



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

**CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS DE TERRAS RARAS
NOS GRANITOS SERRA DO ENCOSTO, SERRA DOURADA E
SEUS PRODUTOS DE ALTERAÇÃO, GOIÁS/TOCANTINS,
BRASIL: POTENCIAL PARA A FORMAÇÃO DE
MINERALIZAÇÕES DO TIPO ADSORÇÃO IÔNICA**

Igor Vasconcelos Santana

Tese de Doutorado nº 186

Área de concentração: Prospecção e Geologia Econômica

Brasília-DF, Brasil

2022

Igor Vasconcelos Santana

**Caracterização dos minerais de terras raras nos granitos
Serra do Encosto, Serra Dourada e seus produtos de
alteração, Goiás/Tocantins, Brasil: potencial para a
formação de mineralizações do tipo adsorção iônica**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Geologia. Área de concentração: Prospecção e Geologia Econômica.

Universidade de Brasília - Instituto de Geociências

Tese de Doutorado nº 186

Orientador: Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho

Brasília-DF, Brasil

2022

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

VV331c Vasconcelos Santana, Igor
Caracterização dos minerais de terras raras nos granitos Serra do Encosto, Serra Dourada e seus produtos de alteração, Goiás/Tocantins, Brasil: potencial para a formação de mineralizações do tipo adsorção iônica / Igor Vasconcelos Santana; orientador Nilson Francisquini Botelho. -- Brasília, 2022.
190 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Geologia) -- Universidade de Brasília, 2022.

1. Minerais de terras raras. 2. Granito Serra do Encosto. 3. Granito Serra Dourada. 4. Adsorção iônica de terras raras. 5. Intemperismo de granitos. I. Francisquini Botelho, Nilson, orient. II. Título.

Igor Vasconcelos Santana

Caracterização dos minerais de terras raras nos granitos Serra do Encosto, Serra Dourada e seus produtos de alteração, Goiás/Tocantins, Brasil: potencial para a formação de mineralizações do tipo adsorção iônica

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Geologia. Área de concentração: Prospecção e Geologia Econômica.

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho
Orientador

Prof. Dr. Artur Cesar Bastos Neto
Examinador

**Prof. Dr. Claudinei Gouveia de
Oliveira**
Examinador

Prof. Dr. Francisco Javier Rios
Examinador

Brasília-DF, Brasil
2022

Agradecimentos

Para a realização deste trabalho contei, direta e/ou indiretamente, com a contribuição e o amparo de pessoas e instituições de pesquisa. À todas, expresso aqui a minha gratidão, sem citar nomes para não correr o risco de esquecer algum.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

Resumo

Este trabalho consiste na identificação e caracterização dos minerais de elementos de terras raras (ETR) que ocorrem no **maciço granítico Serra do Encosto**, localizado próximo à sede do município de Montividiu do Norte-GO, Brasil Central. Os minerais foram estudados nas diversas facies que compõem o maciço, assim como no saprólito formado às expensas daquelas identificadas como as mais abundantes e representativas do granito. Paralelamente, um perfil de intemperismo localizado no extremo sul do **maciço granítico Serra Dourada**, vizinho ao Serra do Encosto, foi da mesma forma caracterizado com o objetivo adicional de se realizarem testes de recuperação dos ETR a partir do granito saprolitizado, por meio de reações de troca iônica e oxirredução. Para este teste foi escolhido o segundo granito mencionado porque naquele encontra-se a primeira lavra de ETR do tipo adsorção iônica do Brasil (**depósito Serra Verde**) hospedado em um biotita granito “vermelho” grosseiro, de modo que a intenção deste estudo foi avaliar o potencial de outras facies do referido maciço de hospedar uma mineralização similar. No granito Serra do Encosto, representado em trabalhos anteriores como um corpo basicamente homogêneo, foram identificadas pelo menos cinco litofácies principais: biotita sieno-monzogranito branco e róseo, suas variantes porfiríticas e pegmatíticas, e sienogranito vermelho; outras facies pontuais minoritárias incluem variedades do gnaissificadas do granito, facies com hornblenda, granada, muscovita e coberturas lateritizadas. Nas amostras da Serra do Encosto, considerando rocha sã e saprólito, o teor médio de ETR é de 1.430 ppm, com extremos de até 4.097 ppm, e os minerais de ETR - ou minerais que as contêm em quantidades importantes - identificados foram zircão, titanita, monazita-(Ce), monazita-(La), monazita-(Nd), xenotima-(Y), allanita-(Ce), allanita-(La), fluoroapatita, thorita, bastnäsita-(Ce), bastnäsita-(La), bastnäsita-(Ce) rica em Th, niobato de Ti,Th,Y, niobato de Y, niobato de Ce,Fe,Y, e óxido de Ce. Destes minerais, a bastnäsita chama a atenção pela abundância e por formar-se em detrimento da allanita-(Ce), em texturas pseudomórficas e secundárias interpretadas como formadas pelo envolvimento de fluidos hidrotermais contendo F^- e CO_3^{2-} com aquelas rochas. No perfil de intemperismo da Serra Dourada - desenvolvido sobre muscovita-biotita granito róseo fino a médio - o teor de ETR é menor, da ordem de 843 ppm, com o extremo de 1.075 ppm observado no horizonte C₂ na metade inferior do perfil. Estes teores devem-se principalmente ao Ce, mais abundante que os demais ETR. Os minerais identificados no perfil foram monazita-(Ce), xenotima-(Y), zircão bastante metamórfico com inclusões de Th e U, thorita, bastnäsita-(Ce) e cassiterita. A recuperação de ETR deste perfil mostrou-se satisfatória, com taxas de até 85% em relação ao teor inicial medido na amostra antes dos “ataques” com os reagentes. O processo de extração revelou-se especialmente útil para a recuperação do Ce, principalmente durante a segunda etapa na qual um agente redutor - cloridrato de hidroxilamina - extrai as terras raras associadas a óxidos de Fe. No saprólito de ambos os maciços, caulinita, illita,

