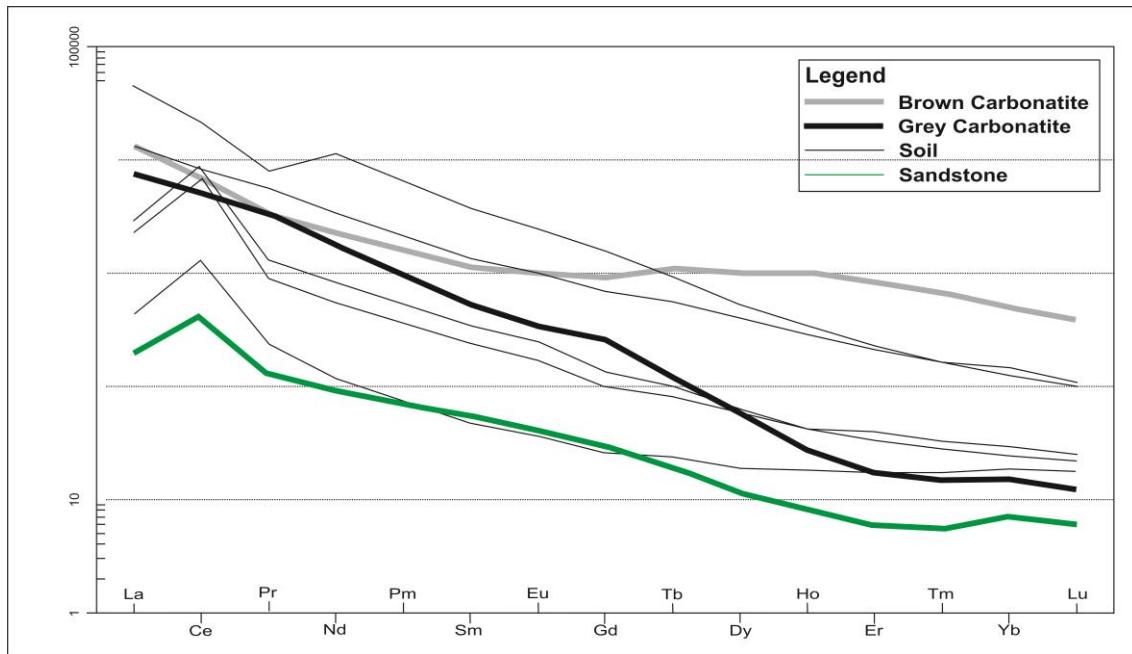
437 As previously pointed out in section 1, the FVC is a body that is almost
438 completely covered by sedimentary rocks, or by the relatively thick soil layer resulting
439 from the weathering of the sedimentary rocks breccias and carbonatite. Because of
440 that, soil chemistry results were essential for the understanding of P_2O_5 and REE
441 mineralization of the carbonatite body. In order to evaluate the dispersion of the main
442 chemical elements of the carbonatite as a function of weathering, we compared the
443 range of soil background values with carbonate content (brown and gray), weathered
444 carbonatite, quartz-feldspathic breccia and SS.

445 Comparing the elements of the soil samples in the same places that gray and
446 brown carbonatites are found, the soil shows variations in composition that are
447 proportional to the rock types. The REE, P and Nb anomalies in the soil are near to
448 brown carbonatite outcrops, which are also rich in these elements, while in zones
449 with gray carbonatites, the contents decrease. In the anomalous zones, the soil has
450 lower P levels than the brown carbonatite, even though they are still high. This may
451 suggest a high mobility of P (although oxy Fe and Al hydroxides are known for their
452 important fixing power of P in tropical climate zones) or, more likely, a mixture with
453 other materials in the soil formation. The other elements (REE and Nb) are enriched
454 in the anomalous zones in relation to unweathered rock. Other elements that do not
455 have significant contents in the carbonatite were concentrated in the soil, as was the
456 case for Al, Zn, Cu and Ni.

457 The chondrite-normalized REE pattern in soil, sandstone and gray and brown
458 carbonate can be seen in Figure 8. All the soil samples show loss of REE in relation
459 to carbonatite and are richer than sandstone, except for the samples JCP-118 and
460 JCP-124, which have anomalous REE compositions. In the soil samples, the
461 fractionation pattern agrees with the gray carbonatite, with a high LREE/HREE ratio.
462 The positive Ce anomaly is probably related to the enrichment of soil in Ce^{4+} , a
463 weathering product. The samples JCP-118 and JCP-124 show different REE
464 patterns to the other soil samples, with are enriched in REE compared to the
465 carbonatites, and less fractionated than the other soil samples, even the fractionation

466 is still higher than in the brown carbonatite. Therefore, the HREE enrichment of the
 467 brown carbonatite samples was not reflected in the soil samples.

468



469
 470 **Figure 8. Diagram of chondrite-normalized REE (Boyton, 1984) of samples from around the Fazenda
 471 Varela Carbonatite.**

472

473 The weathered carbonatite has mean values of 1500 ppm of P, 15.27% of Fe,
 474 0.28% of Mg, 13.53% of Mn, 641 ppm of Th and 8600 ppm of REE. These levels are
 475 higher than the average concentrations of P, Fe, Mg, Mn, Ba, Th and REE in the soil
 476 (Table 4), which is explained by the low mobility of these elements in acidic
 477 environments.

478 The quartz-feldspathic breccias show enrichment in P, Ba, Nb and REE,
 479 indicating that they were also affected by the carbohydrothermal events. The breccia
 480 is rich in Al, Fe, Mg, K, P, Ba compared to the soil average; Nb and LREE averages
 481 remained similar. On the other hand, the anomalous soil samples show much higher
 482 contents of these elements, especially REE, P and Nb. These results corroborate the
 483 hypothesis of localized late carbohydrothermal events occurring in the area, and
 484 indicate that the more enriched the soil sample is in these elements, the closer it is to
 485 the hydrothermal alteration zone.

486 The humid climate characteristic of the Lages city has a very important
 487 influence on the elements' chemical behavior during the weathering processes.
 488 Carbonates are easily dissolved when subjected to carbonic acid, formed from the
 489 reaction of rainwater with atmospheric CO₂. Although calcite and dolomite have low

solubility in pure water, it increases considerably in water with dissolved CO₂. The reaction between calcite and carbonic acid, for example, results in Ca⁺ and bicarbonate ions, which are easily transported through the drainage. The Ca results indicate a high mobility and dispersion of the element, causing the loss of Ca in both the altered rock and in the soil. We did not observe high Ca-rich mineral concentrations in the SS, which may be because the element was transported in ionic form.

The minerals from the carbonatite were submitted to the various transformations in the geochemical cycle, resulting in fractionation, redistribution and mixing of elements with other materials variously altered from erosion and transport within the drainage basin. Anomalies of P, Nb, Th, Ba and REE, characteristics of the FVC, were probably masked in the SS due to the high background levels caused by the presence of alkaline rocks in the area and mixing with sedimentary materials. In addition, another factor that may have contributed to the poor geochemical response in the SS was the predominantly clastic dispersion and eminently local character of these elements. Vieira (2016) conducted a geochemical study of SS in drainage that interacts more directly with the FVC, and also did not identify the geochemical carbonatite signature.

The elements' distribution in the SS can be observed in Figure 9, where log-transformed soil and SS data are compared in boxplot form. The P showed a very similar distribution between the soil and SS samples, with a very proximate median, although the soil had greater amplitude. When comparing these results with the gray carbonatite (which probably reflects the greater part of the carbonatite body), the altered rock and the breccia, P enrichment was observed in the altered rock, soil and breccia, but SS contents remained relatively low. The brown carbonatite samples are the ones with the highest P contents, but these were not used as accumulation/dispersion parameters because they represent an anomaly and not the totality of the carbonatite. The low content of apatite in the heavy minerals concentrates was also observed in the streams studied. In the rock samples, phosphate is found only in the brown carbonatite, and appears as a mass of cryptocrystalline apatite, which is more susceptible to weathering. These results suggest that there was probably secondary phosphate accumulation in the proximal areas of the carbonatite, which strengthens the limited dispersion hypothesis.

523 The soil results for Ba show a much greater amplitude of the positive thresholds
524 (Figure 9), although the Ba medians are very close, due to the direct contribution of
525 carbonatite in the anomalous soil formation. In the rock samples, the highest levels of
526 Ba are found in gray carbonatite in the barite form, suggesting that the samples
527 submitted to weathering have lost Ba, which has been leached and transported in the
528 form of dissolved cations; whereas there are no barite anomalies in the drainage
529 basins near the FVC.

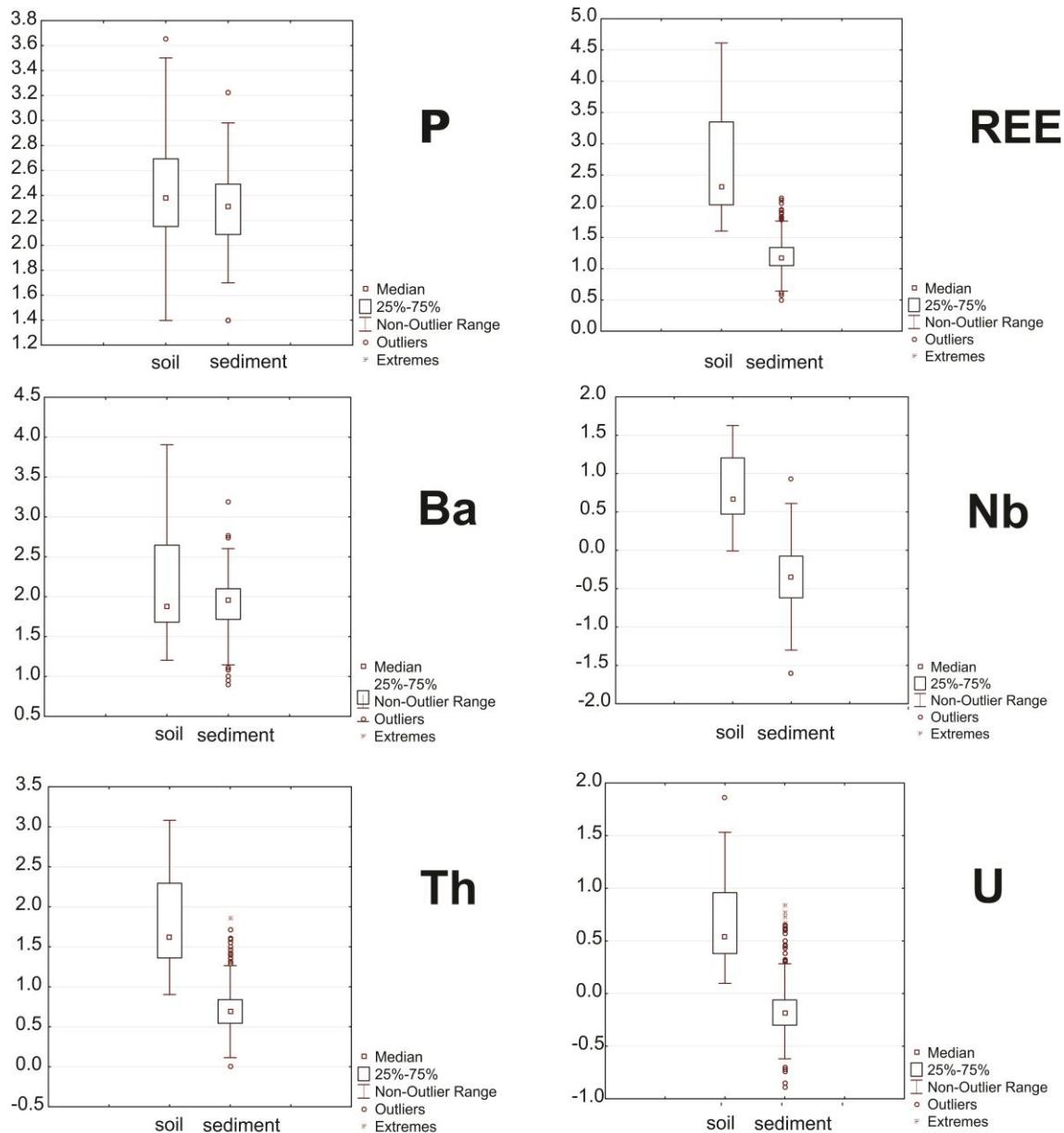
530 REE occur in the FVC mainly in the form of REE-fluorocarbonates.
531 Crystallochemistry performed by Manfredi et al. (2013) suggests that the carbonatite
532 and the breccias are the primary sources of REE. Therefore, the higher REE levels in
533 the soil than in the SS can be explained by the fact that the REE are present mostly
534 in non-resistant minerals, as well as the other carbonates present in the rock, end up
535 being transported in the ionic form. However, unlike Ca^+ , which is extremely mobile,
536 REE accumulate in the soil. According to Dani et al. (1998), goethite may be a
537 capture phase of REE, and Formoso et al. (1989) also relate REE concentration to
538 iron-manganese concretions. For this reason, REE levels are generally higher in the
539 soil than in rocks and sediments.

540 Niobium has low mobility in a laterite formation environment, and its largest
541 deposits are therefore associated with supergenic accumulation, such as the Seis
542 Lagos deposit in Brazil, which is associated with carbonatite (Giovaninni et al., 2017).
543 In the FVC, Nb is found in Ca-pyrochlore and, possibly, pandaite, as an alteration
544 product (Manfredi et al., unpublished results). Although some samples of brown
545 carbonatite (up to 2,857 ppm) and breccia (up to 1,295 ppm) show high Nb contents,
546 the average in the carbonatite is relatively low (117 ppm). The soil shows enrichment
547 in Nb (≈ 273 ppm), mainly in the areas close to the anomalies, where its content
548 exceeds 1,000 ppm, which is much higher than the content in altered rock (≈ 68 ppm),
549 evidencing its high resistance. The mean Nb in the SS is 0.64 ppm, indicating the low
550 dispersion of the element.

551 As well as Nb, Th and U also present non-mobile behavior, which is confirmed
552 by the important gamma-spectrometry anomaly that evidences the carbonatite body's
553 boundaries (Manfredi et al., under review). The distribution of the elements is similar,
554 both in the soil and in the sediments. However, Th shows a much higher enrichment
555 than U in the soil, whose average Th/U ratio is 23.8, whereas in the sediment it is
556 7.54. The Th enrichment in the soil, relative to U, shows the much less mobile

character of Th, which accumulates while the U is dispersed. Compared with the carbonatite, the Th/U ratio is higher in the brown samples than in the gray (Table 4). The high U contents are probably related to the presence of apatite and zircon formed in the brown carbonatite, while Th may be associated with the parisites of the both brown and gray carbonatite.

562



563

564 **Figure 9. Boxplot showing the distribution of strategic elements in soils from the Fazenda
565 Varela Carbonatite and in stream sediments of the Lages Alkaline Complex.**

566

567

568 5.2 SOIL GEOCHEMICAL ASSOCIATION

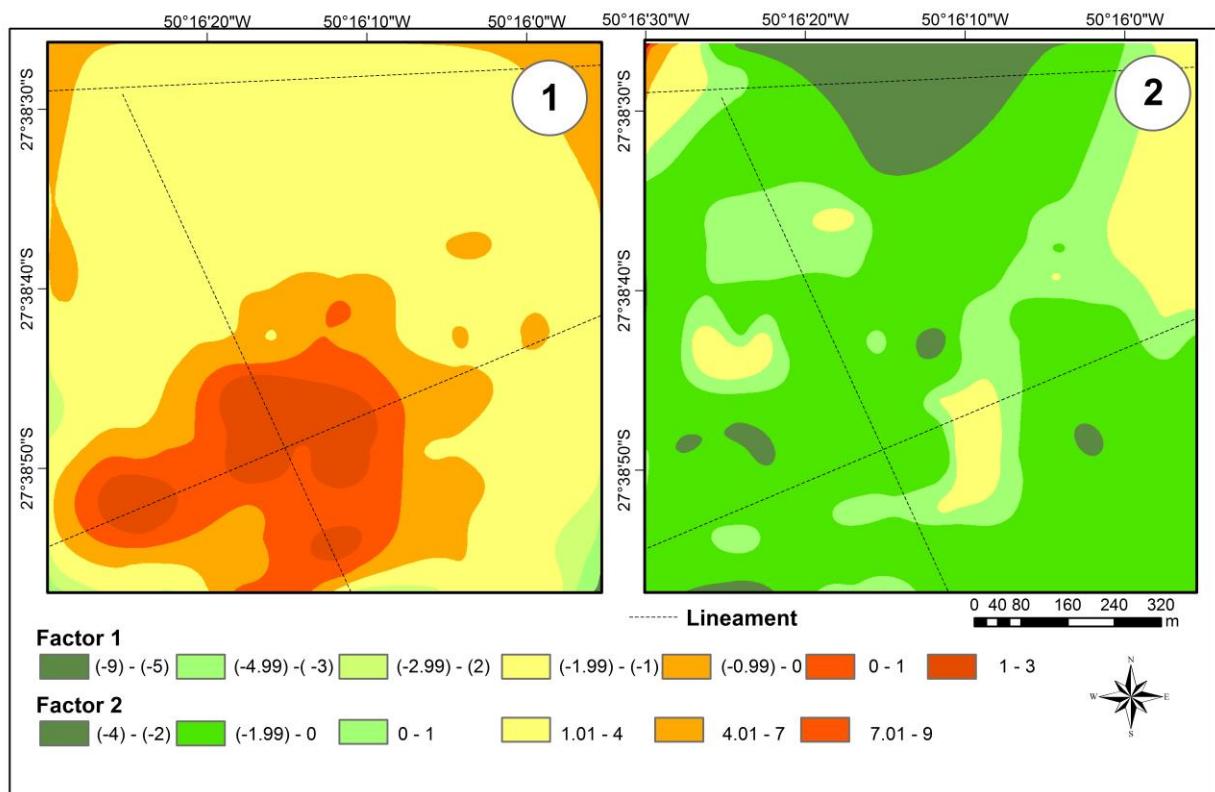
569

570 In order to evaluate the associations among the elements and the geochemical
571 signature of the carbonatite in the soil, a principal component analysis was
572 performed. In this analysis, the four factors identified represent the associations of
573 some elements in the data set (Figures 10 and 11). To confirm these associations, a
574 bivariate analysis was also performed (Figure 12), which presented results very
575 similar to the factors. Factor 1 shows the association of Ce, Fe, In, Mn, Nb, Sc, Th, U,
576 V and Zn, which are considered to be less mobile, thus representing a soil
577 accumulation product from carbonatite alteration. Ce and La also showed strong
578 correlations with Fe, Mn, Th and Ba in the bivariate analysis, which may be related to
579 the crystallization of Fe-Mn calcites, barite and parisite/synchysite, associated to
580 carbothermal events. Factor 2 is positively correlated to K, Li and Rb and probably
581 reflects the contribution of the enclosing sandstone. Factor 3 is positively correlated
582 to REE, P and Y and is probably associated with the occurrence of brown carbonatite.
583 The phosphate and HREE enrichment in the brown carbonatite is related to the
584 apatite veins, that might be related to different stages of carbonatite differentiation
585 (Manfredi et al., under review). Factor 4 is associated with Cu and Ni, and is related
586 to concentration processes of the metallic elements in the soil, but this has little
587 relevance in studies related to carbonatite.

588 Table 5 shows the eigenvalues, which indicate the relative weight of each factor
589 in the total variability of the data set. Factor 1 has the greatest contribution (about
590 55%), indicating that the main event is related to the carbonatite event.
591 Subsequently, the sandstone has a strong influence on soil formation, contributing
592 15%. The presence of carbothermal zones, although important, has a smaller
593 contribution, probably because it occurs in a restricted way.

594 Using the soil results from this study it was possible to separate the P, REE and
595 Nb enrichment zones. Although the contact between the magnesium carbonatite and
596 the late hydrothermal event has not been found in the field, other features suggest
597 the occurrence of the mineralization event in the Factor 3 anomalous area: (a)
598 magnetite veins related to three magnetometric anomalies (Asa-mag, Figure 6)
599 coinciding exactly with the highly enriched sites in phosphate; (b) the mineral
600 oxidation from the primary carbonates, which modified the color of the rock, turning
601 the gray carbonatite to brown; and (c) the brecciated character of the carbonatite

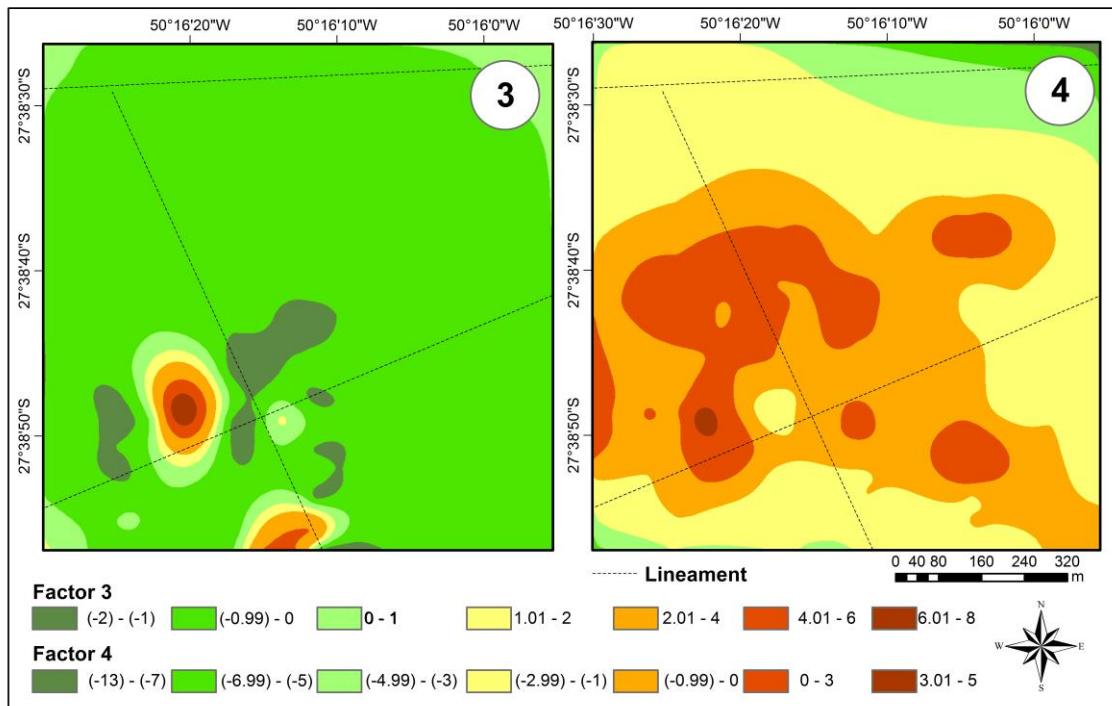
samples at these locations (carbonatite brecciated samples and not quartz-feldspathic breccia), which are totally cut by apatite and calcites veins associated with microcrystalline quartz and late poikilitic zircons. In general, the FVC is extremely poor in P, which is expected from magnesium carbonatites; however the samples (both rock and soil) on the magnetometric anomalies are P-rich. The rock and soil samples collected on the magnetic anomalies show very important chemical, mineralogical, geophysical and structural differences in relation to the other sampling locations. Therefore, the contact between the carbonatite with the mineralization event was not observed in the field only because the mineralizing fluid interacted with the carbonatite in a pervasive way.



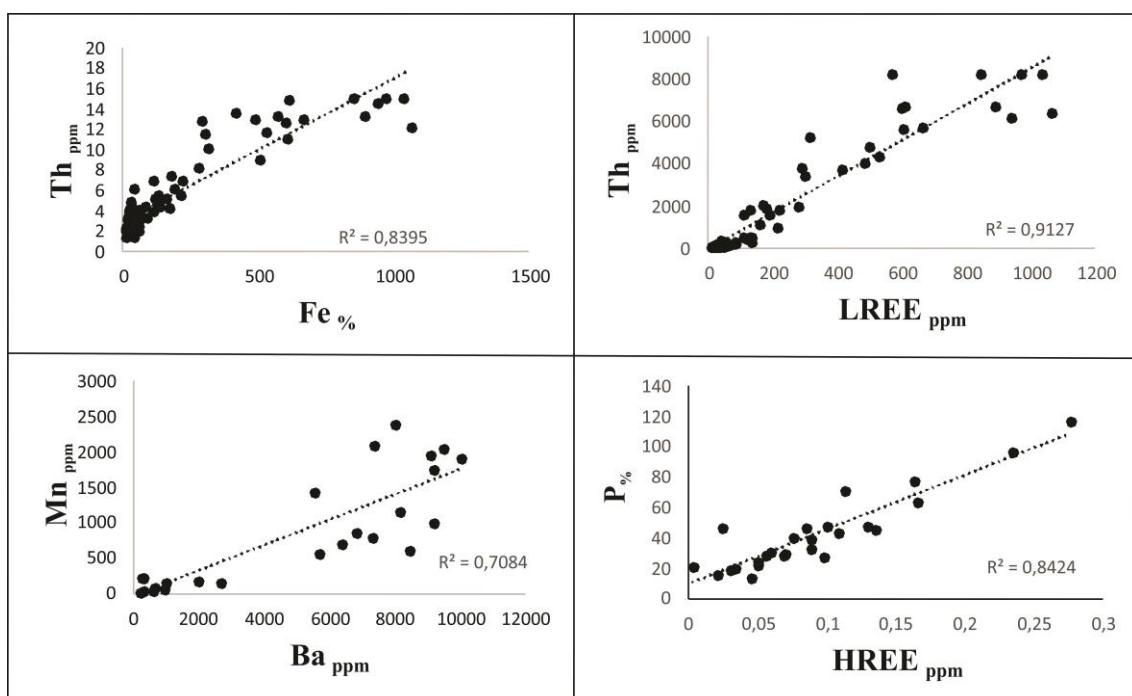
612

613 **Figure 10. Isoline map of Factors 1 and 2. Factor 1: Ce, Fe, In, Mn, Nb, Sc, Th, U, V and Zn;**
614 **Factor 2: K, Li and Rb.**

615



616
617 **Figure 11. Isoline map of Factors 3 and 4. Factor 3: REE, P and Y; Factor 4: Cu and Ni.**
618



619
620 **Figure 12. Dispersion binary diagrams of soil samples, showing the correlations between Th, LREE and**
621 **Fe; Ba and Mn; P and HREE.**
622
623

624

Factor	Eigenvalue	% Total	Cumulative	%Cumulative
1	14.20	54.62	14.20	54.62
2	4.06	15.60	18.26	70.22
3	2.27	8.71	20.52	78.93
4	1.97	7.59	22.49	86.52

625 **Table 5. Eigenvalues referring to the factorial analysis of the Fazenda Varela Carbonatite.**

626

627 **6 CONCLUSIONS**

628

629 Elements typically indicative of carbonatite, such as P, Nb, Th, and REE, had
 630 low dispersions, probably in a clastic manner, and were limited to the vicinity of the
 631 soil anomalies. The Fe and Al accumulated on the surface of the carbonatite, mainly
 632 forming ferruginous crusts.

633 The REE content of the rock, mainly in the gray carbonatite and the breccia, is
 634 much higher than in the soil and sediment samples. The chondrite-normalized soil
 635 pattern shows, in general, a similar pattern to the sandstone or gray carbonatite.
 636 However, it shows a lower fractionation of LREE / HREE, which may be related to the
 637 transport processes of the elements. Positive Ce anomalies in the soil are related to
 638 the oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} , which is more stable under weathering conditions. For
 639 the SS, the pattern did not correspond to the carbonatite samples, but to the
 640 phonolites, the most abundant rock of the LAC.

641 The brown rock samples that were anomalous in P, Nb, Zr and HREE were
 642 identified in outcrops close to magnetic anomalies. The soil sample collected on the
 643 anomaly (JCP-118) also presented the maximum values of Ba, P, Nb and REE of the
 644 entire sampling area. The JCP-124 sample was obtained from the location of
 645 Anomaly 3 and coincides with the NW-SE lineament determined by remote sensing
 646 and geophysics.

