



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**A MINERALIZAÇÃO DE PARISITA-(Ce) ASSOCIADA AO
CARBONATITO FAZENDA VARELA (CORREIA PINTO, SC).**

TAMARA REGINATTO MANFREDI

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur Cesar Bastos Neto

PORTO ALEGRE
2013

Manfredi, Tamara Reginatto

A mineralização de parisita – (Ce) associada ao carbonatito
Fazenda Varela (Correia Pinto, SC). / Tamara Reginatto Manfredi.
- Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2013.
[56 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio
Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-
Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Arthur Cesar Bastos Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

1. Ferrocarbonatito. 2. Parisita. 3. Synchysita. 4. ETR. I.
Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

ATA Nº 633

A comissão abaixo assinada tendo examinado a Dissertação de Mestrado da aluna **TAMARA MANFREDI**, intitulada “**A MINERALIZAÇÃO DE PARISITA (Ce) ASSOCIADA AO CARBONATITO DA FAZENDA VARELA (CORREIA PINTO, SC)**”, atribui os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi (UFPel)

CONCEITO:

“A” (EXCELENTE)

Prof. Dr. Claudio Gerheim Porto (UFRJ)

CONCEITO:

“A” (EXCELENTE)

Prof. Dr. Antonio Pedro Viero (PPGGEO/UFRGS)

CONCEITO:

“A” (EXCELENTE)

Porto Alegre,

Homologação pela Comissão de Pós-Graduação,	
Ata nº	08103/2013
Conceito Final	
Rubrica:	Ana Maria Pimentel Mizusaki

Prof.^a Ana Maria Pimentel Mizusaki
Coordenadora

AGRADECIMENTOS

Quero prestar os meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto, por acreditar neste trabalho e pela orientação criteriosa, e ao Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira, pelas conversas e ensinamentos;

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e pelos recursos de projeto;

A todos meus colegas de equipe de pesquisa pelo apoio;

Ao Instituto de Geociências pela disponibilização dos laboratórios;

Às minhas queridas amigas por terem me apoiado, me incentivado e compartilhado os momentos difíceis;

E um agradecimento especial à minha família: ao meu pai e à minha mãe, cuja fé na minha capacidade me ensinou a acreditar em mim mesma, e ao Marcelo, meu lindo, pela sua compreensão e carinho. Suas palavras de incentivo foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O carbonatito Fazenda Varela é um ferrocronatito que possui altos teores de ETR (>1%), que são elementos considerados estratégicos por muitos países devido à importância econômica. Este carbonatito faz parte do distrito alcalino de Lages (SC), que possui idade entre 63 e 81 ± 8 Ma. A rocha ocorre na forma de veios que intrudem os sedimentos da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), formando brechas metassomatizadas. A mineralogia magmática do carbonatito é composta principalmente por ankerita e ferrodolomita, além de pirita, ortoclásio e quartzo. O ferrocronatito foi afetado por eventos tardi a pós-magmáticos, que gerou domínios hidrotermais, onde se depositaram barita, apatita, quartzo, calcita, ferrodolomita e parisita-(Ce). A parisita-(Ce) é o principal mineral de ETR e não possui fluorita associada, diferentemente dos outros depósitos de fluorcarbonatos do mundo. A parisita-(Ce) é tardia, depositada em meio aos domínios hidrotermais e intersticial a todos os minerais. Nas imagens ao MEV é possível identificar que este mineral forma policristais fibrorradiados bem desenvolvidos com crescimento sintaxial entre parisita-(Ce) e synchysita-(Ce). Este crescimento pode ser identificado nestas imagens pelas bandas brancas e cinza, com proporções de Ca e ETR diferentes em cada banda. A composição média do policristal de parisita-(Ce) apresenta excesso de Ca e deficiência de ETR e de F em relação a uma composição ideal, devido ao crescimento sintaxial. O padrão de ETR da parisita-(Ce) é semelhante ao das amostras de carbonatito. Este mineral se formou em meio com baixa atividade de F e altas atividades de Ca e CO_3 , a partir de um fluido hidrotermal ascendente, que interagiu intensamente com o carbonatito, ocasionando a partição preferencial dos ETRL provavelmente na forma de complexos clorados. Sua cristalização pode ter ocorrido pelo aumento na atividade de HCO_3^- pela dissolução do carbonato primário ou pela elevação do pH pelo aporte de água da rocha encaixante quartzo-feldspática.

Palavras-chave: ferrocronatito, parisita, synchysita, ETR

ABSTRAT

The Fazenda Varela carbonatite is a ferrocarnatite which has high contents of REE (> 1%), that are considered by many countries as strategic elements due to its economic importance. This carbonatite is part of the Lages alkaline district (SC) witch age is between 63 and 81 ± 8 Ma. The rock occurs as veins cutting the sediments of the Rio Bonito Formation (Paraná Basin) forming a metasomatized breccia. The magmatic mineralogy of the carbonatite is composed mainly by ankerite and ferrodolomite, together pyrite, orthoclase and quartz. The ferrocarnatite was affected by late to post-magmatic events that generated hydrothermal areas where barite, apatite, quartz, calcite, ferrodolomite and parisite-(Ce) were deposited. The parisite-(Ce) is the main REE mineral, and without associated fluorite, different to others fluorcarbonates deposits of the world. The parisite-(Ce) is a late mineral, and was deposited in hydrothermal areas among all minerals. With the SEM images was possible identify that this mineral form well developed fibroradiated polycrystals with sintaxial growth between parisite-(Ce) and synchysite-(Ce). This growth can be identified in SEM images by their gray and white bands, with different Ca and REE ratios in each band. The average composition of the parisite-(Ce) polycrystal presents excess of Ca and deficiency of REE and F in relation to an ideal composition, due to their sintaxial growth. The pattern of the REE parisita-(Ce) is similar to those from the carbonatite samples. This mineral was formed in an environment with low F activity and high activities of Ca and CO_3 , from a rising hydrothermal fluid, which interacted strongly with carbonatite, resulting in the preferential partitioning of LREE, probably as chlorinated complexes. The parisite-(Ce) crystallization may have occurred by increasing HCO_3 activity by primary carbonate dissolution or by the pH rising do to the contribution of water from the quartz-feldspar host rock.

Keyword: ferrocarnatite, parisite, synchysite, REE

Sobre a estrutura desta dissertação:

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de um artigo a ser publicado em periódico indexado com corpo de consultores. Sua organização compreende às seguintes partes principais:

Capítulo 1. INTRODUÇÃO: neste capítulo é apresentado o tema da dissertação, com os seguintes tópicos – objetivos, localização, caracterização do problema, principais jazidas de ETR do mundo, generalidades sobre os carbonatitos e contexto geológico-tectônico da área de estudo.

Capítulo 2. METODOLOGIA: neste tópico são apresentadas, de forma sintetizada, as técnicas analíticas utilizadas para obtenção dos dados químicos e estruturais das rochas e minerais em estudo.

Capítulo 3. ARTIGO CIENTÍFICO: artigo submetido à Revista Pesquisa em Geociências, conforme requisito para obtenção do título de mestre pelo Curso de Pós-graduação em Geociências da UFRGS. Este artigo constitui o corpo principal da dissertação e se intitula “The parisite-(Ce) mineralization associated with Fazenda Varela carbonatite (Correia Pinto, SC)”.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	Objetivos	7
1.2	Localização	7
1.3	Caracterização do problema	9
1.4	Principais jazidas de terras raras do mundo	9
1.5	Generalidades sobre carbonatitos	11
1.6	O domo de Lages no contexto tectônico das rochas alcalinas da plataforma Sul americana	14
1.7	Contexto geológico regional	17
1.7.1	<i>Bacia do Paraná</i>	17
1.7.2	<i>Complexo Alcalino de Lages</i>	18
1.7.3	<i>Carbonatito Fazenda Varela</i>	21
2	METODOLOGIA	23
3	ARTIGO CIENTÍFICO NACIONAL.....	26
	The parasite-(Ce) mineralization associated with Fazenda Varela carbonatite (Correia Pinto, SC)	
1.	Introduction	2
2.	Background information	4
2.1	<i>REE Fluorocarbonates</i>	4
2.2	<i>Geological Setting</i>	7
2.3	<i>Geochemical data</i>	9
3.	Methods.....	10
4.	Results	11
4.1	<i>Mineralogy and REE contents of the carbonatite and associated breccia</i>	11
4.2	<i>Study of the REE fluorocarbonate of Fazenda Varela carbonatite</i>	16
5.	Discussion	22
6.	Conclusions	24
	Acknowledgements.....	25

References	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) têm um grande número de aplicações em diferentes tipos de indústrias e processos, sendo utilizados em diferentes 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 também se destaca a produção de armas, que as tornam importantes para as indústrias bélicas, sendo, por isso, de interesse estratégico de muitas nações.

Atualmente a China produz 97% dos ETR consumidos no mundo e, devido ao crescimento industrial deste país, em 2012 passará a consumir toda produção, especialmente de elementos como o neodímio, disprósio, térbio e ítrio, deixando o mundo dependente da descoberta de novas reservas e maior exploração das já existentes Stone (2009) e Service (2010).

Os ETR são litófilos e estão significativamente concentrados nas rochas alcalinas e nos carbonatitos, sendo que, segundo Woolley e Kempe (1989), os ferrocronatitos são os mais ricos em ETR.

Os principais minerais portadores de ETR, e que constituem o principal minério das jazidas economicamente importantes, são a bastnaesita (CeCO_3F), a monazita ($((\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4)$), a xenotima (YPO_4) e a loparita ($((\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3)$).

As jazidas de ETR ocorrem em diferentes tipos de rochas, dentre as quais se destacam os carbonatitos como Mountain Pass (Califórnia, USA), Mount Weld (Austrália), Kangankunde (Malawi) e talvez Bayan Obo (Mongólia, China), que constitui a maior mina conhecida de ETR do mundo (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002), e ocorre em rochas carbonáticas de origem controversa (SMITH; HENDERSON; PEISHAN *et al.*, 1999).

A maioria dos depósitos contém cerca de 1% de ETR ou menos. Considerando que as amostras do ankerita carbonatito Fazenda Varela apresentaram teores de ETR acima de 1%, pode-se concluir que este carbonatito também pode ser um importante depósito destes elementos.

1.1 Objetivos

Os objetivos com este trabalho são a caracterização preliminar do carbonatito Fazenda Varela e a determinação da composição química e mineralógica de algumas amostras, considerando que o trabalho terá continuidade futura com projeto já aprovado pelo CNPq. Também se pretende saber, com base em análises químicas de rocha total e com a comparação com outros carbonatitos, se o maciço em estudo deve ser mais bem analisado quanto ao potencial para depósito de ETR. Além disso, objetiva-se caracterizar e determinar qual o fluorcarbonato de ETR está presente e sua relação paragenética com os demais constituintes do carbonatito.

1.2 Localização

O Carbonatito Fazenda Varela está localizado na cidade de Correia Pinto, SC, a norte da cidade de Lages, tendo coordenadas geográficas $27^{\circ}39'S$ e $50^{\circ}17'W$ (UTM SG 22 6941319.871913N 570694.888622E, Sistema Córrego Alegre) (Fig. 1). A área é abrangida pela folha topográfica de Lages, escala 1:100.000 (SG-22-Z-c-V, IBGE), compreendida entre as coordenadas $50^{\circ}00' - 50^{\circ}30'$ de longitude oeste, e $28^{\circ}00'$ a $27^{\circ}30'$ de latitude sul. O acesso se dá pela estrada BR 116 Lages-Correia Pinto. Percorre-se aproximadamente 23,5 km desde Lages, vira-se a direita numa estrada em uma estrada vicinal que leva à antiga Fazenda Varela e percorre-se aproximadamente 5 km até o morro Oeste que se localiza a 300m a norte da estrada.

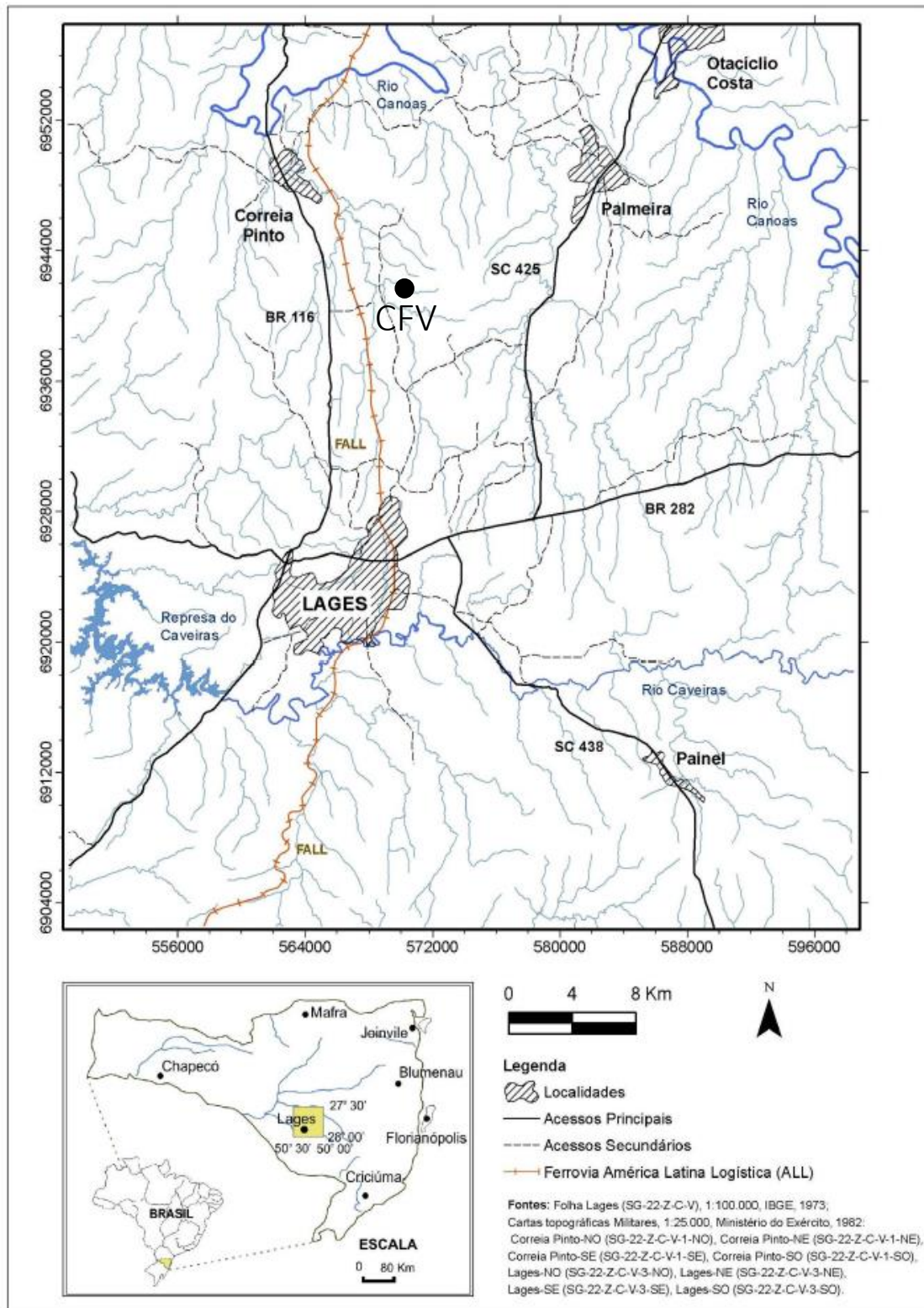


Figura 1 - Mapa de localização do carbonatito Fazenda Varela (CFV), modificado de Rodan (2007).