goethita e gibbsita foram as principais fases encontradas, sendo as duas primeiras as que mais adsorvem íons ETR³⁺ devido a sua alta superfície específica e carga superficial negativa. Quando comparado com outras facies do Serra Dourada, como a que hospeda o depósito Serra Verde, a que foi aqui estudada apresenta menor potencial de hospedar uma mineralização volumosa, haja vista que o perfil de alteração é relativamente raso, da ordem de 4 metros, e os teores de ETR são menores, pelo menos no perfil analisado. Por outro lado, o estudo mostrou que o maciço da Serra do Encosto pode revelar-se em uma importante fonte alternativa de ETR: os teores são elevados e há abundante mineralogia de ETR, o que poderia levar à formação de importantes corpos de minério desenvolvidos por processos intempéricos atuantes sobre o granito.

Palavras-chave: minerais de terras raras, granito Serra do Encosto, granito Serra Dourada, adsorção iônica de terras raras, intemperismo de granitos.

Abstract

This study consists in the identification and characterization of minerals with rare earth elements (REE) in the **Serra do Encosto granite**, located near the town hall of Montividiu do Norte, Goiás State, Brazil. The minerals were studied in the various facies that make up the massif, as well as in the saprolite formed at the expense of the most abundant and representative ones. In addition to it, a weathering profile located at the southern border of the **Serra Dourada granite**, next to the Serra do Encosto, was surveyed with the additional goal of performing a 2-step REE recovery test by means of ion-exchange reactions. The test was carried out in the latter granite because it hosts the first REE ion adsorption-type deposit in Brazil (Serra Verde Deposit), with the purpose to evaluate if a different facies - other than that where the deposit lies currently - is potential to host a similar mineralization. In the Serra do Encosto granite, previously depicted as a homogeneous massif, at least five lithofacies were recognized: pinkish biotite syeno-monzogranite, whitish biotite syeno-monzogranite, their porphyritic and pegmatitic varieties and a red biotite syenogranite; other minor facies include granite gneiss, hornblende/garnet/muscovite-bearing granites, saprolite and laterite cover. The REE average content, considering both fresh and weathered rock, was found to be 1,430 ppm, with extreme values up to 4,097 ppm, and the main REE minerals - or REE-bearing minerals - identified were zircon, titanite, monazite-(Ce), monazite-(La), monazite-(Nd), xenotime-(Y), allanite-(Ce), allanite-(La), fluoroapatite, thorite, bastnäsite-(Ce), bastnäsite-(La), Th-rich bastnäsite-(Ce), Ti,Th,Y-rich niobate, Y-rich niobate, Ce,Fe,Y-rich niobate and Ce-oxide. Bastnäsite draws the attention due to its abundance and association with allanite-(Ce), in secondary and pseudomorphic texture ascribed to hydrothermal alteration involving F^- e CO_3^{2-} -bearing fluids. The weathering profile (Serra Dourada) formed at the expense of fine-grained muscovite-biotite granite yields lower REE content, average of 843 ppm, but up to 1,075 ppm measured in the lower half of the profile. Those numbers are mostly due to Ce, the most abundant REE species. Accessory REE minerals (and others) identified were monazite-(Ce), xenotime-(Y), metamictic zircon with Th and U-bearing inclusions, thorite, bastnäsite-(Ce), fluorite, cassiterite and unresolved Fe-oxide. REE recovery from the profile samples has proved to be significant, up to 85% in respect to total REE contents yielded by total rock analyses. The leaching and reagents used in this study are suitable to the recovery of Ce, specially during the second step where a reducing agent - hydroxylammonium chloride, extracts the REE associated with Fe-oxides. Weathered samples contain kaolinite, illite, goethite and gibbsite, the former being the main host to adsorb the REE^{3+} due to its abundance and negative surface charge. When compared with other facies, such as the Serra Verde Deposit (coarse-grained reddish biotite granite), the fine-grained muscovite-biotite granite is less promising due to its shallower depth and lower REE grade. On the other hand, the study has shown that the Serra do Encosto granite can constitute a valuable REE source:

REE grade is high and there are abundant REE minerals that could lead to the deposition and formation of important ore bodies through the granite weathering.