647 The P and REE anomalies, as well as those of Factor 3, identified by principal
 648 components analysis, are strongly associated with the magnetometric targets present
 649 in the study area. These results may be related to the late fluids that interacted with
 650 the carbonatite and were responsible for the crystallization of several minerals of
 651 economic interest, such as REE-fluorcarbonates and apatite. Considering that the
 652 main outcropping carbonatite body is poor in economically important minerals (with
 653 the exception of Ce-parisite), the focus of the prospecting survey should be the late

654 mineralized fluids that cut the carbonatite heterogeneously. In this case, the area that
655 appears promising for mineralization is in the region of the soil Factor 3 anomalies
656 (Figure 11).

657 In the case of the SS, the studied drainage does not indicate any contribution of
658 material coming from the carbonatite. However, the southwestern part of the LAC
659 showed the highest P and HREE anomalies; although no alkaline rock was identified
660 in this region, it probably the most part of the rock occurs in the subsurface, as well
661 as in the FVC.

662 The prospective study of the LAC and FVC therefore shows great potential for
663 P, Nb and REE mineralizations, although further studies to provide detailed mapping
664 of the LAC region, and drilling in the FVC, will be necessary to confirm the economic
665 viability of these occurrences.

666

667 **ACKNOWLEDGEMENTS**

668

669 The authors thank Maisa Bastos Abram MSc (CPRM), Ioná de Abreu Cunha MSc,
670 and Dr. Marcelo Esteves de Almeida (CPRM) for including this study area in the
671 Brazil Phosphate Project.

672

673 **FUNDING**

674

675 This work was supported by the Brazilian Geological Survey (CPRM), Brazil
676 Phosphate Project, and Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade
677 Federal do Rio Grande do Sul, as a mandatory step to acquire a doctoral degree.

678

679 **REFERENCES**

680

- 681 ABRAM, M. B.; CUNHA, I. A.; PORTO, C. G.; BRITO, R. S. C. 2011. Projeto Fosfato
682 Brasil – parte I. Informe de Recursos Minerais. Série Insumos Minerais para a
683 agricultura, CPRM- Serviço Geológico do Brasil, Salvador, v.13 529p.
684
- 685 ABRAM, M. B.; CUNHA, I. A.; ALMEIDA, R. C. 2016. Projeto Fosfato Brasil – parte II.
686 Informe de Recursos Minerais. Série Insumos Minerais para a agricultura, CPRM-
687 Serviço Geológico do Brasil, Salvador, v.17 1.346p.
688
- 689 BOYNTON, W.V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies.
690 In: HENDERSON, P. (ed), Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, 63–114.

- 691
 692 COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C. B.; CASTORINA, F.; DI CENSI, P.;
 693 ANTONINI, P.; FURTADO, S. RUBERTI, E.; SCHEIBE, L. F. 2002. Geochemistry
 694 and geodynamic implications of Anitápolis and Lages alkaline-carbonatite
 695 complexes, Santa Catarina State, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**,
 696 32(1):43-58.
- 697
 698 DANI, N. **Petrologia das alterações posmagnáticas e meteóricas das rochas**
 699 **alcalinas de Lages, SC – Brasil.** 1998. 228f . Tese (Doutorado em Geociências) –
 700 Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação Geociências. Universidade
 701 Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil e Faculté des Sciences
 702 Fondamentales et Appliquées de Poitiers, France. 1998
- 703
 704 HOGARTH, D. D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibolite:distinctive minerals in
 705 carbonatito. In: BELL, K. (Ed.) **Carbonatites – Genesis and Evolution**. London:
 706 Unwin Hyman, 1989. p. 31-97.
- 707
 708 MANFREDI, T. R.; BASTOS NETO, A. C.; PEREIRA, V. P.; BARBANSON, L.
 709 SCHUCK, C. 2013. The parisite-(Ce) mineralization associated with the Fazenda
 710 Varela Carbonatite (Correia Pinto, SC). Revista Pesquisa em Geociências, v. 40(3),
 711 p. 295-307.
- 712
 713 MANFREDI, T. R.; BASTOS NETO, A. C.; PEREIRA, V. P. under review.
 714 MENEGOTTO, E.; FORMOSO, M.L.L. 1998. Alteração Intempérica do Carbonatito
 715 da Fazenda Varela – Região de Lages, Santa Catarins, Brasil. **Geochimica**
 716 **Brasiliensis**, v. 12, 093-112.
- 717
 718 MILANI, E. J.; MELO, MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A. FRANÇA,
 719 A. B. Bacia do Paraná. In: Milani, E. J. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 15,
 720 n° 2, 265-288.
- 721
 722 SCHEIBE, L. F. **Estudo Petrológico e Geoquímico dos carbonatitos da Fazenda**
 723 **Varela, SC.** 1979. 120 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de
 724 Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do
 725 Rio Grande do Sul. 1979.
- 726
 727 SCHEIBE, L. F., FORMOSO, M. L. L. 1982. Contribuição da geoquímica das terras
 728 raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. **Revista**
 729 **Brasileira de Geociências**, v. 12, n. 4, p. 553-561.
- 730
 731 SCHEIBE, L. F. **Geologia e Petrologic do district Alkaline de Lages, SC. 1986.**
 732 **224 f.** Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de
 733 São Paulo. 1986
- 734
 735 TRAVERSA, G.; BARBIERI, M.; BECCALUVA, L.; COLTORTI, M. CONTE, A.M.;
 736 GARBARINO, C.; GOMES, C. B.; MACCIOTTA, G.; MORBIDELLI, L. RONCA, S.;
 737 SCHEIBE, L. F. 1996. Mantle source and differentiation of alkaline magmatic suit of
 738 Lages, Santa Catarina, Brazil. *Eur. J. Mineral*, v. 8, p. 193-208.
- 739
 740 TRAVESSA, G. ; SCHEIBE, L.F. ; BARBIERI, M. ; BECCALUVA, L. ; COLTORTI,
 741 M., CONTE, A.M ; GARBARINO, C. ; GOMES, C.B. ; MACCIOTTA G. ;

- 742 MORBIDELLI, L. ; RONCA, S. 1994. Petrology and Mineral chemistry of alkaline
743 district of Lages, SC, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 8, p. 179-214.
- 744
- 745 TUKEY, J. W. 1977. Exploratory Data Analysis. Addison-Wesley, Reading, M.A.,
746 668p.
- 747
- 748 VIEIRA, A. M. B. 2016. Utilização do método de prospecção geoquímica por
749 sedimentos de corrente na realização de simulação de trabalhos orientativos no
750 município de Correia Pinto/SC. Monografia de Graduação. Universidade Federal de
751 Pelotas, Pelotas, Brazil, 53p.

**4.3MANUSCRITO 3: MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL, GEOPHYSICAL AND
GEOCHRONOLOGICAL DATA FROM THE FAZENDA VARELA
CARBONATITE (SOUTHERN BRAZIL): FIRST COMPREHENSIVE MODEL
AND CHARACTERIZATION OF THE ASSOCIATED REE-P-BA
CARBOTHERMAL MINERALIZATION.**

Manuscript Details

Manuscript number ORGEO_2019_751

Title Mineralogical, geochemical, geophysical and geochronological data from the Fazenda Varela carbonatite (Southern Brazil): First comprehensive model and characterization of the associated REE-
P-Ba carbothermal mineralization.

Article type Research paper

Abstract

The Fazenda Varela carbonatite (FVC) has U-Pb age in zircon of 78 ± 1 Ma, is part of the Lages Alkaline Complex, whose emplacement is related to the reactivation of NE-SW to ENE-WSW structures of the Precambrian Ribeira Belt by the reactivation of the continental margin. The FVC occurs as veins that cut arkoses of the Rio Bonito Formation affected by brecciation and potassic fenitization. Geophysical data delimited an underlying body approximately 600 m in diameter, placed at a depth of 50 m. The lithotypes are magnesiocarbonatite, ferruginous calciocarbonatite, and ferrocarbonatite. The magmatic minerals are dolomite, Fe dolomite, ankerite, and minor pyrochlore, apatite, barite, orthoclase, and quartz. The carbothermal minerals are calcite, ankerite, parosite-(Ce), apatite, zircon, barite, quartz, and pyrite. The primary and late-stage characteristics are similar to that of primary carbonatites from the nepheline-clan. The Nb/Ta and Zr/Hf ratios indicate fractional crystallization process. The carbothermal residua received the contribution of an alkaline fluid responsible for the crystallization of well-developed zircon and high Zr content in the apatite. Ba (barite), P (Sr-, Y- and Zr-rich fluorcalcioapatite), and REE (parosite-(Ce)) mineralizations are related to the carbothermal fluid. The precipitation of barite, interactions with carbonates and crystallization of apatite played key roles in the precipitation of parosite-(Ce). The conduct of a prospecting and drilling camp is strongly recommended.

Keywords Lages dome; carbonatite; P-REE-Ba mineralization; U-Pb zircon age.

Corresponding Author Tamara Reginatto Manfredi

Corresponding Author's Institution

CPRM - Serviço Geológico do Brasil / Programa de Pós-graduação em Geociências - UFRGS

Order of Authors Tamara Reginatto Manfredi, Artur C. Bastos Neto, Vitor P. Pereira, Juliana C. Marques, Luiz H. Ronchi, Arthur L. Giovannini

Suggested reviewers Anthony Mariano, Anatoly Zaitsev, Roger Mitchell, Jindřich Kynický

Submission Files Included in this PDF

File Name [File Type]

Cover Letter.pdf [Cover Letter] Highlights.doc [Highlights] graphic_abstract.pdf [Graphical Abstract]
Manfredi et al 2019 -manuscrit.doc [Manuscript File]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

Research Data Related to this Submission

There are no linked research data sets for this submission. The following reason is given: Data will be made available on request



LEVANTAMENTOS GEOLÓGICOS E HIDROLÓGICOS BÁSICOS * ECONOMIA MINERAL * PROSPEÇÃO E PESQUISA MINERAL * GEOPROCESSAMENTO * ANÁLISES MINERAIS * HIDROGEOLOGIA *
INFORMAÇÕES PARA GESTÃO E ADMINISTRAÇÃO TERRITORIAL * SISTEMA DE INFORMAÇÕES DE RECURSOS NATURAIS * CARTOGRAFIA DIGITAL * CONSULTORIA TÉCNICA
COMPANHIA DE PESQUISA Sede: SBN Quadra 2, Asa Norte Bloco H, Edif. Central Brasília - Brasília-DF CEP 70040 904 Tel. (61) 2108 8400 Fax (61) 2108 8459
DE RECURSOS MINERAIS Superintendência: Av. Ulysses Guimarães 2862, Sussuarana Salvador - BA CEP 41213 000 Tel. (71) 2101 7300



Salvador, Setember, 8, 2019.

To
Dr. Franco Pirajno
Editor
Ore Geology Reviews

Dear Dr. Pirajno

I am pleased to submit our paper:

"Mineralogical, geochemical, geophysical and geochronological data from the Fazenda Varela carbonatite (Southern Brazil): First comprehensive model and characterization of the associated REE-P-Ba carbothermal mineralization."

Best Regards

Tamara Reginatto Manfredi
Strategic Minerals Research Division (DIPEME)
Geological Survey of Brazil – CPRM
corresponding author
tamara.manfredi@cprm.gov.br

HIGHLIGHTS

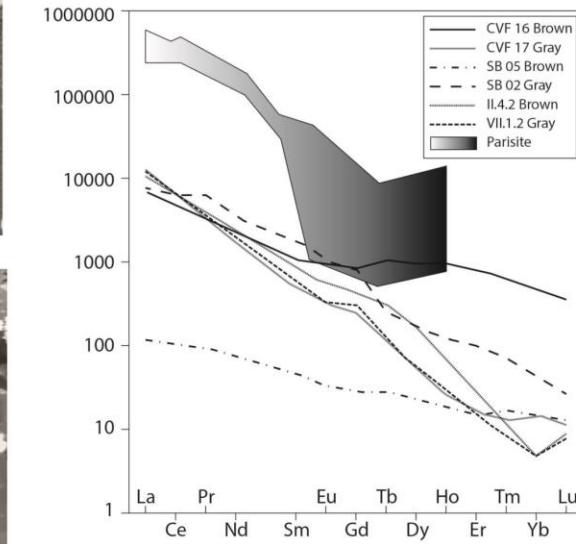
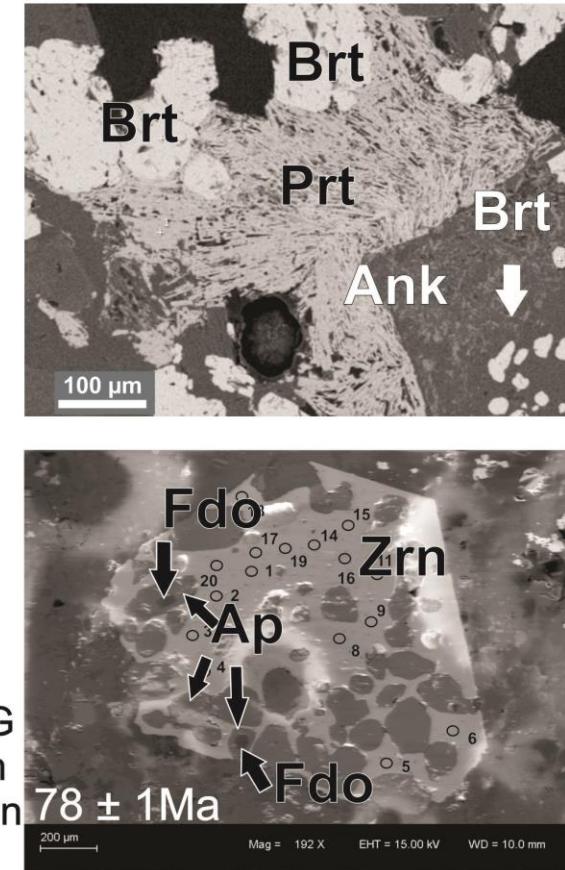
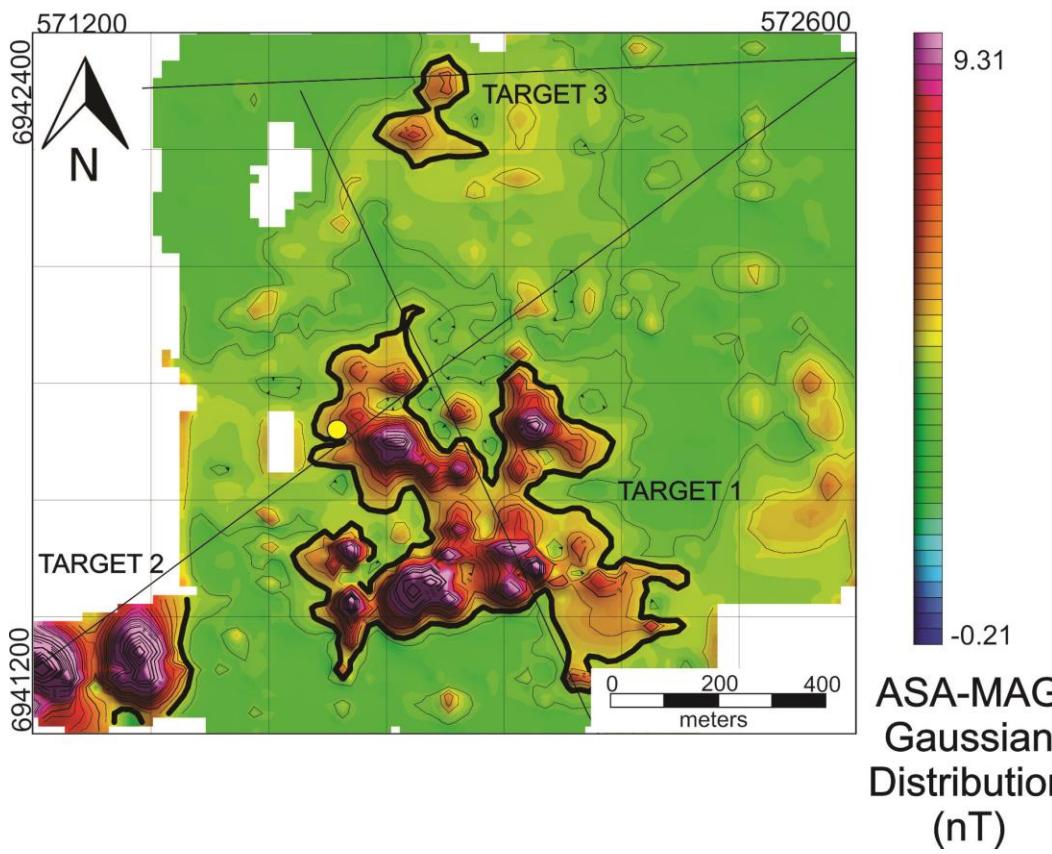
Primary carbonatites from the nephelinite-clan and late-stage carbothermal fluid.

Parasite-(Ce), apatite and barite mineralizations related to carbothermal fluid.

Poikilitic well-developed hydrothermal zircon yielded U-Pb age of 78 ± 1 Ma.

Geophysics delimited underlying body 600 m in diameter at a depth of 50 m.

Relations with continental margin and Lages dome formation are reinterpreted.



1 Mineralogical, geochemical, geophysical and geochronological
2 data from the Fazenda Varela carbonatite (Southern Brazil): First
3 comprehensive model and characterization of the associated REE-
4 P-Ba carbothermal mineralization.

5

6 Tamara R. Manfredi ^{1,2*}, Artur C. Bastos Neto ^{3,4}, Vitor P. Pereira ⁴, Juliana C. Marques
7 ⁴, Luiz H. Ronchi ⁵, Arthur L. Giovannini⁴

8

9 ¹ Geological Survey of Brazil (CPRM), Av. Ulysses Guimarães, 2862, Sussuarana,
10 Salvador, BA, Brazil, Postal Code: 41213-000, (tamara.manfredi@cprm.gov.br)

11 ² Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do
12 Sul, Brazil, Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, Porto Alegre, RS, Brazil, Postal
13 Code: 91509-900

14 ³ Universidade La Salle, Av. Victor Barreto, 2288, Centro, Canoas, RS, Brazil, Postal
15 Code: 92010-000 (artur.neto@unilasalle.edu.br)

16 ⁴ Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil Av.
17 Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, Porto Alegre, RS, Brazil, Postal Code: 91509-900
18 (artur.bastos@ufrgs.br; vitor.pereira@ufrgs.br; juliana.marques@ufrgs.br;
19 arthur_giovannini@hotmail.com)

20 ⁵ Universidade Federal de Pelotas, R. Gomes Carneiro, 1, Centro, Pelotas, RS, Brazil,
21 Postal Code: 96010-610 (lhronchi@hotmail.com).

22

23 ***Corresponding autor**

24

25 **Declaration of interest: none**

26

27 **ABSTRACT**

28

29 The Fazenda Varela carbonatite (FVC) has U-Pb age in zircon of 78 ± 1 Ma, is part of
30 the Lages Alkaline Complex, whose emplacement is related to the reactivation of NE-
31 SW to ENE-WSW structures of the Precambrian Ribeira Belt by the reactivation of the
32 continental margin. The FVC occurs as veins that cut arkoses of the Rio Bonito

33 Formation affected by brecciation and potassic fenitization. Geophysical data delimited
 34 an underlying body approximately 600 m in diameter, placed at a depth of 50 m. The
 35 lithotypes are magnesiocarbonatite, ferruginous calciocarbonatite, and ferrocarbonatite.
 36 The magmatic minerals are dolomite, Fe dolomite, ankerite, and minor pyrochlore,
 37 apatite, barite, orthoclase, and quartz. The carbothermal minerals are calcite, ankerite,
 38 parasite-(Ce), apatite, zircon, barite, quartz, and pyrite. The primary and late-stage
 39 characteristics are similar to that of primary carbonatites from the nephelinite-clan. The
 40 Nb/Ta and Zr/Hf ratios indicate fractional crystallization process. The carbothermal
 41 residua received the contribution of an alkaline fluid responsible for the crystallization
 42 of well-developed zircon and high Zr content in the apatite. Ba (barite), P (Sr-, Y- and
 43 Zr-rich fluorcalcioapatite), and REE (parisite-(Ce)) mineralizations are related to the
 44 carbothermal fluid. The precipitation of barite, interactions with carbonates and
 45 crystallization of apatite played key roles in the precipitation of parisite-(Ce). The
 46 conduct of a prospecting and drilling camp is strongly recommended.

47

48 **Keywords:** Lages dome; carbonatite; P-REE-Ba mineralization; U-Pb zircon age.

49

50 1. Introduction

51

52 Carbonatites are igneous rocks, which in the International Union
 53 of Geological Sciences modal nomenclature scheme contain over 50 vol.% of primary
 54 carbonate and less than 20 wt.% SiO₂ (Le Maitre, 2002). Using a mineralogical-genetic
 55 classification scheme, Mitchell (2005) proposed that carbonatites are igneous rocks
 56 which contain more than 35 vol.% primary carbonate regardless of silica content,
 57 and subdivided carbonatites into ‘primary carbonatites’ and ‘carbothermal residua’.
 58 Woolley and Kjarsgaard (2008) adopted the terms ‘magmatic’ and ‘carbohydrothermal’.
 59 The recognition of ‘carbohydrothermal carbonatites’ eliminated a deep historic divide
 60 between researchers with an interest in the Earth’s mantle studying igneous carbonatites
 61 sensu stricto (as defined by IUGS), and those that study or explore for carbonatite-
 62 related ore deposits (Simandl and Paradis, 2018). The term carbohydrothermal
 63 carbonatite’ is defined by Woolley and Kjarsgaard (2008) as carbonatite which
 64 precipitated at subsolidus temperatures from a mixed CO₂–H₂O fluid that can be either
 65 CO₂-rich (i.e. carbothermal), or H₂O rich (i.e. hydrothermal).

66 Most carbonatites are found in plutonic to subvolcanic alkaline complexes and
67 effusive equivalents are exceedingly rare. Carbonatites can contain minerals of
68 economic interest such as pyrochlore, ferrocolumbite, Nb-rutile (Nb), monazite and
69 bastnäsite [rare-earth elements (REE)], apatite (P, REE), thorite, uranothorite, coffinite
70 (Th and U), barite (Ba), and rutile (Ti). In this sense, most of the world's production of
71 rare metals such as Nb, REE, U, and Th and a significant part of the production of P,
72 Ba, and Ti, among others, comes from carbonatites (Pell, 1996; Mitchell, 2015;
73 Chakhmouradian and Zaitsev, 2012; Mariano and Mariano, 2012; Giovannini et al.,
74 2017).

75 The Fazenda Varela carbonatite (FVC) was identified by Scheibe (1976) as part of
76 the Upper Cretaceous Lages alkaline complex (LAC). The LAC consists of numerous
77 bodies of ultrabasic and alkaline rocks, distributed over an area of 1200 km² named the
78 Lages Dome, which intrudes into the Gondwana sedimentary rocks and basalts of the
79 Paraná Basin. The FVC is the only carbonatite occurrence in the LAC, where silicatic
80 rocks have been the subject of several detailed studies; however, few studies have been
81 conducted on the FVC. More recently, the increasing technological importance of REE
82 has renewed interest in the FVC, so prompting a series of investigations in 2012. It was
83 revealed that light REE (LREE) fluorcarbonate, apatite, and barite mineralizations are
84 associated with a carbothermal phase having very particular characteristics and are
85 much more promising than previously supposed. In addition, geophysical data indicated
86 that under a sedimentary cover of only 50 m, there is a continuous body of carbonatite
87 with a diameter of the order of 600 m.

88 In this work, we integrate our data - petrography, mineralogy, whole-rock
89 geochemistry, fluid inclusions, and geophysics – in order to present the first
90 comprehensive description of the FVC. The mineralogical description of the parisite-
91 (Ce) (Manfredi, 2013) is our only result already published (in a local journal, thus it is
92 summarized here). We also present the first dating of the FVC, a precise LA-ICP-MS
93 U-Pb age obtained in a very unusual late zircon crystal that encompasses the carbonatite
94 matrix. In this way, we were able to reassess the potential of the FVC to contain
95 economic deposits, here considered very high, to offer some thoughts on the source of
96 the mineralization, as well as briefly address the implications of this study in the models
97 proposed for the LAC.

98

99

100 **2. Background information**

101

102 The alkaline-carbonatitic province of Santa Catarina (Almeida, 1983) consists of
103 two complexes of different ages (Fig. 1): Anitápolis complex (Lower Cretaceous) and
104 the LAC (Upper Cretaceous). In most cases, the emplacement of alkaline-carbonatite
105 complexes in the southern and southeastern Brazilian continental margin (Fig. 1) is
106 controlled by ancient tectonic features that were reactivated in Mesozoic times, related
107 mainly to regional structures such as arches, lineaments, and rifts (Gomes et al., 2018).
108 However, the emplacement of the Anitápolis and LAC is still a matter of debate
109 (Riccomini et al., 2005). Almeida (1983) related the positioning of both complexes to
110 opposite movements of the Ponta Grossa Arch and the Torres Syncline (Fig. 1). The
111 LAC emplacement was related to the NW-trending faults by Horbach and Marimon
112 (1982) and Riccomini et al. (2005). However, Bastos Neto et al. (1991) related the
113 control to the major ENE-WSW structures in the region (Fig. 1), the Major Gercino
114 (Bittencourt et al., 1989) and Itajaí-Perimbó (Silva, 1991) shear zones, which limit
115 tectonostratigraphic units of the Ribeira Belt (Martini and Bitencourt, 2014; Wildner,
116 2014), are aligned with the depocenter of the Santos Basin and are strongly marked in
117 the Paraná Basin. In the case of Anitápolis, the influence of N-S-trending faults was
118 first pointed out by Melcher and Coutinho (1966) and was corroborated by Morgental
119 (1984) and Bastos Neto et al. (1991), who assigned the control to the Canela Grande
120 lineament (Fig. 1). Comin-Chiaromonti et al. (2005) proposed the Uruguay lineament
121 (Fig. 1) to have controlled the emplacement of both complexes.

122 In the map of regional magnetic lineaments encompassing the Lages Dome
123 (Jacques et al., 2014), a main orientation pattern of NE-SW and subordinately NNE-
124 SSW is observed. The first direction reflects the reactivation at the framework of the
125 ductile structures of the Ribeira Folded Belt, which continues underneath the Gondwana
126 sequence of the Paraná Basin in the region. Multiscale maps of structural lineaments of
127 this same region obtained by means of digital products (LANDSAT and SRTM images
128 on 1:50,000, 1:100,000, 1:250,000, and 1:500,000 scales) highlight the NE-SW, NW-
129 SE, and N-S lineaments (Castro et al., 2003; Jacques et al., 2010, 2012, 2014). Tectonic
130 studies of the Lages Dome show five main structural directions: WNW, N-S, NNE,
131 ENE, and NW. The dome structure was related to a NE-SW compressive strain regime,
132 which stayed active after the intrusion and cooling of the alkaline rocks and was

133 responsible for the generation of the dextral (NNE-SSW and NE-SW) and sinistral (E-
134 W) transcurrent faults, which also affected the rocks in this region (Roldan, 2007;
135 Roldan et al., 2010; Machado et al., 2012).