1.3 Caracterização do problema

O carbonatito Fazenda Varela foi estudado por Scheibe (1979) e Scheibe e Formoso (1982) para conhecer o potencial desta rocha como jazida de fosfato e de carbonato, como adubo e corretor de solo respectivamente. Os resultados obtidos por este pesquisador não foram considerados positivos na época, porém, devido à importância atual dos ETR, este corpo passou a ter interesse econômico. Também se deve destacar que o Brasil necessita importar fosfato, pois as reservas nacionais não suprem a demanda do mercado interno. O fato dos carbonatitos serem rochas comumente ricas em apatita e portadores de outros minérios justifica a retomada desta pesquisa.

1.4 Principais jazidas de terras raras do mundo

As jazidas de ETR ocorrem em diferentes tipos de rochas, sendo que os carbonatitos são os principais portadores destes elementos. Dentre estas se destacam:

- Bayan Obo (Mongólia, China), que constitui a maior mina conhecida de ETR do mundo (HAXEL *et al.*, 2002) e ocorre em rochas carbonáticas de origem controversa: sedimentar segundo Meng (1982) e Chao, Back e Minkin, (1992) ou relacionada com carbonatito segundo Yuan *et al.* (1992) e Le Bas (1997) e Le Bas *et al.* (1992);
- Mountain Pass (Califórnia, USA) em carbonatito;
- Thor Lake (Canadá) em sienito peralcalino; Kangankunde (Malawi) em carbonatitos;
- Olympic Dam (Austrália) em sistemas hidrotermais sobre metassedimentos e granitóides; Mount Weld (Austrália) em zonas lateritizadas de carbonatitos;
- Kiruna (Suécia) em rochas vulcânicas com afinidade alcalina a subalcalinas;
- Khibina, Lovozero, Africanda e Kovdor (Península de Kola, Rússia) em rochas ultramáficas hidrotermalizadas.

A figura 2 mostra a distribuição dos carbonatitos do mundo.

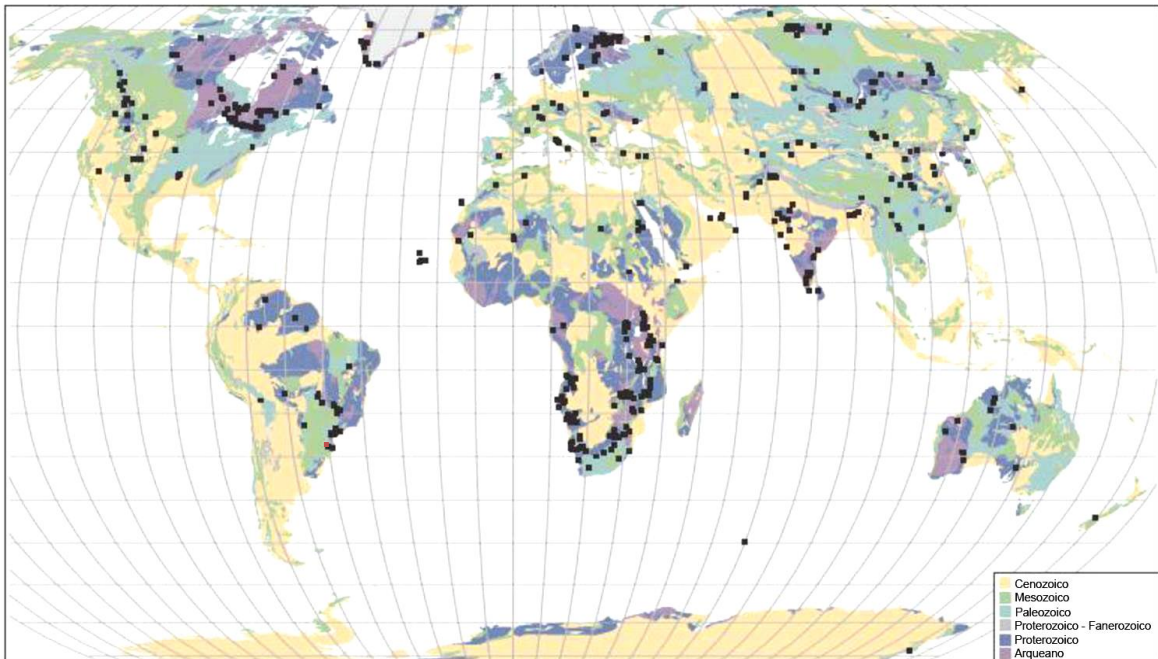


Figura 2 – Distribuição dos carbonatitos no mundo. Em vermelho, o carbonatito Fazenda Varela (WOOLLEY; KJARSGAARD, 2008).

Os principais carbonatitos brasileiros portadores de ETR são:

- Araxá, com 4,4% de ETR (burbankita, carbocernaíta, ancylita, huanghoita e monazita) na rocha (ISSA FILHO *et al.*, 1984) e 13,5% no minério de gorceixita e goyazita (MARIANO, 1989);
- Catalão I (GO), onde se estimam reservas de aproximadamente 2 Mt., com aproximadamente 12% destes óxidos, que também estão concentrados em minério fosfático laterítico (gorceixita, florencita e especialmente monazita);
- todos maciços alcalinos da Província do Alto Paranaíba, incluindo Araxá, Salitre I e II, Serra Negra, Tapira e outros, contêm elevados teores de TR_2O_3 , principalmente concentrados nos perfis lateríticos;
- o complexo alcalinocarbonatítico de Mato Preto (PR), que contém monazita, rabdofanita e florencita (LOUREIRO; FIGUEIREDO; TOREZAN, 1989);
- a Barra do Rio Ibirapuã (PR e SP), com bastnaesita, sychysita e ancylita;
- o complexo de Maicuru (PA) contém até 17% de TR_2O_3 associado a fosfatos lateríticos (COSTA, 1991);
- o ankerita carbonatito de Seis Lagos (AM), que possui teores médios de 0,7% de TR_2O_3 ;

- o carbonatito de Araxá que, segundo Traversa *et al.* (2001), contém significativas quantidades destes elementos (1.736-16.906ppm);
- a Barra do Itapirapuã, onde, segundo Loureiro (1988), existe 1,3% TR₂O₃.

Vários outros carbonatitos brasileiros também são portadores de ETR, sendo possível constatar que existem poucos estudos mineralógicos e cristalquímicos dos minerais portadores destes elementos, e que é necessária uma melhor avaliação das reservas de ETR e a caracterização geoquímica detalhada destes carbonatitos.

Observa-se que a maioria dos depósitos contém cerca de 1% de ETR ou menos. Considerando que as amostras do ferrocronatito Fazenda Varela apresentaram teores médios de ETR acima de 1%, pode-se concluir que este carbonatito pode ser um importante depósito destes elementos. Para isso são necessários estudos complementares.

1.5 Generalidades sobre carbonatitos

Carbonatitos são rochas que contém mais de 50% de carbonatos (WOOLLEY; KEMPE, 1989). O nome do carbonatito depende do mineral carbonático predominante: sövito ou alvikito (calcita), berforsito (dolomita), ferrocronatito (siderita ou ankerita) natrocronatito (carbonatos de sódio). Além dos carbonatos, segundo HOGARTH (1989), estas rochas podem conter mais de 280 minerais, sendo que muitos 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. Além destes, também são importantes os carbonatos para a indústria do cimento, sendo que alguns complexos podem formar depósitos de calcopirita, uraninita e fluorita.

As composições médias dos elementos maiores, menores, traços e terras raras dos cálcio, magnésio e ferrocronatitos podem ser vista em Woolley e Kempe (1989).

Os carbonatitos são relativamente raros e compõem menos de 1% das rochas da crosta terrestre. Estão comumente associados às rochas alcalinas, como fonolitos, urtitos, ijolitos, melteijitos, peridotitos, piroxenitos, kimberlitos do tipo I e lamprófiros (BELL; KJARSGAARD; SIMONETTI, 1998).

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. Segundo Biondi (2003), os carbonatitos ocupam no máximo 30% do volume total da estrutura destes complexos.

Relativamente à idade, existe registro da ocorrência de carbonatitos desde o Pré-cambriano até o Recente, com significativa concentração no Mesozóico.

As rochas alcalinas e carbonatitos estão associados a ambientes tectônicos compressivos e distensivos, porém a maioria ocorre em intraplacas continentais. Alguns ocorrem em margens continentais e outros associados com orogêneses ou *rifts*, sendo que apenas dois carbonatitos são conhecidos 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 não são conhecidos. Observa-se que a progressão de idades ao longo destes lineamentos é rara, ao contrário do que poderia se esperar se fossem gerados por *hot spots* (WINTER, 2001).

As gênese dos carbonatitos têm gerado amplas discussões no meio acadêmico. Na década de sessenta foram realizados vários experimentos de síntese de carbonatitos (TUTTLE; GUITTINS, 1966) para explicar a origem destes magmas, pois anteriormente se pensava que poderiam ser oriundos de calcários remobilizados, xenólitos de mármore ou precipitados de soluções hidrotermais. 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. Existem diferentes teorias para explicar a origem destas rochas como: (i) fusão parcial direta do manto (lherzolito hidro-carbonatado), (ii) cristalização fracionada e (iii) imiscibilidade de líquidos a partir de um magma parental. A maioria dos autores (GITTINS, 1989; WYLLIE, 1989; BELL E SIMONNETE, 1999; WINTER, 2001) acredita que os carbonatitos podem ser gerados pelas três possibilidades. É consenso a ideia de que se originam por fusão direta do manto, porém (WYLLIE E LEE, 1998; LEE E WYLLIE, 1998; IVANICOV; RUKHULOV; BELL, 1998) acreditam que derivam de cristalização fracionada e Le Bas (1981, 1987) defende a ideia de se originarem por imiscibilidade de líquidos.

A seguir são apresentadas algumas questões abordadas por Winter (2001):

1- Os magmas carbonatíticos e silicáticos alcalinos são desenvolvidos separadamente por fusão parcial do manto peridotítico ou são derivados de um mesmo magma silicáticos parental formados por diferenciação do manto ou da crosta?

2 - Se o magma carbonatítico é derivado de um magma silicático parental, ele é formado por cristalização fracionada ou por imiscibilidade, e qual a profundidade deste evento?

3 - Se o magma carbonatítico não é gerado por diferenciação de um magma silicático, qual é a natureza do líquido carbonatítico parental?

Observa-se que todas as possibilidades foram suportadas por experimentos e dados isotópicos, mas nenhuma foi completamente confirmada. De acordo com Bell e Simonette (1999), estudos petrológicos integrados suportam todos os três mecanismos sobre a geração dos magmas carbonatíticos.

Segundo Gittins (1989), a gênese dos magmas carbonatíticos considera essencialmente três possibilidades:

- a) Fracionamento, a pressão crustal baixa, de um magma parental derivado do manto (usualmente nefelinito carbonatado);
- b) Separação de um líquido carbonático e um líquido silicático (nefelínítico ou fonolítico), derivados de um magma parental ou oriundo do manto. A separação pode ocorrer em alta ou baixa pressão, no manto ou na crosta;
- c) Fusão direta de uma porção metassomatizada do manto e parcialmente carbonatada, que produz separadamente, magmas carbonáticos e silicáticos primários.

Segundo Wyllie (1989), as seguintes hipóteses têm sido propostas para a gênese das rochas alcalinas:

- a) Oriundas de um magma carbonatítico primário rico em álcalis;
- b) Resultado da fusão residual, produto da cristalização fracionada de um magma álcali-peridotítico carbonatado;
- c) Produto do fracionamento, por imiscibilidade de líquidos separados de um magma parental nefelínítico ou kimberlítico.

Para Known *et al.* (1989), os resultados isotópicos possibilitaram propor três origens para os carbonatitos e rochas alcalinas de origem mantélica*¹:

- a) De uma litosfera empobrecida por extração crustal*²;
- b) De uma litosfera empobrecida modificada por metassomatismo;
- c) Da astenosfera.

*^{1,2}O autor não explica como a rocha alcalina de origem mantélica pode se originar por extração crustal.

Considerando que os carbonatitos podem ser formados por vários processos, faz-se necessário um novo critério que possa ser usado para separar um tipo de carbonatito de outro. O problema é complicado pelo fato que a maioria dos carbonatitos que foram vistos em níveis

crustais são plutônicos, provavelmente cumulados, que perderam fluidos e voláteis durante a migração do magma. A baixa viscosidade de muitos magmas carbonatíticos sugere que mesmos os carbonatitos extrusivos tem composição diferente do magma parental (BELL; SIMONETTE, 1999).

Pelo apresentado, pode-se concluir que o estudo genético do carbonatito Fazenda Varela, por ser um ferrocarbonatito que contém teores significativos ETR nas amostras estudadas, poderá ser importante para contribuir na discussão sobre a origem destas rochas e nos processos de mineralização.

1.6 O domo de Lages no contexto tectônico das rochas alcalinas da plataforma Sul americana

A Bacia do Paraná é uma das principais feições geológicas da Plataforma Sul americana e é delimitada por estruturas pós e sin-tectônicas, tendo sua evolução relacionada com arcos, lineamentos e zonas de falhas (Fig. 3). Estas 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 nesta 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 que as com direção NE-SW teriam permanecido inativas e estão relacionadas com movimentos transcorrentes (ZÁLAN *et al.* 1987). Segundo estes autores, o grupo de lineamentos E-W é o menos compreendido e afirmam que seu desenvolvimento se iniciou a partir do Triássico. A orientação paralela deste grupo de lineamentos com a zona de fraturas oceânicas sugere sua ligação com o desenvolvimento do Atlântico Sul.

Na borda leste da Bacia encontra-se o Arco de Ponta Grossa, que na porção sudeste possui um proeminente lineamento tectônico, que se estende por mais de 600 km, e que é um local de importante atividade magmática alcalina e alcalino-carbonatítica do Cretáceo (GOMES *et al.*, 2011). Este arco tem direção NW-SE e mostra evidências de soerguimento desde o Paleozóico. Durante a reativação Wealdeniana (ALMEIDA, 1967, 1969) ocorreu um

expressivo soerguimento desta estrutura, que foi acompanhado por intrusões de diversos diques da Formação Serra Geral, paralelos ao eixo do arco.

A Sinclinal de Torres tem direção NW-SE e está situada a 120 km ao sul de Lages, possui direção subparalela ao arco de Ponta Grossa e é caracterizada por ser uma estrutura subsidente, que preservou as rochas da Bacia do Paraná da extensa erosão que afetou as regiões soerguidas do arco de Ponta Grossa.

O domo de Lages localiza-se entre o Arco de Ponta Grossa ao norte e a Sinclinal de Torres ao sul. A relação entre o este domo com a Sinclinal de Torres e com o Arco de Ponta Grossa ainda não foi estabelecida.

Deve-se destacar que a gênese das rochas alcalinas carbonatíticas também é atribuída a outros fatores como aos pontos tríplexes, às plumas mantélicas (hot spot Trindade e Tristão da Cunha) e a subducção, podendo não estar relacionada aos arcos ou sinclinais. Para Toyoda, Horiuchi e Tokonami (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.

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), Anteclise de Rondonópolis e Minas-Goiás (Bacia Bauru), Serra do Mar (Bacia de Santos) e Piratini (Bacia de Pelotas). A segunda assembleia está associada com a evolução cenozoica do Rift de Asunción que contém a província de Asunción. A terceira assembleia está associada com duas fases de magmatismo alcalino do Paleógeno ao final do Cretáceo e possui o Lineamento Alkalino Magmático de Cabo Frio. A quarta assembleia ocorre associada ao cráton amazônico e contém as províncias Velasco e Candelária do 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).

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 a ruptura da primitiva placa continental, sucedida pela abertura do Atlântico. Deste modo, torna-se lógica a

associação do magmatismo alcalino com os processos de tectônica de placas (ALMEIDA, 1983).

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.