Keywords: REE minerals, Serra do Encosto granite, Serra Dourada Granite, REE ion-adsorption, granite weathering.

Lista de Figuras

- Figura 1 – Localização e acesso pelas principais rodovias à área de estudo. Os maciços Serra Dourada e Serra do Encosto estão representados somente pelos seus respectivos contornos. 30
- Figura 2 – Imagem de radar GEMS evidenciando os GSD e GSE pertencentes ao Planalto do Alto Tocantins-Paranaíba, limitados pela Depressão do Tocantins. Imagem extraída de RadamBrasil (1981). 31
- Figura 3 – “Árvore cronológica” dos ETR, seus descobridores e datas em que foram identificados a partir de misturas consideradas como sendo “puras”. a) “Família” dos ETRP. b) “Família” dos ETRL. Compilado por Serra et al. (2015) com base nas referências por eles consultadas. 34
- Figura 4 – Abundância cósmica dos elementos químicos em função de seu número atômico. Abundâncias expressas em número de átomos do elemento para cada 10^6 átomos de Si, em escala logarítmica. Círculos vazios referentes a elementos com número atômico par. Círculos preenchidos referentes a elementos com número atômico ímpar. Produzido e atualizado por Greenwood & Earnshaw (2012), com base em Cameron (1973). 35
- Figura 5 – Abundância dos elementos na crosta continental superior (átomos do elemento a cada 10^6 átomos de Si) em função do seu número atômico. Campo em verde: principais elementos formadores das rochas. Em azul: os ETR. Campo em laranja: metais preciosos, mais raros. Em negrito: metais com ampla aplicação na indústria, cuja produção global ultrapassa 3×10^7 kg/ano. Fonte: Haxel et al. (2002). 36
- Figura 6 – Histórico da produção de óxidos de ETR em t/ano (eixo das ordenadas) a partir de monazita, xenotima, bastnäsita e argilas iônicas (IAD). A linha tracejada indica o preço em US\$/kg (referenciado ao valor do dólar de 1998). Compilado por Hoshino et al. (2016) com base em Survey (2015). 37
- Figura 7 – Exemplos de aplicações dos ETR em termos de volume e valor agregado dos produtos. Produzido por (FILHO; SERRA, 2014) com base em informações extraídas do sítio eletrônico da *Lynas Corporation* (<http://www.lynascorp.com>). 38
- Figura 8 – Tipos e distribuição mundial dos principais depósitos de ETR. Modificado (tradução) de Hoshino et al. (2016). 42

Figura 9 – Mapa com a localização de diversos IAD e prospectos na região do sudeste da China, Vietnã e Myanmar. Fonte: Hoshino et al. (2016), modificado com base em Sanematsu (2015), Yuan et al. (2013), Denghong et al. (2013).	44
Figura 10 – Maior detalhe da localização dos IAD no sudeste da China. Fonte: (ZHANG, 1990 apud ISHIHARA et al., 2008).	45
Figura 11 – Rota básica de produção de óxidos de ETR por processos de lixiviação com sulfato de amônia. O processo envolve a adição do sulfato de amônia e a troca iônica em si (veja equação 2.1), passando pela precipitação e cristalização de oxalatos e carbonatos de ETR, lavagem, calcinação e obtenção do produto final, composto de óxidos de ETR. Modificado por Hoshino et al. (2016) a partir de Chi & Tian (2008).	47
Figura 12 – Deslizamento causado pela injeção inadequada dos reagentes para extração dos ETR diretamente sobre a cobertura saprolítica. Fonte: (DIAN, 2000 apud ZHANG et al., 2016).	48
Figura 13 – Diagramas geoquímicos com diversas rochas parentais dos IAD mencionados na legenda. Compilado por Hoshino et al. (2016) com base em informações coletadas de Bao & Zhao (2008), Binghui & Shoujun (1994), Deng (1988), Renmin et al. (2007), Li et al. (2017), Huang (1989), Dianhao et al. (1989), Ishihara et al. (2008), Chengyu et al. (1990), Wu et al. (1993), Yueqing et al. (1981), Zhongmn et al. (1993) e Zhang (1990).	49
Figura 14 – Modelo esquemático da formação dos IAD ao longo do perfil de intemperismo. Fonte: Hoshino et al. (2016).	52
Figura 15 – Modelo simplificado de um cristal de caulinita, com os locais onde pode haver troca catiônica; l = diâmetro ao longo da direção [100]; h = espessura perpendicular a (001). Adaptado (tradução para o Português) de Ma & Eggleton (1999).	54
Figura 16 – Modelo simplificado dos grupos hidroxila (OH) e carboxila (COOH) responsáveis pela cargas negativas ao redor de uma partícula de húmus. Adaptado de (BRADY; WEIL, 1996 apud LEPSCH, 2016).	54
Figura 17 – Teor de P ₂ O ₅ correlacionado com a proporção de ETR recuperáveis em relação ao teor total de ETR na rocha total. Produzido Hoshino et al. (2016) com base em Sanematsu & Kon (2013) e Sanematsu et al. (2015).	55
Figura 18 – Mosaico de fotografias aéreas recobrando a área em estudo. A linha laranja marca a divisa entre os Estados Goiás, ao sul, e Tocantins, ao norte. Em amarelo, as cristas de quartzito do Grupo Serra da Mesa que, por delinearem bem os maciços, foram inseridas na figura para facilitar sua visualização. Sistema de referência: SIRGAS 2000. Fotos aéreas de	58