136 The LAC rocks (Fig. 2) are divided into two groups (Scheibe, 1986; Dani, 1998):
137 leucocratic alkaline rocks (phonolite, nepheline syenite, and analcime trachyte) and
138 ultrabasic rocks (olivine and melilitite lamprophyre). These rocks occur as shallow
139 intrusions, breccia pipes, and dikes. The K-Ar dating of the alkaline rocks and
140 kimberlite yielded a minimum age of 63.5 ± 3.3 Ma (phlogopite in olivine melilitite)
141 and a maximum age of 78.3 ± 3.5 Ma (K feldspar in nepheline syenite) (Scheibe, 1986).
142 The Rb-Sr isochronical (whole rock) ages yielded 81 ± 8 Ma (Scheibe et al., 1985;
143 Scheibe, 1986). The Ar-Ar dating of the phonolites (sanidine) and lamprophyres
144 (phlogopite) yielded ages of 75.9 ± 1.4 Ma and 73.6 ± 1.4 Ma, respectively (Machado
145 and Teixeira, 2008).

146 Scheibe's (1986) petrogenetic model evokes limited partial melting, with CO₂
147 contribution, of the previously metasomatized upper mantle in a region subjected to
148 decompression due to the rise of a crustal block limited by deep Precambrian structures
149 affected by reactivation in the Jurassic and Cretaceous. From the parental liquids of
150 nephelinitic composition by fractional crystallization near the surface, olivine melilitites
151 and olivine nephelinites would be separated, and, in greater depths, peridotites,
152 phlogopite pyroxenites, and olivine calcium-rich melteigites. The separation of
153 immiscible carbonated fractions—the first magma extracted from the nephelinitic
154 parental magma—would give rise to the FVC, while the remaining liquids would evolve
155 by fractional crystallization, forming, on one hand, nepheline porphyric syenites,
156 miaschitic, and phonolites, and, on the other hand, porphyric phonolites. The final
157 volcanic activity, also of deep origin but with a high proportion of volatiles, is
158 represented by the many breccia chimneys with kimberlitic characteristics.

159 According to Traversa et al. (1996), mass balances indicate that the leucocratic
160 rocks were derived by crystal-liquid fractionation processes from both basanitic and
161 nephelinitic magmas. However, the presence of biotite, amphibole, and clinopyroxene
162 xenocrysts in the differentiated types (nepheline syenite and peralkaline phonolite)
163 agrees better with a basanitic-tephritic liquid line of descent. The presence of kaersutitic
164 amphibole and biotite in the subtracted solid assemblage suite points to the role of
165 PH₂O. Together with the absence of plagioclase, as indicated by the lack of negative Eu
166 anomalies, this may suggest magmatic evolution deep in the crust, at least for basanite

167 to phonotephrite and nepheline syenites. Mass balance results among olivine
168 nephelinites also reveal the possible role of high-pressure evolution of ultramafic
169 magmas connected with solidification in the lithospheric mantle before penetrating the
170 crust. This magmatic environment agrees with the lack of crustal contamination. Trace
171 element and Sr-Nd isotopic data suggest metasomatized mantle sources for the primary
172 magmas and variable crustal contamination for the more differentiated rock types.

173 Gibson et al. (1999) suggested that the LAC magmatism, located more than
174 1000 km to the south of the postulated center of the Trindade plume, was induced by
175 high-temperature melts channeling away southward from the thick keels of the São
176 Francisco Craton. Comin-Chiaromonti et al. (2002), who conducted isotopic studies (Sr,
177 Nd, C, and O isotopes) on the LAC (including FVC samples) and Anitápolis, disagreed
178 with the models relating these complexes to plumes and stated that the link with
179 geodynamic processes, which led to the opening of the South Atlantic Ocean, is crucial
180 to the magma genesis. For them, intraplate alkaline and alkaline-carbonatitic
181 magmatism occurs where second-order sutures (e.g., Ponta Grossa Arch and Uruguay
182 lineament) intersect the axis of major rifting, indicating an erosion and cycling of
183 continental mantle toward the ridge axis by local convection taking the form of
184 transverse rolls.

185 The FVC descriptions are those of Scheibe [1976, 1979 (unpublished)], who
186 sampled outcrops that no longer exist (they were completely removed for soil concealer
187 production) as well as six drill cores. Later works (Scheibe and Formoso, 1982;
188 Scheibe, 1986; Menegotto and Formoso, 1998; Formoso et al., 1999; Comin-
189 Chiaramonti et al., 2002) do not bring new petrographic or mineralogical information
190 on the FVC. Our samples generated new information and especially new interpretations.
191 Scheibe's descriptions will be integrated with our data in the results section.

192

193 **3. Materials and methods**

194

195 Initially, sampling was performed on the outcrops mapped by Scheibe (1976).
196 Subsequently, we made several profiles across the FVC for geophysical survey and soil
197 geochemistry survey - both works were part of a Brazilian Geological Survey project -
198 that allowed the collection of pebbles and breccia blocks with carbonatite veins. CFV
199 soil geochemistry was part of a study that covered a much larger area, included stream

200 sediments and hydrogeochemistry, and will be addressed in a specific article. The
201 methods and results of the geophysical study are summarized here and will also be the
202 subject of a specific publication.

203 The geophysical data were obtained through terrestrial surveys covering an area
204 of 1.49 km². For the gamma-ray spectrometric determination, a Radiation Solutions RS-
205 125 spectrometer was used. The ideal spacing between two points was 25 m, resulting
206 in 278 points distributed in nine lines with N-S direction and two E-W. Two GEM
207 SYSTEM GSM-19 Overhouse devices were used for the magnetometric survey. On
208 average, the main lines were 544 m in length and the interconnection lines were 1.6 km,
209 with a minimum spacing of 38 m and a maximum of 195 m.

210 X-ray diffraction (XRD) work was performed at the Universidade Federal do
211 Rio Grande do Sul (UFRGS) using a Siemens D-5000 diffractometer, equipped with
212 Cu-K α radiation and a Ni filter in the range from 2° to 70° 2 θ with a velocity of 0.02° 2 θ
213 per second. X-ray data were processed with “MATCH! Phase identification from
214 powder diffraction” developed by Crystal Impact, and compared to the Crystallography
215 Open Database. Semi-quantitative analysis of the XRD data was also performed by
216 MATCH! based on the peak heights, and the results are considered as only relative
217 amounts. Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) analyses were performed at the
218 UFRGS using a JEOL-JSM5800 scanning electron microscope (SEM) with 20 kV, 10
219 nA, and a spot size of 5 μ m.

220 Electron microprobe wavelength dispersive analyses were first performed at the
221 CNRS/Université d'Orléans ISTO Laboratory (Orléans, France) using a Cameca SX50
222 instrument. The majority of the study was performed at the Universidade de Brasília
223 using a GEOL JXA-8230 instrument. The concentrations of P, Si, Ca, Na, K, Ba, Sr, Al,
224 Fe, Mn, Ti, and F were determined at an accelerating voltage of 15 kV and a beam
225 current of 10 nA. The concentrations of Nb, Ta, W, REE, Y, U, Th, and Pb were
226 determined at an accelerating voltage of 20 kV, a beam current of 20 nA, and a spot size
227 of 1 μ m.

228 Whole-rock geochemical analyses were performed at Analytical Laboratories
229 Ltd. (Canada). Major oxides (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅,
230 MnO, and Cr₂O₃) and trace elements (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr,
231 Ta, Th, U, V, W, Zr, plus 14 REE, and Y) were analyzed by inductively coupled plasma
232 mass spectrometry (ICP-MS) after fusion with Li metaborate and nitric acid digestion of

233 0.2 g aliquots. Another set of trace elements (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb,
234 Sb, Se, Tl, and Zn) were analyzed by ICP-MS after aqua regia digestion of 0.5 g
235 aliquots. Loss on ignition was obtained by weight difference after ignition at 1000°C. A
236 LECO furnace was used to measure the total C and S.

237 Microthermometric runs were conducted using a Linkam THMSG600 Geology
238 Thermal Stage, whose temperature range is from -196°C to 600°C. The system
239 temperature control from the PC uses the software Linksys 32 and a digital video
240 capture allows registering the phase changes. The Linkam stage was calibrated using a
241 H₂O-CO₂ synthetic fluid inclusion (Linkam), H₂O triple points, and Merck standards
242 (306.8°C and 398°C). The estimated precision of the measurements is nearly 0.2°C and
243 the accuracy is ± 0.5°C up to 135°C and up to 12°C at 398°C. Raman spectra were
244 obtained at the Laboratório de Espectroscopia Raman from the UFMG, using a Jobin
245 Yvon/Horiba LABRAM-HR 800 spectrograph equipped with a He-Ne laser (632.8 nm).
246 The Raman signal was collected by an Olympus BX-41 microscope provided with
247 magnification objectives of 10×, 50×, and 100×. The detector used was a N₂ liquid
248 cooled, back-illuminated Spectrum One CCD. Depending on the sample, the acquisition
249 time ranged from 10 to 60 s and the laser power from 0.08 to 8 mW. To reduce the
250 signal/noise ratio, spectra were acquired 5 to 10 times. The collected Raman spectra
251 were analyzed and optimized with LabSpec 5. The spectra collected were averaged, and
252 the background was corrected and if necessary, normalized and peak deconvoluted.

253 The U-Pb procedures were taken in a polished thin section, where an isolated
254 large poikilitic zircon grain was identified. Back-scattered electron imaging of the
255 zircon was obtained using the SEM JEOL6610LV at Laboratório de Geologia Isotópica
256 from the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Imaging helped to delineate sites
257 in the large grain, where neither fractures nor inclusions were present. U-Pb age
258 determination was performed at the Centro de Pesquisas Geocronológicas from the
259 Universidade de São Paulo. All analyses were acquired on a Thermo-Fisher
260 multicollector Neptune ICP-MS (MC-ICP-MS) connected with an excimer ArF laser
261 ablation system (LA) of 193 nm wavelength. The thin section was cleaned in a HNO₃
262 solution (3%) and ultrapure water bath prior to analyses. The ablation spot size was 32
263 µm at the frequency of 6 Hz, applying an intensity of 7 mJ and an ablation time of 40 s.
264 Corrections of mass bias were performed by the analyses of zircon standard GJ-1
265 (²⁰⁶Pb/²³⁸Pb age by IDTIMS = 608.5 ± 0.4 Ma; Jackson et al., 2004) and corrections of

common Pb were based on the Stacey and Kramers' (1975) model. The data were reduced using in-house Excel spreadsheets, and ages were derived from $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios, calculated via ISOPLOT 3.6 (Ludwig, 2008). Errors for isotopic ratios are $\pm 1\sigma$ confidence level. Plots were constructed using Excel and ISOPLOT 3.6 (Ludwig, 2008).

271

272 4. Results

273

274 4.1 Local geology

275

276 The FVC occurs at the intersection of two structures, i.e., a major structure in the
277 NE-SW direction and a NNW-SSE structure, which can be observed in LANDSAT
278 images and were confirmed by geophysics (Fig. 3). The NNW-SSE structure seems to
279 control the relief and the division of the carbonatite area into two contiguous hills. To
280 the north of the FVC, an E-W direction structure occurs.

281 The FVC occurs mainly as stockwork veins that cut the medium-grained arkoses
282 of the Rio Bonito Formation (member of Guatá Group). The sedimentary rocks were
283 affected by brecciation and metasomatism related to the carbonatite intrusion in an area
284 of approximately 600 m in diameter. The breccias are gray or brown (where carbonatite
285 veins are abundant). In Fig. 3, the FVC carbonatite boundaries correspond to the
286 projection on the surface of the body mapped by geophysics. These limits coincide
287 approximately with the occurrence of breccias (Scheibe, 1979) and with the area we
288 delimited by soil geochemistry. This area is approximately 100 m higher than its
289 surroundings, is made up of two contiguous hills, has a radial drainage pattern, and for
290 the most part, has dense natural vegetation. Unevenly distributed lateritic crusts occur
291 and are composed of Fe oxides and barite. Thickness exceeds 12 m in some locations
292 (Scheibe, 1976).

293 Scheibe (1976) provided photos of carbonatite outcrops. The main outcrop
294 (located in Fig. 3) is a N60E vertical beforsite dike with 20 m thick traced for 60 m, and
295 from which we found some blocks (Fig. 4A). Nearby, there is still a breccia outcrop
296 with subvertical ankerite beforsite veins (Fig. 4B) with up to 30 cm thick. In the far
297 north, blocks of the likely extension of the same beforsite dike can still be found. In
298 addition to these sites, the carbonatite was observed only as veins in pebbles and blocks

299 of breccia. However, the profiles and perforations we made for geophysics and soil
300 geochemistry provided a good collection of additional studiable samples from new sites.

301 The carbonatites (Fig. 4) may be brown or gray (for no apparent reason related
302 to primary paragenesis). The carbonatite has a granular texture and high porosity. The
303 breccias and carbonatite veins are cut by small veins filled with calcite and/or quartz.
304 The presence of laterite and agglomerates of centimetric magnetite crystal is common in
305 carbonatite soil. Hematite and goethite were identified as products of magnetite and
306 pyrite alteration, and from ankerite and Fe dolomite.

307

308 *4.2 Geophysics*

309

310 Three distinct targets were recognized by magnetometry (Figs. 5A and B): (i)
311 Target 1, which corresponds to the FVC; (ii) Target 2, which corresponds to volcanic
312 breccias mapped by Scheibe (1976); and (iii) Target 3, identified by this study, which
313 needs further investigation because it occurs at greater depths and does not outcrop.
314 Furthermore, no gamma-spectrometrical anomalies were identified at Target 3, which is
315 certainly due to the small depth of this method.

316 The FVC and target 2 are associated with the same structure in the NE-SW
317 direction, which is probably the most important in the area. The FVC has a circular
318 geometry and is approximately 600 m in diameter. There is an underlying body,
319 probably continuous, which covers the entire area delimited in Fig. 3. According to the
320 results provided by the Euler deconvolution (Fig. 5C), the estimation is that the body is
321 placed at a depth of approximately 50 m, a bit deeper in the eastern than in the western
322 part, divided by the NNW-SSE structure. This can be confirmed through gravimetric
323 techniques to be realized in the future. We interpret that the NNW-SSE structure
324 probably also exerted control over the FVC emplacement and was reactivated after the
325 intrusion, controlling a vertical movement that divided the FVC into two blocks.

326 The gamma-spectrometry data, U, Th, and K contents, anomalous U, and
327 anomalous K and F factors (Fig. 5D) did exhibit the circular form of the carbonatite,
328 demonstrating that this rock was heavily affected by hydrothermal processes and this
329 has important implications concerning this body's potential of containing economic
330 mineralizations.

331

332 4.3 Petrography

333

334 In almost all our samples, even in veins of small thickness, the carbonatite has
335 predominantly a granular texture (Fig. 6A). The carbonatites are mainly composed of the
336 primary carbonates (70-85 vol. %) dolomite, Fe dolomite, and ankerite with individual
337 proportions very variable. The primary carbonates occur as perfect rhombohedral grains,
338 with approximately 0.4 mm (Cbn1 in Fig. 6A) or also as completely xenomorphic crystals.
339 Ankerite also occurs as smaller rhombohedral or xenomorphic late primary or
340 hydrothermal crystals positioned in dolomite and Fe dolomite interstices. Fe and Mn
341 bearing impurities highlight the carbonate zonation and clouded the core crystals. The
342 primary carbonates have inclusions of primary pyrochlore (Fig. 6C), apatite (Fig. 6C), and
343 barite (Fig. 6D). Monazite crystals were observed only in SEM images. At the edges of the
344 primary carbonates commonly occur overgrowths of calcite, which is part of the
345 carbothermal paragenesis, often accompanied by barite (Fig. 6B) and apatite.

346 In our samples, orthoclase occurs as rounded (Fig. 6A) or subhedral crystals
347 with corroded edges, with dimensions between 0.1 and 0.4 mm, which we suspect being
348 xenocrysts of sedimentary rock. Scheibe (1979) provided good photomicrographs of
349 well-developed euhedral orthoclase crystals isolated or forming monomineralic
350 aggregates, whose amount increases where metasomatized breccia fragments, usually
351 rich in microcrystalline neoformed feldspar, occur with mixtures of these two rock types
352 in all proportions. The quartz associated with carbonates from the first generation is
353 poorly crystallized or rounded (Fig. 6A) and may occur partially included in these
354 carbonates. In addition, a late generation of quartz present in cavities or in veins exists
355 together with apatite and carbonate from the second stage.

356 The carbonatite was strongly affected by late- to post-magmatic processes. Fluids
357 percolated through the fractures and grain boundaries, forming carbothermal domains
358 (Figs. 6A and D) constituted by carbonates of the second generation, apatite, zircon, barite,
359 quartz, and pyrite. The carbonates of the second generation are calcite, ankerite, and
360 fluorcarbonate parisite-(Ce). Calcite and ankerite that occur as small crystals in the
361 interstices of the carbonate crystals of the first stage (Cbn2 in Fig. 6A) are assigned to the
362 carbothermal paragenesis. Parisite-(Ce) was the last carbonate to crystallize. The crystals
363 are light brown in natural light and present birefringence of the third order. They are
364 better developed than the other two carbonates and are frequently 0.7 mm in size. They
365 have fibrous habits (Fig. 6D), elongated forms (Fig. 6A), and occur in different ways,
366 replacing former primary carbonates, partially following the boundaries of the primary

367 carbonate crystals and penetrating into the matrix of hydrothermal minerals or totally in
368 the carbothermal domain, where they often have fibroradiated habits and encompass the
369 thinner-sized minerals. These characteristics, which are related to the pervasive
370 hydrothermalism covering/replacing various minerals, can be clearly observed in the SEM
371 images. Parisite-(Ce) also occurs in veins with calcite and hematite (Fig. 6F), which cut the
372 carbonatite and breccia irregularly.

373 Apatite occurs early magmatic small crystals included in primary carbonates (Fig.
374 6C), as subhedral to anhedral crystals presumable late- to post-magmatic (see fluid
375 inclusions section), and as crypto- to microcrystalline mass with euhedral or acicular
376 crystals having a size of approximately 0.03 mm, which correspond to the main apatite
377 mineralization, are frequently associated with anhedral crystals of hydrothermal quartz
378 filling veins (Scheibe, 1979) and is abubdant only in the brown carbonatite. Barite occurs
379 as early magmatic crystals included in primary carbonates (Fig. 6D) and in the
380 carbothermal domains (Fig. 6D) as anhedral crystals that are often rounded, with sizes
381 ranging from 0.05 to 100 mm, and may be very abundant. Pyrite forms euhedral crystals
382 with 0.5 to 2 mm, which are often pseudomorphosed by iron oxide. Zircon forms crystals
383 that can be seen with the naked eye and has inclusions of apatite and primary carbonates
384 (Fig. 6E), which leave no doubt that it is not an inherited zircon that is part of the late
385 paragenesis. Rare crystals of aluminum strontium phosphate (possibly goyasite) were
386 observed in the SEM analyses. This phase probably belongs to the hydrothermal stage.

387 Fenitization processes, eminently potassic in nature, affected the sedimentary
388 host rock (Scheibe, 1979). The feldspathic breccias (Fig. 6F) are yellowish, brown, and
389 pink, with markedly feldspathic composition and brechoid character, and having
390 slightly displaced fragments of an anastomosed network of hydrated iron oxide venules
391 and often carbonates. Its hybrid character is evidenced through microscopic
392 examination, by the oriented growth of new orthoclase crystals on original sandstone
393 grains, in intergrowth with masses of goethite. Even in the most homogeneous parts, it
394 is possible to observe an intense silicification accompanied by clay minerals, which
395 sometimes completely erase the grain boundaries of the quartz and feldspar crystals of
396 the original sedimentary rock as well as those related to fenitization. Similar to the
397 carbonatite, the breccia is cut by hydrothermal veins with calcite, hematite, and parisite-
398 (Ce) (Fig. 6F).

399

400

401

402 *4.4 Mineralogy*

403

404 *4.4.1 Carbonates*

405 Representative compositions of dolomite, Fe dolomite, ankerite, and calcite from
406 the Fazenda Varela carbonatite (Tab. 1) plotted in the classification diagram for
407 carbonates (Fig. 7) show an incomplete evolution from dolomite to ankerite and that
408 calcite is completely out of any tendency. Besides Fe, Ca, Mg, and a little Mn, no other
409 element with significant concentrations, even Sr, occurs in these carbonates.

410

411 *4.4.2 REE-fluorcarbonates*

412 The XRD analyses performed on heavy minerals present parisite and synchysite
413 peaks. The SEM images of parisite-(Ce) (Fig. 8) show that the crystals have gray and
414 white phases oriented approximately in parallel without regular distribution patterns.
415 The relative proportions between Ca and REE in semi-quantitative analyses indicate
416 that the white bands tend to have parisite compositions and the gray bands tend to have
417 intermediate compositions between parisite and synchysite. A few analyses display very
418 low Ca concentrations, indicating a composition similar to that of bastnäsite. As the
419 banding and compositional variations exist in different scales, the electron microprobe
420 analyses represent an average of the band compositions under the electron beam spot
421 size.

422 The composition of the fluorcarbonate (Tab. 2) is consistent with the parisite-
423 (Ce) in Ni et al. (2000). Thus, the structural formulas were calculated based on three
424 cations. CO₂ was calculated based on the charge balance. In all analyses, Ce is the
425 dominant cation. The preferential order for REE incorporation is Ce > La > Nd >>
426 heavy REE (HREE) ~ Y. The concentration of LREE ranges from 45 to 52.5 wt.%. An
427 ideal parisite-(Ce, La) has an LREE concentration of ~60 wt.%. The value of REE + Y
428 in the formula is generally between 1.50 and 1.60, which is lower than the ideal value
429 (REE + Y = 2). Calcium is the dominant divalent cation, and its value in the structural
430 formula exceeds the expected value (Ca = 1) in practically all analyses. Thus, the
431 analyses with lower Ca values tend to have higher REE values. However, there is no
432 statistical correlation between Ca and REE. Therefore, it is not possible to interpret the
433 occurrence of substitution of REE by Ca. Ba and Sr occur in small quantities, and the F

434 concentrations vary widely, from 3.79 to 6.06 wt.% (1.03 to 1.65 a.p.f.u; the value in
 435 the ideal formula is F = 2).

436 The distribution pattern of REE in parisite-(Ce) (Fig. 9), although increased by a
 437 factor of approximately 100 times, is very similar to the REE pattern of the carbonatite,
 438 especially for the LREE. In crystals with higher HREE concentrations, the pattern of
 439 these elements is very similar to that of the carbonatite. In Fig. 10, the F carbonate from
 440 FVC is compared with the parisite from Muso, Colombia (Ni et al., 2000), synchysite
 441 from the Main Sayan Fault in Russia (Savel'eva and Karmanov, 2008), ceric synchysite
 442 from Markersbach, Germany (Förster, 2001), and hydrothermal parisite and synchysite
 443 from Barra do Itapirapuã, Brazil (Ruberti et al., 2008). This comparison highlights the
 444 similarity of the Fazenda Varela parisite to other natural parishes, as well as its richness
 445 in Ce.

446

447 4.4.3 Apatite

448

449 According to Pasero et al. (2010), apatite minerals are a supergroup with a
 450 generic formula ${}^{IX}M1_2{}^{VII}M2_3({}^{IV}TO_4)_3X$ ($Z = 2$). The most common ions in the key sites
 451 are M (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , and Bi^{3+}), T (P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} ,
 452 Si^{4+} , S^{6+} , and B^{3+}), and X (F^- , OH^- , and Cl^-). The crystallographic parameters of apatite
 453 from FVC are a : 9.40 Å, c : 6.09 Å, and v : 528.63 Å. These are common values for
 454 apatite (Pasero et al., 2010) suggesting few replacements by elements with different
 455 ionic radii.

456 We analyzed apatite crystals from the carbothermal paragenesis. This apatite
 457 (Tab. 3) is classified as apatite-(CaF) or fluorcalcioapatite (Pasero et al., 2010). The X
 458 site is totally filled by F. The Sr contents (up to 2.25 wt.% SrO) are higher than those
 459 usually found in apatites from carbonatites, such as Bayan Obo (0.01–0.023%;
 460 Campbell and Henderson, 1997) and Kovdor (0.22%; Kempe and Götze, 2002).
 461 Hogarth (1989) and Le Bas et al. (1992) suggested that Sr-rich apatites have carbonatitic
 462 sources. Sr contents higher than 1.18% indicate a hydrothermal origin (Liu and Comodi,
 463 1983). The Y contents (up to 6850 ppm) are considerably higher than usually found in
 464 carbonatites (< 2000 ppm; Belousova et al., 2002). Thus, the negative correlation
 465 expected for Sr and Y (Sr decreases with the magmatic fractionation degree, while Y
 466 increases; Belousova et al., 2002) do not occur in the FVC apatite.

The chondrite-normalized Ce/Yb ratio ($\text{Ce}/\text{Yb}_{\text{cn}}$) is a direct measure of the steepness of the REE pattern, and thus of the enrichment of LREE relative to HREE (Belousova, 2002). The $(\text{Ce}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ varies from 0.43 to 11.89. The low correlations between these elements could be related to the difference in the fractionation between LREE and HREE. The absence of negative Eu anomaly indicates a mantle-derived source (Belousova et al., 2002). The U and Th concentrations (Tab. 3) are commonly found in carbonatites (Belousova et al., 2002; Harlov et al., 2003), as well as the Rb, K, and Ti concentrations (Rimskaya-Korsakova (1964) or Prins (1973) with Hogarth (1989)). However, the ZrO_2 contents (up to 1.17 wt.%) are considerably high; carbonatite apatites with more than 5 ppm are rare (Belousova et al., 2002).

477

478 4.4.4 Pyrochlore

479

480 Pyrochlore is a common accessory mineral in the first stages of carbonatite
481 crystallization. The FVC pyrochlore (Tab. 4), whose structural formula was calculated
482 based on Atencio et al. (2010), is classified as fluorcalciopyrochlore. The vacancy in the
483 A site varies from 29.35 to 40.50% and is associated with the loss of Ca and Na and
484 relative enrichment in REE and Ba. Sr does not present a clear correlation with the
485 vacancy. The Sr concentrations (2 to 3.6 wt.% SrO) are high for Na-Ca pyrochlores and
486 would be more typical for late pyrochlores (Efimov et al., 1985). The FVC pyrochlore is
487 relatively poor in Ba, U, and Th.

488

489 4.5 Geochemistry

490

491 In the classification diagram based on the molar proportion of CaO , MgO , MnO ,
492 and total Fe as FeO (Gittins and Harmer, 1997), the FVC is plotted in the
493 magnesiocarbonatite (2 samples), ferruginous calciocarbonatite (2 samples), and
494 ferrocarbonatite (1 sample) fields (Fig. 11). An evolution from brown to gray (richer in
495 iron) carbonatite is delineated corroborating the interpretation of Comin-Chiaromonti et
496 al. (2002). Compared with the average of magnesiocarbonatites (Woolley and Kempe,
497 1989), the gray and brown carbonatites (Tab. 5) are relatively poor in SiO_2 and Al_2O_3
498 contents; the gray is poorer in SiO_2 than the brown, whose SiO_2 contents are mainly
499 related to later hydrothermal quartz microcrystals.

500 Two samples of brown carbonatite present P_2O_5 concentrations (11.33 and 13.91
501 wt.%) compatible with those of carbonatite-associated phosphate deposits such as
502 Khibina (15%), Araxá (15%), and Tapira (7%) (Brod, 2008). The Nb concentration in
503 the brown FVC is higher (up to 2857 ppm) than in gray FVC (< 89.4 ppm). Ta contents
504 are also higher in the brown carbonatite (up to 8.8 ppm). The Nb/Ta ratio (up to 324) is
505 higher than the ratio from the primitive mantle (18, according to McDonough and Sun
506 (1995)). This high ratio could reflect a fractional crystallization process in the formation
507 of the FVC (Veksler, 1998). The brown FVC is also richer in Zr and Hf than the gray
508 FVC. The Zr/Hf ratios in both rocks are greater than 100 in most samples and these
509 values are higher than typical mantle values (37, according to McDonough and Sun
510 (1995)). Th contents (~300 ppm in most samples) are similar in brown and gray
511 carbonatites, but U contents are higher in brown carbonatite (up to 33.9 ppm) than in
512 gray (up to 8.4 ppm). The higher Th/U in the FVC gray samples could reflect a higher
513 oxidation process.