Comin-Chiaromonti *et al.* (2002, 2003) concluíram através de dados geoquímicos das rochas carbonatíticas do sudeste brasileiro, que o magmatismo alcalino-carbonatítico teve origem ligada a uma pequena heterogeneidade no manto. Segundo estes autores, o magmatismo de Anitápolis é considerado contemporâneo ao estágio inicial de rifteamento continental, enquanto o de Lages é relacionado a um processo mais avançado. As análises químicas de Sr-Nd-Pb As rochas alcalinas do sudeste mostram um enriquecimento gradual destes elementos, 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 inclinam-se 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. Neste quadro incluem-se o Domo de Lages, as rochas alcalinas do Arco de Ponta Grossa e as alcalinas da Serra do Mar.

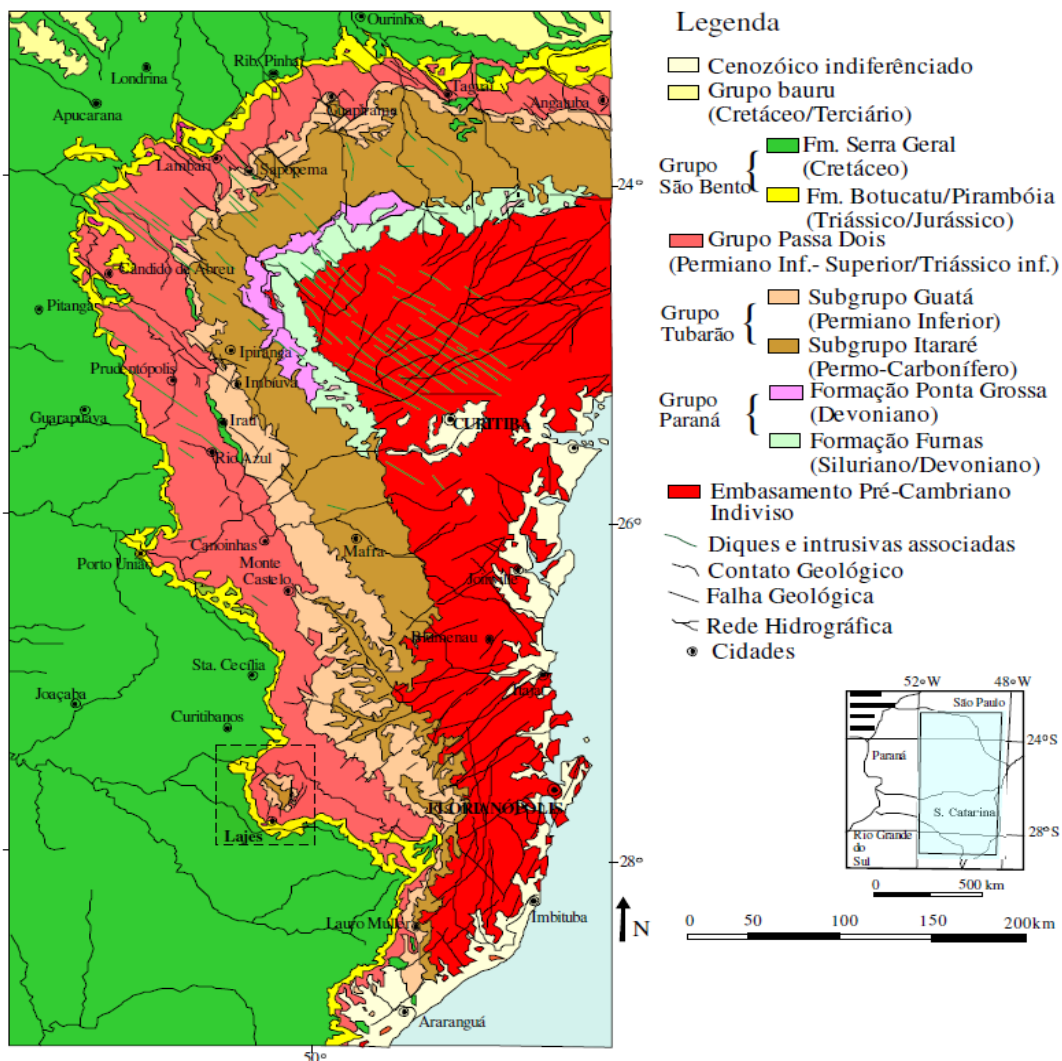


Figura 3 - Localização do Distrito Alcalino de Lages e das demais rochas alcalinas do Brasil meridional em relação aos limites da Bacia do Paraná (SCHOBENHAUS et al. 1984; ROLDAN, 2007).

1.7 Contexto geológico regional

1.7.1 Bacia do Paraná

A bacia do Paraná é uma extensa bacia intracontinental, em formato alongado na direção NNE-SSW, com comprimento de 1.750 km e largura aproximada de 900 km. Esta 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, sendo que 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, cujo flanco oeste é delimitado pelo Arco de Assunção, que é uma flexura relacionada ao cinturão andino. 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.

A formação Rio Bonito faz parte da Supersequência Gondwana I, que representa amplo registro sedimentar da bacia, com espessuras na ordem de 2.500 m. 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 atribuída a sobrecargas das geleiras continentais, seguida pelo peso dos sedimentos depositados durante o ciclo transgressivo-regressivo subsequentemente. Observa-se que a Formação Rio Bonito tem idade permiana e é constituída por arenitos médios, com composição quartzo feldspática.

O carbonatito Fazenda Varela intrude os sedimentos da formação Rio Bonito promovendo a brechação, ferrificação, endurecimento e modificações na composição mineralógica do sedimento encaixante (SCHEIBE, 1979). 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, que muitas vezes aparece bandado, com níveis mais ricos em feldspato ou em carbonatos.

1.7.2 Complexo Alcalino de Lages

O carbonatito Fazenda Varela faz parte do Distrito Alcalino de Lages, que consiste em corpos isolados e distribuídos em uma área de 1.200 Km² (Fig. 4). Esta área apresenta a forma de um domo, sendo, por isso, denominada de Domo de Lages. Esta forma dômica é evidenciada pela disposição das rochas encaixantes, formadas pelos basaltos da Formação Serra Geral e pela sequência de rochas sedimentares da Bacia do Paraná.

As rochas alcalinas da região do Domo de Lages foram estudadas por Scheibe (1974, 1976, 1979 e 1986), Scheibe e Formoso (1979), Furtado e Scheibe (1989), Traversa *et al.*

(1994, 1996) Dani (1998), Dani *et al.* (1999) e divididas em dois grupos: rochas alcalinas leucocráticas (fonolitos, nefelina sienitos e analcima traquitos) e rochas ultrabásicas (olivinas melilitos e lamprófiros). Scheibe (1979) também identificou nesta área um kimberlito e o carbonatito Fazenda Varela.

Scheibe (1979) apresentou os primeiros dados petrológicos e geoquímicos do carbonatito. Posteriormente, Menegoto e Formoso (1998) voltaram a estudar a área com interesse na alteração intempérica desta rocha.

Os dados geocronológicos obtidos nas rochas alcalinas (olivina melilito, fonolito, brechas de chaminé, nefelina sienito) e no kimberlito do Domo de Lages, foram obtidos pelo método K-Ar e forneceram idades mínimas de 63 Ma e máxima de 78 Ma, enquanto as datações por Rb-Sr indicaram idade isocrônica de 81 ± 8 Ma (SCHEIBE *et al.*, 1985; SCHEIBE, 1986).

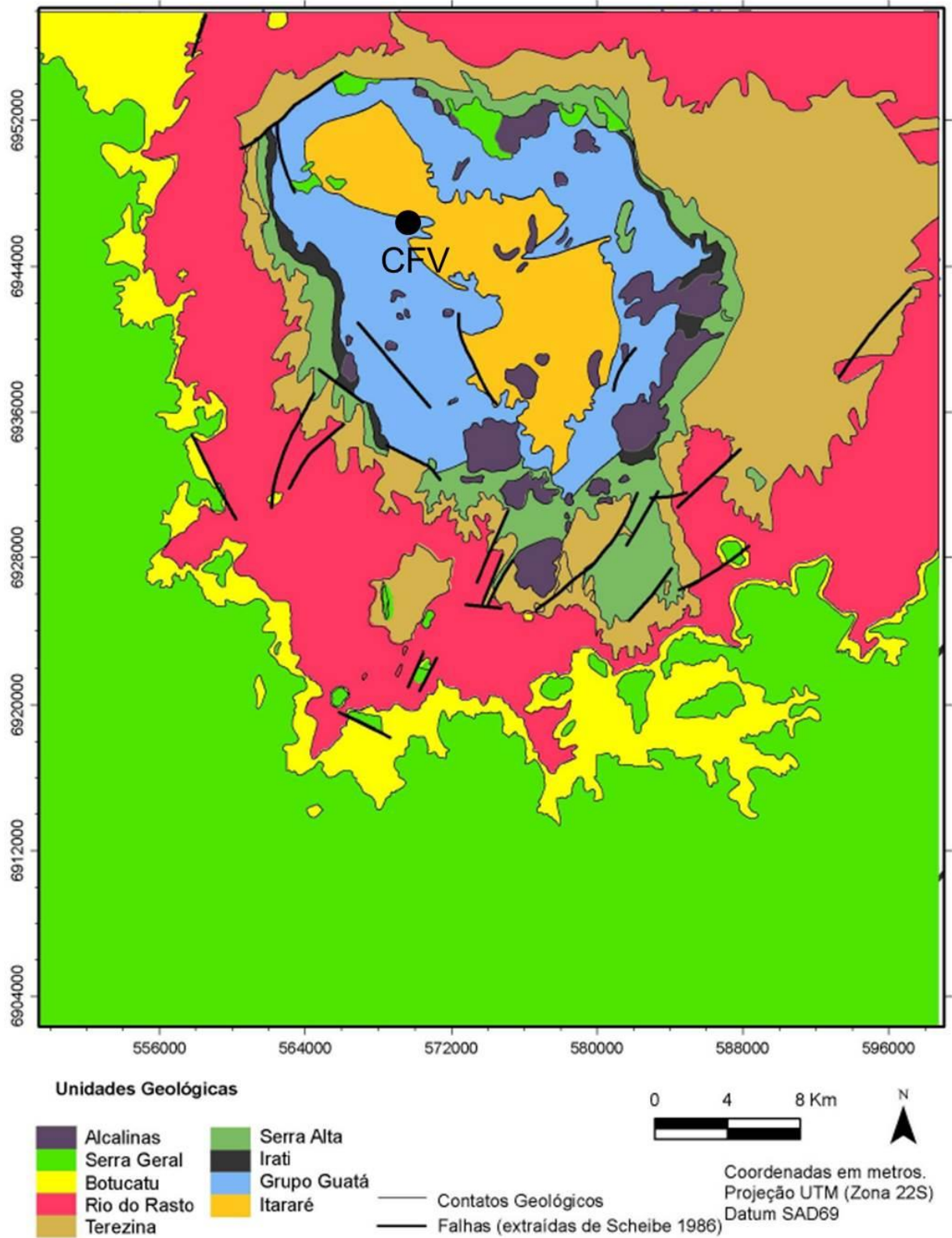


Figura 4- Mapa geológico da região Lages-Correia Pinto, modificado de Scheibe (1979).

1.7.3 Carbonatito Fazenda Varela

De acordo com Menegoto e Formoso (1998), o carbonatito Fazenda Varela abrange uma área de 1.550 x 900 metros, sendo que os afloramentos se restringem a dois morros, denominados por Scheibe (1979) como Morro Oeste e Morro Norte (Fig. 5). Scheibe (1979) descreve a existência de um furo de sondagem com 100 metros de profundidade e que corta continuamente o carbonatito, o que possibilita aventar a hipótese de que se trata de um único corpo.

No morro Oeste ocorre o principal afloramento, cujas amostras inalteradas têm a cor bege, que estão associadas com veios escuros de cor marrom e cinza. O carbonatito alterado tem cor predominante marrom com tons verde escuro e possui veios de cor bege. De acordo com o trabalho de Menegoto e Formoso (1998) em uma parte dinamitada deste morro foram encontrados blocos de carbonatito praticamente puro, com alguns metros de diâmetro e com cor castanha clara. Essa cor castanha foi interpretada por estes autores como um aspecto da oxidação do ferro do carbonatito originalmente claro.

A maior parte dos afloramentos do Morro Oeste possui uma grande quantidade de veios carbonatíticos, que formam a brecha quartzo feldspática. A espessura desses veios varia de milímetros até cerca de 50cm.

O conjunto litológico, formado pelo carbonatito puro ou associado à brecha feldspática, está intensamente recortado por pequenos veios preenchidos por calcita e quartzo (juntos ou separados), demonstrando a existência de processos tardios ao evento carbonatítico.

Segundo Menegoto e Formoso (1998), o carbonatito que ocorre no topo do Morro Norte ocorre na forma de veios, com espessura de 20 a 50 cm, que cortam subverticalmente as brechas quartzo feldspáticas. Segundo estes autores, este carbonatito tem a cor branca a creme, granulação fina a média, com inclusões orientadas de materiais cinza esverdeado.

De acordo com Menegoto & Formoso (1998), na maior parte das exposições, especialmente no Morro Norte, o carbonatito encontra-se inteiramente intemperizado, originando um material de cor marrom escura, extremamente poroso, com elevada microporosidade. Em alguns locais, estes autores encontraram rocha fresca com um córtex nas superfícies expostas ao clima. Em outros locais, especialmente junto à rocha fresca encontrada no Morro Norte, existem veios decimétricos que, assim como a encaixante,

também estão lateritizados. Nesta laterita, formada por um material friável, terroso e fosco, existem veios muito finos de hematita. A disposição topográfica da laterita indica que não representa alteração sob clima atual, estando provavelmente associada ao evento climático que originou a bauxita sobre as rochas alcalinas da periferia, e que pertencem ao Terciário Superior (Dani, 1998).

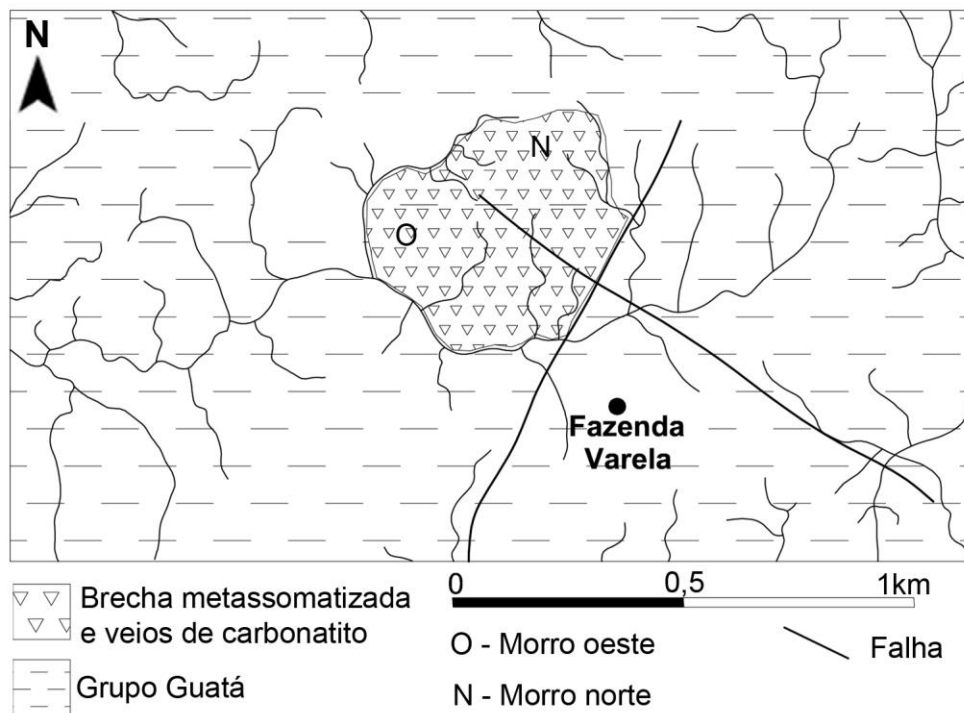


Figura 5 Mapa geológico da área de ocorrência do carbonatito Fazenda Varela.