Figura 19 – Montagem do aparato de filtragem à vácuo das soluções. O filtro (branco) fica entre o copo cinza e o dissecador de vidro ligado à mangueira. Dentro deste está o pote de polietileno que recebe as soluções filtradas.	62
Figura 20 – Resumo ilustrativo do procedimento de extração sequencial. Versão modificada (tradução para Português) do original de Sanematsu (2015).	63
Figura 21 – Exemplos de rochas pertencentes ao Grupo Serra da Mesa. As fotos "a" e "b" ilustram o biotita-muscovita-quartzo xisto, vermelho, finamente foliado, enquanto as demais exibem caráter mais psamítico, observado pelo aumento da quantidade de quartzo até o quartzito sacaroidal em "f". Pontos de "a-f", SE-45, SE-30, SE-33, SE-36, SE-17 e SE-15, respectivamente.	67
Figura 22 – Afloramento de quartzito com ocorrência de vesuvianita e seu respectivo difratograma. Somente os 06 picos mais intensos foram marcados. Padrão cristalográfico compatível com a ficha nº 900-4770 elaborada por Galuskin et al. (2003), disponível para <i>download</i> no COD - <i>Crystallography Open Database</i> (https://www.crystallography.net/cod/).	68
Figura 23 – Lajeado de granito/pegmatito leucocrático da Suíte Mata Azul em “a”. Detalhe da rocha em “b” (22L 754947 8535804 UTM). Em “c”, detalhe de bloco de pegmatito com turmalinas negras visíveis, próximo ao Córrego Lajeado (22L 756103 8523721 UTM).	69
Figura 24 – Afloramento e blocos do hornblenda quartzito-monzonito porfirítico (22L 756254 8525178 UTM).	70
Figura 25 – Fotomicrografias do hornblenda quartzito-monzonito porfirítico.	70
Figura 26 – Diagramas de Harker relacionando os teores dos óxidos principais com o grau de alteração das amostras, dado pelo índice CIA.	74
Figura 27 – Diagramas de Harker relacionando os teores dos principais óxidos com a porcentagem de SiO ₂	75
Figura 28 – “Triade” de classificação proposta por Frost et al. (2001), com base em: a) “ <i>Fe-number</i> ” (MIYASHIRO, 1974). b) “ <i>Modified alkali-lime index</i> ” (PEACOCK, 1931). c) “ <i>Aluminum saturation index</i> ” (SHAND, 1943).	76
Figura 29 – Diagramas de Harker relacionando os teores de elementos-traço (ppm) com SiO ₂	78
Figura 30 – Diagramas binários relacionando o teor de terras raras com Nb+Ta, Th+U e Zr+Hf.	79
Figura 31 – Diagramas de Harker relacionando os ETR com o grau de intemperismo das amostras dado pelo índice CIA. A linha tracejada marca o limite onde CIA=60, que separa amostras coesas das intemperizadas.	80
Figura 32 – Padrões de ETR normalizados ao condrito. Valores condriticos de Boynton (1984).	81