514 As expected for a carbonatite, the FVC presents relative enrichment in LREE
515 (Table 6 and Fig. 9), with La/Yb_n values of up to 2853.68 ppm. The gray FVC is
516 notably richer in REE than the brown, presenting values of $\Sigma REE \sim 10,150$ ppm. The
517 brown carbonatite has a total content between 228.58 and 10,363.21 ppm and has a
518 particular characteristic: a Y concentration of up to 1738.7 ppm. We found parisite-(Ce)
519 (Fig. 9) and apatite with HREE concentrations higher than expected for these minerals.
520 However, only that cannot explain the Y concentration of the whole-rock analysis. The
521 identification of the mineral responsible for the Y concentration requires additional
522 studies.

523

524 *4.6 Fluid inclusions*

525

526 Fluid inclusions were found only in apatite. Following Poutiainen (1995), post-
527 magmatic re-equilibration processes easily destroy early magmatic features of
528 carbonatites; however, apatite as a primary mineral can carry evidence for early
529 processes and associated fluids in carbonatites. The petrographic study on fluid
530 inclusions revealed the presence of primary melt inclusions isolated and/or in apatite
531 growth zones, associated or not with aqueous or gas black fluid inclusions (Fig. 12).
532 The measured melt inclusions correspond roughly to 80% of the total and were

characterized by their vitreous luster, relief higher than water, and sometimes deformed bubble. During microthermometric runs, these melt inclusions showed no visible phase change during freezing to -180°C or heating until 450°C. At these high temperatures, usually, the melt inclusions became gradually brownish-red and completely dark preventing further observation during heating or even the use of high-temperature microthermometric stages. The other 20% of fluid inclusions are one-phase dark gas inclusions or aqueous two-phase, eventually with accidental carbonate solid. The presence of CO₂, CH₄ or N₂ gases was not detected by Raman spectrometry in these inclusions. Several microthermometric runs failed to determine useful data due to decrepitation of fluid inclusions, apatite crystal darkness, and turbidity, except for 5 inclusions with salinity < 10 wt.% NaCl eq. and two inclusions with homogenization temperature of 155.8°C and 260.8°C. No phase changes were observed at -56,6°C suggesting CO₂ absence.

Additional microthermometric runs are required, but these petrographic associations including carbonate solid in melt inclusions and the associated gas and aqueous inclusions could suggest a carbothermal fluid. This type of fluid is usually considered as a continuous range from hydrous saline melts to simple gas/liquid aqueous and apparently pure CO₂ inclusions (Poutiainen, 1995) as identified in the apatite fluid inclusions, except for the CO₂ presence.

552

553 4.7 Geochronology: U-Pb dating of zircon

554

To date the FVC, we use the poikilitic zircon of Fig. 6E, whose inclusions of apatite and Fe dolomite leave no doubt that it is not an inherited zircon. This large zircon (up to 1.5 mm in width) is subhedral to euhedral and hosts many rounded to sub-rounded inclusions varying from 10 to 100 µm, which are more abundant near the margins of the zircon grain (Fig. 13). Zircon shows no zoning and a relative homogeneous composition regarding U and Pb. Portions free of inclusions prove to be reliable for U-Pb isotopic determination. Twenty analytical spots were ablated by laser and analyzed by MC-ICP-MS (Fig. 13). Sixteen complete analyses were produced.

The Th/U ratios vary from approximately 1 to 2.2 and common lead was not extremely high in most analyses, except for three (Tab. 7). Plotting the results on the Tera–Wassenburg diagram, excluding the three common lead-enriched results, 11

analyses yield a concordia age of 78 ± 1.5 Ma, with 95% confidence and a high mean square weighted deviation (MSWD = 32) (Fig. 14A). Two points were plotted but not considered in the age calculation due to a higher degree of discordance (Fig. 14A). Using the same group of more concordant analytical spots (11 analyses), the weighted average of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (95% confidence) produces the same 78 ± 1 Ma age, with minor errors and better MSWD (= 0.32) (Fig. 14B). This last approach is considered better for this young age and constitutes the best geochronological result for sample CP-03.

574

575 5. DISCUSSION

576

577 The occurrence of zircon in carbonatites is not rare, but its dating is often
578 problematic. Fan et al. (2014) addressed the issue of zircon origin (inherited or
579 cogenetic) integrating U-Pb and Sm-Nd geochronology at the Bayan Obo REE deposit,
580 China. The mineralogical study of zircon (Belousova et al., 2002) does not always
581 provide conclusive data about the origin, as in the Seis Lagos carbonatite (Rossoni et
582 al., 2017), where zircons of three different ages occur. In addition, carbonatite zircons
583 often contain Th- and U-rich mineral inclusions, which are locally affected by
584 dissolution–reprecipitation processes that cause disturbance in U-Pb systems, as in
585 Seiland, Norway (Roberts et al., 2010). Thus, the case of the FVC zircon - well
586 developed with mineral inclusions that assigned it is not inherited and with no loss of
587 elements - is very rare. In the Matongo carbonatite, Burundi (Burke, 1998; Midende et
588 al., 2014), zircon megacrysts are characterized by Th- and U-rich homogeneous cores
589 and partially metamict, oscillatory zoned outer rims. They contain ubiquitous primary
590 carbonate inclusions and are thought to have crystallized from the circulation of alkaline
591 fluids associated with the carbonatite-feldspathoidal syenite emplacement (Franolet
592 and Tack, 1992). Similar zircon megacrysts are also known in the Lueshe complex,
593 particularly in the silico-sövite parent rock predating the Lueshe carbonatite (Maravic
594 and Morteani, 1980; Philippo, 1995), i.e., relatively early in the timeframe of the Lueshe
595 emplacement (Midende et al., 2014).

596 Getting such an accurate U-Pb age in zircon (78 ± 1 Ma) for the FVC is an
597 extraordinary result. It frames the FVC in the early stages of the LAC evolution and
598 corroborates with Scheibe's (1986) petrogenetic model that postulates the generation of

599 FVC to a nephelinitic parental magma. Accordingly, the general characteristics of the
600 FVC are extremely similar to those described by Mitchell (2005) for the primary
601 carbonatites from the nephelinite-clan, as well as for the late-stage events involving a
602 carbothermal fluid which can result in the formation of Sr-, Ba-, and REE-bearing
603 carbonates. Formation of these in some instances might involve interaction of
604 preexisting carbonatites with groundwater, i.e., hematite, calcite, dolomite carbonatite,
605 and ankerite carbonatite, or they might represent residual fractions of the parental
606 magmas (Mitchell (2005). In the FVC, the late-stage paragenesis includes Ba
607 mineralization and REE carbonate, however, there are unexpected characteristics:
608 calcite and ankerite become the predominant carbonates, Zr-rich apatite mineralization
609 is well developed, and zircon crystallization occur. This suggests that the FVC
610 carbothermal fluid received the contribution of an alkaline fluid, similarly to Matongo
611 carbonatite (Midende et al., 2014).

612 The FVC pyrochlore is rich in Ca and Na, similar to the primary pyrochlore
613 from calcium carbonatites such as Catalão I - where Ca and Na were lately substituted
614 by Ba along a subsequent hydrothermal event (Cordeiro et al., 2011) - and Lueshe (Wall
615 et al., 1996). Pyrochlore formed in magnesium carbonatites tends to be more evolved, as
616 the Ba pyrochlore from Araxá. In the Belya Zima carbonatite (Khromova et al., 2017),
617 the pyrochlore composition is controlled by the main carbonate in the carbonatite:
618 calciocarbonatites have Ca pyrochlore with low vacancy; dolomitic carbonatites have
619 pyrochlores with higher vacancy and relative increase in Ba content; ankeritic
620 carbonatites have a great vacancy and are Ba-enriched. This indicates that the FVC
621 pyrochlore formed in the very early stages of the carbonatitic magma, not in the Ba-rich
622 carbothermal phase.

623 F apatite from early stages of carbonatitic magma displays low REE content,
624 hardly above 1500 ppm La, regardless of the REE content in the rock, and has
625 $(La/Nd)_{cn} \leq 1$. High REE content and $(La/Nd)_{cn} > 1$ in F apatite indicate an evolved
626 carbonatitic fusion. The FVC apatite associated with parisite-(Ce) and barite has up to
627 2.76% of REE and $(La/Nd)_{cn}$ of 1.07 to 3.96. These values are compatible with late
628 magmatic to hydrothermal apatite (Bühn et al., 2001). Indeed, the fluid inclusions found
629 in apatite indicate an origin associated with carbothermal fluid. This type of fluid is
630 usually considered as a continuous range from hydrous saline melts to simple gas/liquid
631 aqueous and apparently pure CO₂ inclusions (Poutiainen, 1995) as identified in the

632 apatite fluid inclusions, except for the CO₂ presence. These data added to the high
633 content of Zr in the apatite reinforce the idea of an alkaline fluid contribution in the late
634 magmatic to carbothermal stage.

635 Different sources of REE in carbonatites have been proposed (Neron et al.,
636 2018): (1) magmatic REE concentrations in the orthomagmatic fluid generated by
637 fractional crystallization; (2) remobilization of REE leached from primary magmatic
638 minerals, such as carbonates or apatite where REE are not an essential constituent; and
639 (3) remobilization of REE from early magmatic REE minerals, where REE are essential
640 elements of the minerals from an initially REE-enriched melt. In the FCV the source of
641 REE seems to be related to source (2). On the other hand, three important mechanisms
642 that precipitate REE minerals (Neron et al. 2018) are present in the carbothermal stages
643 of the FVC: the precipitation of barite, the interactions with carbonates and the
644 crystallization of apatite. These three mechanisms probably played key roles in the
645 precipitation of parisite-(Ce) from the carbothermal paragenesis. The precipitation
646 parisite-(Ce) from the late hydrothermal veins (Fig. 6F) was likely related to
647 interactions with carbonates.

648 High field-strength element (HFSE) levels in carbonatites tend to be erratic,
649 however Chakhmorianian (2006) recognized a pattern by compiling a large number of
650 data. Calcio carbonatites have higher levels of HFSE, and these levels decrease to
651 magnesium carbonatite and even more to ferrocarbonatite. The FVC values are
652 compatible with magnesium carbonatite, except for the sample CFV 14 (ferruginous
653 calcio carbonatite) with 2857 ppm Nb. The high Nb/Ta ratios (up to 324) indicate a
654 fractional crystallization process (Veksler, 1998) and the high Zr/Hf ratios (up to 196)
655 corroborate this fractionation. Magma fractionation produces silicate rocks with large
656 HFSE content (foscrites), depleting it mainly in Ta and Hf. Chakhmouradian (2009)
657 divided carbonatites into two types in relation to the geological environment and trace
658 element geochemistry: (1) rift-related carbonatites and extension structures in cratonic
659 and (2) collision zone-related carbonatites and post-orogenesis. Type 1 is richer in
660 HFSE, Rb, U, and V, and poorer in Sr, Ba, Pb, REE, F, and S. Due to its environment,
661 the FVC is arguably type 1. It is however rich in the elements in which it should be
662 poor.

663 According to Gomes et al. (2018), incompatible elements (IE) in diagrams
664 normalized to primitive mantle concentration (Sun and McDonough, 1989) for Brazilian

665 Lower Cretaceous carbonatites and Upper Cretaceous Brazilian complexes (including
666 the FVC) display a large variation from one carbonatite complex to another. Scatters for
667 the different carbonatites seem to reflect, to some extent, the variable distribution and
668 the concentration of mineral phases, with IE occurring mainly as accessory minerals
669 (apatite, monazite, pyrochlore, calzirtite, zirconolite, and loparite), and REE carbonates
670 and fluorocarbonates. In comparison with associated silicate alkaline rocks, the
671 carbonatites follow a general tendency to higher abundance in practically all of the
672 incompatible trace elements. Even considering variable composition and stage of
673 intrusion, they are usually characterized by the presence of negative anomalies for Rb,
674 K, P, Hf-Zr, and Ti and positive spikes for Ba, Th-U, and La-Ce. The behavior of Nb-
675 Ta and Sr appears to be less regular, but pointing mostly to positive anomalies. No
676 significant difference is noticed in the chemical behavior of IE in early and late
677 carbonatites of the same complex, except for a clear tendency of the latter rocks to be
678 more enriched in all the elements. The FVC displays a much sharper pattern, both for
679 the deficiency in K and Na, as well as the great enrichment in P, Ba, and REE.

680 The structural studies performed on the Lages Dome (Castro et al., 2003;
681 Jacques et al., 2014; Roldan et al., 2010; Machado et al., 2012) defined that the dome
682 structure was related to a NE-SW compressive strain regime, which stayed active after
683 the intrusion and cooling of the alkaline rocks. It was responsible for the generation of
684 the dextral (NNE-SSW and NE-SW) and sinistral (E-W) transcurrent faults, which also
685 affected the rocks in this region. This is the tectonics described (Bastos Neto et al.,
686 1991) to explain the structural control of fluorite ore veins, those aged ~70 Ma,
687 associated with the Canela Grande lineament (Fig. 1), the uplift of the coastal region
688 related to the Serra do Mar and the emplacement of the LAC. These processes were
689 related to the reactivation of the continental margin and the paroxysm of subsidence in
690 the Santos Basin. We agree with Comin-Chiaromonti et al. (2002) in the sense that
691 models (Gibson et al., 1999) relating the LAC to the Trindade plume are inconceivable
692 for the reasons that they listed. However, in the case of LAC, their model relating
693 intraplate alkaline-carbonatitic magmatism to places where second-order sutures
694 intersect the axis of major rifting may be adapted to those that are in fact the second-
695 order structures, the NE-SW to ENE-WSW lineaments which limit tectonostratigraphic
696 units of the Ribeira Belt.

In spite a typical paragenesis of potassic fenite (Pirajno et al., 2014; Giovannini et al. 2017) was not characterized, the gamma-spectrometry data demonstrate the importance of the hydrothermal processes that affected the FVC. Potassic fenites - characterized by a high proportions of K-rich orthoclase or microcline, or in some cases by concentrations of low-Al phlogopite or biotite - are considered to form in the apical parts of a carbonatite magmatic system, whereas sodic fenites form at deeper levels (Le Bas, 2008, Elliot et al. 2018). The FVC likely represents the upper-most parts of a carbonatite magmatic system. This is consistent with the carbothermal characteristics of associated Ba-P-REE mineralizations and, supported by body dimensions, also determined by geophysics, indicates a very high potential for containing economic mineralization. The FVC and target 2 are associated with the same structure in the NE-SW direction, which is probably the most important in the area. The continuity of this structure to the NE and SW is the highest priority place for further prospective campaigns.

711

712 6. CONCLUSIONS

713

The FVC has U-Pb age of 78 ± 1 Ma obtained in poikilitic zircon. This age corresponds to the early stages of the LAC evolution and corroborates with Scheibe (1986) petrogenetic model. The FVC occurs at the intersection of a major structure in the NE-SW direction and a structure in the NNW-SSE direction. The FVC emplacement fits the tectonic model developed by Machado and collaborators for the formation of the Lages dome, related to reactivation of NE-SW to ENE-WSW structures of the Ribeira Belt by the Upper Cretaceous reactivation of the continental margin, as proposed by Bastos Neto et al. (1991).

The FVC occurs mainly as stockwork veins that cut arkoses of the Rio Bonito Formation, which were affected by brecciation and potassic fenitization. Geophysical data indicates that there is an underlying body, probably continuous, approximately 600 m in diameter, placed at a depth of approximately 50 m. The FVC likely represents the upper-most parts of a carbonatite magmatic system.

The FVC is composed by magnesiocarbonatite, ferruginous calciocarbonatite, and ferrocarbonatite. An evolution from magnesiocarbonatite to ferrocarbonatite is delineated. The magmatic paragenesis is mainly dolomite, Fe dolomite, and ankerite,

730 with minor pyrochlore, apatite, barite, orthoclase, and quartz. The carbothermal
731 paragenesis is composed by calcite, ankerite, parasite-(Ce), apatite, zircon, barite,
732 quartz, and pyrite. The FVC and the fenitized host rock are cut by late hydrothermal
733 veins with calcite, parasite-(Ce) and hematite. The general characteristics are similar to
734 primary carbonatites from the nephelinite-clan (Mitchell, 2005), as well as for the late-
735 stage events involving a carbothermal fluid. The high Nb/Ta and Zr/Hf ratios indicate
736 fractional crystallization process. The FVC carbothermal residua received the
737 contribution of an alkaline fluid responsible for the crystallization of well developed
738 poikilitic zircon and high Zr contents in carbothermal apatite.

739 The Ba, P, and REE mineralizations are related to the carbothermal residua. The
740 average contents in whole-rock are 2.85 wt.% BaO, 3.63 wt.% P₂O₅, and 8,059 ppm
741 REE. A conspicuous feature of REE mineralization is that it is virtually restricted to
742 parisite-(Ce), in which the preferential order for REE incorporation is Ce > La > Nd >>
743 heavy REE (HREE) ~ Y, LREE ranges from 45 to 52.5 wt.%, and the distribution
744 pattern of REE is very similar to that of the carbonatite, even in crystals with higher
745 HREE concentrations. The precipitation of barite, the interactions with carbonates and
746 the crystallization of apatite played key roles in the precipitation of parisite-(Ce). The
747 carbothermal apatite is classified as fluorcalcioapatite. Sr (up to 2.25 wt.% SrO) and Y
748 (up to 0.69 wt.% Y₂O₃) contents are considerably higher than usually found in apatite
749 from carbonatite. The ZrO₂ contents (up to 1.17 wt.%), extremely high for apatite, is
750 related to the alkaline fluid responsible for zircon crystallization.

751 The above information, associated with the existence of another target in the
752 same NE-SW structure and the location in a favorable area for the operation of a mine,
753 strongly recommends the conduct of a prospecting and drilling campaign.
754

755 **ACKNOWLEDGEMENTS**

756
757 The Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq is
758 acknowledged for the financial support (projects 485415/2012-7 and 405839/2013-8).
759 The present work would not have been possible without the support given by
760 Geological Survey of Brazil – CPRM.

761 **REFERENCES**

- 762 ALMEIDA, F.F.M. 1983. Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da
763 região meridional da Plataforma Sul-Americana. Revista Brasileira de Geociências, São
764 Paulo, v.13 (3), pp.139-158. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1983133139158>
- 765 ASMUS, H. 1984. Inferencias, hipóteses e problemas relativos a origem e evolução da
766 margem continental brasileira. XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de
767 Janeiro – RJ. pp. 1655–1677.
- 768 ATENCIO, D.; ANDRADE, M. B.; CHRISTY, A. G.; GIERÉ, R.; KARTASHOV, P.
769 M. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. The Canadian
770 Mineralogist, v. 48, pp. 673-698. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.3.673>
- 771 BASTOS NETO A.C., TOURAY J.C., CHARVET J.P., DARDENNE M.A. 1991.
772 Tectonic setting of vein deposits in the Santa Catarina fluorite district (S. Brazil). In:
773 PAGEL, M.; LEROY J.L. (Eds.) Source Transport and Deposition of Metals.
774 Rotterdam: A. A. Balkema, pp. 423-425.
- 775 BELOUSOVA, E. A.; GRIFFIN, W. L.; O'REILLY, FISHER, N. I. 2002. Apatite as
776 an indicator mineral form mineral exploration: trace-element compositions and their
777 relationship to host rock type. Journal of Geochemical Exploration, v. 76, pp. 45-69.
778 [https://doi.org/10.1016/s0375-6742\(02\)00204-2](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(02)00204-2).
- 779 BITENCOURT, M. F.; HACKSPACHER, P.C.; STOLL, L.V. 1989. A Zona de
780 Cisalhamento Major Gercino - Santa Catarina. In: SIMP. NAC. EST. TECT, 2.
781 Fortaleza, 1989. Fortaleza, SBG. Boi. V.11, pp. 214-215.
- 782 BOYNTON, W.V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements:meteorite studies. In:
783 HENDERSON, P. (ed), Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, pp. 63–114.
- 784 BÜHN, B.; WALL F.; LE BAS M.J. 2001. Rare-earth element systematics of
785 carbonatitic fluorapatites, and their significance for carbonatite magma evolution.
786 Contributions to Mineralogy and Petrology, v.41, pp. 572- 591.
787 <https://doi.org/10.1007/s004100100261>
- 788 BURKE, E. A. J. 1998. New data on zircon from Matongo (Burundi). Aardk. Mededel,
789 v. 8, pp. 1-4.
- 790 BROD, J. A. 2008. Depósitos de Fosfato em Complexos Carbonatíticos. 60 slides
- 791 CAMPBELL, L. S.; HENDERSON, P.1997. Apatite paragenesis in Bayan Obo REE-
792 Nb-Fe ore deposits, Inner Mongolia, China. Lithos, v. 42 pp. 89-103.
793 [https://doi.org/10.1016/s0024-4937\(97\)00038-8](https://doi.org/10.1016/s0024-4937(97)00038-8)

- 794 CASTRO, F. X.; TUDELA, A.; SEBASTIÀ, M. T. 2003. Modeling moisture content in
795 shrubs to predict fire risk in Catalonia (Spain). Agricultural and Forest Meteorology,
796 v.116; pp. 49-59. [https://doi.org/10.1016/s0168-1923\(02\)00248-4](https://doi.org/10.1016/s0168-1923(02)00248-4)
- 797 CHAKHMORADIAN, A. R. 2006. High-field-strength elements in carbonatitic rocks:
798 Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of
799 carbonatites. Chemical Geology, v. 235 (1-2), pp. 138-160.
800 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.008>
- 801 CHAKHMOURADIAN, A. R. 2009. The geochemistry of carbonatites revisited: Two
802 major types of continental carbonatites and their trace-element signatures. Geophysical
803 Research Abstracts, v. 11.
- 804 CHAKHMOURADIAN, A. R.; ZAITSEV, A. N. 2012. Rare earth mineralization in
805 igneous rocks: Sources and processes. Elements, v.8, pp. 347-353.
806 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.008>
- 807 COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C. B.; CASTORINA, F.; DI CENSI, P.;
808 ANTONINI, P.; FURTADO, S. RUBERTI, E.; SCHEIBE, L. F. 2002. Geochemistry
809 and geodynamic implications of Anitapolis and Lages alkaline-carbonatite complexes,
810 Santa Catarina State, Brazil. Revista Brasileira de Geociências, 32(1), pp.43-58.
811 <https://doi.org/10.25249/0375-7536.20023214358>
- 812 COMIN-CHIARAMONTI P., GOMES C.B., CENSI P., GASPARON M.,
813 VELÁZQUEZ V.F. 2005. Alkaline complexes from the Alto Paraguay Province at the
814 border of Brazil (Mato Grosso do Sul State) and Paraguay. In: Comin-Chiaromonti P.
815 and Gomes C.B. (eds.) Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian
816 Platform. São Paulo: Edusp/Fapesp, pp. 71-148.
- 817 CORDEIRO, P. F. O.; BROD, J. A.; M. P.; OLIVEIRA, C. G.; BARBOSA, E. S. R.;
818 SANTOS, R. V.; GASPAR, J. C.; ASSIS, L. C. 2011. The Catalão I niobium deposit,
819 central Brazil: Resources, geology and pyrochlore chemistry. Ore Geology Reviews, v.
820 41 (1) pp. 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.013>
- 821 DANI, N. Petrologia das alterações posmagnéticas e meteóricas das rochas alcalinas de
822 Lages, SC – Brasil. 228pp . Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de
823 Geociências, Curso de Pós-Graduação Geociências. Universidade Federal do Rio
824 Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil e Falcuté des Sciences Fondamentales et
825 Appliquées de Poitiers, France. 1998

- 826 EFIMOV, A. F.; ES'KOVA, E.M.; LEBEDEVA, S.I; LEVIN, V. YA. 1985.
827 Typochemistry of accessory pyrochlore in rocks of na alkaline complex in the Urals.
828 Geokhimiya. V. 2, pp. 201-8. (in Russian).
- 829 ELLIOTT, H.A.L.; WALLA, F.; CHAKHMOURADIANB, A.R.; SIEGFRIEDC, P.R.;
830 DAHLGREN, S.; WEATHERLEYE, S.; FINCHF, A.A.; MARKSG, M.A.W.;
831 DOWMANH, E.; DEADYI, E. 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: A
832 review. Ore Geology Reviews, v. 93, pp. 38-59
- 833 FAN, H.R.; HU, F. F.; YANG, K. F.; PIRAJNO, F.; LIU, X.; WANG, K. Y. 2014.
834 Integrated U-Pb and Sm-Nd geochronology for a REE-rich carbonatite dyke at the
835 giant Bayan Obo REE deposit, Northern China. Ore Geology Reviews, v. 63, pp. 510-
836 519. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.005>
- 837 FORMOSO, M. L. L. ; MENEGOTO, E.; PEREIRA, V. P. 1999. Brazilian Carbonatites
838 Case Studies: Fazenda Varela (SC) and Catalão I (GO) Carbonatites and their Altered
839 Products. Pesquisas em Geociências (UFRGS. Impresso), Porto Alegre, v. 26 (2), pp.
840 21-43. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.21122>
- 841 FÖRSTER, H. J. 2001. Synchysite-(Y) – synchysite-(Ce) solid solutions from
842 Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of
843 highly fractionated aluminous A-type granites. Mineralogy and Petrology, v.72, pp.259-
844 280. <https://doi.org/10.1007/s007100170019>
- 845 FRANSOLET, A.M., TACK, L. 1992. Les zircons de Matongo (Burundi) et leur
846 signification. Annales de la Société 4 géologique de Belgique v. 115, pp.113-118.
- 847 GIBSON S.A., THOMPSON R.N., LEONARDOS O.H., DICKIN A.P., MITCHELL
848 J.G. 1999. The limited extent of plume-lithosphere interactions cluring continental
849 11ood-basalt genesis: geochemical evidence from Cretaceous magmatism in southern
850 Brazil. Contributions to Mineralogy and Petrology, v.137, pp.147-169.
851 <https://doi.org/10.1007/s004100050588>
- 852 GIOVANNINI, A. L. 2017. Mineralogia e geoquímica do depósito de nióbio de Morro
853 dos Seis Lagos: rocha primária, lateritas e mineralização associada de elementos terras
854 raras. Tese de Doutorado. Programa de pós-Graduação em Geociências UFRGS, 228
855 pp.
- 856 GITTINS, J.; HARMER, R. E. What is ferrocarbonatite? A revised classification.
857 Journal of African Earth Sciences, v. 25 (1), pp. 159-168. [https://doi.org/10.1016/s0899-5362\(97\)00068-7](https://doi.org/10.1016/s0899-5362(97)00068-7)