2 METODOLOGIA

O estudo do Carbonatito Fazenda Varela foi realizado em várias etapas, iniciando com a pesquisa bibliográfica e aquisição de dados que subsidiaram os trabalhos de campo. Nesta etapa foi realizado um reconhecimento geral da área, com a seleção dos melhores locais para a coleta das amostras, considerando que o carbonatito está associado com brechas sedimentares, decorrentes da intrusão do carbonatito nos sedimentos Rosário do Sul, e que possui uma significativa ação dos processos intempéricos. As atividades de campo foram realizadas no Morro Oeste (Scheibe, 1979).

Posteriormente às atividades de campo, as amostras foram descritas com o auxílio de lupa binocular, sendo selecionadas as melhores porções para a confecção de lâminas delgadas, para moagem para análises por difração de raios X (DRX) e para análises químicas de rocha total (ICP-MS). As lâminas delgadas e análises por DRX foram realizadas no Instituto de Geociências da UFRGS. Para as análises por DRX em rocha total foi utilizado um difratômetro SIEMENS D-5000, utilizando radiação Cu-K α e filtro de Ni, pelo método do pó, no intervalo entre 2 e 80° 2 θ e com velocidade de 2°2 θ por segundo.

Observa-se que também foi efetuada a separação de minerais pesados com diiodometano ($d=3,325$) e com separador isodinâmico Frantz (15° de inclinação lateral e 25° de inclinação vertical, com amperagem de 0,5A), para a obtenção de um concentrado mineral contendo a parisita, que foi analisado por DRX. Com o auxílio de lupa binocular e com análises ao MEV foi possível identificar que os grãos de fluorcarbonato tinham tamanho aproximado de 45 μ m. A fim de concentrar mais a parisita, as amostras foram submetidas à separação granulométrica utilizando uma peneira de 240 mesh.

As análises por ICP-MS em rocha total foram realizadas pelo Laboratório ACME Analytical Laboratories Ltda. (Canadá), onde foram determinadas as composições dos elementos maiores, menores, traços e terras raras de 17 amostras (3 do carbonatito e 14 da brecha), para conhecer a composição química do carbonatito e das brechas feldspáticas.

O estudo das lâminas petrográficas, em microscópico óptico e eletrônico de varredura associado às análises por DRX, possibilitou identificar os minerais presentes nas diferentes associações e paragêneses. Os estudos petrográficos foram realizados com a utilização de um microscópio petrográfico Leica DM LP. No total, foram descritas doze lâminas delgadas: oito

da brecha quartzo-feldspática e quatro do Carbonatito, sendo que duas delas pertencem à mesma amostra. Com as análises ao microscópio óptico foram determinadas as propriedades dos diferentes minerais e com as por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram identificadas as composições químicas semiquantitativas (EDS) destes minerais, principalmente quais eram os portadores de ETR. Além das imagens por elétrons retroespalhados, neste equipamento também foram realizados perfis composicionais da paraisita. As análises por EDS e os perfis de elementos químicos foram executadas em um MEV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Para isso, foi utilizado um equipamento marca JEOL-JSM5800, que operou com voltagem de 20 Kv e com feixe de 1 μ m, sendo que as amostras foram metalizadas com carbono.

Após a identificação e caracterização dos minerais, foram realizadas análises por microsonda eletrônica no Laboratório CNRS/BRGM/Université d'Orléans (França) da paraisita. O aparelho utilizado é da marca CAMECA, modelo SX50 e operou com voltagem de 15 Kv, com largura feixe de 1 μ m, utilizando os padrões:

Tabela 1 - Padrões utilizados na microsonda eletrônica para análises de paraisita.

Elemento	Linha	Xtal	Spec.	Padrão	Posi.
Na	Ka	TAP	Sp5	albi	46590
F	Ka	TAP	Sp5	Topaze	71284
Mg	Ka	TAP	Sp5	dolo	38530
P	Ka	TAP	Sp5	apat	23944
Sr	La	PET	Sp4	Srso	78451
Ca	Ka	PET	Sp4	calcite	38390
Pb	Ma	PET	Sp4	PbS	60397
Fe	Ka	LIF	Sp3	Fe2O	48080
Mn	Ka	LIF	Sp3	mnti	52205
Y	La	PET	Sp4	YPO4	73707
Er	La	LIF	Sp3	ErPO4	44322
Dy	La	LIF	Sp1	DyPO4	47408
Gd	Lb	LIF	Sp3	GdPO4	45862
Eu	La	LIF	Sp3	EuPO4	52676
Sm	La	LIF	Sp1	SmPO4	54628
Nd	La	LIF	Sp1	NdPO4	58871
Ce	La	PET	Sp2	CePO4	29258
La	La	PET	Sp2	LaPO4	30453
Ba	La	LIF	Sp1	baso	68932

Para o tratamento dos dados, configuração dos gráficos e os cálculos estatísticos foram utilizados os programas *Geoplot*[®] e *Excel*[®], enquanto que para o cálculo da fórmula mineral foi utilizado o programa *Minfile*[®].

ARTIGO CIENTÍFICO NACIONAL



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Pesquisas em Geociências

Porto Alegre, 22 de janeiro de 2013.

À
Tamara Reginatto Manfredi

Venho comunicar o recebimento do manuscrito abaixo listado, submetido para publicação em *Pesquisas em Geociências*, órgão de divulgação científica editado pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradeço a seleção de *Pesquisas em Geociências* para a publicação de sua contribuição. O manuscrito será analisado quanto ao conteúdo e enquadramento nas normas de preparação, para que seja iniciado o processo de análise por pares.

Título: *The parasite-(Ce) mineralization associated with Fazenda Varela carbonatite (Correia Pinto, SC)..*

Autor(es): **Tamara Reginato Manfredi, Artur C. Bastos Neto, Vitor P. Pereira, Luc Barbanson & Cristine Schuck.**

Atenciosamente,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Paulo Alves de Souza', is written over a light blue circular stamp.

Prof. Dr. Paulo Alves de Souza
Editor Chefe

Pesquisas em Geociências

Instituto de Geociências – Departamento de Paleontologia e Estratigrafia

Av. Bento Gonçalves, nº 9500 - Bloco 1 - Prédio 43127, Sala 209

CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil.

Tel.: +55.51.3308.7386 - Email: paulo.alves.souza@ufrgs.br

The parisite-(Ce) mineralization associated with Fazenda Varela carbonatite (Correia Pinto, SC)

A mineralização de parisita-(Ce) associada ao carbonatito Fazenda Varela (Correia Pinto, SC).

Tamara Reginatto MANFREDI*¹, Artur C. BASTOS NETO¹, Vitor P. PEREIRA¹, Luc BARBANSON² & Cristine SCHUCK¹

1. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves 950, CEP 91540-970, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: artur.bastos@ufrgs.br, tamararmanfredi@gmail.com, vitor.pereira@ufrgs.br, cristineschuck@gmail.com.

2. ISTO, Université d'Orléans, Bâtiment Géosciences. Rue de St Amand, BP 6759, 45067, Orléans, Cedex 2, France. E-mail: luc.barbanson@univ-orleans.fr

ABSTRACT - The Fazenda Varela carbonatite is part of the alkaline complex of Lages (SC) that belongs to the Late Cretaceous. On the surface, it occurs abundantly in veins that cut the sandstones of the Rio Bonito Formation. The Fazenda Varela carbonatite is mainly composed of ankerite and Fe-dolomite primary carbonates. This ferrocarbonatite was strongly affected by late- to post- magmatic events, with hydrothermal formation of barite, apatite, quartz, calcite, ferrodolomite and parisite-(Ce). The LREE mineralization is represented only by parisite-(Ce), without the associated fluorite. Parisite-(Ce) occurs in pure carbonatite and can be found disseminated in the carbonatitic matrix of the brecciated host rock and in hydrothermal veins with calcite and hematite. The polycrystals of parisite-(Ce) are heterogeneous and occur with syntaxial growth of synchysite-(Ce). The average composition of parisite-(Ce) is represented by an excess of Ca and deficiencies of REE and F in relation to an ideal composition. The parisite-(Ce) was crystallized from an advanced stage of hydrothermalism from a fluid with low F activity, which then interacted with the rock, preferentially leaching the LREE, which were most likely transported as a chlorinated complex.

Keywords: ferrocarbonatite, parisite, synchysite, REE

RESUMO - O carbonatito Fazenda Varela faz parte do complexo alcalino de Lages (SC) que pertence ao final do Cretáceo. Em superfície ele ocorre na forma de abundantes veios que cortam arenitos da Formação Rio Bonito. Ele é composto essencialmente pelos carbonatos primários ankerita e Fe-dolomita. Este ferrocarbonatito fortemente afetado por eventos tardi a pós magmático com formação hidrotermal de barita, apatita, quartzo,

calcita, ferrodolomita e parisita-(Ce). A mineralização de ETRL é representada unicamente pela parisita-(Ce) sem fluorita associada. Este mineral ocorre disseminado no carbonatito puro e na matriz carbonatítica da rocha encaixante brechada, e em veios hidrotermais com calcita e hematita. Os policristais de parisita-(Ce) são heterogêneos, e ocorrem em crescimento sintático com synchysita-(Ce). Sua composição média apresenta excesso de Ca e deficiência de ETR e de F em relação a uma composição ideal. A parisita-(Ce) foi cristalizada em estágio avançado do hidrotermalismo, a partir de um fluido com baixa atividade de F, que interagiu com a rocha lixiviando preferencialmente os ETRL, que foram transportados provavelmente como complexos clorados.

Palavras-chaves: ferrocarbonatito, parisita, synchysita, ETR

1. Introduction

Rare Earth Elements (REE) are lithophile elements that form the primary deposits associated with many types of rocks and are notably more favorable to carbonatites; 5 of the top 10 global REE deposits in exploitation are associated with carbonatites. Carbonatites are the primary target in the race to discover new REE reserves. This race began in 2009, when China, the largest producer in the world, announced that in a few years, it would only produce for its domestic market (Stone 2009, Service 2010).

The diversity of REE minerals is very large, but few minerals can be processed for the extraction of these elements at low costs. Mineralogy is the most critical problem in the evaluation of the economic viability of a deposit, and fluorocarbonates are the most important REE ore minerals (Mariano & Mariano, 2012). Fluorocarbonates are exploited in most known mines, such as Bayan Obo (China), where bastnasite and synchysite are associated with carbonated rocks of unclear origins (Kynicky et al., 2012), and many REE deposits outside of China, including Mountain Pass (USA), where magmatic bastnasite is exploited from a carbonatite (Mariano & Mariano, 2012).

In most carbonatites, the REE are concentrated in other minerals. There are a number of cases of exploitation where REE are the main product, such as Mount Weld (Australia), where monazite is exploited in lateritic crust (Lottermoser, 1988, 1990), and Kola (Russia), where these minerals are exploited from a mckelveyite carbohydrothermal deposit (Chakhmouradian & Zaitsev 2012). In most cases, REE are (or will be) exploited as byproducts of phosphate, Ti or Nb ores, as in Catalão I

(monazite, gorceixite and florencite), Araxá (burbankite, carbocernaite, ancylite, huanghoite and monazite), Serra Negra (rabdofane, florencite and crandallite) and Seis Lagos (Nb-rutile and florencite) brazilian carbonatites (Lapido-Loureiro, 1994; Cordeiro et al., 2011, Rocio et al., 2012). In Brazil, there are many other carbonatites with anomalous concentrations of REE, but in only two of them are the REE concentrated as fluorocarbonates. The first is Barra do Itapirapuã, where the hydrothermal REE mineralization of bastnasite, parisite and synchysite was studied by Ruberti et al. (2008). The second is Fazenda Varela (Fig. 1), where only petrological studies occurred (Scheibe, 1979; Scheibe & Formoso, 1982; Menegotto & Formoso, 1998), in which the synchysite mineralization was attributed to a magmatic stage.

This paper presents the first results of studies on REE mineralization in the Fazenda Varela carbonatite. This research represents a rare opportunity to study mineralization in a carbonatite dome intruded in sedimentary rocks. Investigations have revealed a unique type of REE mineralization in carbonatite that is represented exclusively by hydrothermal parisite-(Ce), without the associated fluorite. The study of parisite-(Ce), in addition to economic interests, is the focus of this work, which represents a contribution to the mineralogical study of fluorocarbonates.

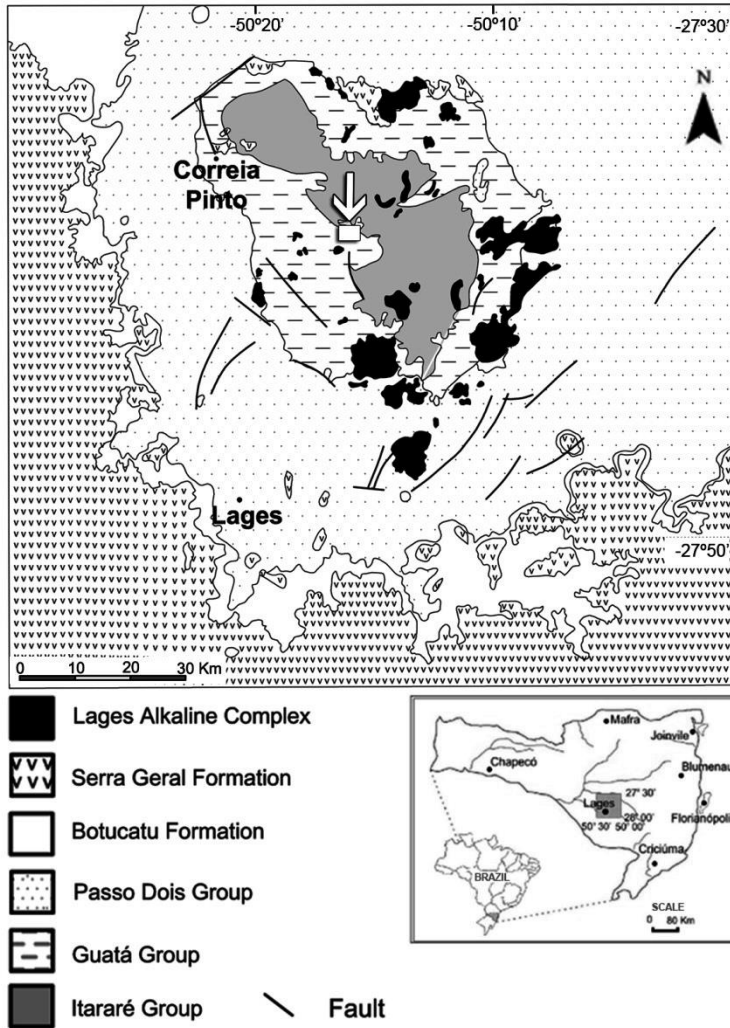


Figure 1. Geological map of the Lages alkaline district (modified by Scheibe, 1979 and Dani, 1998), and location of Fazenda Varela carbonatite.

2. Background information

2.1 REE Fluorocarbonates

Parisite was originally found in a Colombian emerald mine and occurs frequently in hydrothermal veins with calcite. In Brazil, it was found in carbonatite (Ruberti et al., 2008) and as a secondary mineral in granites (Botelho & Teixeira, 1995; Pereira et al., 2008).

Parisite belongs to the group of REE fluorocarbonates or the bastnasite series (Donnay and Donnay, 1953). The group consists of four minerals: bastnasite (CeFCO_3) synchysite ($\text{CeFCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), parisite ($2\text{CeFCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) and rontgenite ($3\text{CeFCO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$). Bastnasite accounts for

approximately 90% of the world's REE production; synchysite occurs subordinately and is associated with bastnasite. In almost all the cases where bastnasite is exploited, parisite and rontgenite are comparatively rare. The general mineral formula for the group is $nXYCO_3 \cdot mCaCO_3$, where $X =$ LREE, $Y = (F, OH)$: $m = 0$ (bastnasite) or 1 (synchysite, parisite, rontgenite), $n = 1$ (bastnasite, synchysite) 2 (parisite) or 3 (rontgenite). Table 1 presents some of the crystallographic and physical properties of these four minerals.