Figura 33 – Diagrama SiO ₂ vs. ETR, comparando unidades ígneas da Folha Mata Azul com amostras do GSE obtidas neste trabalho. Demais suítes obtidas de Polo & Diener (2017); amostras do Serra Dourada também reportadas por Ward Carmen (2017).	88
Figura 34 – General elliptical aspect of the SEG, with quartzite crests delineating the massif. 1 - High core; 2 - Gentle hills; 3 - Flat surface. Note locations of photos a and b in the aerial photograph.	93
Figura 35 – A selection of lithotypes found in the SEG, labelled informally based in their fieldwork and hand sample appearance: p = pinkish facies; pf - porphyritic; w - whitish; w* - whitish (stained) r - reddish; b - black biotite-rich facies; hbl-qtz-mz - hornblende quartz monzonite.	95
Figura 36 – Representative samples of the coarse-grained pinkish syeno-monzogranite. Photo a) at 22L 761775 8527678 UTM; b) at 22L 756719 8534629 UTM; and c) at 22L 760480 8533103 UTM.	96
Figura 37 – SEM-EDS images and SEM-BSE spectra of REE minerals and REE-bearing minerals found in sample SED-06. 22L 756720 8534629 UTM. a) Monazite-(Ce) and zircon grains included in biotite. The inset shown in b) Bastnäsité-(Ce) pseudomorphs apparently replacing a previous phase, altered to an unresolved Mg,Al-SiO ₂ remnant phase. c) Biotite-included allanite-(Ce) and a mixture of allanite-(Ce) with bastnäsité-(Ce); small bastnäsité-(La,Nd) grain at the edge of biotite and its respective spectra. d) Bastnäsité-(Ce) pseudomorphs grown upon euhedral (likely allanite) associated with an unresolved Mg,Al-SiO ₂ phase; Fe,Ti-oxide (likely ilmenite) veinlets in muscovite.	97
Figura 38 – SEM-EDS images and SEM-BSE spectra of REE minerals found in sample SED-10. 22L 760480 8533103 UTM. a) SEM-BSE image of the brownish grain shown in b) where zircon euhedral grains are next to allanite altered to an association of bastnäsité-(Ce) and Fe,Al-SiO ₂ phase. c) and d) SEM-BSE images exhibiting the same kind of association;the whitest lines in d) correspond to Th-rich bastnäsité-(Ce). e) Same as the previous ones, but there is also a rounded fluoroapatite grain and Fe-oxide occurrence. f) K-feldspar lamellae in host plagioclase with bastnäsité-(La) inclusions. g) Bastnäsité-(La) being formed at the edge of hornblende and its respective SEM-EDS spectra.	99

Figura 39 – SEM-EDS images and SEM-BSE spectra of REE minerals found in sample SED-11. 22L 760572 8532601 UTM. a) Bastnäsitate-(La) pseudomorphs and veinlets. b) Whitest spot on the lower left corner depicts a Th-rich bastnäsitate-(Ce) with high La and Nd contents; Mn-oxide around bastnäsitate-(Ce) and its respective SEM-EDS spectra. c) Allanite-(La) and bastnäsitate-(La) surrounding a biotite lamellae. d) Association between Mn and Ce-oxide irregular agglomerates, next plagioclase.	100
Figura 40 – Representative examples of the porphyritic biotite syeno-monzogranite. Figure a) at 22L 758630 8527868 UTM; Figure b) at 22L 760874 8531995 UTM.	101
Figura 41 – Representative SEM-BSE images or REE phases found in sample SED-12, the porphyritic variety of the pinkish syeno-monzogranite located at Capivara Creek (22L 760874 8531995 UTM). a) Stubby zircon grain next to striped allanite-(Ce); xenotime-(Y) and bastnäsitate-(Ce) pseudomorphs. b) Detail of the white fringe in between allanite-(Ce) and biotite. seen in the previous picture, made up of bastnäsitate-(Ce). c) Bastnäsitate-(Ce) rims around allanite-(Ce). d) Two subhedral striped allanite-(Ce) grains possibly due to composition variation and a stubby zircon. e) Bastnäsitate-(Ce) fringes around altered allanite-(Ce) with a small titanite inclusion. f); g) and h) Bastnäsitate-(Ce) pseudomorphs and respective SEM-EDS spectra.	102
Figura 42 – Representative SEM-BSE images of REE minerals found in sample SED-25, the porphyritic variety of the pinkish syeno-monzogranite (22L 758630 8527868 UTM). a) and b) and c) Appearance of bastnäsitate-(Ce), bastnäsitate-(La) and the unresolved Fe,Al-SiO ₂ mass as seen in petrographic microscope. d) Euhedral relict of allanite altered to bastnäsitate-(La) and Fe,Al-SiO ₂ . e) Plagioclase “speckled” with tiny bastnäsitate-(La) veinlets.	104
Figura 43 – Representative SEM-BSE images of REE minerals found in sample SED-21 (22L 756771 8530159 UTM). a) Cluster of euhedral monazite-(Ce) grains included in biotite. b) and c) Zircon and monazite-(Ce). d) Zircon, fluoroapatite and xenotime-(Y). e) Monazite-(Ce) and thorite included in an unresolved Fe,Al-SiO ₂ phase with multiple minute Th-oxide grains. Other elements in the SEM-EDS spectra are attributed to monazite and Fe,Al-SiO ₂ relict affected by the electron beam.	105