- 859 GOMES, C. B.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; AZZONE, R. G.; RUBERTI, E.;
860 ROJAS, G. E. E. 2018. Cretaceous carbonatites of the southeastern Brazilian Platform:
861 a review. *Brazilian Journal of Geology*, v. 48, pp. 317-345.
862 <https://doi.org/10.1590/2317-4889201820170123>
- 863 GOMIDE, C.S.; BROD, J.A.; VIEIRA, L.C.; JUNQUEIRA-BROD, T.C.;
864 PETRINOVIC, I.A.; SANTOS, R.V.; BARBOSA, E.S.R.; MANCINI, L.H. 2016.
865 Stable (C, O, S) isotopes and whole-rock geochemistry of carbonatites from Alto
866 Paranaíba Igneous Province, SE Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 46, pp.351-376.
867 <http://dx.doi.org/10.1590/2317-4889201620150059>
- 868 HARLOV, D. E.; FORSTER, H. J. 2003. Fluid induced nucleation of (Y + REE) –
869 phosphate minerals within apatite: natural and experiment, part II. Fluorapatite.
870 *American Mineralogist*, v. 88, pp. 1209-1229. <https://doi.org/10.2138/am-2003-8-905>
- 871 HOGARTH, D. D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibolite: distinctive minerals in
872 carbonatito. In: BELL, K. (Ed.) *Carbonatites – Genesis and Evolution*. London: Unwin
873 Hyman, 1989. pp. 31-97.
- 874 HORBACH, R.;& MARIMON, R. G. 1982. Contribuição à geologia do Distrito de
875 Fluorita de Santa Catarina. IBGE; Projeto Radambrasil, 104pp.
- 876 JACKSON, S. E.; PEARSON, N. J.; GRIFFIN, W. L.; BELOUSOVA, B. A. 2004. The
877 application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ
878 U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, v. 211 (1–2), pp. 47-69.
879 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>
- 880 JACQUES, P.; NUMMER, A. R.; HECK, R. J.; MACHADO, R. 2014. The Use Of
881 Microtomography In Structural Geology: A New Methodology To Analyse Fault Faces.
882 *Journal of Structural Geology*, v. 66, pp. 347-355.
883 <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.06.004>
- 884 JACQUES, P.; MACHADO, R.; NUMMER, A. R. 2010. Lineamentos estruturais na
885 borda leste da Bacia do Paraná em Santa Catarina: análise multiescala com base em
886 imagens LANDSAT e SRTM. *Pesquisa em Geociências*, v. 37(2), pp. 117.
887 <https://doi.org/10.22456/1807-9806.22653>
- 888 JACQUES, P.; MACHADO, R.; NUMMER, A. R. 2012. A comparison for a multiscale
889 study of structural lineaments in southern Brazil: LANDSAT-7 ETM+ and shaded relief
890 images from SRTM3-DEM. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 84 (4), pp.
891 931- 942. <https://doi.org/10.1590/s0001-37652012000400008>

- 892 KEMPE, U.; GOTZE, J. 2002. Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal
893 chemistry of apatite from rare-metal deposits. Mineralogical Magazine, v. 66(1), pp.
894 151-172. <https://doi.org/10.1180/0026461026610019>
- 895 KHROMOVA, E. A.; DOROSHKEVICH, A. G.; SHARYGIN, V. V.; IZBRODIN, L.
896 A. 2017. Compositional Evolution of Pyrochlore-Group Minerals in Carbonatites of the
897 Belya Zima Pluton, Eastern Sayan. Geology of Ore Deposits, v. 59 (8) pp. 752-764.
898 <https://doi.org/10.1134/s1075701517080037>
- 899 LE BAS, M.J. 2008. Fenites associated with carbonatites. Canadian Mineral, v. 46, pp.
900 915-932.
- 901 LE BAS, M. J.; KELLER, J.; KEJIE, T.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T.; PEISHAN, Z.
902 1992. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. Mineralogy and
903 Petrology, v.46, pp.195-228. <https://doi.org/10.1007/bf01164647>
- 904 LE MAITRE, R. W. 2002. Igneous rocks a Classification and Glossary of Terms
905 Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Sub-Commission
906 on the Systematics of Igneous Rocks, Cambridge University Press, v. 140 (3) pp. 367-
907 367. <https://doi.org/10.1017/s0016756803388028>
- 908 LIU, Y; COMODI, P. 1993. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites.
909 Mineralogical Megazine, v. 57, pp. 709-719.
910 <https://doi.org/10.1180/minmag.1993.057.389.15>
- 911 LUDWIG, 2008. User's Manual for Isoplot 3.6. In: A Geochronological Toolkit for
912 Microsoft Excel. Berkeley Geochronological Center Sp. Public. 4
- 913 MACHADO, R.; TEIXEIRA, W. 2008. Idades (40Ar/39Ar) do Magmatismo Alcalino
914 do Distrito Alcalino de Lages, SC. In: SBG, Simp. Vulc. e Amb. Assoc., 4, Boletim de
915 Resumos. CD-Rom
- 916 MACHADO, R.; ROLDAN, L. F.; JACQUES, P.; NUMMER, A. R. 2012. Tectônica
917 transcorrente Mesozoica-Cenozoica no Domo de Lages - Santa Catarina. Revista
918 Brasileira de Geociências, v. 42 (4), pp. 799-811. <https://doi.org/10.5327/z0375-75362012000400011>
- 920 MANFREDI, T. R.; BASTOS NETO, A. C.; PEREIRA, V. P.; BARBANSON, L.
921 SCHUCK, C. 2013. The parisite-(Ce) mineralization associated with the Fazenda
922 Varela Carbonatite (Correia Pinto, SC). Revista Pesquisa em Geociências, v. 40(3), pp.
923 295-307. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.77831>

- 924 MARAVIC, H. V.; MORTEANI, G. 1980. Petrology and geochemistry of the
925 carbonatite and syenite complex of Lueshe 9 (NE Zaire). *Lithos*, v.13, pp. 159-170.
926 [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(80\)90017-1](https://doi.org/10.1016/0024-4937(80)90017-1)
- 927 MARIANO, A.N.; MARIANO J.R. A. 2012. Rare earth mining exploration in North
928 America. *Elements*, v. 8, pp. 369-376. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.369>
- 929 MARTINI, A.; BITENCOURT, M. F. 2014. Caracterização cinemática de uma zona de
930 cisalhamento transcorrente de direção NNE marcada na evolução de seu magmatismo
931 granítico sintectônico na região de Camboriú, SC. *Geologia USP, Série Científica*, v.
932 14, n. 3, pp. 61-74. DOI: 10.5327/Z1519-874X201400030005
- 933 McDONOUGH, W. F.; SUN, S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical
934 Geology*, v. 120(3-4), pp. 223-253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- 935 MELCHER, G. C.; COUTINHO, J. M. V. 1966. Rochas alcalinas e carbonatito de
936 Anitapolis, Estado de Santa Catarina. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*,
937 v.15, pp.59-93.
- 938 MELO, M. S.; RICCOMINI, C.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M.; COIMBRA, A. M.
939 1985. Geologia e evolução do sistema de bacias tafrogênicas continentais do sudeste do
940 Brasil. *Revista Brasileira de Geociencias*, v.15(3), pp.193-201.
941 <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1985193201>
- 942 MENEGOTTO, E.; FORMOSO, M.L.L. 1998. Alteração Intempérica do Carbonatito da
943 Fazenda Varela – Região de Lages, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v.
944 12, pp. 093-112.
- 945 MIDENDE, G.; BOULVAIS, P.; TACK, L.; MELCHER, F.; GERDES, A.;
946 DEWAELE, S.; DEMAFFE, D.; DECRÉE, S. 2014. Petrography, geochemistry and U-
947 Pb zircon age of the Matongo carbonatite Massif (Burundi): Implication for the
948 Neoproterozoic geodynamic evolution of Central Africa. *Journal of African Earth
949 Sciences*, v. 100, pp. 656-674. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.08.010>
- 950 MITCHELL, R.H. 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian
951 Mineralogist*, v. 43, pp. 2049-2068. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2049>
- 952 MITCHELL, R.H. 2015. Primary and secondary niobium mineral deposits associated
953 with carbonatites. *Ore Geology Reviews* v.64, n. 1, pp.626-641
- 954 MORGENTAL A. 1984. Projeto Fluorita no Sudeste de Santa Catarina: Etapa 2 -
955 Caracterização dos depósitos de Fluorita. Porto Alegre, DNPM/CPRM, 130pp.

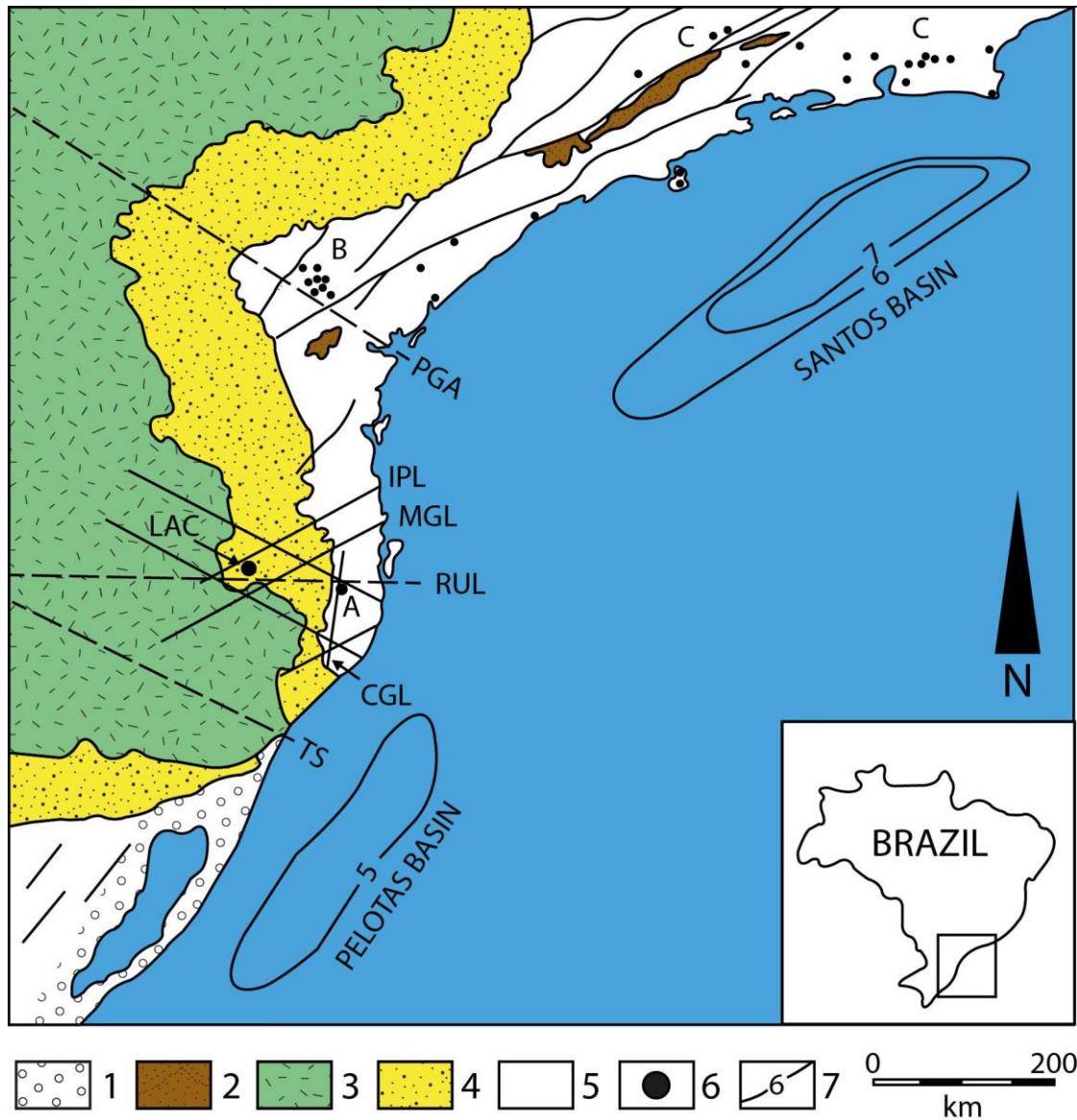
- 956 NÉRON, A.; BÉDARD, L. P.; GABOURY D. 2018 The Saint-Honoré Carbonatite REE
 957 Zone, Québec, Canada: Combined Magmatic and Hydrothermal Processes. Minerals,
 958 pp. 19
- 959 NI, Y.; POST, J. E.; HUGHES, J. M. 2000. The crystal structure of parasite-(Ce), Ce₂
 960 CaF₂(CO₃)₃. American Mineralogist, v. 85, pp. 251-258. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0126>.
- 962 PASERO, M.P.; KAMPF, A.R; FERRARIS, C.; PEKOV, I. V. ; RAKOVAN, J. ;
 963 WHITE, T. J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup of minerals. Euro. J. Mineral, v. 20, pp. 163-179. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>.
- 965 PELL, J. 1996. Mineral Deposits Associated with Carbonatites and Related Alkaline
 966 Igneous Rocks. In Undersaturated Alkaline Rocks: Mineralogy, Petrogenesis and
 967 Economic Potential, Editor, R.H. Mitchell, Mineralogical Association of Canada, Short
 968 Course v. 24, pp. 271-310.
- 969 PHILLIPO, S. 1995. Evaluation minéralogique par diffraction des rayons X qualitative
 970 et quantitative des gisements latéritiques de niobium de la Lueshe et de Bingo dans le
 971 cadre de l'optimisation de la récupération du pyrochlore. Ph.D. thesis, Université
 972 Catholique de Louvain, Louvain, Belgique.
- 973 PIRAJNO, F.; GONZALEZ-ALVAREZ, I.; CHEN, W.; KYSER, K.T.; SIMONETTI,
 974 A.; LEDUC, E.; LEGRAS, M. 2014. The Gifford Creek Ferrocarbonatite Complex,
 975 Gascoyne Province, Western Australia: Associated fenitic alteration and a putative link
 976 with the ~1075Ma Warakurna LIP. Lithos, v. 202–203, pp.100–119.
 977 <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.05.012>
- 978 POUTIAINEN, M.1995. Fluids in the Siilinjärvi carbonatite complex, eastern Finland:
 979 Fluid inclusion evidence for the formation conditions of zircon and apatite. Bulletin of
 980 the Geological Society of Finland, v. 67 (1b), pp. 3-18.
 981 <https://doi.org/10.17741/bgsf/67.1.001>
- 982 PRINS, P. 1973. Apatite from African carbonatites. Lithos, v. 6 (2), pp. 133-143.
 983 [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(73\)90060-1](https://doi.org/10.1016/0024-4937(73)90060-1)
- 984 RICCOMINI, C.; VELÁZQUEZ, V. F.; GOMES, C. B. 2005. Tectonic controls of the
 985 Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in central-southeastern Brazilian Platform.
 986 In: GOMES, C. B.; COMIN-CHIARAMONTI, P. (Org.) Mesozoic to Cenozoic alkaline
 987 magmatism in the Brazilian Plataform. São Paulo: EDUSP-FAPESP, v. 1, pp. 31-55.

- 988 RIMSKAYA-KORSAKOVA, O. M. 1964. Genesis of the Kovdor iron-ore deposit
989 (Kola peninsula). Journal International Geology Review, v. 6 (10), pp. 1735-1746.
990 <https://doi.org/10.1080/00206816409474036>
- 991 ROBERTS, R. J.; CORFU, F.; TORSVIK, T. H.; HETHERINGTON, C. J.; ASHWAL,
992 L. D. 2010. Age of alkaline rocks in the Seiland Igneous Province, Northern Norway.
993 Journal of the Geological Society, London, v. 167, pp. 71–81. doi: 10.1144/0016-
994 76492009-014. 71
- 995 ROLDAN, L. F. Tectônica rúptil Meso-cenozóica na Região do Domo de Lages (SC).
996 2007; 121 pp. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências,
997 Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São
998 Paulo. São Paulo. 2007.
- 999 ROLDAN, L. F.; MACHADO, R.; STEINER, S. S.; WARREN, L. V. 2010. Análise de
1000 lineamentos estruturais no Domo de Lages (SC) com uso de imagens de satélite e mapas
1001 de relevo sombreado. Geologia USP, Série Científica, v. 10 (2), pp. 57-72.
1002 <https://doi.org/10.5327/z1519-874x2010000200005>
- 1003 ROSSONI, M. B.; BASTOS NETO, A. C.; SOUZA, V. S.; MARQUES, J. C.;
1004 BOTELHO, N. F.; GIOVANNINI, A. L.; PEREIRA V. P.. 2017. U-Pb zircon
1005 geochronological investigation on the Morro dos Seis Lagos Carbonatite Complex and
1006 associated Nb deposit (Amazonas, Brazil). Journal of South American Earth Sciences,
1007 v. 80, pp. 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.09.021>.
- 1008 RUBERTI, E.; ENRICH, G. E.R.; GOMES, C. B. 2008. Hydrothermal REE
1009 fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonatite,
1010 Southern Brazil. The Canadian Mineralogist, v. 46, pp. 901-914
1011 <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.901>
- 1012 SAVEL'EVA, V.B.; KARMANOV, N.S. 2008. REE minerals of alkaline metasomatic
1013 rocks in the Main Sayan Fault. Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva,
1014 v.2, pp. 14-36. <https://doi.org/10.1134/s1075701508080035>
- 1015 SCHEIBE, L. F. 1976. Fazenda Varela Carbonatite, Lages, Santa Catarina, Brazil. In:
1016 SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1, Poço de Caldas. Anais..., p.
1017 pp.137-146.
- 1018 SCHEIBE, L. F. Estudo Petrológico e Geoquímico dos carbonatitos da Fazenda Varela,
1019 SC. 1979. 120 pp. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências,

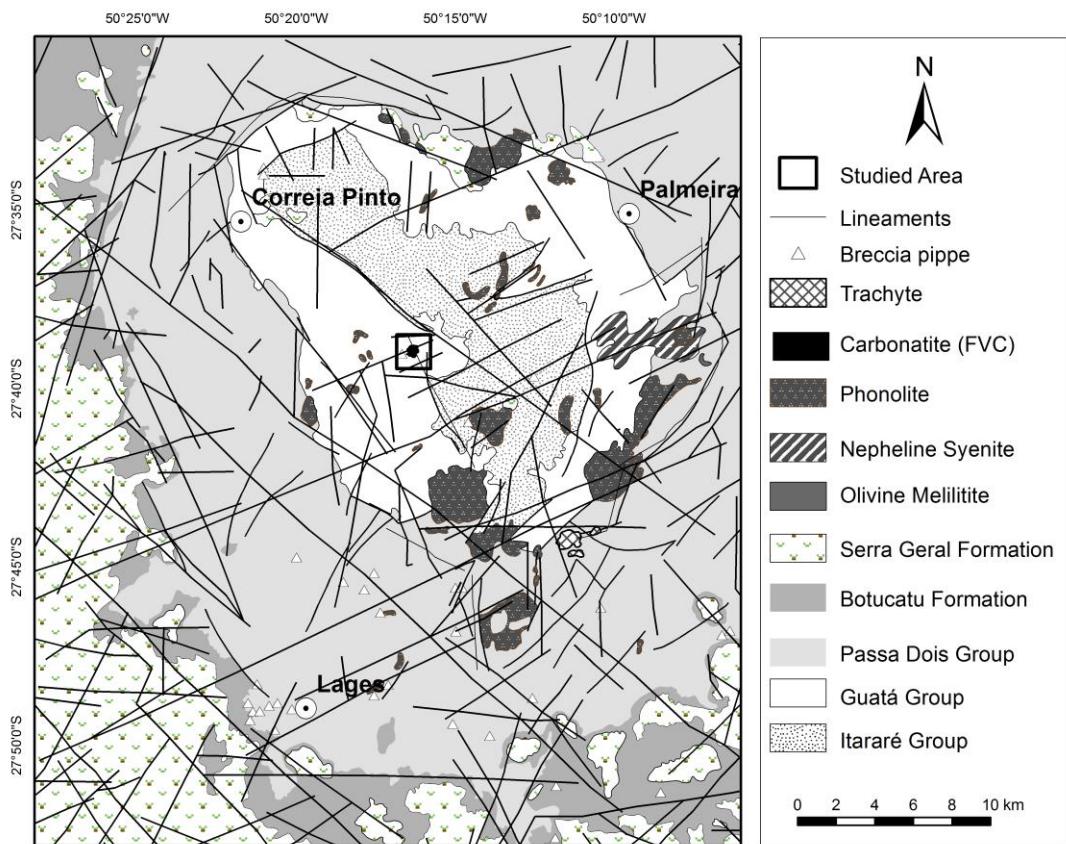
- 1020 Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
1021 1979.
- 1022 SCHEIBE, L. F. Geologia e Petrologia do distrito Alcalino de Lages, SC. 1986. Tese
1023 (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
1024 224 pp.1 986 <https://doi.org/10.11606/t.44.2016.tde-16022016-131224>
- 1025 SCHEIBE, L. P.; FORMOSO, M. L. L. 1982. Contribuição da geoquímica das terras
1026 raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. Revista Brasileira
1027 de Geociências, 12 (4), pp. 553-561 <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1982124553561>
- 1029 SCHEIBE, L. F.; KAWASHITA K.; GOMES, C. B. 1985. Contribuição à
1030 geocronologia do Complexo Alcalino de Lages, SC. In: SIMPÓSIO SUL-
1031 BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2, 1985. Florianópolis, Anais... Florianópolis: SBG, v.
1032 1, pp.299-307.
- 1033 SILVA, L. C. 1991. O Cinturão metavulcanossedimentar Brusque e a evolução
1034 policíclica das faixas dobradas proterozóicas no sul do Brasil: uma revisão. Revista
1035 Brasileira de Geociências, 21, 60-73.
- 1036 SIMANDL, G. J.; PARADIS, S. 2018. Carbonatites: related ore deposits, resources,
1037 footprint, and exploration methods. Applied Earth Science, pp. 32.
1038 <https://doi.org/10.1080/25726838.2018.1516935>
- 1039 STACEY, J. S.; KRAMERS, J. D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope
1040 evolution by a two-stage model. Earth and Planetary Science Letters, v. 26 (2) pp. 207 –
1041 221. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821x(75)90088-6)
- 1042 SUN, S. S.; McDONOUGH, W. F. 1989. Chemical and isotopic systematics of ocean
1043 basalts: Implications for mantle composition and processes, in Magmatism in the Ocean
1044 Basins. Geological Society, London, Special Publications 1989; v. 42; pp. 313-345
1045 <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19>
- 1046 THOMPSON, R. N.; SMITH, P. M.; GIBSON, S.; MATTEY, D.; DICKIN, A. P. 2002.
1047 Ankerite carbonatite from Swartbooisdrif, Namibia: The first evidence for magmatic
1048 ferrocarbonatite. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 143(3), pp. 377-396
1049 <https://doi.org/10.1007/s00410-002-0350-0>
- 1050 TRAVERSA, G.; BARBIERI M.; BECCALUVA, L.; COLTORTI, M.; CONTE, A.
1051 M.; GARBARINO, C.; GOMES, C. B.; GOMES, C. B.; MACCIOTTA, G.;
1052 MORBIDELLI, L.; RONCA, S.; SCHEIBE, L. F. 1996. Mantle source and

- 1053 differentiation of alkaline district of Lages, SC, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 8,
1054 pp. 193-208. <https://doi.org/10.1127/ejm/8/1/0193>
- 1055 VEKSLER, I. 1998. Mineralogy of Crystallized Melt Inclusions from Gardiner and
1056 Kovdor Ultramafic Alkaline Complexes: Implications for Carbonatite Genesis. *Journal*
1057 of Petrology, v. 39 (11), pp. 2015-2031. <https://doi.org/10.1093/petrology/39.11.2015>
- 1058 WALL, F.; MARIANO, A. N. 1996. Rare earth minerals in carbonatites – A discussion
1059 centered on Kangankunde carbonatite, Malawi. In: Jones, A. P.; WALL, F.; and C. T.
1060 Williams, eds., *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*: London,
1061 Chapman & Hall, pp. 193–225.
- 1062 WOOLLEY, A. R; KJARSGAARD, B. A. 2008. Paragenetic types of carbonatite as
1063 indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence
1064 from a global database. *The Canadian Mineralogist*, v. 46, pp. 741-752 DOI:
1065 10.3749/canmin.46.4.741
- 1066 WOOLLEY, A. R; KEMPE, D.R.C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average
1067 chemical compositions, and element distribution. In: BELL, K. *Carbonatites – Genesis*
1068 and Evolution, (Ed.) London: Unwin HYMAN, 618pp.
- 1069
- 1070

1071 FIGURES
1072



1073
1074
1075 Figure 1 Main physiographical elements of the southern and southeastern Brazilian
1076 continental margin, modified after Asmus (1984), Melo et al. (1985), and Bastos Neto et
1077 al. (1991). 1: coastal deposits; 2: tertiary basins; 3: Serra Geral Formation; 4:
1078 sedimentary rocks of the Paraná Basin; 5: Ribeira Folded Belt; 6: alkaline and alkaline-
1079 carbonatitic complexes; 7: isopachs (km); TS: Torres Syncline; CGL: Canela Grande
1080 lineament; ITL: Itajaí-Perimbó lineament; MGL: Major Gercino lineament; A:
1081 Anitápolis complex; LAC: Lages alkaline-carbonatite complex; RUL: Rio Uruguay
1082 lineament; PGA: Ponta Grossa Arch; B: Ponta Grossa Arch Alkaline Province; C: Serra
1083 do Mar Alkaline Province. (2 COLUMNS FITTING, COLOR: ON LINE ONLY)
1084

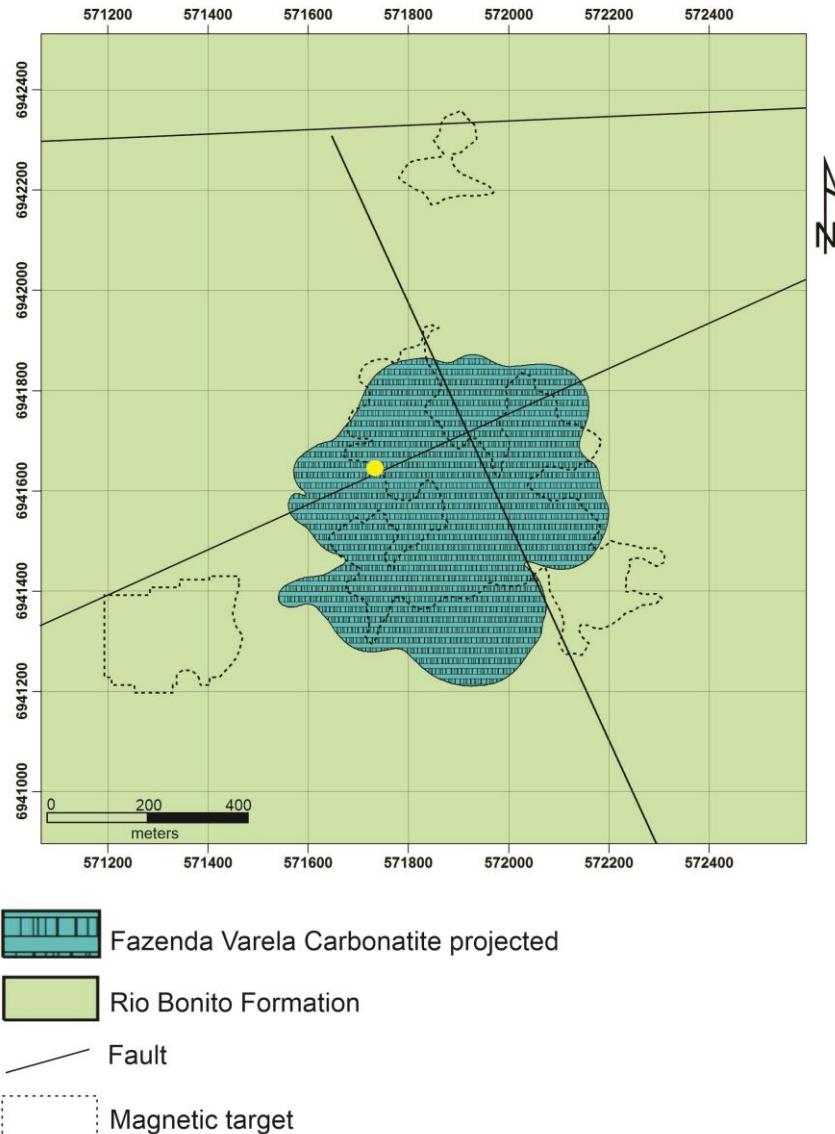


1085

1086 Figure 2 Geological map of the Lages alkaline complex (modified from Scheibe, 1986;

1087 Roldan, 2007; Roldan et al., 2010; Machado et al., 2012). (2 COLUMNS FITTING)

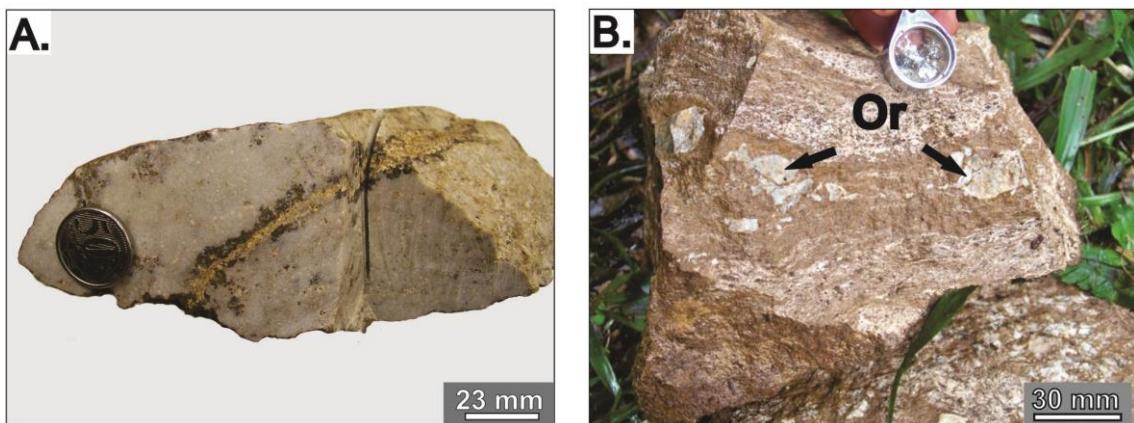
1088



1089

1090 Figure 3 Geological map of the Fazenda Varela carbonatite. The limits of the
 1091 carbonatite correspond to the projection of the body mapped by geophysics. The main
 1092 outcrop of carbonatite is indicated by the yellow dot. (2 COLUMNS FITTING;
 1093 COLOR: ON LINE ONLY)