Table 1 - Crystallographic data for the mineral series bastnasite-synchysite (Donnay & Donnay, 1953 and Wang et al., 1994).

Mineral	Crystal system	Cell Dimensions (Å)			Z	V (Å ³)	ρ	Hermann-Mauguin	Space Group
		a	b	c					
Bastnasite	hexagonal bipyramidal	7.16	-	9.79	6	434.65	5.02	(-6 m2)	P -6 2c
Synchysite	monoclinic prismatic	12.33	-	18.74	12	1,602.75	3.97	(2/m)	C 2/c
Parisite	trigonal bipyramidal	7.12	-	14.02	3	616.24	4.34	-3	R 3
Rontgenite	trigonal bipyramidal	7.13	-	69.4	9	3,055.41	4.19	-3	R 3

As shown in Table 1, only synchysite has the crystallographic a parameter, that is different from the other fluorocarbonates. Wang et al. (1994) show that this difference is due to synchysite belonging to the monoclinic system. In bastnasite, the c length corresponds to the distance of the CeF layers that are common for the four minerals. Furthermore, the Ce/F ratios in all the phases are 1, indicating the presence of this common structural element. Thus, these minerals differ in their interlayers (carbonate layers) and the length of the crystallographic c axis. According to Donnay & Donnay (1953), in most cases, fluorocarbonates are polycrystals with syntaxial intergrowth of two species in contact along an irregular surface or repeated parallel planes (0001). The a axes of the two species may have the same or opposite directions. In the latter case, the two species are related to each other as two individual twins with a rotation of 60° around the c ternary axis. All pairs have been observed, except the bastnasite-synchysite pair.

According to Caro (1973), parisite and rontgenite contain layers of bastnasite and synchysite in varying proportions. Van Landuyt & Amelinckx (1975) studied this group of minerals by transmission electron microscopy, revealing that the syntactic intergrowths can be described as

mixtures of bastnasite and synchysite. The authors considered bastnasite-(Ce) and synchysite-(Ce) as the final two members and that parisite and rontgenite are formed as ordered mixtures of bastnasite (B) and synchysite (S) in single layers stacked along the c crystallographic axis direction. Parisite can be considered a BS stacking and rontgenite a BS₂ stacking. The structures of the members of the bastnasite-synchysite series are shown in figure 2.

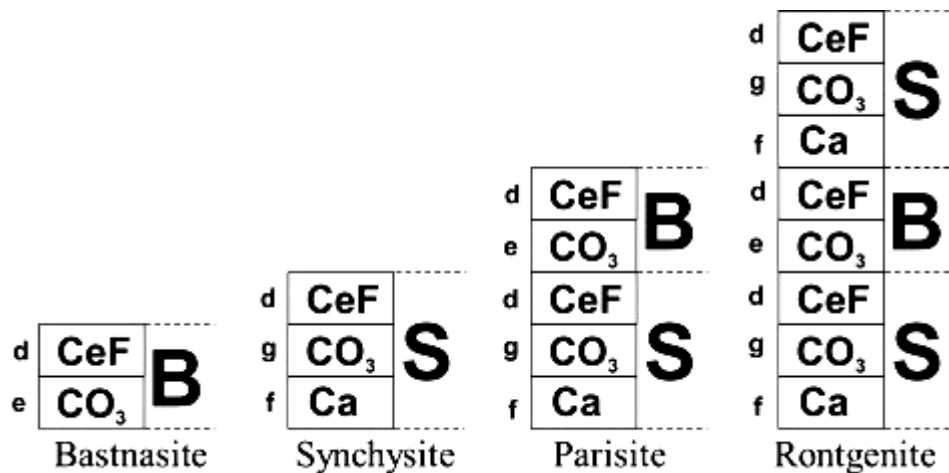


Figure 2. Crystal structure scheme of the bastnasite mineral series (Landuyt and Amelinckx 1975). (B): bastnasite; (S): synchysite.

In parisite, the atoms of Ce and Ca form rhombohedral crystals positioned perpendicularly to the trigonal or, alternatively, hexagonal axis. The planes formed by the CO₃ groups occur between the CeF and Ca layers. Therefore, the structure of the mineral may be described in terms of two basic layers: CeF-CeF and Ca-CeF. The CO₃ layer, which has two different orientations, is positioned between the CeF-CeF and Ca-CeF layers and consists of parisite units (BS). The orientation of the stacking units of the layers along the c direction and the periodic variation in the orientation of the groups [CO₃] result in complex polytypic structures. Five parisite polytypes could coexist in the same crystal, and there are mixtures of structural layers for the syntax, constituting a polycrystal with local order and integral disorder. The structure of parisite had not been completely determined due to its complexity (Meng et al., 2001b).

The syntax among minerals of the bastnasite group is not universal, and pure phases without syntax have been found (Mariano, 1989). Syntaxial intergrowth is the most common, and thirty- two

types of mixed-layer components and polytypes have been observed (Landuyt & Amelinckx 1975, Meng et al., 1995, 1996, 1997, 2001a, 2001b, Wu et al., 1997, 1998, 1998b, 2000). The formulas of the mixed layer components can be expressed as $(m + n) \text{Ce} (\text{CO}_3) \cdot n \text{CaCO}_3$ ($m \geq n$), using the m and n values previously presented.

2.2 Geological Setting

The Fazenda Varela carbonatite was identified by Scheibe (1979) as part of the Lages alkaline district. This district consists of numerous bodies of ultrabasic and alkaline rocks that cover an area of 1,200 km², called the Lages dome. This dome intrudes into the sedimentary rocks and basalts of the Paraná Basin (Fig. 1). The alkaline rocks are divided into two groups (Scheibe, 1986; Dani, 1998): leucocratic alkaline rocks (phonolite, nepheline syenite and analcime trachyte) and ultrabasic rocks (olivine and melilitite lamprophyre). K-Ar datings of the alkaline rocks yielded ages between 63 Ma and 78 Ma, and Rb-Sr dating provided ages of 81 ± 8 Ma (Scheibe et al., 1985; Scheibe, 1986).

The carbonatite occurs as veins that cut the Rio Bonito Formation in an area of approximately 1,500 x 900 meters (Fig. 3). The Rio Bonito sediments in the studied area consist of medium sandstone composed principally of quartz and feldspar that are affected by brecciation and metasomatism related to the carbonatite intrusion.

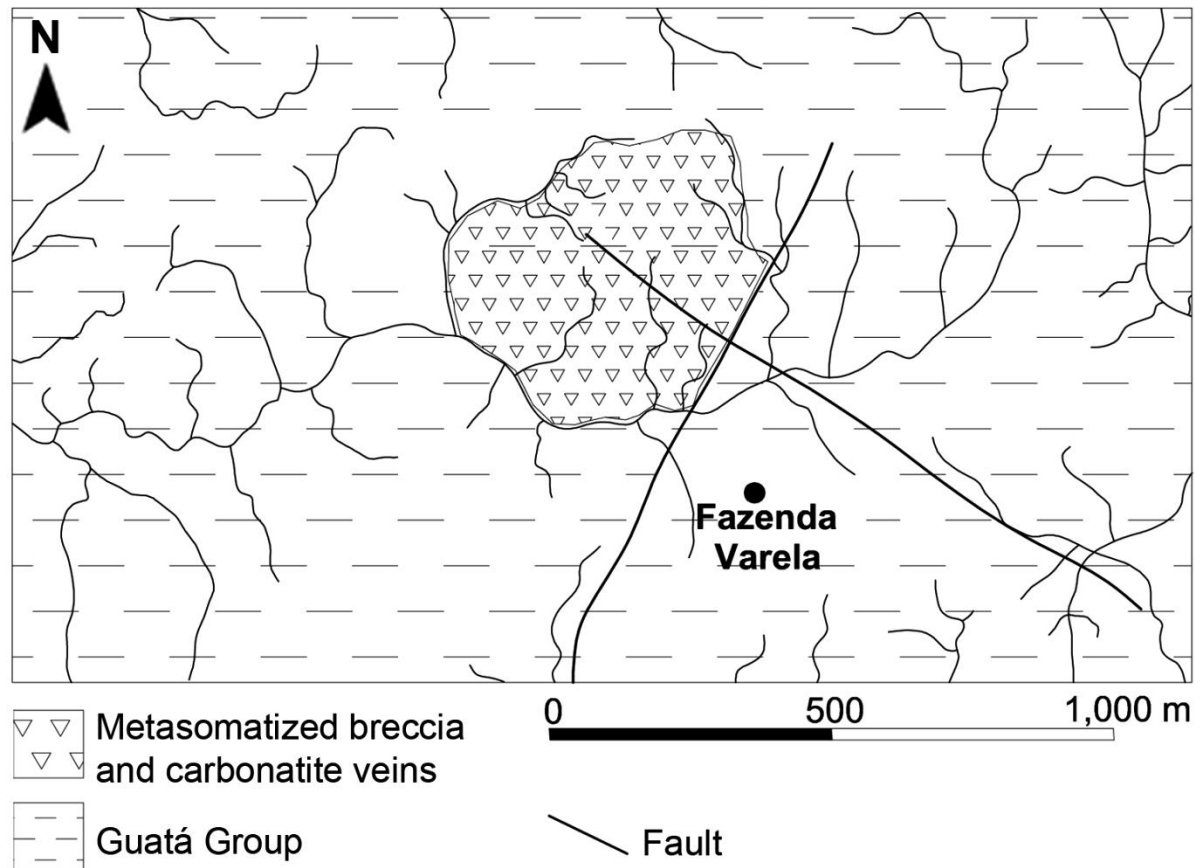


Figure 3. Geological map of the Fazenda Varela carbonatite (modified from Scheibe, 1979).

The main carbonatite outcrop occurs in the western part of the body, and was mined in the 70's for soil correction. The body has a diameter of 20 m and was described by Scheibe (1979) as a homogeneous rock. The body's continuity to a depth of 100 m was verified by drilling. Boulders of pure carbonatite can still be encountered in this location. This carbonatite has granular texture and high porosity. A banded structure of orthoclase-rich and carbonate-rich zones is common. Orthoclase and sedimentary rock fragments are also common (Fig. 4a).

In most outcrops, the carbonatite occurs abundantly as veins that are vertical to subvertical, without a preferred orientation, and cut the sedimentary rock, forming breccia. These veins have thicknesses beginning at up to 50 cm and decreasing gradually by millimeters (Fig. 4b). The breccia consists of quartz-feldspathic sandstone that was affected by silicification and carbonation. Toward the breccia zone (Fig. 3), the veins and the matrix carbonate material become less frequent, and the

breccia becomes more homogeneous; however, silicification and carbonate crystals in the quartz-feldspathic material can still be observed. The pure carbonatite or the carbonatite associated with the breccia is cut by small veins filled with calcite and quartz (together or separately). Chronological relations provide evidence that the first events were the carbonatite intrusion and transformation of the country rock to the metasomatized breccia, followed by formation of veins with a predominance of calcite and, finally, formation of the siliceous venular system.

2.3 Geochemical data

The Fazenda Varela carbonatite is classified as ferrocarbonatite in the Wooley & Kempe (1989) diagram. According to Scheibe (1979), the Fazenda Varela carbonatite has at least two phases of rhombohedral carbonate. Microprobe analyses made by Menegoto & Formoso (1998) show that the most abundant carbonate is Fe-dolomite. According to Scheibe (1979), the mineralogical composition (ankerite, barite and REE fluorocarbonate) associated with the high concentrations of REE and the high Ba/Sr, Nb/Ta and Th/U ratios indicate that carbonatite formed in the final stages of a fractionation process. The high LREE concentration relative to the HREE obtained in the Fazenda Varela analyses is characteristic of carbonatite rocks independent of their origin: partial melting of upper mantle, fractional crystallization or immiscibility. According to Scheibe (1979), the $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ ratio (0.71) may indicate crustal contamination or a mantle with high $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ initial ratio, but further analyses are necessary to confirm this interpretation. Scheibe (1979) also concluded, based on Taylor et al. (1967) and Deines & Gold (1973), that Fazenda Varela carbonatite is subvolcanic due C and O isotope ratios.

3. Methods

The rock samples were collected in the western part of the carbonatite area (Fig. 3), where the outcrops of carbonatite are the best. Representative carbonatite and breccia samples were used in petrographic analyses, as well as chemical analyses, which were conducted only to provide a chemical control because there was already an abundance of data on samples from the same place in the literature. Chemical analyses of the whole rock of 14 additional homogeneous breccia samples (without carbonatite veins) were conducted to investigate their potential as REE ore. These analyses were performed using ICP-MS at ACME Analytical Laboratories Ltda. (Canada).

The carbonatite and breccia powder samples were analyzed by X-ray diffractometry using Siemens D-5000 equipment from UFRGS. Analyses were performed with Cu-K α radiation and Ni filter in the range of 2 and 80°2 θ , with velocity of 2°2 θ per second. Some concentrates of heavy minerals containing parisite, barite and apatite were also analyzed. These concentrates were obtained using diiodomethane ($d = 3.325$) and the Frantz isodynamic magnetic separator (15 degREE of lateral inclination and 25 degREE to vertical inclination, with 0.4 Amp).

A scanning electron microscope with electron dispersion spectroscopy was used to investigate the chemical composition of minerals and to obtain chemical elements profiles. These studies were performed at the “Centro de Microscopia da UFRGS” with a JEOL - JSM5800, using a voltage of 20 kV. The electron microprobe analyses were performed at the CNRS/Université d'Orléans Laboratory (France) with a Cameca SX50 device, using a voltage of 15 kV. The data were processed using Geoplot, Excel and Minfile programs.

4. Results

4.1 Mineralogy and REE contents of the carbonatite and associated breccia

The carbonatite, even in the veins of small thickness, has a granular texture that essentially consists of carbonates that crystallize in two stages. The carbonate from the first stage is primary and forms rhombohedral grains, the sizes of which are commonly approximately 0.4 mm (Fig. 4c and 4d). These grains are zoned and their inner bands are more ferrous (Fe-ankerite and dolomite) than those on the edge (Fe-dolomite, dolomite or, subordinately, calcite). Fe and Mn exsolutions highlight the zonation and muddy the core crystals. Orthoclase, pyrite and quartz are also primary minerals from the first stage.

Orthoclase is often euhedral or subhedral (Fig. 4d), rarely twinned, with dimensions between 0.1 and 0.4 mm. Orthoclase is included in the carbonates of the two generations (Fig. 4c, 4d) and is frequently hydrothermalized, sometimes rounded and with corroded contacts. Pyrite forms euhedral crystals with edges of 0.5 to 2 mm, which are often hydrothermalized and pseudomorphosed by iron oxide. The quartz crystals occur principally in cavities or veins associated with apatite and carbonate from the second stage, but sometimes they are included in the carbonate from the first stage. Rare crystals of pyrochlore and monazite are observed by SEM.