Figura 44 – Representative SEM-BSE images of allanite-(Ce) and other REE minerals found in sample SED-26 (22L 757686 8531761 UTM). a) Partially altered allanite-(Ce) exhibiting zones of various degrees of alteration within the grain, where the LREE contents appear progressively higher until all of it have been converted to bastnäsite-(Ce), as shown in b) and d). c) Interesting mode of occurrence of tiny bastnäsite-(Ce) grains in between biotite flakes. e) Bastnäsite-(Ce) fringes around the unresolved Fe,Al-SiO ₂ phase, possibly relict from allanite hydrothermal alteration.	106
Figura 45 – Representative image of sample SED-09, the porphyritic white syenomonzogranite. 22L 759266 8533666 UTM.	107
Figura 46 – Representative SEM-BSE images of sample SED-09, its REE minerals and related phases (22L 759266 8533666). a) Green hornblende and neighbouring orange-brownish grains made up by an unresolved Fe,Al-SiO ₂ phase, which are commonly associated with the LREE fluorocarbonates. c) and d) Fe,Al-SiO ₂ mass with tiny needles of an unresolved phosphate containing Th, Nd, La and Ca. e) and f) and g) Ce-oxide veinlets and clusters. h) Fractured titanite grain.	108
Figura 47 – Representative sample SED-14, the “red” granite (22L 761626 8528028 UTM).	109
Figura 48 – Representative SEM-BSE images of REE minerals in the “red” monzonite. 22L 761627 8528028 UTM. a) Bastnäsite-(Ce) pseudomorphs associated with an unresolved Fe,Al-SiO ₂ phase. b) LREE fluorocarbonate (or carbonate) with higher C-peak and their respective SEM-EDS spectra. c and d) Bastnäsite-(Ce) and the accompanying Fe,Al-SiO ₂ phase. e) Euhedral zircon grain with a bastnäsite-(La) inclusion and its respective SEM-EDS spectra. f) and G) La-rich bastnäsite-(Ce). h) Bastnäsite-(Ce) rim around unresolved Fe,Al-SiO ₂ phase with neighbouring Mn,Ce-oxide.	110
Figura 49 – Representative SEM-BSE images of REE-bearing niobates. a) Ti,Th,Y-rich unresolved niobate. b) Biotite-included Y-rich niobate. c) Ce,Fe,Y-rich unresolved niobate.	112
Figura 50 – Mode of occurrence of sample SED-20 (22L 760995 8533152 UTM).	113
Figura 51 – Representative photomicrographs of sample SED-20. Note biotite homogeneously distributed in the quartz-feldspathic groundmass. FOV - diameter of field of view.	113
Figura 52 – General aspect of the granite-gneiss outcrop found in the Southern SEG. Note the gneissic banding. 22L 761602 8524417 UTM.	114

Figura 53 – Figure a): K,Th,U total count comparing the “normal” granite and its pegmatitic counterpart (22L 756988 8529842 UTM). Figure b) Pegmatite dyke in contact with the coarse-grained white syeno-monzogranite. 22L 757686 8531761 UTM.	115
Figura 54 – Representative picture and sampling location of the weathered white syeno-monzogranite. 22L 757699 8531962 UTM.	115
Figura 55 – Representative SEM-BSE images and sampling location of the weathered syeno-monzogranite. Figure a) from SEI-02; figures b-e) from SEI-03 (22L 757699 8531962 UTM); figures f-j from sample SEI-04 (22L 758114 8533142 UTM). a) Resistate monazite-(Ce). b) Ce-oxide pseudomorph filling gaps between altered biotite and Fe-oxides. c) Ce-oxide veinlet and its respective SEM-BSE spectra around quartz. d) Orbicular pattern made up Ce-oxide aggregates. e) Ti-oxide (possibly rutile) needles “embedded” in a Fe,Al-SiO ₂ groundmass. f) Xenotime-(Y) “included” in a Fe,Al-SiO ₂ groundmass. g) Ce-oxide “fringes”. h) and i) Monazite-(Nd) pseudomorphs and zircon dispersed in the Fe,Al-SiO ₂ groundmass. j) Bastnäsite-(La) pseudomorphs in the Fe,Al-SiO ₂ groundmass.	117
Figura 56 – Weathering profile at the pinkish syeno-monzogranite domain (22L 760489 8533004 UTM) with the approximate locations of two saprolite samples.	119
Figura 57 – Diffractogram of sample SEI-08 illustrating the mineralogy of the granite saprolite. Only major distinctive peaks were labelled. Approximate d-spacings for kaolinite and gibbsite, manually inserted; the other d-spacings were automatically set by the software. Use hammer for an approximate vertical scale.	119
Figura 58 – Diffractogram illustrating the mineralogy of the laterite sample SED-27L (22L 758715 8534646 UTM). Only major distinctive peaks were labelled. Approximate d-spacings for kaolinite and gibbsite, manually inserted. Hematite not shown, but possibly present as well, its most intense peak around 33-33.5° 2θ. Zircon not shown, but identified in SEM. Low peak intensities due to abundance of Fe-bearing minerals, which fluorescence and absorption of the incident x-rays can repress total counting.	120
Figura 59 – Laterite sample SED-27L and SEM-BSE images of REE-related phases (22L 758715 8534646 UTM). a) Aspect of the laterite sample. b) Isolated resistate zircon grain in the Fe,Al-SiO ₂ groundmass. c) Fe-oxide veinlets in the Fe,Al-SiO ₂ groundmass. d) Ce-oxide in the Fe,Al-SiO ₂ groundmass.	120