1094



1095

1096 Figure 4 (a) Gray carbonatite cut by hydrothermal vein. (b) Brown carbonatite with
1097 banded structure assigned by calcite veins (white) and with orthoclase (Or) xenocrysts.
1098 (2 COLUMNS FITTING; COLOR: ON LINE ONLY)

1099

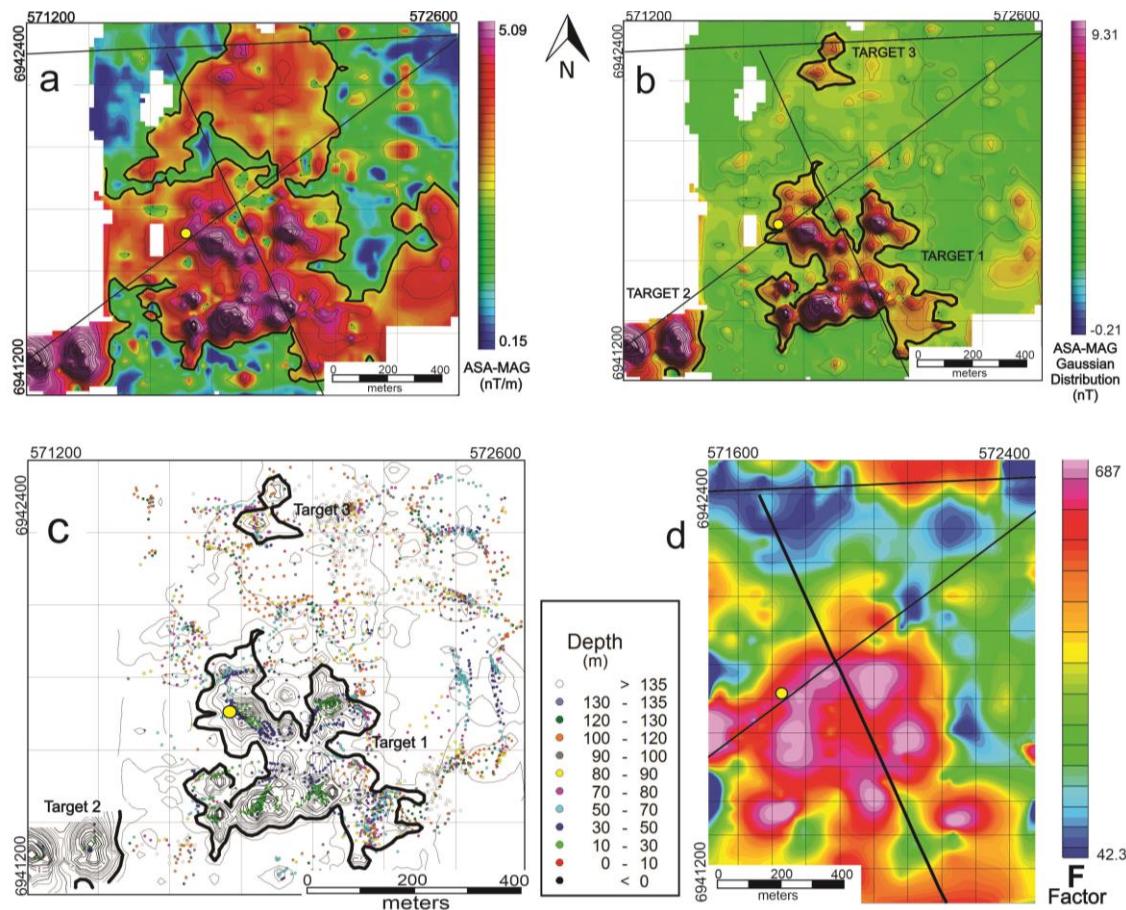


Figure 5 Geophysical data of the Fazenda Varela carbonatite: a) Analytic signal of the total field magnetic map and isodynamic curves; values of 0.5 nT/m are in bold, limiting the magnetic domain and containing the almost circular magnetic anomalies. b) Analytic signal of the total field magnetic map processed through a Gaussian distribution, where three prominent targets with distinct magnetic and geometric properties occur. c) Isodynamic curves of the analytic signal of the total field magnetic map: solutions of the 3D Euler deconvolution over the targets and its respective depths are highlighted. d) Gamma-spectrometry factor F. The yellow point in all maps locates the main carbonatite outcrop. (2 COLUMNS FITTING; COLOR: ON LINE ONLY)

1100

1101

1102

1103

1104

1105

1106

1107

1108

1109

1110

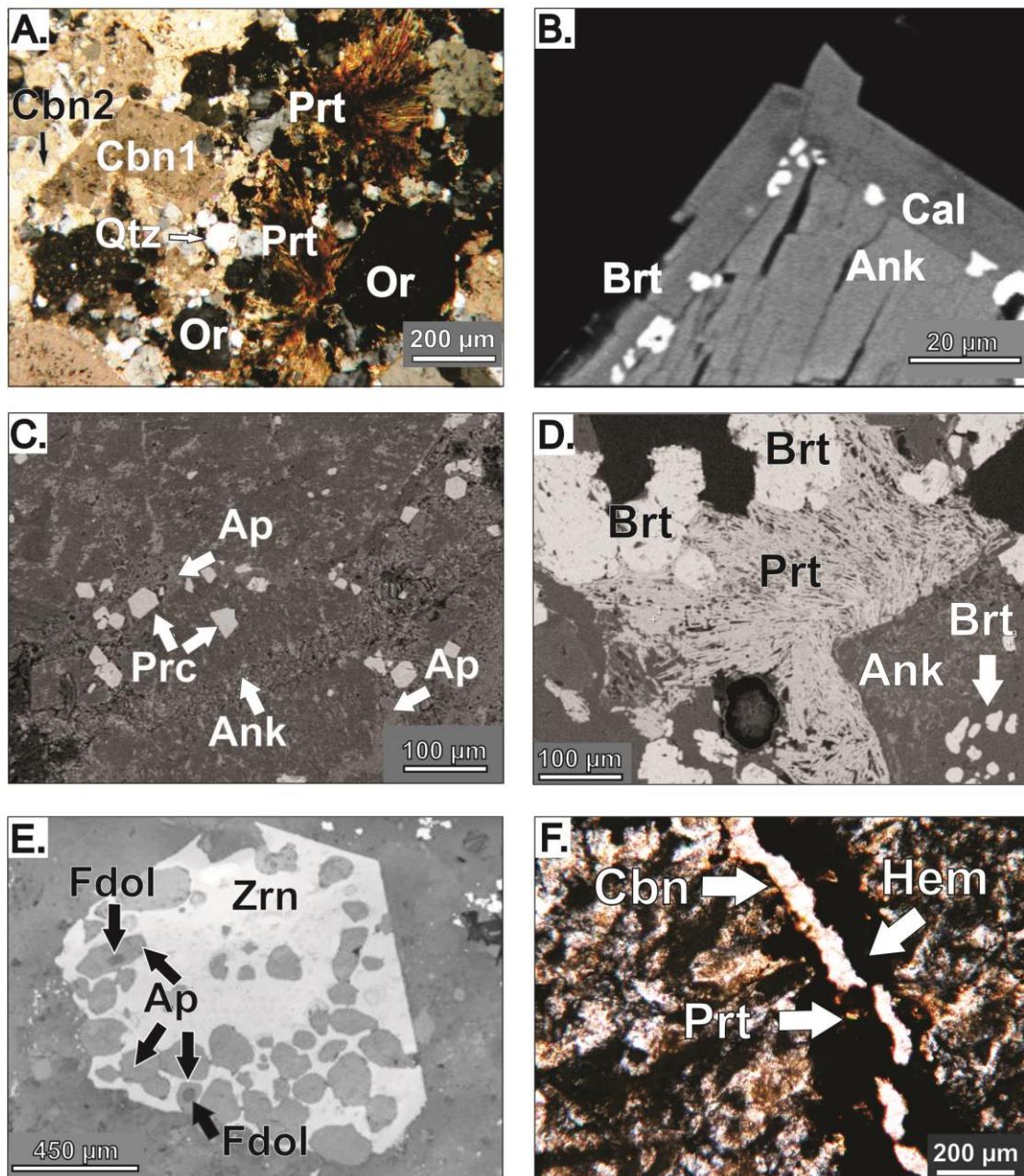
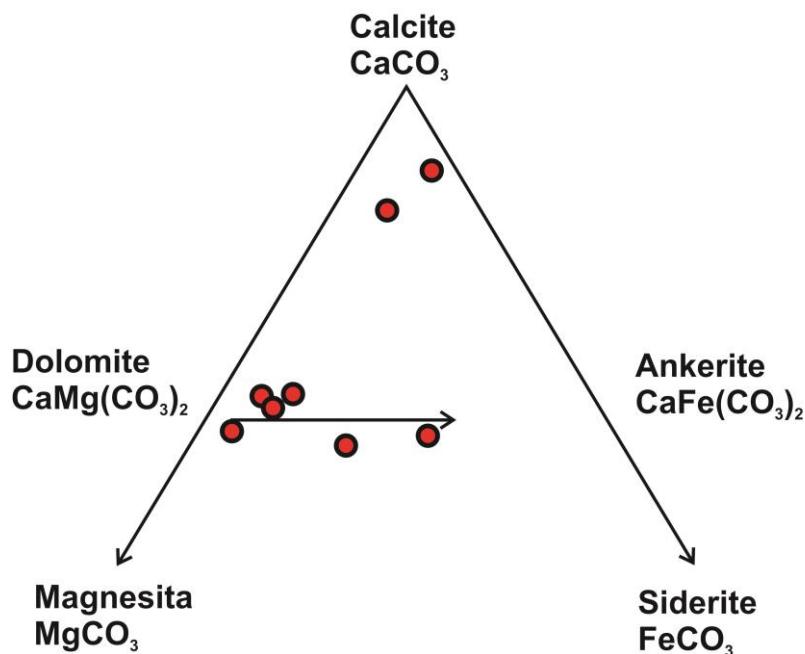


Figure 6 (A) Typical Fazenda Varela carbonatite with the magmatic domain (left and lower right) composed of rhombohedral grains of carbonates (Cbn1: dolomite, Fe dolomite, and ankerite) and orthoclase xenocryst with interstitial small crystals of late calcite (Cbn2), and the carbothermal domain (central and upper left) with fibrous parisite-(Ce), calcite, and quartz. (B) Magmatic ankerite crystal with overgrowth of carbothermal calcite and barite. (C) Primary apatite and pyrochlore inclusions in ankerite. (D) Magmatic ankerite crystal with barite inclusions and the carbothermal domain constituted by fibrous parisite-(Ce) and barite. (E) Poikilitic zircon with apatite and Fe dolomite inclusions. (F) Metasomatized breccia (sedimentary host rock) cut by hydrothermal vein with carbonate (calcite), parisite-(Ce), and hematite. Abbreviations:

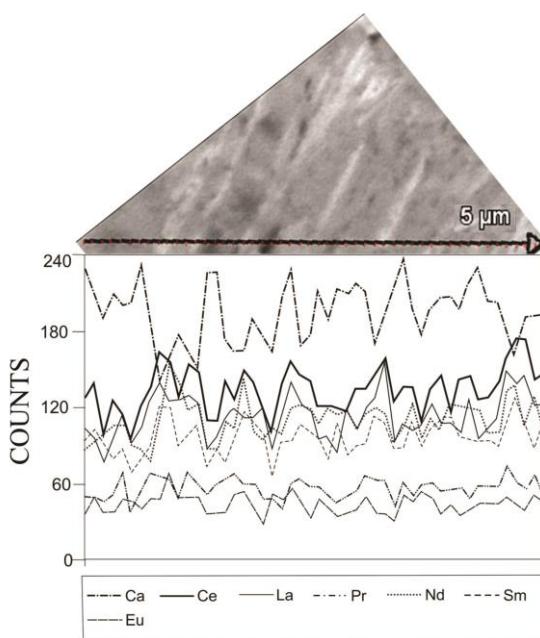
1122 Cbn1: dolomite or Fe dolomite; Cbn2: calcite or ankerite; Prt: parisite-(Ce); Ank:
 1123 ankerite; Brt: barite; Fdol: Fe dolomite; Or: orthoclase; Prc: pyrochlore; Ap: apatite;
 1124 Zrn: zircon; Hem: hematite; Qtz: quartz. (2 COLUMNS FITTING; COLOR: ON LINE
 1125 ONLY)

1126



1127
 1128 Figure 7 Carbonates from the Fazenda Varela carbonatite plotted in the classification
 1129 diagram. (1.5 COLUMN FITTING, COLOR: ON LINE ONLY)
 1130

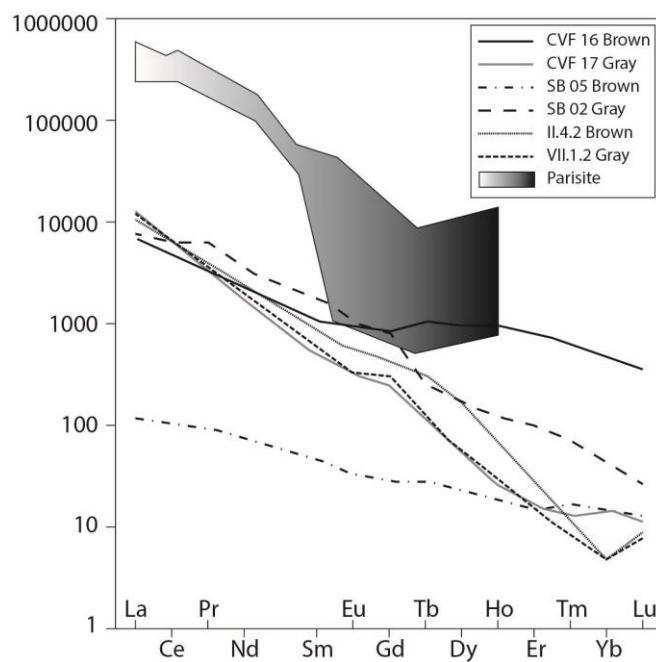
1131



1132

1133 Figure 8 SEM image and semi-quantitative chemical profile along a parisite-(Ce) crystal
 1134 from the Fazenda Varela carbonatite. (1 COLUMN FITTING, COLOR: ON LINE
 1135 ONLY)

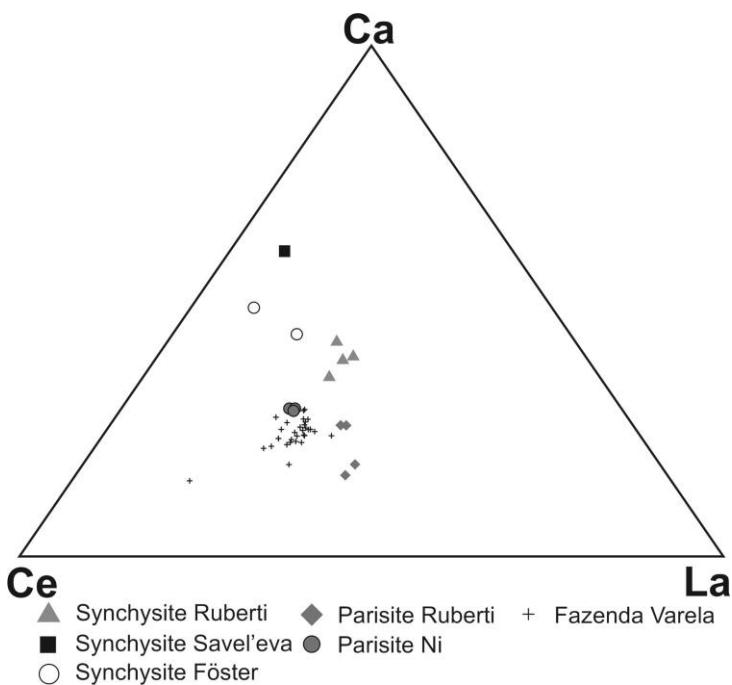
1136



1137

1138

1139 Figure 9 REE patterns normalized to chondrites (Boyton, 1984) for the Fazenda Varela
 1140 carbonatite and parisite-(Ce). Continuous lines (this study); other data are from
 1141 Menegotto and Formoso (1998) and Comin-Chiaromonti et al. (2002). (1.5 COLUMN
 1142 FITTING, COLOR: ON LINE ONLY)



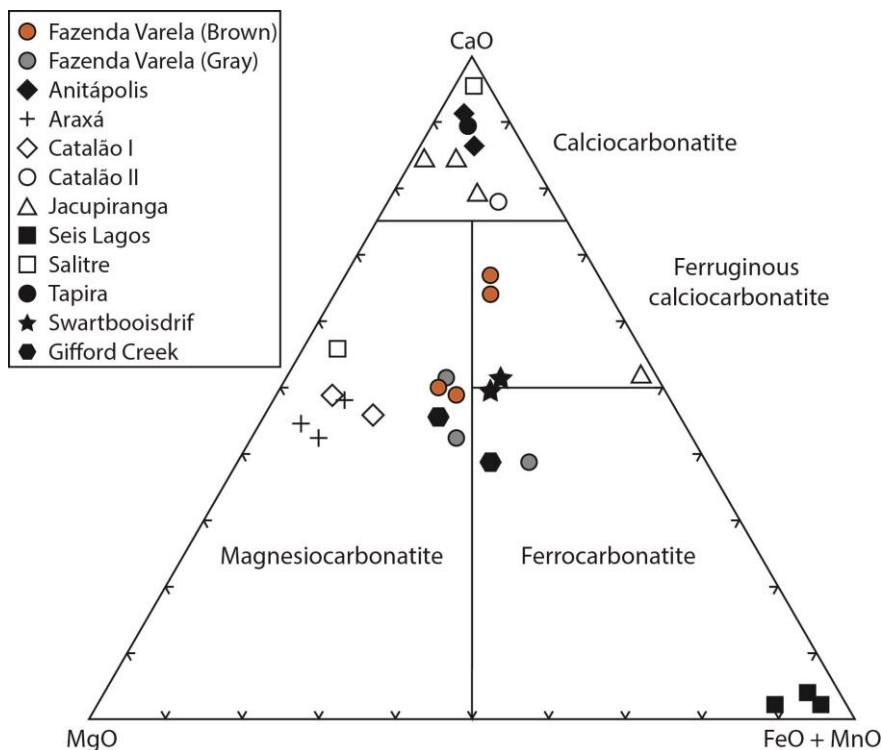
1143

1144

1145 Figure 10 Ca-Ce-La (wt.%) diagram. Parisite-(Ce) from Fazenda Varela carbonatite
 1146 compared with parisite and synchysite from the literature (Ni et al., 2000; Savel'eva and
 1147 Karmanov, 2008; Förster, 2001; Ruberti et al., 2008). (1.5 COLUMN FITTING,
 1148 COLOR: ON LINE ONLY)

1149

1150



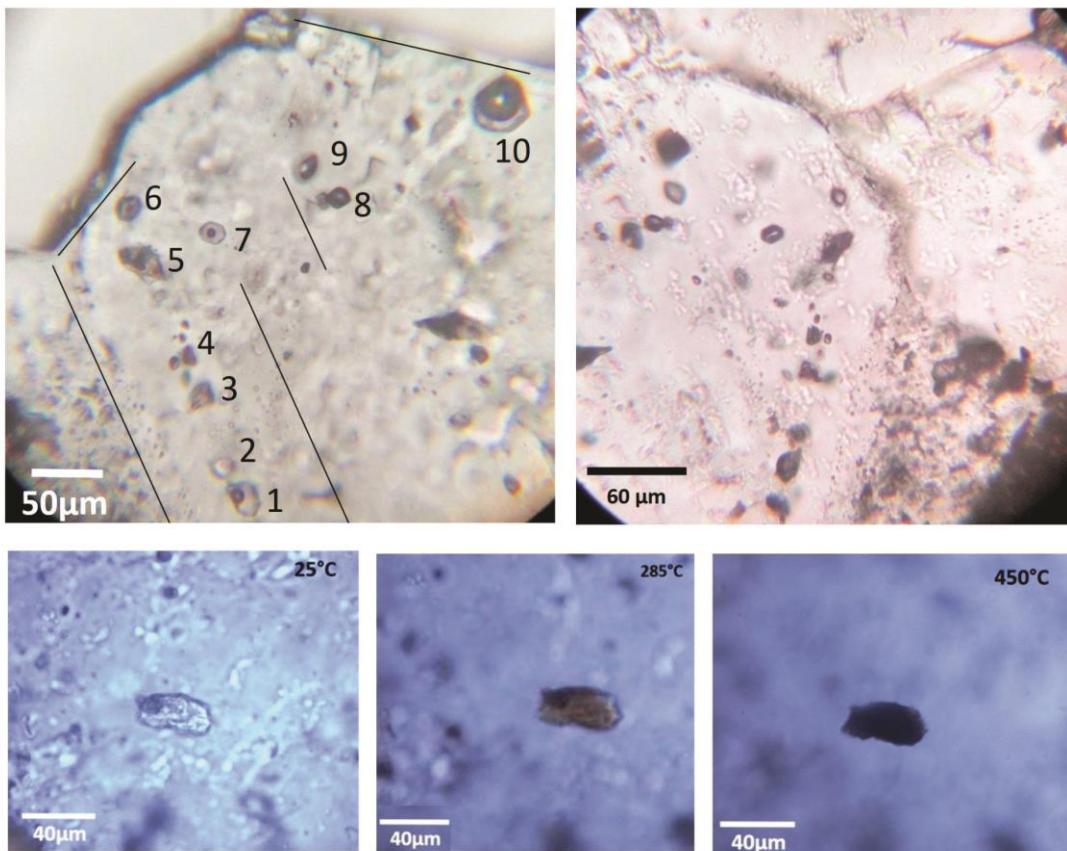
1151

1152

1153 Figure 11 Fazenda Varela carbonatite compositions plotted in the Gittins and Harmer
 1154 (1997) diagram for classification of carbonatites, together with other carbonatites. Data
 1155 from Thompson et al. (2002), Comin-Chiaromonti et al. (2005), Pirajno et al. (2014),
 1156 Gomide et al. (2016), and Giovannini et al. (2017). (2 COLUMNS FITTING, COLOR:
 1157 ON LINE ONLY)

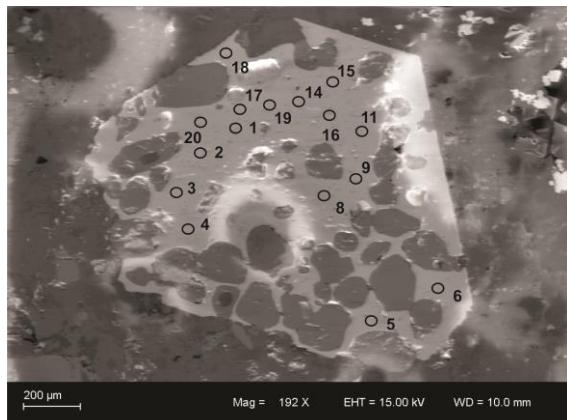
1158

1159



1160
 1161 Figure 12 Fluid inclusion types. (a) Melt primary fluid inclusions in apatite. 1, 2, and 6:
 1162 two-phase melt inclusions with slightly deformed bubble and no phase change during
 1163 microthermometry. 3, 4, and 5: multiphase melt inclusions with several solid phases
 1164 including carbonate. 1 to 6 are parallel to apatite growth zones. 7 and 10: two-phase
 1165 hexagonal inclusions, negative crystals, no phase change during microthermometry. 8
 1166 and 9: multiphase dark inclusions. Lines indicate possible apatite hexagonal habit. (b)
 1167 Gas inclusions. The presence of CO₂, CH₄, or N₂ gases was not detected by Raman
 1168 spectrometry, and there were no phase changes during microthermometry. (c) Isolated
 1169 melt inclusion at 25°C. (d) Same inclusion at 285°C; solid phase became brown-
 1170 reddish. (e) The melt inclusion became dark at temperatures above 450°C and it is
 1171 impossible to see any phase changes. (2 COLUMNS FITTING, COLOR: ON LINE
 1172 ONLY)

1173

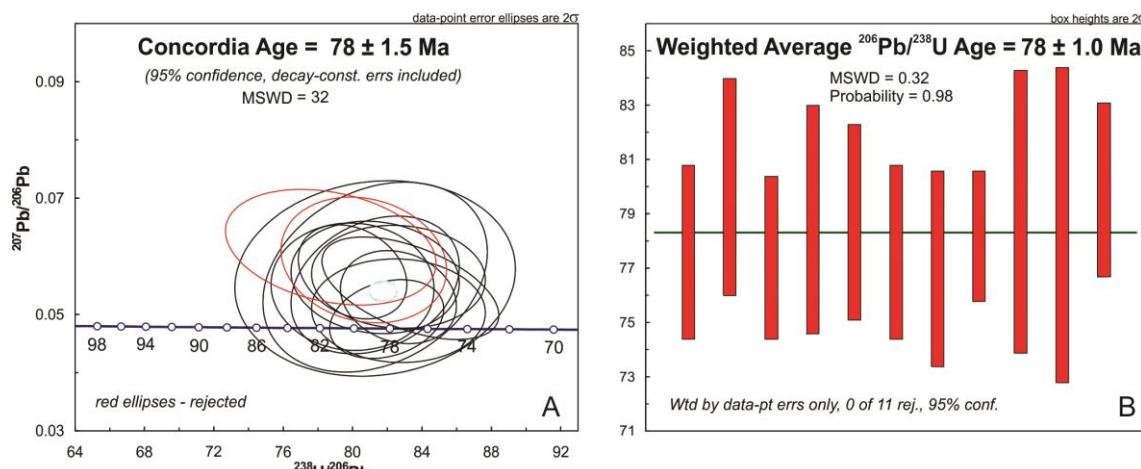


1174

1175 Figure 13 Backscattering image of the poikilitic zircon grain showing the position of the
1176 16 analyses. (SINGLE COLUMN FITTING, COLOR: ON LINE ONLY)

1177

CP-03 Carbonatite Sample -Poikilitic Zircon in thin section



1178

1179

1180 Figure 14 Diagrams showing LA-MC-ICP-MS U-Pb analyses from the poikilitic zircon
1181 sample CP-03. (A) Tera-Wassenburg diagram; red ellipses represent rejected spots not
1182 considered for the age calculation due to higher degree of discordance. (B) Weighted
1183 average diagram of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages. (2 COLUMNS FITTING, COLOR: ON LINE
1184 ONLY)

1185

1186 TABLES

1187

1188 Table 1 Representative compositions of dolomite, Fe dolomite, ankerite, and calcite
 1189 from the Fazenda Varela carbonatite.