The carbonatite was strongly affected by late- and post-magmatic processes. Fluids percolated through the fractures and grain boundaries, forming hydrothermal domains with carbonates of the second generation, barite, quartz, and apatite, all of which have thin granulometry. The second generation of carbonate is composed of calcite, Fe-dolomite and parisite-(Ce). The first two occur (a) as small rhombohedral crystals in the interstices of carbonate of the first phase (Fig. 4d), (b) on the edges of the carbonate crystals of the first stage (Fig. 4d), and (c) in the hydrothermal domains (Fig. 4c). In this case, they have irregular contours and contain many mineral inclusions. The parisite-(Ce), described by Scheibe (1979) as synchysite, was the last carbonate to crystallize. Its crystals are light brown in natural light and present birefringence of the third order. They are better developed than the

other two carbonates and are frequently 400 μ in size. They occur with fibrous habits and elongated forms (Fig. 4c), crystallized either partially following the boundaries of the ankerite crystals and partially penetrating into the matrix of hydrothermal minerals or totally in the hydrothermal matrix, where they often have fibroradiated habits and seem to replace and/or encompass the thinner minerals. These characteristics, which are related to the pervasive hydrothermalism that invades the rock, covering/replacing various minerals, can be clearly observed in the SEM images (Fig. 4g). The parisite-(Ce) also occurs in veins with calcite and hematite, which cut the carbonatite irregularly.

Barite (Fig. 4c) occurs as anhedral crystals that are often rounded, with sizes ranging from 5 μ m to 1 cm. Apatite forms a crypto- to microcrystalline mass, with euhedral or acicular crystals of approximately 10 μ m, which are frequently associated with quartz or filling veins. It is important to observe that the apatite EDS analyses show the presence of chlorine. The hydrothermal quartz occurs as anhedral grains, most often filling voids and veins, and is associated with apatite. Rare crystals of aluminum strontium phosphate (goyasite?) were observed in the SEM analyses, and most likely belonged to the hydrothermal stage.

In metasomatized breccia, even in the most homogeneous parts (without carbonatite veins), it is possible to verify an intense silicification (Fig. 4f), which sometimes completely masks (Fig. 4e) the grain boundaries of the quartz and feldspar grains from the original sedimentary rock. In the silica mass, well-developed carbonate crystals from the first phase (Fig. 4e) that have zonations well-marked by exsolutions, similarly to those observed in carbonatite samples, are common. The breccia was also cut by fractures and filled by the following hydrothermal minerals: calcite, hematite and parisite-(Ce).

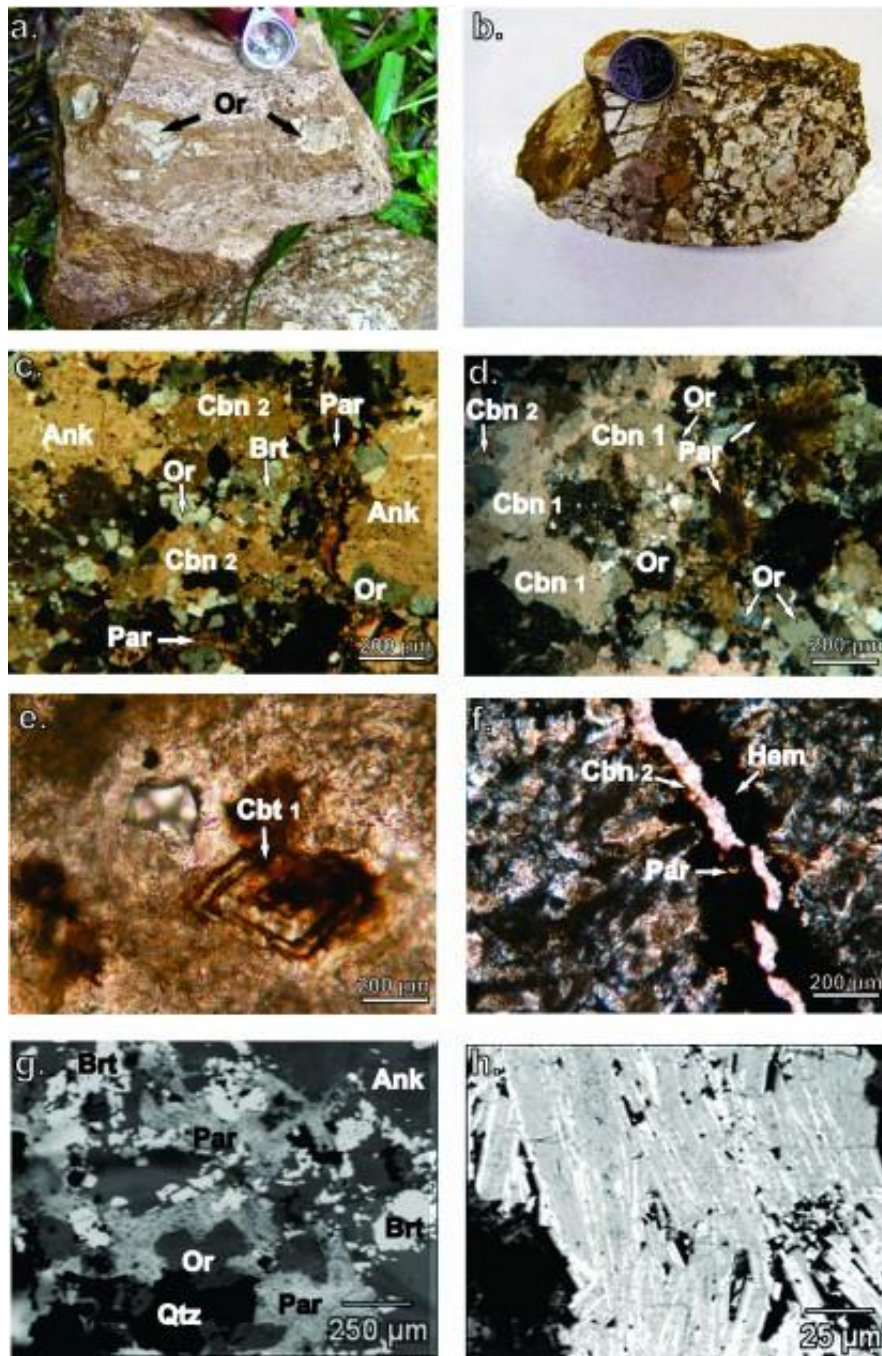


Figure 4. Fazenda Varella carbonatite: (a) Macroscopic appearance of banded carbonatite. (b) Metasomatized breccia with portions of silicified sedimentary rock (white) and carbonatite matrix (brown). (c) Photomicrograph of carbonatite (LP) with rhombohedral crystals of magmatic ankerite. The thin minerals in the central part are carbonate from the second generation, barite and parisite-(Ce) with fibrous habit. All have hydrothermal origins, and parisite-(Ce) was formed on the boundary of ankerite grain. (d) Photomicrograph of carbonatite (LP), observing on the left side two magmatic carbonate crystals (cbn 1) and hydrothermal interstitial carbonate (cbn 2). In the central and right side is the hydrothermal domain, highlighting the fibroradiated parisite-(Ce) and subhedral crystals of magmatic orthoclase included in the hydrothermal minerals. (e) Photomicrograph of metasomatized breccia (LN) with zoned rhombohedral carbonate, showing Fe exsolution. (f) Photomicrograph of metasomatized breccia (LP) cut by hydrothermal vein with calcite, hematite and parisite-(Ce). (g) SEM image showing the hydrothermal domain with parisite-(Ce). (h) SEM image of parisite-(Ce). Abbreviations: Ank: ankerite, Brt: barite, Cbn1: rhombohedral magmatic carbonate Cbn 2: hydrothermal carbonate, Or: orthoclase, Par: parisite-(Ce) and Qtz: quartz.

Of the three analyzed carbonatite samples, CFV17 has a REE pattern distribution identical to those verified in carbonatite literature, which are characterized by high LREE contents and strong fractionation ($\text{LaN/YbN} = 1,343.48$). The other two samples (CFV14 and CFV16) are also rich in LREE but have much lower fractionation ($\text{LaN/YbN} = 72.41$ and 22.36 , respectively). These samples have relatively flat HREE distribution pattern, and $\text{GdN/YbN} = 2.02$ and 2.22 , respectively. The anomalous concentrations of P and HREE of these samples (Table 2) were not identified in the optical microscopic analyses, and are most likely related to the presence of hydrothermal apatite veins.

Table 2 shows representative analyses of the metasomatized breccia. Four samples have values ranging from $\text{REE} + \text{Y} = 2,485.8$ to $4,139.4$ ppm, whereas two samples show low values (505.7 and 696.2 ppm). Similar to the carbonatite, La and Ce are the most abundant REE in the breccia. The concentrations of HREE and Y are very low, which is corroborated by the petrographic evidence (Fig. 4f) that the breccia REE mineralization was formed by the same hydrothermal fluid that concentrated REE in carbonatite.

Table 2 - Chemical analyses of Fazenda Varela carbonatite and associated metasomatized breccia.

Sample	CFV14	CFV16	CFV17	BF02	BF05	BF06	BF07	BF10	BF15
SiO ₂	4.81	2.96	0.69	61.43	65.57	56.67	54.57	53.43	57.59
Al ₂ O ₃	1.52	1.71	0.22	7.65	9.73	15.39	13.27	15.6	16.11
Fe ₂ O _{3T}	12.79	12.25	10.72	19.21	3.20	4.89	7.41	7.33	7.66
MnO	1.77	1.75	1.47	0.05	0.37	0.89	1.15	1.07	0.92
MgO	5.46	5.14	8.05	0.07	0.37	0.46	0.88	0.88	0.11
CaO	32.1	33.29	20.59	0.02	6.23	2.34	1.44	0.89	0.03
BaO	1.38	1.15	>5.58	0.87	0.60	0.98	4.1	1.74	1.27
SrO	0.9	1.27	0.26	0.01	0.08	0.04	0.30	0.07	0.04
Na ₂ O	0.4	0.58	0.05	0.13	0.25	0.29	0.25	0.36	0.33
K ₂ O	0.63	0.45	0.14	5.24	6.46	13.25	10.85	13.17	13.06
TiO ₂	0.08	0.04	<0.01	0.69	0.2	0.16	0.42	0.06	0.04
P ₂ O ₅	11.33	13.91	0.03	0.07	0.07	0.11	0.31	0.21	0.03
CO ₂	22.2	21.47	35.84	12.30	15.42	13.45	13.18	12.78	12.12
F	>1.00	>1.00	0.17	89	254	0.04	0.06	0.05	0.04
Total	96.37	96.97	83.81	196.75	362.55	108.96	108.19	107.64	109.35
Y	1101.9	1738.7	50.4	10.8	17.4	21.3	34.7	26.6	67.8
La	384.5	2324.5	4285.7	58.1	182.1	820	572.4	1271.7	937.9
Ce	693.5	4129.7	5519.2	338.7	323.2	1337.8	1777.8	2023.2	776.4
Pr	69.5	413.89	419.69	15.1	31.77	128.91	104.18	178.58	130.75
Nd	227.1	1362.9	1057.6	55.5	103.5	392.2	334.9	521.4	440.8
Sm	31.02	220.95	102.13	9.81	14.94	42.04	52.57	53.7	50.2
Eu	8.73	78.33	24.74	2.8	4.4	10.63	15.28	13.29	13.98
Gd	19.7	230.78	66.18	6.87	9.86	22.21	30.23	31.34	39.87
Tb	2.96	52.64	5.66	0.85	1.21	2.35	3.52	3.22	4.08
Dy	13.74	331.31	18.68	3.63	4.33	7.88	11.69	10.27	14.14
Ho	2.54	72.01	1.91	0.59	0.6	0.88	1.38	1.12	1.97
Er	6.66	174.09	3.62	1.18	1.47	2.07	2.77	2.24	4.1
Tm	0.96	21.56	0.47	0.17	0.2	0.28	0.42	0.28	0.51
Yb	5.31	103.97	3.19	1.46	1.1	1.87	2.53	2.11	2.94
Lu	0.72	12.27	0.39	0.18	0.16	0.3	0.34	0.34	0.38
Total	2568.8	11267.6	11559.6	505.7	696.2	2790.7	2944.7	4139.4	2485.8

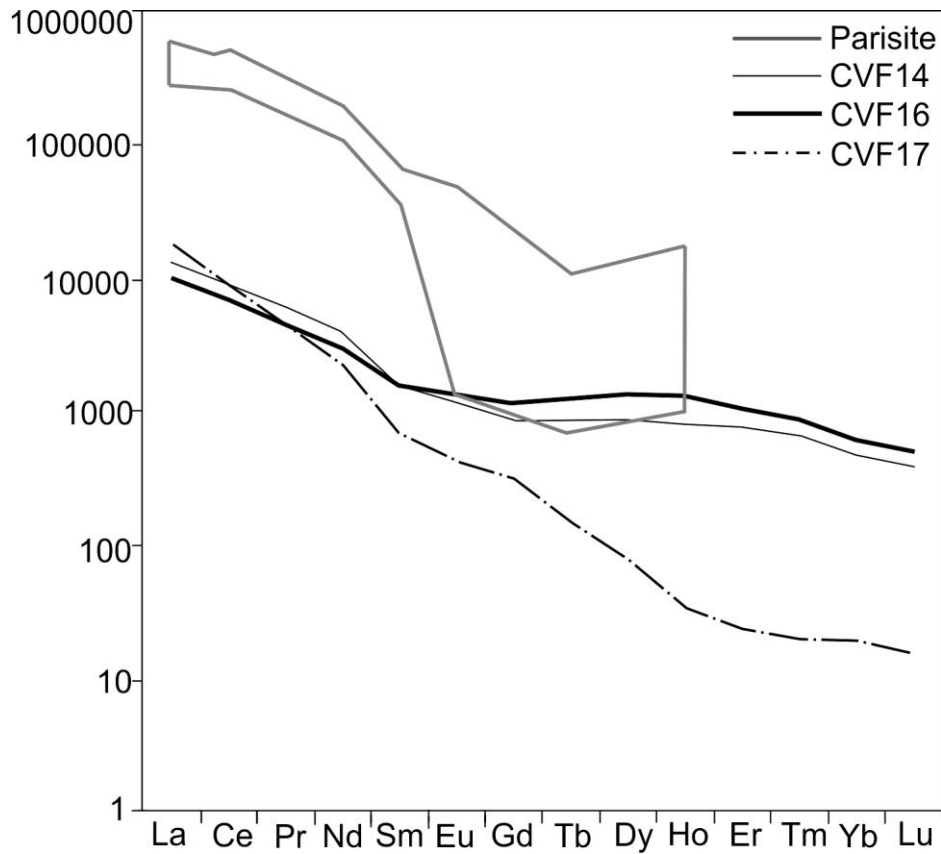


Figure 5. REE distribution pattern of Fazenda Varela carbonatite and parisite-(Ce). Samples normalized by C1 chondrite (Anders & Grevesse, 1989).

4.2 Study of the REE fluorocarbonate of Fazenda Varela carbonatite

The X-ray analyses were performed on a concentrate of mineral (Table 3) and verified the presence of parisite and synchysite peaks, but with intensities different than those described for the pure samples (<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>). The presence of barite and apatite in the concentrate changed the ratio of the peaks intensities; thus, the peak with $d = 9.14 \text{ \AA}$ (characteristic of synchysite: $I = 100\%$) appears with low intensity ($I \approx 10\%$).

Table 3 - X-ray analyses of Fazenda Varela carbonatite mineral concentrate and literature data.