Figura 60 – Diffractograms of non-magnetic and magnetic fractions of sample CBD-02. Blue arrows depict peaks of the Si(111) disc sample holder. 22L 756772 8530157 UTM.	121
Figura 61 – SEM-EDS spectra of monazite-(Nd) and monazite-(Ce). Note also the differences in Th, Y and Ca contents.	124
Figura 62 – SEM-EDS spectra of the grain exhibited in Figure 46g, mostly made up by Ce-oxide with other elements from phases nearby.	127
Figura 63 – Binary diagrams comparing the LREE and HREE grade (ppm) in fresh and weathered samples. Black and red marks for fresh and weathered samples, respectively.	128
Figura 64 – Schematic REE pathway for rock-forming minerals and accessory minerals in the SEG. Figure inspired in examples such as those from Anand & Paine (2002) (and references therein) and Ward Carmen (2017), modified to the present case.	129
Figura 65 – Plots “a” and “b”: K ₂ O wt% vs. SiO ₂ wt% (PECCERILLO; TAYLOR, 1976) and A/NK vs A/CNK (molar) (SHAND, 1943) cassification diagrams. In “c”: chondrite-normalized REE patterns of the consulted references from Table 10; In “d”: chondrite-normalized REE patterns of samples 20 to 25. Chondrite values from Boynton (1984).	141
Figura 66 – Studied profile and samples location. Numbers in parenthesis indicate REE grade in ppm.	142
Figura 67 – Combined XRD diffractograms of bulk samples 20 and 25.	144
Figura 68 – Clay-sized diffractogram of sample 20 - air dried, ethylene glycol-solvated and heated to 490°C.	146
Figura 69 – SEM-BSE images of accessory minerals found in fresh parental granite - sample 25.	148
Figura 70 – SEM-BSE images of accessory minerals found in weathered samples. . .	151
Figura 71 – Chondrite-normalized patterns of extracted REE after the complete leaching process. Step 1 - blue line; Step 2 - red line. Chondrite values from Boynton (1984).	153
Figura 72 – Schematic model of REE mobility in the weathering profile surveyed. .	159

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resumo de alguns usos dos ETR. Modificado de Binnemans & Jones (2015).	27
Tabela 2 – Teor de ETR, Th e U em minerais de ETR - ou portadores de ETR - e respectivos depósitos representativos. Modificado (tradução para o Português) do original de Hoshino et al. (2016) (p. 168), onde constam as referências bibliográficas utilizadas por aqueles autores. <i>REE - elementos de terras raras; LREE - elementos de terras raras leves; HREE - elementos de terras raras pesadas; BdL - abaixo do limite de detecção.</i>	41
Tabela 3 – Classificação e algumas características dos principais tipos de depósitos de ETR. Traduzido do original de (HOSHINO et al., 2016).	43
Tabela 4 – Reagentes químicos utilizados no processo de extração sequencial e as respectivas fases com as quais houve reação em cada etapa.	61
Tabela 5 – Teor de ETR em amostras de xistos relativos ao Grupo Serra da Mesa, gentilmente cedidos pelo Serviço Geológico do Brasil.	66
Tabela 6 – Resultados das análises de rocha total. Legendas (litotipos) na página 70.	82
Tabela 7 – Teores dos ETR estimados para a crosta superior, em ppm. Modificado e extraído da compilação feita por Rudnick et al. (2003) com base nas referências citadas na tabela.	85
Tabela 8 – Faixas e teores médios de ETR do saprólito desenvolvido a partir de rochas parentais (maioria granitos) no sudeste da China. Valores compilados da revisão feita por Sanematsu & Watanabe (2016), onde estão as referências acerca de cada depósito.	86
Tabela 9 – Teores de ETR nos granitos parentais de alguns maciços da Província Estanífera de Goiás. Facies intemperizadas, albitizadas, greizenizadas, entre outras não estão listadas nesta tabela, mas podem ser encontradas nas referências listadas.	87
Tabela 10 – Consulted references where total rock chemical data is reported for the SDG.	139
Tabela 11 – Summarized statistical parameters of reported SDG chemical analyses from references of the previous Table.	139
Tabela 12 – Results of whole-rock analysis of samples 20 to 25.	143
Tabela 13 – Results of the sequential leaching process. The residue = Whole-rock REE - total extracted; The recovery = (Total extracted / whole-rock REE)x100.	152

Tabela 14 – Calculated Tau coefficients of elements along the weathering profile, compared with sample 25 and assuming Al as the immobile element. . . .	155
Tabela 15 – Dados brutos referentes à extração sequencial. Valores em ppb, sem considerar o fator de diluição de 95x. Etapa 1 (vide Seção 3.2.3). . . .	180
Tabela 16 – Dados brutos referentes à extração sequencial. Valores em ppb, sem considerar o fator de diluição de 95x. Etapa 2 (vide Seção 3.2.3). . . .	183