Elements (wt.%)	Dolomite		Fe dolomite		Ankerite		Calcite	
	16	103	94	102	13	58	34	70
Al₂O₃	0.35	0.17	0.26	0.21	0.04	0.20	0.02	0.04
MgO	19.45	16.53	16.09	14.62	8.89	13.18	4.39	1.07
CaO	29.88	32.27	31.33	31.90	27.59	26.93	46.63	48.19
MnO	0.16	0.32	0.17	0.28	2.26	1.76	2.94	1.72
FeO	2.80	3.33	5.07	5.92	17.61	11.33	1.53	4.46
SrO	0.09	0.05	0.15	0.04	0.17	0.18	0.05	0.08
BaO	0.01	0.03	n.d.	n.d.	0.07	0.03	n.d.	n.d.
Na₂O	0.17	0.04	0.08	0.05	n.d.	0.12	0.05	0.02
CO₂	47.23	46.45	45.97	45.27	44.05	44.19	44.56	43.83
	100.66	99.76	99.66	98.7	101.15	98.44	100.94	100.58
Al	0.013	0.006	0.010	0.008	0.001	0.008	0.001	0.001
Mg	0.899	0.779	0.763	0.705	0.441	0.651	0.214	0.053
Ca	0.992	1.092	1.068	1.105	0.984	0.955	1.639	1.728
Mn	0.004	0.008	0.005	0.008	0.064	0.050	0.082	0.049
Fe	0.073	0.088	0.135	0.160	0.490	0.314	0.042	0.125
Sr	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.004	0.001	0.002
Ba	0.000	0.000			0.001	0.000		
Na	0.003	0.001	0.001	0.001		0.002	0.001	0.000
Total	1.985	1.975	1.985	1.987	1.984	1.983	1.979	1.958
C	1.998	2.004	1.997	1.998	2.002	1.997	1.995	2.002

1190 Structural formulas calculated based on 6 oxygens; n.d.: not detected

1191

1192

1193 Table 2 Representative compositions and structural formulas of parisite-(Ce) from the
 1194 Fazenda Varela carbonatite.

	Parosite 1		Parosite 2		Parosite 3		
	1a	1b	1c	2a	2b	3a	3c
P₂O₅	0.67	1.29	0.35	0.58	0.52	0.54	0.39
Y₂O₃	0.45	0.38	0.10	0.21	0.39	1.74	0.42
La₂O₃	13.89	8.61	14.99	12.54	14.16	12.39	15.81
Ce₂O₃	26.07	34.72	24.77	28.13	25.94	24.86	28.15
Nd₂O₃	8.31	5.49	8.11	7.33	8.17	7.16	7.82
Sm₂O₃	1.10	0.60	0.82	0.72	0.96	0.87	0.78
Dy₂O₃	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.09	0.00
Gd₂O₃	0.58	0.05	0.19	0.25	0.61	1.05	0.84
Er₂O₃	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.07	0.00
CaO	13.50	9.15	14.80	13.11	13.94	14.82	11.72
SrO	0.69	0.23	1.21	1.14	0.97	0.61	0.76
BaO	2.06	2.66	0.00	2.88	0.41	0.02	0.78
MgO	0.00	0.11	0.00	0.08	0.00	0.01	0.00
PbO	0.13	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22
F	4.51	2.82	4.55	3.79	4.70	6.06	5.22
CO*	27.48	29.43	27.43	28.31	27.26	25.68	26.65
O=F	1.90	1.19	1.92	1.60	1.98	2.55	2.20
Total	97.54	94.55	96.00	97.47	96.05	93.42	97.36
P	0.050	0.110	0.030	0.040	0.040	0.040	0.030
Y	0.020	0.020	0.000	0.010	0.020	0.080	0.020
La	0.440	0.310	0.480	0.400	0.450	0.400	0.520
Ce	0.820	1.250	0.780	0.900	0.830	0.790	0.930
Nd	0.260	0.190	0.250	0.230	0.250	0.220	0.250
Sm	0.030	0.020	0.020	0.020	0.030	0.030	0.020
Dy	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Gd	0.020	0.000	0.010	0.010	0.020	0.030	0.030
Er	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	1.250	0.960	1.370	1.220	1.300	1.380	1.130
Sr	0.030	0.010	0.060	0.060	0.050	0.030	0.040
Ba	0.070	0.100	0.000	0.100	0.010	0.000	0.030
Mg	0.000	0.020	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ Char.	7.72	8.12	7.63	7.7	7.71	7.67	7.86
F	1.23	0.81	1.23	1.03	1.28	1.65	1.45

1195 Structural formulas based on three cations; CO₂ calculated based on the charge balance

1196

1197 Table 3 Representative compositions and structural formulas of apatite from the
 1198 Fazenda Varela carbonatite.

Oxides (%)	7	8	12	18	19	25
P₂O₅	37.55	36.87	38.27	37.07	36.39	37.95
SiO₂	0.18	0.04	n.d	n.d	n.d	n.d
ZrO₂	1.17	1.03	1.17	0.97	0.89	1.08
Al₂O₃	3.26	n.d	0.07	n.d	n.d	0.19
Y₂O₃	0.69	n.d	0.36	0.41	0.67	0.08
La₂O₃	0.36	0.05	0.4	0.06	0.22	n.d
Ce₂O₃	1.18	0.11	1.47	0.21	0.9	0.18
Nd₂O₃	0.33	0.08	0.53	0.11	0.11	0.08
FeO	0.15	0.23	n.d	0.3	0.29	0.15
CaO	49.42	50.6	50.04	54.07	52.79	52.18
SrO	1.1	1.21	1.41	1.25	2.25	1.19
Na₂O	1.52	1.65	1.14	1.77	0.7	1.34
F	2.46	3.87	4.89	3.74	3.83	3.14
Sum	98.77	94.62	98.66	98.91	97.85	96.92
-O=F	1.04	1.63	2.06	1.58	1.61	1.32
Total	97.73	93	96.58	97.34	96.23	95.59
Atoms to 12 O + 1 (OH, F, Cl)						
P	2.80	2.86	2.90	2.78	2.79	2.86
Si	0.02	0.00				
Zr	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05
Al	0.33		0.01			0.02
Y	0.03		0.02	0.02	0.03	0.00
La	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	
Ce	0.04	0.00	0.05	0.01	0.03	0.01
Nd	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Fe	0.01	0.02		0.02	0.02	0.01
Ca	4.61	4.98	4.79	5.14	5.12	4.98
Sr	0.06	0.06	0.07	0.06	0.12	0.06
Na	0.26	0.29	0.20	0.30	0.11	0.23
F	0.69	1.12	1.36	1.05	1.09	0.89

1199

1200

1201 Table 4 Representative compositions of pyrochlore from the Fazenda Varela
 1202 carbonatite.

Oxides (%)	2	4	8	9	11	15	16
Nb ₂ O ₅	65.51	67.94	66.79	66.93	68.38	67.76	70.82
Ta ₂ O ₅	0.64	0.81	0.40	0.20	0.01	0.42	0.12
TiO ₂	1.78	2.10	2.00	1.95	1.75	1.78	1.86
SiO ₂	0.36	0.48	0.20	0.16	n.d.	0.22	0.20
ThO ₂	0.11	0.15	0.13	0.13	0.15	0.12	0.14
UO ₂	0.42	0.78	0.16	0.04	n.d.	0.04	n.d.
ZrO ₂	0.18	0.16	0.18	0.22	0.25	0.18	0.24
HfO ₂	0.10	n.d.	0.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
Y ₂ O ₃	0.06	0.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La ₂ O ₃	0.37	0.38	0.45	0.37	0.37	0.45	0.40
Ce ₂ O ₃	1.03	1.03	1.07	1.02	1.05	1.06	1.14
Pr ₂ O ₃	0.05	0.04	0.06	n.d.	n.d.	0.07	0.12
Nd ₂ O ₃	0.10	0.09	0.12	0.04	0.09	0.09	0.12
FeO	0.33	0.25	0.49	0.42	0.56	0.35	0.41
MnO	0.06	0.04	n.d.	0.12	0.06	0.06	n.d.
CaO	13.34	14.48	14.56	15.8	15.98	13.77	13.98
SrO	3.17	3.18	3.26	3.22	3.29	3.61	3.45
BaO	0.04	0.2	n.d.	0.05	0.05	0.08	n.d.
PbO	0.01	n.d.	n.d.	0.03	0.04	n.d.	n.d.
Na ₂ O	8.07	5.04	8.02	6.91	3.59	4.26	4.38
Sum	101.28	102.71	103.73	103.37	100.19	98.5	101.31
F	5.33	5.22	5.44	5.52	3.74	3.39	3.83
-O=F	2.24	2.19	2.28	2.32	1.57	1.42	1.6
Total	99.04	100.52	101.45	101.05	98.62	97.08	99.7
A site							
Th	0.008	0.010	0.009	0.009	0.010	0.008	0.010
U	0.030	0.053	0.012	0.003	0.000	0.003	0.000
Y	0.002	0.004					
La	0.013	0.013	0.015	0.013	0.013	0.015	0.013
Ce	0.036	0.034	0.036	0.035	0.035	0.036	0.037
Pr	0.002	0.002	0.002			0.003	0.004
Nd	0.004	0.003	0.004	0.001	0.003	0.003	0.004
Mn	0.004	0.003		0.007	0.004	0.004	
Ca	0.775	0.806	0.828	0.907	0.906	0.782	0.762
Sr	0.218	0.210	0.219	0.219	0.221	0.242	0.223
Ba	0.003	0.014		0.003	0.003	0.006	
Pb	0.000			0.003	0.003		
Na	0.243	0.146	0.237	0.206	0.106	0.126	0.124
S cations	1.341	1.301	1.366	1.413	1.320	1.253	1.190
B site							
Nb	1.860	1.849	1.856	1.879	1.896	1.882	1.889
Ta	0.021	0.026	0.013	0.007	0.005	0.014	0.004
Ti	0.087	0.098	0.096	0.094	0.083	0.085	0.085
Si	0.014	0.017	0.007	0.006		0.008	0.007
Zr	0.011	0.009	0.011	0.013	0.015	0.011	0.014
Hf	0.007		0.016				
Al			0.001				0.001
Fe	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
S cations	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
F	0.468	0.450	0.466	0.472	0.329	0.304	0.331
% A-site vacancies	32.30	34.96	31.70	29.35	34.02	37.50	40.50

1203 Structural formulas calculated based on 2 cations in B site; n.d.: not detected

1204 Table 5 Whole-rock compositions of the Fazenda Varela carbonatite: major and some
 1205 selected elements.

Oxides (%)	This work			Chiaramonti et al. (2002)		Menegotto and Formoso (1998)	
	CFV 14 brown	CFV 16 brown	CFV 17 gray	SB 05 brown	SB 02 gray	II.4.2 brown	VII.1.2 gray
SiO ₂	4.81	2.96	0.69	2.53	1.46	2.85	1.19
TiO ₂	0.08	0.04	n.d.	0.05	0.04	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	1.52	1.71	0.22	0.87	0.83	0.41	0.08
Fe ₂ O _{3T}	12.79	12.25	10.72	22.85	39.43	14.05	19.99
MnO	1.77	1.75	1.47	1.06	2.39	2.07	1.89
MgO	5.46	5.14	8.05	14.16	12.72	11.27	12.34
CaO	32.1	33.29	20.59	34.27	29.41	26.86	24.05
Na ₂ O	0.4	0.58	0.05	0.02	0.02	n.d.	n.d.
K ₂ O	0.63	0.45	0.14	0.26	0.2	n.d.	n.d.
P ₂ O ₅	11.33	13.91	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06
CO ₂	22.2	21.47	35.84	un.	un.	34.4	32.1
BaO	1.39	1.46	n.d.	1.06	1.51	4.85	9.71
SrO	0.9	1.27	0.26	0.35	0.95	0.22	0.25
Total	95.38	96.27	78.06	77.51	89	97.03	101.65
(ppm)							
Nb	2857.6	913.0	89.4	8.9	8.4	58.0	75.0
Ta	8.8	3.9	0.4	1.5	2.0	2.0	2.0
Zr	649.7	868.7	12.1	7.7	14.3	98.0	110.0
Hf	7.6	8.1	0.1	0.4	0.1	0.5	0.6
Th	214.3	290.2	337.8	3.5	5.0	340.0	350.0
U	31.2	33.9	8.4	1.4	0.8	16.0	8.5
Nb/Ta	324.7	234.1	223.5	5.9	4.2	29.0	37.5
Zr/Hf	85.5	107.2	121.0	19.3	143.0	196.0	183.3
Th/U	6.87	8.56	40.21	2.5	6.25	21.25	41.18

1206 un.: no information; n.d.: not detected
 1207

1208 Table 6 Rare-earth element contents in the Fazenda Varela carbonatite.

Element (ppm)	Samples						
	This Work			Chiaramonti et al. (2002)		Menegotto and Formoso (1998)	
	CFV 14 brown	CFV 16 brown	CFV 17 gray	SB 05 brown	SB 02 gray	II.4.2 brown	VII.1.2 gray
La	384.50	2324.50	4285.70	41.20	2569.00	3148.00	4656.00
Ce	693.50	4129.70	5519.20	90.31	5236.00	5313.00	5757.00
Pr	69.50	413.89	419.69	12.24	767.00	un.	un.
Nd	227.10	1362.90	1057.60	47.54	2184.00	1495.00	1101.00
Sm	31.02	220.95	102.13	9.43	375.6	173.00	113.00
Eu	8.73	78.33	24.74	2.53	80.11	42.50	25.40
Gd	19.7	230.78	66.18	7.91	225.32	124.00	89.70
Tb	2.96	52.64	5.66	1.35	12.69	150.00	7.30
Dy	13.74	331.31	18.68	7.67	56.91	51.40	18.6
Ho	2.54	72.01	1.91	1.39	9.39	un.	un.
Er	6.66	174.09	3.62	3.17	22.45	un.	un.
Tm	0.96	21.56	0.47	0.56	2.34	un.	un.
Yb	5.31	103.97	3.19	3.09	8.72	1.00	1.10
Lu	0.72	12.27	0.39	0.44	0.86	0.31	0.30
ΣLREE	1414.35	8530.27	11409.06	203.25	11211.71	10171.5	11652.4
ΣHREE	52.59	998.63	100.10	25.58	338.68	191.71	117.00
ΣREE	1466.94	9528.90	11509.16	228.83	11550.39	10363.21	11769.40
La/Yb_n*	48.82	15.07	905.77	8.99	198.62	2122.36	2853.68
Y	1101.9	1738.7	50.4	18.8	45.5	un.	un.

1209

un.: no information

1210

Table 7 LA-ICP-MS U-Pb in situ zircon analysis from CP-03 carbonatite sample. Discordant (plotted in red) and high common lead spots were not used in age determination.

SPOT	RATIOS											Comm. Pb (%)	Th ppm	U ppm	Th/U	AGES (Ga)						Conc. 206/238 207/235
	207/235	1sigma	206/238	1 sigma	coef. corr	238/206	1 sigma	207/206	1 sigma	208/206	1 sigma					206/208	1 sigma	207/235	1 sigma	207/206	1 sigma	
CP3_15	0.0845	0.0065	0.0121	0.0003	0.36	82.5654	1.7507	0.0506	0.0047	0.7416	0.0288	0.55	341	153	2.23	77.6	1.6	82.4	6.1	223.6	198.1	94
CP3_8	0.0944	0.0081	0.0125	0.0003	0.31	80.0657	2.0168	0.0548	0.0059	0.4461	0.0559	0.60	283	167	1.69	80.0	2.0	91.6	7.5	405.1	205.6	87
CP3_2	0.0884	0.0059	0.0121	0.0002	0.42	82.7650	1.5942	0.0531	0.0045	0.7585	0.0254	0.63	325	160	2.04	77.4	1.5	86.0	5.5	332.4	190.6	89
CP3_1	0.0934	0.0079	0.0123	0.0003	0.01	81.3231	2.2295	0.0551	0.0058	0.7749	0.0451	0.64	284	144	1.98	78.8	2.1	90.6	7.3	414.8	231.2	86
CP3_3	0.0956	0.0073	0.0123	0.0003	0.41	81.4045	1.9013	0.0565	0.0054	0.6190	0.0334	0.65	225	131	1.73	78.7	1.8	92.7	6.8	470.4	214.2	84
CP3_16	0.0942	0.0066	0.0121	0.0003	0.41	82.5321	1.7249	0.0564	0.0048	0.6331	0.0334	0.89	178	111	1.60	77.6	1.6	91.4	6.0	467.5	184.4	84
CP3_18	0.0902	0.0074	0.0120	0.0003	0.73	83.1764	1.9842	0.0544	0.0055	0.7141	0.0315	1.07	314	154	2.04	77.0	1.8	87.7	6.9	388.2	221.0	87
CP3_20	0.0828	0.0045	0.0122	0.0002	0.04	81.8919	1.2225	0.0492	0.0032	0.6987	0.0203	1.11	420	232	1.81	78.2	1.2	80.7	4.2	155.4	144.0	96
CP3_19	0.0957	0.0109	0.0123	0.0004	0.01	81.0276	2.7103	0.0562	0.0082	0.4823	0.0426	1.15	121	81	1.50	79.1	2.6	92.8	10.0	461.2	313.3	85
CP3_14	0.0953	0.0119	0.0123	0.0005	0.23	81.5611	2.9943	0.0564	0.0087	0.4099	0.0293	1.20	114	103	1.11	78.6	2.9	92.4	10.8	467.2	277.8	84
CP3_17	0.0988	0.0063	0.0125	0.0002	0.49	80.1589	1.5879	0.0574	0.0046	0.6360	0.0252	1.38	258	155	1.67	79.9	1.6	95.7	5.9	508.4	178.7	83
<i>Discordant - plotted in red</i>																						
CP3_11	0.1015	0.0083	0.0124	0.0003	0.44	80.9401	2.0952	0.0596	0.0062	0.6429	0.0310	0.93	164	109	1.51	79.2	2.0	98.1	7.7	588.0	235.9	80
CP3_4	0.1078	0.0087	0.0127	0.0004	0.62	78.5618	2.2719	0.0614	0.0066	0.6996	0.0326	0.73	238	129	1.85	81.5	2.3	104.0	8.1	654.5	245.9	78
<i>High common Pb - not plotted</i>																						
CP3_6	0.1240	0.0190	0.0125	0.0007	0.06	79.8368	4.5799	0.0718	0.0151	0.3323	0.0631	3.17	73	76	0.96	80.2	4.6	118.7	16.9	981.1	382.6	67
CP3_5	0.0922	0.0044	0.0120	0.0002	0.01	83.2010	1.4545	0.0556	0.0034	0.6669	0.0282	3.37	489	295	1.66	77.0	1.3	89.5	4.1	436.8	135.3	86
CP3_9	0.1012	0.0102	0.0122	0.0004	0.12	82.2144	2.7799	0.0603	0.0081	0.4276	0.0479	4.21	129	125	1.03	77.9	2.6	97.9	9.3	615.6	267.9	79

5 CONCLUSÕES

A partir do levantamento de magnetometria, três alvos distintos foram identificados na área de estudo: (i) Alvo 1, que corresponde ao Carbonatito Fazenda Varela; (ii) Alvo 2, relacionado as brechas vulcânicas; (iii) Alvo 3, rocha não aflorante. O CFV (Alvo 1) ocorre na interseção de uma falha principal na direção NE-SW e outra na direção NNW-SSE. Segundo os modelos tectônicos propostos para esta região, estas falhas são provavelmente formadas pela reativação de estruturas presentes no substrato da Bacia do Paraná. Também foi identificada uma estrutura NNW-SSE, que pode ter exercido algum controle sobre o posicionamento do carbonatito e, possivelmente, foi reativada após sua intrusão.

A reativação das estruturas ocorreu durante Cretáceo Superior e dividiu a área em dois blocos: o morro norte (NE) e o morro oeste (SW). Os alvos 1 e 2 foram confirmados por gamaespectrômetria. Os resultados de eU, eTh e K, conteúdo U anômalo, fator K e F anômalo do alvo 1 auxiliou na definição da forma circular do carbonatito, que possui aproximadamente 600 metros de diâmetro e aproximadamente 50 metros de profundidade.

Em superfície, o CFV ocorre principalmente como veios que cortam arenitos arcoseanos da Formação Rio Bonito, promovendo silicificação, brechação, carbonatação e fenitização potássica dos sedimentos. As análises químicas permitiram classificar as amostras do carbonatito como magnesiocarbonatito, calciocarbonatito ferruginoso e ferroccarbonatito. A paragênese magmática é principalmente composta por dolomita, Fe-dolomita, ankerita, com pirocloro, apatita, barita, ortoclásio e quartzo. A fase magmática é sucedida por um processo carbohidrotermal, que promoveu a cristalização de calcita, ankerita, parasita-(Ce), apatita microcristalina, zircão poiquilítico, barita, quartzo e pirita. Veios hidrotermais tardios compostos por calcita, parasita-(Ce) e hematita cortam o CFV e as rochas encaixantes.

A cristalização de zircão tardio bem desenvolvido, com inclusões dos minerais da matriz e de alto teor de Zr na apatita microcristalina reforçam a hipótese da existência de cristalização tardia a partir de resíduos carbotermais, que foram responsáveis pelas concentrações relativamente elevadas de Ba, P e ETR. A mineralização de ETR é praticamente restrita à parisita-(Ce), na qual a ordem preferencial para incorporação de ETR é Ce > La > Nd >> ETRP ~ Y, cujos teores de ETRL chegam a 52%. O padrão de distribuição dos ETR na parisita é muito similar àqueles do carbonatito, mesmo em cristais com concentrações mais altas de ETRP, indicando que o fluido tardio que gerou a parisita tem a mesma fonte do carbonatito. A fluorcalcioapatita possui conteúdos de Sr (até 2,25% em peso de SrO), ZrO₂ (até 1,17% em peso) e Y (até 0,69% em peso de Y₂O₃) são consideravelmente mais altos que o normalmente encontrado na apatita de carbonatitos. O alto valor desses elementos pode significar que a composição do fluido formador da apatita e do zircão tem afinidade alcalina e pode ter sido misturado ao resíduo carbonatítico tardio.

As características gerais do CFV são semelhantes às dos carbonatitos primários do clã nefelinito (Mitchell, 2005), em virtude da associação com rochas alcalinas intrusivas e extrusivas, pela variedade composicional dos carbonatos, bem como pela presença de um resíduo carbotermal nos estágios finais responsável pela formação de minerais de Ba e ETR. As altas razões Nb/Ta e Zr/Hf também podem ser uma evidência de um processo de cristalização fracionada do carbonatito relacionados a rochas do clã nefelinito.

A idade do carbonatito, obtida ao datar zircão por U-Pb, foi de 78 ± 1 Ma. Essa idade corresponde aos estágios iniciais da evolução do CAL e corrobora com o modelo petrogenético de Scheibe (1986), que sugere que o CFV foi gerado a partir de um magma parental de composição nefelinítica.

Em relação à dispersão dos elementos durante o intemperismo, o P, o Nb, o Th e os ETR foram transportados de maneira clástica e ficaram limitados a áreas próximas do corpo carbonatítico. Por este motivo, não foi possível identificar a assinatura geoquímica do carbonatito nas sub-bacias de drenagem na região de Lages. O padrão de distribuição dos ETR dos sedimentos de corrente é similar ao dos fonolitos e pode indicar que os sedimentos oriundos dessa rocha tiveram maior influência na formação das anomalias que os sedimentos de carbonatitos. No entanto, na parte sudoeste do CAL foram identificadas anomalias com altos teores de P e ETR, que comumente são observadas em áreas próximas de carbonatitos. Observa-se que não existem registros na literatura de rochas alcalino-carbonatíticas aflorantes nestas sub-bacias, portanto, esta região deve ser uma das prioridades para trabalhos detalhados de geologia no futuro.

Sobre o CFV foram identificadas três anomalias de P e ETR no solo. Estes elementos apresentam forte correlação positiva e, algumas vezes, estão associados com o lineamento NW-SE e com altos magnéticos relacionados ao alvo 1. Estas anomalias podem representar a região onde o fluido carbohidrotermal tardio interagiu com o carbonatito de maneira mais efetiva, sendo estas as áreas mais promissoras para sondagem.

O estudo prospectivo do CAL e do CFV mostra um grande potencial para mineralizações de P, Ba e ETR, embora estudos adicionais de mapeamento detalhado da região da CAL e perfuração na CVF sejam necessários para confirmar a viabilidade econômica dessas ocorrências. O achado inédito de zircão hidrotermal tardio, o conhecimento de novos alvos potenciais encontrados a partir de métodos indiretos, a crescente demanda por agrominerais e, consequentemente, a potencialidade econômica do carbonatito evidencia que o Complexo Alcalino de Lages e o carbonatito Fazenda Varela representam um campo fértil de pesquisa geológicas futuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAM, M. B. 2011. Tipologia dos Depósitos de Fosfato. ABRAM, M. B., CUNHA, I. A., PORTO, C. G., BRITO, R. C. S. Eds., Projeto fosfato Brasil – Parte I, Informe de Recursos Minerais, Série Insumos Minerais para Agricultura, nº 13, 53-115.
- ALBUQUERQUE, G. A. S. 1996. A produção de fosfato no Brasil: uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas. **Série Estudos e Documentos, MCT, CNPq, CETEM**, V.31, 129p.
- ALMEIDA, F.F.M. 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. **DNPM/DGM** Rio de Janeiro. Boletim, n. 241. 36p.
- ALMEIDA, F.F.M. 1969. Diferenciação tectônica da Plataforma Brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 23, 1969. **Anais...** Salvador: SBG: v.23, p. 29-46.
- ALMEIDA, F.F.M. 1971. Geochronological division of the Precambrian in South America. Rev. Bras. Geoc., 1(1):13-21
- ALMEIDA, F.F.M. 1976. The system of continental rifts bordering the Santos Basin, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 48 (supl.), p. 15-26.
- ALMEIDA, F.F.M. 1983. Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da região meridional da Plataforma Sul-Americana. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.13, n.3, p.139-158.
- ALMEIDA, F.F.M. 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.16, n. 4, p. 325-349
- ALMEIDA, F.F.M., BRITO NEVES, B.B., CARNEIRO, C.D.R. 2000. The origin and evolution of the South American Platform. Earth Science Reviews, 50:77-111.
- ANDA ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. 2018. Estatística Macro Indicadores <http://anda.org.br/estatisticas/>
- ANTONINI, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C. B.; CENSI, P.; RIFFEL, B. F.; YAMAMOTO, E. 2003. The Early Proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia State, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for an enriched mantle origin. **Mineralogical Magazine**, v. 67, p. 1039-1057.
- ASMUS, H.E. 1983. A Bacia de Pelotas no Esquema Evolutivo da Margem Continental Brasileira. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1, 1983. Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre: SBG, v. 1, p.245- 253.
- BARKER, D. S. 1989. Field relations of carbonatites. In: BELL, K. **Carbonatite Genesis and Evolution**. Ottawa-Carleton Geoscience Centre, London, p. 38-70.