Samples		Literature Data				Mineral
2 θ	d (hkl)	N/N	hkl	d (hkl)	I/I ₀ *100. %%	
6.58	13.42	1	0 0 2	13.97	100	parisite
9.64	9.17	1	0 0 2	9.14	100	synchysite
19.3	4.6	3	0 0 6	4.66	81.9	parisite
19.62	4.52	3	0 0 4	4.59	44.7	synchysite
24.88	3.58	2	3 1 -1	3.56	52.1	synchysite
24.96	3.57	2	3 1 -1	3.55	87.7	parisite
25.5	3.49	2	0 0 2	3.46	62.5	apatite
25.88	3.44	2	2 1 0	3.44	97.9	barite
26.62	3.35	3	1 0 2	3.32	65.2	barite
28.72	3.11	1	2 1 1	3.1	100	barite
31.96	2.8	1	1 2 1	2.81	100	apatite
32.9	2.72	3	3 0 0	2.72	52.5	apatite

The SEM images of parisite-(Ce) (Fig. 4h) show that its crystals are made of gray and white phases that are oriented approximately in parallel without distribution patterns and with predominant gray phases, the proportions of which are dependent on the magnification scale. Zoom in the parisite images appears to be formed by intercalations of more thin light and dark bands. This is repeated for each image magnification, and the proportions of light and dark bands changes according to the observation scale, as seen by comparing figures 4h and 6. The chemical profiles (Fig. 6) show that the lighter phases are richer in REE and poorer in Ca in relation to the darker phases. In the clear bands, Ca ranges from 3.45% to 19.67% (average 12.78%), and the REE content varies from 80.33 to 96.55% (average 87.22%). In the gray bands, the Ca content varies from 15.40 to 35.81% (average 21.12%), and the REE vary from 64.19% to 84.60% (average 78.88%). These percentages are not real because the analyses are semiquantitative, and C, O and F could not be determined by EDS. However, considering the results and the proportions between Ca and REE, the clear bands tend to have parisite compositions, and the gray bands tend to have intermediate compositions between parisite and synchysite. Other rare analyses found very low Ca concentrations, indicating a composition similar to that of bastnasite.

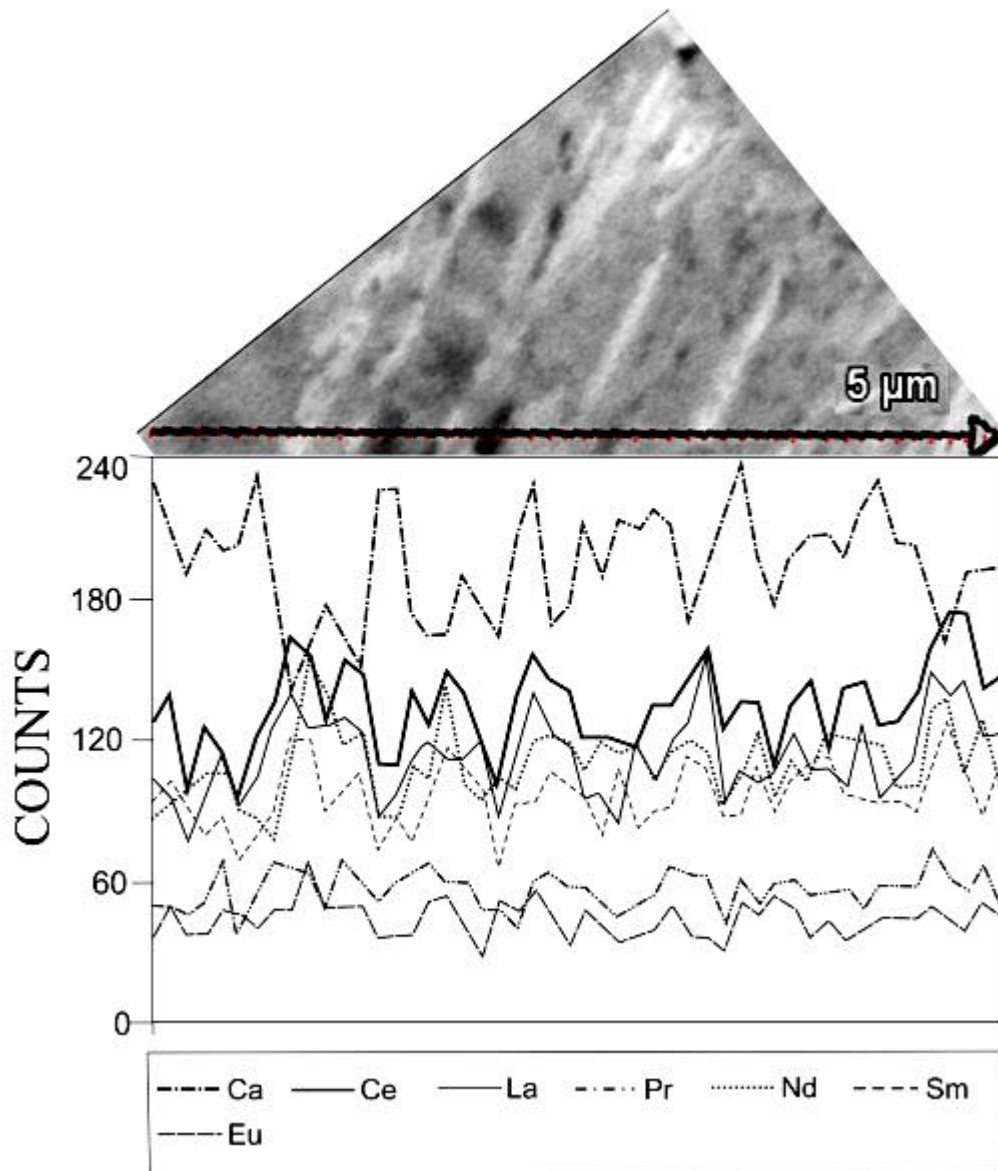


Figure 6. Chemical semiquantitative profile along a parisite-(Ce) crystal.

Due to the band composition change in different scales, the electron microprobe analyses represent an average of the bands compositions under the spot size. To verify the differences in crystal compositions, cross-sections analyses were performed. Each section had 30 to 60 analyses, depending on the crystal dimensions. Along the profiles, variations in the composition were observed; however, these variations were generally much smaller than expected and there were no systematic differences between the edge and core of a crystal. The same was true between crystals of the same sample and between crystals from different samples. Table 4 shows representative analyses of the parisite-(Ce) composition. The totals are consistent with those from the literature (Ni et al., 2000).

Table 4. Chemical composition (wt%) and structural formulas of parisite-(Ce).

	Parisite 1			Parisite 2			Parisite 3	
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3c
CaO	13.5	9.15	14.8	13.11	13.94	14.82	11.72	15.11
SrO	0.69	0.23	1.21	1.14	0.97	0.61	0.76	0.53
BaO	2.06	2.66	0	2.88	0.41	0.02	0.78	1.65
MgO	0	0.11	0	0.08	0	0.01	0	0
PbO	0.13	0.14	0	0	0	0	0.22	0.08
Y ₂ O ₃	0.45	0.38	0.1	0.21	0.39	1.74	0.42	0.38
La ₂ O ₃	13.89	8.61	14.99	12.54	14.16	12.39	15.81	14.05
Ce ₂ O ₃	26.07	34.72	24.77	28.13	25.94	24.86	28.15	25.17
Nd ₂ O ₃	8.31	5.49	8.11	7.33	8.17	7.16	7.82	7.15
Sm ₂ O ₃	1.1	0.6	0.82	0.72	0.96	0.87	0.78	0.89
Dy ₂ O ₃	0	0.06	0.02	0	0	0.09	0	0.14
Gd ₂ O ₃	0.58	0.05	0.19	0.25	0.61	1.05	0.84	0.23
Er ₂ O ₃	0	0	0.58	0	0	0.07	0	0
P ₂ O ₅	0.67	1.29	0.35	0.58	0.52	0.54	0.39	2.14
F	4.51	2.82	4.55	3.79	4.7	6.06	5.22	5.04
CO ₂ *	27.48	29.43	27.43	28.31	27.26	25.68	26.65	26.86
Total	99.44	95.74	97.92	99.07	98.03	95.97	99.56	99.42
Ca	1.25	0.96	1.37	1.22	1.3	1.38	1.13	1.33
Sr	0.03	0.01	0.06	0.06	0.05	0.03	0.04	0.03
Ba	0.07	0.1	0	0.1	0.01	0	0.03	0.05
Mg	0	0.02	0	0.01	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
Y	0.02	0.02	0	0.01	0.02	0.08	0.02	0.02
La	0.44	0.31	0.48	0.4	0.45	0.4	0.52	0.43
Ce	0.82	1.25	0.78	0.9	0.83	0.79	0.93	0.76
Nd	0.26	0.19	0.25	0.23	0.25	0.22	0.25	0.21
Sm	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03
Dy	0	0	0	0	0	0	0	0
Gd	0.02	0	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01
Er	0	0	0	0	0	0	0	0
P	0.05	0.11	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.15
Σ Charges	7.72	8.12	7.63	7.7	7.71	7.67	7.86	7.89
F	1.23	0.81	1.23	1.03	1.28	1.65	1.45	1.41
C	3.24	3.65	3.2	3.33	3.21	3.01	3.2	3.24

*CO₂ calculated

The structural formulas were calculated based on three cations due to the composition being similar to parisite. The CO₂ was calculated based on the charge balance. In all the analyses, Ce was the

dominant cation, thus requiring the use of the suffix "- (Ce)" (Bayliss & Levinson, 1988). The preferential order for REE incorporation was $Ce > La > Nd \gg HREE \sim Y$. The concentration of the LREE (La, Sm) ranged from 45 to 52.5 wt%. An ideal parisite-(Ce, La) has a LREE concentration of ~ 60 wt%. The value of REE + Y in the formula was generally between 1.50 and 1.60, lower than the ideal value ($ETR + Y = 2$). Calcium was the dominant divalent cation, and its value in the structural formula exceeded the expected value ($Ca = 1$) in practically all analyses. Thus, the analyses with lower Ca values tended to have higher REE values. However, there was no statistical correlation between Ca and REE; therefore, it is not possible to interpret the occurrence of substitution of REE by Ca. Ba and Sr occurred in small quantities, and the F concentrations varied widely, from 3.79 to 6.06 wt%, corresponding to a structural formula of 1.03 to 1.65 (the value in the ideal formula is $F = 2$).

The distribution pattern of REE in parisite-(Ce) (Fig. 5), although increased by a factor of approximately 100 times, was very similar to the REE pattern of the carbonatite, especially for the LREE, which are the main REE in parisite and carbonatites. In parisite with higher HREE concentrations, the distribution pattern of the HREE was very similar to that of the carbonatite.

In figure 7, the fluorocarbonate from Fazenda Varela is compared with the parisite from Muso, Colombia (Ni et al., 2000), synchysite from the Main Sayan Fault in Russia (Savel'eva & Karmanov, 2008), ceric synchysite from Markersbach, Germany (Förster, 2001) and hydrothermal parisite and synchysite from Barra do Itapirapuã, Brazil (Ruberti et al., 2008). This study highlights the similarity of the Fazenda Varela parisite to other natural parisites, as well as its richness in Ce.

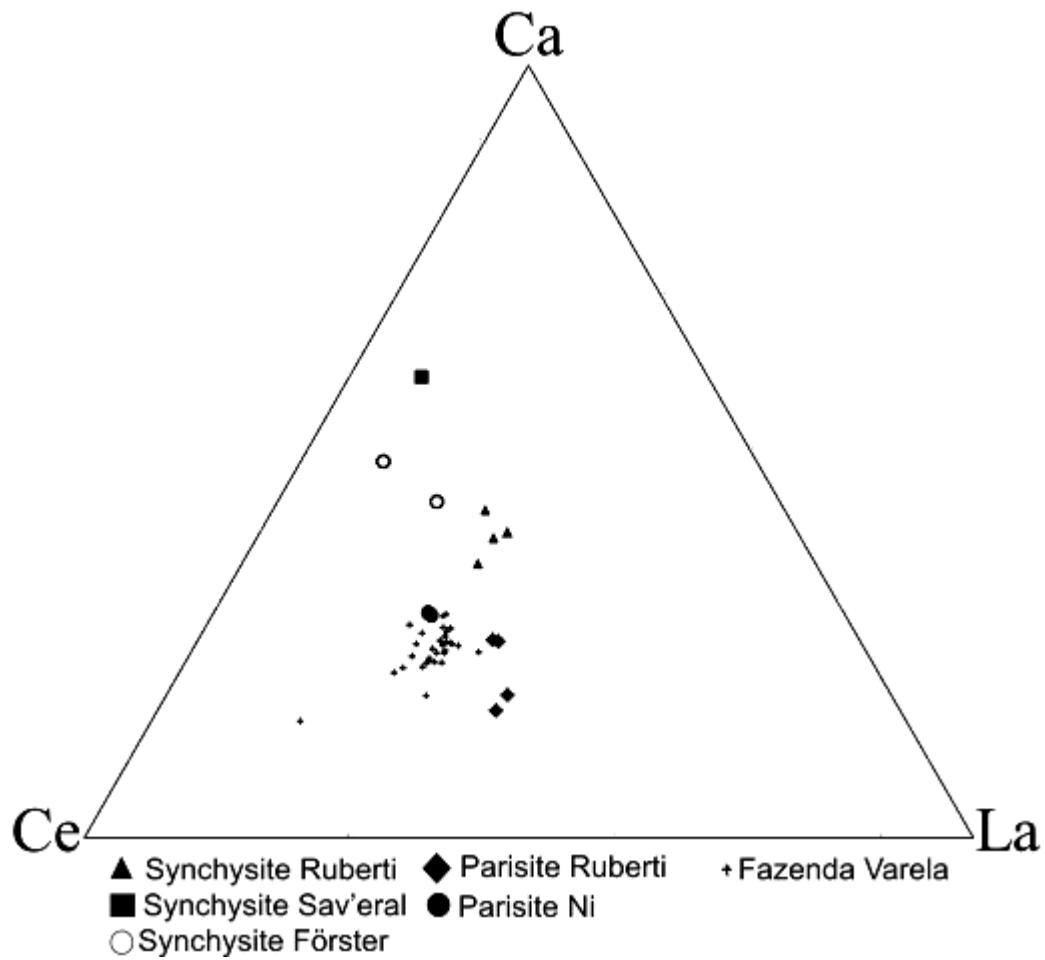


Figure 7. Data from Ca-Ce-La (wt%), comparing the Fazenda Varela parisite with Ni *et al.* (2000) parisites; Savel'eva & Karmanov (2008) synchysites; Förster (2001) ceric synchysites and with the hydrothermal parisite and synchysite from Barra do Itapirapuã (Ruberti *et al.*, 2008).

5. Discussion

The most important Fazenda Varela parisite-(Ce) feature is the variation in its chemical composition, notably by Ca and REE. These variations have been described for bastnasite, synchysite and parisite and are associated with the hydrothermal carbonatite mineralization of Barra do Itapirapuã (Ruberti et al., 2008). These authors found that these minerals are composed of mixed layers with different proportions of bastnasite (CeFCO_3) and synchysite ($\text{CeFCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). In Fazenda Varela, the EDS analyses confirmed the existence of syntactic growth, but with some characteristics distinct from those described by Ruberti et al. (2008), such as the existence of bands that repeats with every increase in the observed SEM scale. Thus, there are not recognizable homogeneous phases. The existence of the bastnasite component (a mineral without Ca) indicates a composition with $\text{Ca} < 1$, which does not occur; instead, there is a tendency of excess Ca in the mineral. A bastnasite component also indicates the tendency of increased contents of REE in relation to parisite or synchysite, which also does not occur; the REE contents are lower than expected. The contents of the main cations range from a composition ($\text{Ca} = 0.96$; $\text{REE} = 1.79$) close to an ideal parisite ($\text{Ca} = 1$; $\text{REE} = 2$) to an intermediate composition between parisite and synchysite. Thus, emphasizing the coherence among the XRD, EDS and electron microprobe data, the mineral may be a parisite-(Ce) with particular characteristics represented by an excess of Ca and deficiencies of REE (related to syntactic growth with synchysite) and F.