BAKER, F.; DELANEY, B.; MERCER, B.; QI, D. 2011. Technical report on the Nechalacho deposit, Thor lake Project Northwest Territories, Canada: Toronto, Ontario, Canada, Avalon Rare Metals, Inc., NI43-101 Technical Report, 289p.

BASTOS NETO A.C., TOURAY J.C., CHARVET J.P., DARDEENNE M.A. 1991. Tectonic setting of vein deposits in the Santa Catarina fluorite district (S. Brazil). In: PAGEL, M.; LEROY J.L. (Eds.) **Source Transport and Deposition of Metals**. Rotterdam: A. A. Balkema, p. 423-425.

BAU, M.; DULSKI, P., 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 119, p.213-223

BERBERT, C. O. 1984. Carbonatites and associated mineral deposits in Brazil. Geological Survey of Japan Report, 263:269-290.

BIONDI, J. C. 1999. Distribuição no tempo Geológico dos Principais Depósitos Minerais Brasileiros: 2. Épocas Metalogenéticas. Revista Brasileira de Geociencias, v.29, n. 4, p. 517-526.

BIONDI, J. C. **Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros**. São Paulo: Oficina de Textos, 2003.

BROOKINNS, D.G.1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: LIPIN, B.R; McKAY, G.A. (Ed). **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. Rewiews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, v. 21, p.201-225.

CHAKHMOURADIAN, A.R. & ZAITSEV, A.N. 2012. Rare earth mineralization in igneous rocks: Sources and processes. **Elements**, v.8, p. 347-353.

CHAO, E. C. T.; BACK, J. M; MINKIN, J. A. 1992. Host-rock controlled epigenetic, hydrothermal meta-somatic origin of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, Inner Mongolia, P.R.C. **Applied Geochemistry**. v. 7, p. 443-58.

COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, B. G.; MARQUES, L. S.; CENSI, P.; RUBERTI, E.; ANTONINI, P. – 2003 Carbonatites from southeastern Brazil: Sr-Nd-Pb systematics. In: SOUTH-AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 4, 2003, Salvador. **Short Papers...** Salvador: CBPM. v. 2, p. 520-523.

COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C. de B.; CASTORINA, F.; CENSI, P. di; ANTONINI, P.; FURTADO, S.; RUBERTI, E.; SCHEIBE, L. F. 2002 Geochemistry and geodynamic implications of the Anitápolis and Lages alkaline-carbonatite complexes, Santa Catarina State, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 32, n.1, p. 43-58

COSTA, M. L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazonia. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 21, n.2, p.146-160.

DANI, N.. **Petrologia das alterações posmagnéticas e meteóricas das rochas alcalinas de Lages, SC – Brasil**. 1998. 228f . Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação Geociências. Universidade

Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil e Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées de Poitiers, France. 1998

DANI, N.; FORMOSO, M. L. L., DECARREAU A., PETIT S. 1999. Distrito Alcalino de Lages. Uma nova abordagem petrogenética. In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1. 1999. Gramado. **Anais...** GRAMADO: SBG. 1999. p.59-59

DANNI, P.R.C.; BAECKER, M.L.; RIBEIRO, C.C. The geology of the Catalão I Carbonatite Complex. In: INTERNATIONAL KIMBERLITE CONFERENCE, 1991, Araxá. **Extended Abstrat...**Araxá: CPRM, 1991, p. 25-30

DIMROTH, E. 1970. Meimechites and carbonatites of Castignon lake complex, New Quebec. News Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen, 112, 78-239

EGGLER, D. H. 1989. Carbonatites, primary melts, and mantle dynamics. In: Bell, K. (Ed.) Carbonatites Genesis and Evolution, p. 561-579

FERGUSON, J.; CURRIE,K. L.1971. Evidence of liquid immiscibility in alcaline ultrabasicdykes at Callander Bay, Ontario. Journal of Petrology, v. 12, p. 86-561.

FERRARI, V. C. 2000. Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 241p.

FLEISCHER, M.; ALTSCHULER, Z. S. 1986. Tha lanthanides and yttrium in minerais of the apatite group - an analysis ofthe available data. N Jb. Minel'. Mh. Jg v. 10, p. 467480.

FREESTONE, I. C.; HAMILTON, D. L. 1980. The role of liquid immiscibility in genesis of carbonatites – Na experimental study. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 73, p. 17-105

FURTADO, S. M. A.; SCHEIBE, L. F. 1989. Ocorrência dos Lamprófiros associados aos Distritos Alcalinos de Lages e de Anitápolis, SC. **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, n. 2, p. 149-160.

GEIJER, P. 1950. The iron ores of Kiruna type. Geographic distribution, geological characters, and origin. Sver. Geolo. Unders., Ser. C. v. 367, 39p.

GIBSON, S. A.; THOMPSON, R. N.; DICKIN A. P.; LEONARDOS, O. H. 1995. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 136, p. 149-165.

GIERÉ, R. 1996. Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. In: JONES, A.P (Ed) **Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits**. Chapman & Hall, London: p.105-150.

GIOVANNINI, A. L. 2013. Contribuição à geologia e geoquímica do carbonatito e d jazida (Nb, ETR) de Seis Lagos (Amazona). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, 128p.

GIOVANNINI, A. L. 2017. Mineralogia e geoquímica do depósito de nióbio de Morro dos Seis Lagos: rocha primária, lateritas e mineralização associada de elementos terras raras. Tese de Doutorado. Programa de pós-Graduação em Geociências UFRGS, p.

GITTINS, J. 1989. The origin and evolution of carbonatite magmas. In: BELL, K. (Ed.) **Carbonatites – Genesis and Evolution**. London: Unwin Hyman, 1989. p. 560-600.

GITTINS, J.; HARMER, R. E. What is ferrocarbonatite? A revised classification. *Journal of African Earth Sciences*, 25, n. 1, p. 159-168

GOMES, C. B. ; RUBERTI, E. ; COMINCHIARAMONTI, P. ; AZZONE, R. G. 2011 Alkaline magmatism in the Ponta Grossa Arch, SE Brazil: a review. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, p. 168-2011

GOMES, C. B.; RUBERTI, E.; MORBIDELI, L. 1990. Carbonatite Complexes from Brazil: a review. *Jornal of South American Earth Sciences*, 3:51-63.

GRAMACCIOLI, C. M.; DIELLA, V.; DEMARTIN, F. 1999. The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: Some examples in minerals. *Eur. Jour. Min.*, 11:983-992

GROOVES, D. I.; VIELREICHER, N. M. 2001. The Phalaborwa (Palabora) carbonatite-hosted agnetite-copper sulfide deposit, South Africa – Na end-member of iron-oxide copper-gold-rare Earth element deposit group?: *Mineralium Deposita*, v. 36, p. 189-194

HAXEL, G., HEDRICK, J., ORRIS, G., 2002. Rare earth elements – Critical resources for high technology. **United States Geological Survey**. USGS Fact Sheet 087-02. 4p.

HENDERSON, P. 1996. The rare earth elements: introduction and review. In: JONES, A.P (Ed) **Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits**. Chapman & Hall, London: p.1-17

HOGARTH, D. D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibolite: distinctive minerals in carbonatito. In: BELL, K. (Ed.) **Carbonatites – Genesis and Evolution**. London: Unwin Hyman, 1989. p. 31-97.

HUGHES, M.; CAMEROUN, M.; CROWLEY, KD. 1991. Ordering of divalent cations in the apatite structure: crystal structure refinements of natural Mn- and Srbearing apatites. **American Mineralogist**, v.76, p.1857-1862.

IFADATA. The IFA database. Paris: International Fertilizer Industry association – IF, 2016. Disponível em <http://ifadata.fertilizer.org/ucSearch.aspx>

ISSA FILHO, A.; LIMA, P.R.A.; SOUZA, O. M. 1984. Aspects of Geology of the Barreiro Carbonatitic Complex, Araxá, MG, Brazil. In: RODRIGUES, C. S. Carbonatitic complexes of Brazil: geology. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Paulo, p. 19-44.

KAPUTISTIN, Y. K. 1986. The origin of early calcitic carbonatite, International Geology Review, v. 28, p. 44-1031

KRASNOVA, N.I., KOPYLOVA, L.N. AND ZOLOTAREVA, N.YU. 1988. About use of new geological data by the exploitation and prospecting of the Kovdor complex deposit. Pp. 101-111 In: Methodical Principles of Search and Prospecting of Non-Ore Mineral Deposits (S.A. Rudenko, editor). Leningrad Mining Institute, Leningrad (in Russian).

KUKHARENKO, A.A., ORLOVA, M.P., BULAKH, A.G., BAGDASAROV, 8.A., RIMSKAYA-KORSAKOVA, O.M., NELDOV, YE.I., TRYINSKIY, G.A., SERYEYEV, A.C., AND ABAKUMOVA, N.B. 1965. The Caledonian complex of the ultrabasic alkalic rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and northern Karelia. Izdatelstvo "Nedra" Moskva, 368-375 (in Russian).

KYNICKY, J., SMITH, M.P. e XU, C. 2012. Diversity of rare earth deposits: the key example of China. **Elements**, v.8, p. 361-367.

LATIL, C.; MAURY, R. 1977. Contribution à l'étude des échanges d'ions OR, Cl- et F- et de leur fixation dans les apatites hydrothermales. **Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie**, v.100, p.246-250.

LE BAS, M. J. 1981. Carbonatite magmas. **Mineralogical Magazine**, v.44, p. 133-140.

LE BAS, M. J. 1984. Oceanic carbonatites. In :Kornprobst (Ed.). Kimberlits: kimberlits and related rocks. Proceedings of the Third International Conference, New York, Elsevier, p. 78-169

LE BAS, M. J. 1997. Oxygen, carbon and strontium isotope study of carbonatitic dolomite host of Bayan Obo Fe- Nb- REE deposit, Inner Mongolia, N China. **Mineralogical Magazine**, v. 61, p. 531-541.

LE BAS, M. J.; KELLER, J.; KEJIE, T.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T.; PEISHAN, Z. 1992. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. **Mineralogy and Petrology**, v.46, p.195-228.

LE BAS, M. J.; STRECKEISEN, A. L. 1991. The IUGS systematics of igneous rocks. **Journal of the Geological Society**, 148, p. 825-833

LEE, W.J.; WYLLIE, P.J.; ROSSMAN, G.R. 1994. CO₂-rich glass, round calcite crystals and no liquid immiscibility in the system CaO-SiO₂-CO₂ at 2.5 GPa. **Am Mineral** 79: 1135±1144

LEE, W.J.; WYLLIE, P.J. 1998. Process of crustal carbonatito formation by immiscibility and differentiation, elucidated by model systems. **Journal of Petrology**, v. 39, n.11-12, p.2005-2014.

LE MAITRE. R.W., BATEMAN, P., DUDEK, A., KELLER, J., LAMEYRE, J.. LE BAS, M.J., SABINE, P.A. SCHMID, R., SORENSEN, H., STRECKEISEN, A., WOOLLEY, A.R. & ZANETTIN, B. A. 1989. Classification of Igneous Rocks and Glossary of terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.

LEMOS, R.L.; FONSECA, L.R.; MARTINS, L.P.B. 1988. Petrografia do Complexo alcalino –ultramáfico carbonatíticos de Maicuru-PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém. **Anais**...Belém: SBG, 1988, v. 3, p. 1400-1411.

LE MAITRE, R. W. 2002. Igneous rocks a Classification and Glossary of Terms Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Sub-Commission on the Systematics of Igneous Rocks, Cambridge University Press, 236 p. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511535581>

LE MAÎTRE R.W., BATEMMAN P., DUDEK A., KELLER J., LAMEYRE J., LE BAS M.J., SABINE P.A., SCHMIDT R., SÆ RENSEN H., STRECKEISEN A., WOOLEY R.A., ZANNETTIN B. 1989. A classification of igneous rocks and glossary of terms. Recommendation of the International Union of Geological Sciences. Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Londres, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 193p

LINDSAY, W.L. 1979. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 449p.
LOTTERMOSER, B.G. & ENGLAND, B.M. 1988. Compositional variation in pyrochlores from the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. **Mineralogy and Petrology**, v.38, p. 37-51.

LOCZY, L. 1968. Basic and alkalic volcanics of the State of Santa Catarina. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, v. 40, p.187-193.

LOTTERMOSER, B.G. 1988. Supergene, secondary monazite from the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte, 2:67-70.

LOTTERMOSER, B.G. 1990. Rare-Earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western, Australia. Lithos, 24:151-67.

LOUREIRO, F.E.L. 1988. Terras Raras: onde e porque prospectá-las; tipos de jazimentos; perspectivas mercadológicas. Rio de Janeiro: CPRM. 56 p. (Informe Técnico).

LOUREIRO, F.E.L.; FIGUEIREDO, C.M.V.; TOREZAN M.J. 1989. **Os elementos terras raras nos complexos carbonatíticos brasileiros**. In: FORMOSO, M.L.L. NARDI, V. S.; HARTMANN, L. A. ed. **Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil**. Rio de Janeiro, CPRM, DNPM, SBGq. p. 47-59.

- MANFREDI, T. R.; BASTOS NETO, A. C.; PEREIRA, V. P.; BARBANSON, L. SCHUCK, C. 2013. The parisite-(Ce) mineralization associated with the Fazenda Varela Carbonatite (Correia Pinto, SC). **Revista Pesquisa em Geociências**, v. 40(3), p. 295-307.
- MARCH, E.; ANDERSON, E., GRAY, F. 2013. Nickel-cobalt laterites – A deposit model: U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010 – 5070-H, p. 38
- MARIANO, A. N. 1989. Economic geology of rare Earth minerals. **Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy**, v. 21, p. 308-338.
- MARIANO, A. N.; MARCHETTO, M. 1991. Serra Negra and Salitre carbonatite alkaline igneous complex. In: INTERNATIONAL KIMBERLITE CONFERENCE, Araxá. **Extended Abstracts...**, Araxá: CPRM, 1980
- MARIANO, A.N, MARIANO JR., A. 2012. Rare earth mining exploration in North America. **Elements**, v.8, p. 369-376.
- McCONNELL, D. 1974. The crystal chemistry of apatite. **Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie**, v.97, p.237-240.
- MENEGOTTO, E.; FORMOSO, M.L.L. 1998. Alteração Intempérica do Carbonatito da Fazenda Varela – Região de Lages, Santa Catarina, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 12, 093-112.
- MENG, Q. 1982. The Genesis of the host rock dolomite of the Bayan Obo iron ore deposits and the analysis of its sedimentary environment. **International Geology Review**, v. 28, p. 481-489.
- MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. 1997. Bacia do Paraná. In: Milani (Ed.), Boletim de geociências da Petrobrás, v. 15, n. 2. Petrobrás, Rio de Janeiro
- MITCHELL, R.H. 1995. Kimberlites, Orangeites and Related Rocks. **Plenum Press**, New York, N.Y
- MITCHELL, R.H. 1996. Classification of undersaturated and related alkaline rock rocks. In: Michell, R.H., Undersaturated alkaline /rocks: Mineralogy, Petrogenesis, and Economic Potential
- MITCHELL, R.H. 1996. Perovskites: a revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks. In **Rare Earth Minerals:Chemistry, Origin and Ore Deposits** (A.P. Jones, F. Wall and C.T. Williams, eds), Chapman & Hall, London, 41 76
- MITCHELL, R.H. 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. **The Canadian Mineralogist**, v. 43, p. 2049-2068.

MONTEIRO, C.F. **Fosforitos do Grupo Bambui na região de Campos Belos (GO) e Arraias (TO), na borda do cráton São Francisco.** 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 114p.

MORBIDELLI L., GOMES C.B., BECCALUVA L., BROTZU P., CONTE A., G., RUBERTI E., TRAVERSA G. 1995. Mineralogical, petrological and geochemical aspects of alkaline and alkaline-carbonatite associations from Brazil. **Earth-Science Reviews**, v. 39, p.135-168.

NATHAN, Y. 1984. The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In: NRIAGU and MOORE (Eds), **Phosphate Minerals**, p. 275-291.

NATURAL RESOURCES MANAGEMENT AND ENVIRONMENT DEPARTMENT. **World phosphate deposits.** Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/007/y5053e/y5053e07.htm>. Acesso em 30 de março de 2014.

PEREIRA, V. P. 1992. Alteração das Rochas no Maciço Alcalino de Anitápolis - SC.,. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, UFRGS.

PEREIRA, V P. 1995. Alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). Evolução mineralógica. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 279 p.

RAIMBAULT L. 1985. Utilisation des spectras de terres rares des minéraux hydrothermaux (apatite, fluorite, scheelite, wolframite) pour la caractérisation des fluides minéralisateurs et l'identification des magmas sources et des processus évolutifs. Bull. Mineral. 108, 737–744.

RAMOS, V. A.; JORDAN, T. E. ; ALLMENDINGER, R. W.; MPODOZIS, C.; KAY, J. M. CORTÉS, J. M.; PALMA, M. 1996. Paleozoic terranes of central Argentine-Chilean andes. Tectonics, Washington, v. 5, n.6, p. 855-880

RICCOMINI, C.; VELÁZQUEZ, V. F.; GOMES, C. B. Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in central-southeastern Brazilian Platform. In: GOMES, Celso de Barros; COMIN-CHIARAMONTI, Piero. (Org.) **Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform.** São Paulo: EDUSP-FAPESP, 2005, v. 1, p. 31-55.

RODAN, L. F.. **Tectônica rúptil Meso-cenozóica na Região do Domo de Lages (SC).** 2007; 121 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

ROEDER, P. L.; MACARTHUR, D.; MA, X. P.; PALMER1 G. R; MARIANO, A. N. 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. **American Mineralogist**, v.72, p.801-811.

RONSBO, J. G. 1989. Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilmaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications. **American Mineralogist**, v.74, p.896-901.

RUBERTI, E.; CASTORINA, F.; CENSI, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; ANTONINI, P.; ANDRADE, F. R. D. 2002. A geochemistry of Barra di Itapirapuã carbonatite (Ponta Grossa Arch, Brazil): a multiple stockwork. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 15, p. 215-228

RUBERTI, E.; ENRICH, G. E.R.; GOMES, C. B. 2008. Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonatite, Southern Brazil, **The Canadian Mineralogist**, v. 46, pp.901-914

SANTOS, C. N. 2001. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias (BA). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo Dissertação de Mestrado, 131 p.

SCHEIBE, L. F. 1974. Nota Preliminar sobre o Carbonatito Fazenda Varela, Lages, SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974. Porto Alegre, Anais... Porto Alegre: SBG, 1974, v.1, p. 1.

SCHEIBE, L. F. 1976. Fazenda Varela Carbonatite, Lages, Santa Catarina, Brazil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1, Poço de Caldas. **Anais**..., p. 137-146.

SCHEIBE, L. F. **Estudo Petrológico e Geoquímico dos carbonatitos da Fazenda Varela, SC.** 1979. 120 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1979.

SCHEIBE, L. F. **Geologia e Petrologia do distrito Alcalino de Lages, SC.** 1986. 224 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 1986

SCHEIBE, L. F., FORMOSO, M. L. L. 1979. Estudo Geoquímico de carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, Recife. **Resumos**... Recife: SBG, 1979. v.1, p. 213.

SCHEIBE, L. F., FORMOSO, M. L. L. 1982. Contribuição da geoquímica das terras raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 12, n. 4, p. 553-561.

SCHEIBE, L. F.; GOMES, C. B.; COUTINHO, J.M.V. 1984. Caracterização Petrográfica das rochas alcalinas de Lages, SC. XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, Anais 9. 4377-4391

SCHEIBE, L. F.; KAWASHITA K.; GOMES, C. B. 1985. Contribuição à geocronologia do Complexo Alcalino de Lages, SC. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2, 1985. Florianópolis, Anais... Florianópolis: SBG, v. 1, p.299-307.

- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A. 1984. A evolução da Plataforma Sul-Americana no Brasil e suas principais concentrações. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A.; DERZE, G; R.; ASMUS, H. E. (Ed.). **Geologia do Brasil**. Brasilia: DNPM, v. 1, p. 9-53.
- SHAND, S.J. 1922. The problem of the alkaline rocks. Proc. Geol. Soc. S. Afr., 25, 19-33.
- SILVA, A.B. LIBERAL, G.S., GROSSI, SAD, J.H., ISSA FILHO, A., RODRIGUES, C.S., RIFFEL, B.F. 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (Bahia, Brasil): uma associação carbonática pré-cambriana. **Geochimica Brasilienses**, v.2(1), p.81-108.
- SMITH, M.P.; HENDERSON, P.; CAMPBELL, L.S. 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal process: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n 18, p.3141-3160.
- SONOKI, I. K.; GARDA, G. M. 1988. Idades K-Ar de rochas alcalinas do Brasil meridional e Paraguai oriental: compilação e adaptação às novas constantes de decaimento. Boletim IG-USP. Série Científica, v. 19, p. 63-85
- SPOSITO, G. 1989. **The geochemistry of Soils**. New York: Oxford University, p. 277.
- SVERJENSKY, D.A.1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. **Earth and Planetary Science Letter**, v.67, p. 70-78.
- SZUBERT, E.C. & VERGARA, V.A. 1975. Avaliação das reservas e da qualidade dos depósitos de bauxita do município de Lages (SC). CPRM, Porto Alegre, 68p.
- TAYLOR, S.R. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimical et Cosmochimica Acta**, v. 28, p. 1273-1285
- TAKEHARA, L. Projeto Avaliação do Potencial de Terras Raras no Brasil: área Morro dos Seis Lagos, Noroeste do Amazonas / Organizado por Lucy Takehara. – Brasília: CPRM, 2019. Inédito
- TOLEDO, M. C. M.. PEREIRA, V. P. P. 2001. A variabilidade de composição da apatite associada a carbonatitos. Revista do Instituto Geológico. V. 22 (1/2), p. 27-64.
- TOLEDO, M.C.M.; DEPARSEVAL, Ph.; FONTAN, F; LEROY,G.; RIBEIRO, C. C. 1998. "Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil)". Bol. Soc. Esp. de Mineralogia, v 21,p.202-203.
- TOYODA, K.; HORIUCHI, H.; TOKONAMI, M. 1994. Dupal anomaly of Brazilian carbonatites: geochemical correlations with correlations with hotspots in the South Atlantic and implications for the mantle source. **Earth Planetary Science Letters**, v. 126, p. 315-331

TRAVERSA, G.; BARBIERI M.; BECCALUVA, L.; COLTORTI, M.; CONTE, A. M.; GARBARINO, C.; GOMES, C. B.; GOMES, C. B.; MACCIOTTA, G.; MORBIDELLI, L.; RONCA, S.; SCHEIBE, L. F. 1996. Mantle source and differentiation of alkaline district of Lages, SC, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 8, p. 193-208.

TRAVERSA, G.; BARBIERI M.; BECCALUVA, L.; COLTORTI, M.; CONTE, A. M.; GARBARINO, C.; GOMES, C. B.; GOMES, C. B.; MACCIOTTA, G.; MORBIDELLI, L.; RONCA, S.; SCHEIBE, L. F. 1996. Mantle source and differentiation of alkaline district of Lages, SC, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 8, p. 193-208.

TRAVERSA, G.; SCHEIBE, L. F.; BARBIERI M.; BECCALUVA, L.; COLTORTI, M.; CONTE, A. M.; GARBARINO, C.; GOMES, C. B.; MACCIOTTA, G.; MORBIDELLI, L.; RONCA, S. 1994., Petrology and mineral chemistry of the alcaline district of Lages, SC, Brazil. **Geochim. Brasil**, G8:179-214.

TUTTLE, O. F. ; GITTINS, J. 1966. Carbonatites. Interscience Publishers, John Wiley & Sons Yuan, Z.; Bai, G.; Wu, C.; Zhang, Z.; Ye, X. 1992. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. **Applied Geochemistry**, v. 7, p. 429-42.

ULBRICH, H.H.J.; GOMES, C.B. 1981 Alkaline rocks from continental Brazil. **Earth Science Reviews**, v. 17, p. 135-154.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. 2011. Phosphate Rock Statistics and Information 2010. Reston, Virginia, US:USGS

VAN GROOS, A.F.K. ; WYLLIE, P.J. 1966. Liquid immiscibility in the system Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - CO_2 at pressures to 1 kilobar. *American Journal of Science*, v. 264, p. 234-255

VAN GROOS, A. F. KOSTER AND WYLLIE, P. J. 1973. Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - Na_2CO_3 - H_2O . *American Journal of Science*, v. 273, p. 6.

WALL, F.; MARIANO, A. N. 1996. Rare earth minerals in carbonatites – A discussion centered on Kangankunde carbonatite, Malawi. In: Jones, A. P.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T. eds., Rare Earth minerals – Chemistry, orgein and ore deposits: London, U.K., Chapman and Hall, The Mineralogical Society Series n 7, p.193-225.

WALKER . B. and CHOPPIN G. R. 1967. Thermodynamic parameters of fluoride complexes of the lanthanides. In Lanthanide/ Actinide Chemistry; Adv. Chem. Ser. 71, 127-140. ACS.

WALTER, A V. 1991. Caraetérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du Complexe Alcalin de Juquiá (Brésil) - Comportement des Terres Rares dans les mineraux phosphatés. **Université d' Aix Marseille**, 247p.

WENDLANDT, R. F.; HARRISON, W. J. 1978. Phase equilibria and rare Earth element partitioning between coexisting immiscible carbonate and silicate liquids and CO_2 vapor in the system K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - CO_2 . Annual Reporto f diretor of the

Geophysycal Laboratory, Carnegie Institution of Washington Yerbook, v. 77, p. 695-703

WENK, H. R.; BARBER, D. J. 1983. Microstructures in carbonates. In: Reeder, R. J. (Ed.) Carbonatites, mineralogy and chemistry. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy11, p. 67-301.

WINTER, J.D. 2001. **An introduction to igneous and metamorphic petrology.** New Jersey: Prentice Hall, 2001. 697 p

WOOLLEY, A. R., BERGMAN, S.C., EDGAR, A.D., LE BAS, M.J., MITCHELL, R.H., ROCK, N.M.S., SCOTT SMITH, B.H., 1996. Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites and the kalsilitic, melilitic, and leucitic rocks. **Canadian Mineralogist** v.34, p. 175-186.

WOOLLEY, A. R; KEMPE, D.R.C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In: BELL, K. **Carbonatites – Genesis and Evolution**, (Ed.) London: Unwin HYMAN, 618p.

WOOLLEY, A.R.; KJARSGAARD, B.A. 2008. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database. **The Canadian Mineralalogist**, v.46, p.741-752.

WYLLIE, P.J. 1987. Transfer of subcratonic carbon into kimberlites and rare earth carbonatites. In: Mysen BO (ed) Magmatic processes: physicochemical principles. Geochem Soc, Spec Publ No 1, pp 107±119

WYLLIE, P. J. 1989. Origin of carbonatitos: evidence from phases equilibrium studies. In: BELL, K. (Ed.) **Carbonatites – Genesis and Evolution**. London: Unwin Hyman, 1989. p. 500-545

YUAN, Z.X.; BAI, G.; WU, C.Y.; ZHANG, Z.Q.; YE,X.J. 1992. Geological features and genesis of Bayan Obo REE ore deposits, Inner Mongolia, China. **Applied Geochemistry**, v. 7, p. 429-442.

ZAITSEV, A. N.; WALL, F.; LE BAS, M. J. 1998. REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia – Their mineralogy, paragenesis and evolution: **Mineralogical Magazine**, v. 62, p. 225-250

ZAITSEV, V. A.; KOGARKO, L. N. 2012. Source and perspectives of REE in th Lovozerо massif (Kola Peninsula, Russia): European Mineralogical Conference, v.1, p.33.

ZÁLAN, P. V.; WOLFF S.; APPI V. T.; ZANOTTO, O. A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3, Curitiba, **Anais...** 1987. , Curitiba: SBG, v. 1, p. 441-474.