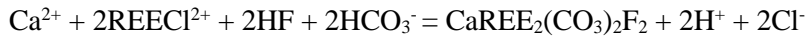
Carbonatites are typically anomalous REE rocks, with the LREE dominating. The LREE and trace quantities of HREE and Y occur as early crystallized, independent REE minerals; as minerals originating from hydrothermal events; and, less frequently, as supergene products of weathering. In many cases, the distinction between what constitute primary mineralization and hydrothermal REE mineralization in carbonatites is debatable (Mariano & Mariano, 2012), such as in Mountain Pass, where parisite is interpreted as hydrothermal (Chakhmouradian & Wall, 2012). In cases where the source of hydrothermal mineralization has been well characterized, such as in Barra do Itapirapuã (Ruberti et al. 2008), the REE fluorocarbonates paragenesis is more complex and occurs with associated fluorite. There is no record in the literature of REE mineralization associated with

carbonatite solely with parisite, whether magmatic or hydrothermal. The only case of REE hydrothermal mineralization where parisite is the main REE mineral is Snowbird mine (USA), where it is a byproduct of exploitation of hydrothermal fluorite veins related to granite (Metz et al., 1985; Mariano & Mariano, 2012). Fazenda Varela is, therefore, a special case of hydrothermal REE mineralization associated with carbonatite. The characteristics found in Fazenda Varela parisite-(Ce) certainly reflect the conditions of a particular environment.

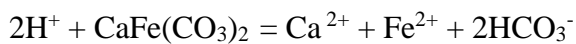
Some classical concepts about the behavior of REE in a hydrothermal environment were corroborated by thermodynamic calculations; however, these calculations did not take into account changes in the dielectric behavior of water as a function of temperature. One of the concepts that is strongly supported by the observation of REE mineral paragenesis associated with fluorite is that in all the accumulations of REE used for economic means or that were potentially cheap, these elements were transported by fluorinated complexes. Another concept is the lesser LREE mobility relative to HREE. These ideas are being reviewed by experimental studies on the speciation of REE in fluoride- and chlorine-bearing aqueous solutions in temperatures up to 300 ° C (Williams-Jones et al., 2012). These experiments established that the LREE are more hydrothermally mobile than the HREE, that the REE form stable complexes with fluorine and chlorine ions at high temperatures and that the LREE complexes with these ligands are more stable than their HREE equivalents. The same authors reproduced ore deposition conditions with systems in which aliquots of REE-bearing fluid (with 10 wt% NaCl, pH 4.5, cooling from 400 to 2000C) passed through and reacted with a phosphorous-bearing nepheline syenite. At the start of the reaction, monazite, containing equal proportions of each REE, precipitated. With progressive fluid-rock interaction, the pH buffering capacity of the rock decreased. Consequently, the LREE were leached and precipitated farther along the unit at lower temperatures.

According to paragenesis evolution, textural evidence and chemical composition of the Fazenda Varela parisite, with respect to F and Ca, indicate that this mineral crystallized in an advanced stage of hydrothermalism from a fluid with low F activity and high Ca and CO_3^{2-} activities. Because of the late character, it is not expected that this fluid matches to the residual magmatic volatiles without any or with very little interaction with the rock. Undoubtedly, the mineralizing fluid is late and

interacted intensively with the rock during its rise, and this interaction should have resulted in preferential partitioning of LREE for the fluid in the form of chlorinated complex. The parisite deposition may have occurred by the following reaction:



The parisite deposition may have been induced by a pH increase, HCO_3^- activity or a decrease in Cl^- activity. In Bayan Obo, the bastnasite deposition was induced by the dissolution of dolomite (Williams-Jones et al., 2012). By analogy, in Fazenda Varela, the mechanism could be the dissolution of ankerite by the following reaction:



Alternatively, the mechanism could be the result of a pH increase by an alkaline water supply obtained from the enclosing sedimentary rock. It is a very plausible hypothesis given the geological context and the fact that the parisite-(Ce) formation occurred at a late stage of hydrothermalism, when external fluid input could be very effective.

6. Conclusions

The Fazenda Varela ferrocarnatite have ankerite and Fe-dolomite as its main primary minerals; orthoclase, pyrite and quartz occur subordinately. The apatite concentrations are verified in some samples, but require further study. This ferrocarnatite had been strongly affected by late- and post-magmatic hydrothermal events. The fluids percolated through fractures and grain boundaries and formed domains composed of barite, apatite, quartz, calcite, ferrodolomite and parisite-(Ce). The parisite-(Ce) is composed of well-developed fibrous to fibroradiated crystals that occur into the hydrothermal domain.

The REE mineralization (Ce and La) in carbonatite is hydrothermal, and consists solely of disseminated parisite-(Ce), without the associated fluorite. The country rock is a feldspathic quartz

sandstone from the Rio Bonito Formation that was strongly affected by brecciation and metasomatism due to the carbonatite intrusion. In the portions closest to the intrusion, the mineralization consists of the ferrocarbonatite that constitutes the breccia matrix. In the more distant parts, without carbonatite veins/matrix, the mineralization occurs as hydrothermal veins of calcite, hematite and parisite-(Ce), and most of the samples show REE concentrations in the range of 2,500 and 4,200 ppm.

The Fazenda Varela parisite-(Ce) shows an excess of Ca and a deficiency of REE relative to an ideal composition due to the growth of syntaxial synchysite. The REE pattern of Fazenda Varela parisite-(Ce) is similar to the Fazenda Varela ferrocarbonatite. This mineral was formed in an environment with low F activity and high Ca and CO₃ activities from hydrothermal fluid rising, which interacted strongly with carbonatite, resulting in the preferential partitioning of LREE as chlorinated complexes. The hydrothermal mineral crystallization may have occurred due to increase activity of HCO₃⁻ by the dissolution of primary carbonate or by the pH increase due to the water supply from the quartz-feldspar host rock.

Acknowledgements

This work was financially supported by CNPq (485415/2012-7 e 306249/2009-0 Project), which also supports the master in science scholarship of the first author. We would like to acknowledge the Geosciences Institute of Universidade Federal do Rio Grande do Sul for providing the analytical laboratories.

References

- Anders, E. & Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1): 197-214.
- Botelho, N. F. & Teixeira, L. M. 1995. Caracterização química de minerais de terras raras e sua aplicação à petrologia dos granitos da província estanífera de Goiás. *In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA*, 1995, Niterói. Resumos Expandidos (Em Cd Room). Niterói, 1995.
- Caro, P. E. 1973. Structure lammellaires: syntaxie, polytypie et non-stoechiométrie. *J. Solid State Chem*, 6: 396-401.
- Chakhmouradian, A. R. & Zaitsev, A. N. 2012. Rare earth mineralization in igneous rocks: Sources and processes. *Elements*, 8: 347-353.
- Chakhmouradian, A. R. & Wall, F. 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8 (5): 333-340.
- Cordeiro, P.F.O., Brod, J. A., Palmieri, M., Oliveira, C.G., Barbosa, E.S.R., Santos, R.V., Gaspar, J.C. & Assis, L.C. 2011. The Catalão I Niobium Deposit, Central Brazil: Resources, Geology And Pyrochlore Chemistry. *In: Ore Geology Reviews*, 41 (1): 112-121.
- Dani, N. 1998. Petrologia das alterações posmagmáticas e meteóricas das rochas alcalinas de Lages, SC – Brasil. Porto Alegre, 228p. Tese de doutorado em co-tutela, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil e Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées de Poitiers, France.
- Donnay, G. & Donnay, J. D. H. 1953. The crystallography of bastnäsite, parasite, röntgenite and synchysite. *American Mineralogist*, 38: 932-963.
- Förster, H. J. 2001. Synchysite-(Y) – synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Mineralogy and Petrology*, 72: 259-280.
- Kynicky, J., Smith, M. P. & Xu, C. 2012. Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China. *Elements*, 8: 361-367.
- Lapido-Loureiro, F. E. V. 1994. Terras-Raras no Brasil: Depositos, Recursos Identificados, Reservas. Ministério da Ciência e Tecnologia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Centro de Tecnologia Mineral, 21: 183.
- Lottermoser, B. G. & England, B. M. 1988. Compositional variation in pyrochlores from the Mt. Weld carbonatite laterite, western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 38: 37-51.
- Lottermoser, B. G. 1990. Rare-earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite, western Australia. *Lithos*, 24: 151–167.
- Mariano, A. N. & Mariano Jr., A. 2012. Rare Earth Mining Exploration in North America. *Elements*, 8: 369-376.
- Menegotto, E. & Formoso, M.L.L. 1998. Alteração Intempérica do Carbonatito da Fazenda Varela – Região de Lages, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 12 (1/2): 093-112.

- Meng, D., Wu, X., Yung, G., Pan, Z. & Li, D.; 1995. TEM study of the microstructure in calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals. *In: PROC. EIGHTH CHINA-JAPAN ELECTRON MICROSCOPY SEMINAR*, p. 97-102.
- Meng, D., Wu, X., Mou, T. & Li, D. 2001a. Determination of six new polytypes in parisite-(Ce) by means of high resolution electron microscopy. *Mineralogical Magazine*, 65: 797-806.
- Meng, D., Wu, X., Mou, T. & Li, D. 2001b. Microstructural investigation of new polytypes of Parisite-(Ce) by high-resolution transmission electron microscopy. *The Canadian Mineralogist*, 39:1713-1724.
- Meng, D., Wu, X., Pan, Z. & Yang, G. 1996. HRTEM study of Ca-RE fluorocarbonate mineral series. *In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS*, 30, 1996, Beijing, v. 2, p. 499 (abstr.).
- Meng, D., Wu, X., Pan, Z., Yang, G., Li, D. & Hu, K. 1997. HRTEM study of three new regular mixed-layer structures in calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals. *Rare Earth Society*, 15: 38-44.
- Metz, M. C., Brookins, D. G., Rosenberg, P. E. & Zartman, R. E. 1985. Geology and Geochemistry of the Snowbird Deposit, Mineral County, Montana. *Economic Geology*, 80: 394-409.
- Mindata. 2012. Disponibilize in < <http://www.mindat.org/min-3120.html>> Access on May 24, 2012.
- Ni, Y., Post, J. E. & Hughes, J. M. 2000. The crystal structure of parisite-(Ce), $Ce_2CaF_2(CO_3)_3$. *American Mineralogist*, 85: 251-258.
- Pereira, R. M., Castro, C., Neumann, R. & Ávila, C. A. 2008. Minerais de metais e elementos raros associados ao Granito Desemborque, São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (4): 591-597.
- Rocio, M. A. R., Silva, M. M., Carvalho, P. S. L. & Cardoso, J. G. R. 2012. Terras-raras: situação atual e perspectivas. *BNDS Setorial*, 35: 369-420.
- Ruberti, E., Enrich, G. E. R., Gomes, C. B. & Comin-Chiaramonti. 2008. Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonatite, southern Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 46: 901-914.
- Savel'eva, V. B. & Karmanov, N. S. 2008. REE minerals of alkaline metasomatic rocks in the Main Sayan Fault. *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 2: 14-36.
- Scheibe, L. F. 1979. Estudo petrológico e geoquímico dos carbonatitos da Fazenda Varela, SC. Porto Alegre, 120p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Scheibe, L. F. 1986. Geologia e petrologia do distrito alcalino de Lages, SC. São Paulo, 224p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo,
- 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*, 12 (4): 553-561.
- 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 (Núcleo RS, SC e PR), v.1, p.299-307.
- Service, R. F. (2010). Nations Move to Head Off Shortages of Rare Earths. *Science*, 327 (5973):1596–1597.
- Stone, R. (2009). As China's Rare Earth R&D Becomes Ever More Rarefied, Others Tremble. *Science*, 325: 1336-1337.

- Van Landuyt, J. & Amelinckx, S. 1975. Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of bastnaesite-synchysite series. *American Mineralogist*, 60: 351-358.
- Wang L, Ni Y, Hughes J M, Bayliss P & Drexler J W. 1994. The atomic arrangement of synchysite-(Ce), $\text{CeCaF}(\text{CO}_3)_2$, Locality: Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 32: 865-871
- Williams-Jones, A. E., Migdisov, A. A. & Samson, I. M. 2012. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements – a Tale of “Ceria” and “Yttria”. *Elements*, 8: 355-360.
- Woolley, A. R. & Kempe, D.R.C (1989) – Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. *In: Carbonatites – Genesis and Evolution*, London, Keith Bell & Unwin Hyman, p. 618.
- Wu, X., Meng, D, Liang, J. & Pan, Z. 1997. Ordered-disordered stacking structure along the c- /axis in calcium rare-earth fluorocarbonate minerals. *In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS*, 30, 1997, Beijing. *Anais...* Beijing. XXX, v.16, p. 49-57.
- Wu, X., Meng, D, Mou, T. & Pan, Z. 2000. Domain structure in calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals, Mianning County, Sichuan Province, China. *Rare Earth Society*, 18: 144-147.
- Wu, X., Meng, D, Pan, Z., Yang, G. & Li, D. 1998a. Transmission electron microscopic study of new, regular, mixed-layer structures in calcium- rare-earth fluorocarbonate minerals. *Mineralogical Magazine*, 62: 55- 64.
- Wu, X., Meng, D, Yang, G., Pan, Z., Li, D., Dai, J. & Hu, K. 1998b. Syntactic intergrowth structure in the calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals. *Rare Earth Society*, 16: 198-203.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M. 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. **DNPM/DGM** Rio de Janeiro. Boletim, n. 241. 36p.

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

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.

BASTOS NETO A.C., TOURAY J.C., CHARVET J.P., DARDENNE 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.

BELL, K.; KJARSGAARD, B.A.; SIMONETTI A. 1998. Carbonatites - into the twenty-first century. **Journal of Petrology**. v. 39, p.1839-1845.

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

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

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

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.

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.

DANI, N.. **Petrologia das alterações posmagmáticas 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

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

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.

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

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

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.

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.

IVANICOV, V. V.; RUKHLOV, A.S.; BELL, K. 1998. Magmatic evolution of the melilite-carbonatite-nephelinite dykes series of the Turiy Peninsula (Kadalaksha Bay, White Sea, Russia). **Journal of Petrology**, v. 39 n. 11-12, p. 2043-2059

KNOWN, S. T.; TILTON, R. G.; GRÜNENFELDER, M. H. 1989. Lead isotope relationships in carbonatite and alkalic complexes: an overview. In: In: BELL, K. (Ed.) **Carbonatites – Genesis and Evolution**. London: Unwin Hyman, 1989. p. 360-387

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

LE BAS, M. J. 1987. Nephelinites and carbonatites. In: FITTON, I. G.; UPTON, B. G. J. (Ed.) **Alkaline Igneous Rocks**. London: **The Geological Society by Blackwell Scientific Publications**. p. 53-84

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.

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

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.

MARIANO, A. N. 1989. Economic geology of rare Earth minerals. **Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy**, v. 21, p. 308-338.

MENEGOTO, 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.

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

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.

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 Petroológico 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.; 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**. Brasília: DNPM, v. 1, p. 9-53.

SERVICE, R. F. (2010). Nations Move to Head Off Shortages of Rare Earths. **Science** 26 March 2010: Vol. 327. Nº. 5973, pp. 1596–1597. DOI: 10.1126/Science. 327.5973.1596.

SMITH, M.P.; HENDERSON P.; PEISHAN, Z.1999. Reaction relationships in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit Inner Mongolia, China: implications for the relative stability of rare-earth element phosphates and fluorocarbonates. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v.134, p. 294-310.

STONE, R. (2009). As China's Rare Earth R&D Becomes Ever More Rarefied, Others Tremble. **Science**, V. 325, p. 1336-1337. [DOI:10.1126/science.325_1336]

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.; 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 alkaline district of Lages, SC, Brazil. *Geochim. Brasil*, G8:179-214.

TRAVERSA, G. ; GOMES, C. B. ; BROTZU, P. ; BURAGLINI, N. ; MORBIDELLI, L. ; PRINCIPATO, M. S. ; RONCA, S. ; RUBERTI, E. 2001 . Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxa complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). **Academia Brasileira de Ciências**, v.73 p. 71-98

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.

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

WYLLIE, P. J.; LEE, W. J. 1998. Model system controls and conditions for formation of magnesiocarbonatite e calciocarbonatite magmas from mantle. *Journal of Petrology*, v. 39, p. 1885-1893.

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

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 Mineralogist**, v.46, p.741-752.

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.