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivos	29
1.2	Localização e acessos	29
1.3	Aspectos fisiográficos	30
2	REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	Generalidades e aspecto histórico dos ETR	33
2.1.1	Abundância dos ETR	35
2.1.2	Terras raras no Brasil e além: histórico, usos e produção	36
2.2	Mineralogia dos ETR	39
2.3	Tipos de depósitos de ETR	40
2.3.1	Depósitos de adsorção iônica (IAD) de ETR	43
2.3.1.1	Assinaturas geoquímicas da rocha parental	48
2.3.1.2	Minerais de ETR nos IAD	50
2.3.1.3	ETR no perfil de intemperismo	51
2.3.1.4	Adsorção dos ETR	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	Mapeamento geológico e amostragem	57
3.1.1	Fotografias aéreas	57
3.1.2	Saídas de campo	59
3.2	Análises químicas e mineralógicas	59
3.2.1	Análises de rocha-total	59
3.2.2	Difração de raios-x	60
3.2.3	Extração sequencial	60
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	63
4	RESULTADOS	65
4.1	Geologia do Granito Serra do Encosto e minerais de terras raras associados	65
4.1.1	Unidades encaixantes	65
4.1.1.1	Grupo Serra da Mesa	65
4.1.1.2	Suíte Mata Azul	66
4.1.1.3	Hornblenda quartzo-monzonito	69
4.1.1.4	Facies ígneas	71
4.2	Assinaturas geoquímicas - Granito Serra do Encosto	72

4.2.1	Óxidos principais	73
4.2.2	Elementos-traço	76
4.2.3	Terras Raras	79
4.3	Background e teores anômalos	85
4.4	Artigo 1	89
4.4.1	Introduction	89
4.4.2	Materials and methods	90
4.4.3	Geological background	91
4.4.4	Fisiographic aspects	92
4.4.5	Results	93
4.4.6	Geochemical signature	93
4.4.7	SEG facies and respective REE minerals	94
4.4.7.1	Coarse-grained pinkish syeno-monzogranite	95
4.4.7.1.1	Porphyritic variety (Sed 25 and 12)	101
4.4.7.2	White coarse-grained syeno-monzogranite	103
4.4.7.2.1	Porphyritic variety (SED-09)	106
4.4.7.3	“Red” granite (sed14)	107
4.4.7.4	Black “biotite gneiss” (Sed 20)	111
4.4.7.5	Granite gneiss	112
4.4.7.6	Pegmatite dykes	114
4.4.8	REE minerals in weathered samples	114
4.4.8.1	Laterite	116
4.4.8.2	Pan concentrate	118
4.4.9	Discussions	122
4.4.10	Conclusions	129
4.5	Artigo 2	131
4.5.1	Introduction	132
4.5.2	Materials and analytical methods	133
4.5.2.1	Sequential leaching	134
4.5.3	Serra Dourada Granite	135
4.5.3.1	Geochronology	137
4.5.4	Geochemistry	139
4.5.5	Weathering profile description	140
4.5.6	Mineralogical characterization	144
4.5.6.1	XRD - Bulk sample	144
4.5.6.2	XRD - Clay-sized fraction	145
4.5.6.3	SEM - REE-bearing minerals in the parental granite	146
4.5.6.3.1	REE silicates and phosphates	147
4.5.6.3.2	LREE fluorocarbonates	147

4.5.6.4	SEM - REE minerals in weathered granite	148
4.5.7	Results of sequential leaching	150
4.5.8	Mass transfer and volumetric strain	153
4.5.9	Discussions	155
4.5.10	Conclusions	159
5	CONCLUSÕES	161
	BIBLIOGRAFIA	163
	APÊNDICES	177
	APÊNDICE A – DADOS BRUTOS (ICP-MS) DOS TESTES DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL - GRANITO SERRA DOURADA	179
	APÊNDICE B – MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA ESTUDADA - POR- ÇÃO SUL DO GRANITO SERRA DOURADA E IMEDIAÇÕES, GOIÁS/TOCANTINS, BRASIL CEN- TRAL	187
	APÊNDICE C – MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA ESTUDADA - GRA- NITO SERRA DO ENCOSTO E IMEDIAÇÕES, GOIÁS/TOCANTINS, BRASIL CENTRAL	189

1 Introdução

A extração de metais, seu manuseio e transformação em artefatos úteis à civilização são processos que tiveram estreita relação com a evolução de muitas civilizações, influenciando diretamente no curso da história no sentido de que comunidades que dominavam as técnicas primordiais de mineração e metalurgia possuíam vantagem “tecnológica” sobre outras. Desde a pré-história humana e além, passando pelas Idades Antiga, Média, Moderna e Contemporânea, a “evolução tecnológica” calcada nos primórdios dos processos minero-metalúrgicos perdura até os dias atuais, em que os mais diversos bens minerais foram sendo trabalhados para atender o Homem em suas mais diversas necessidades à altura de seu tempo. Atualmente não é diferente, e a vida em sociedade na forma atual, junto à toda tecnologia existente, é quase impossível de existir sem o emprego das mais variadas *commodities* minerais nas suas mais diversas formas e aplicações, o que por si só já constitui justificativa para seu aproveitamento racional e responsável. Entre os diversos elementos químicos utilizados pela sociedade moderna estão aqueles pertencentes à família das terras raras, mais conhecidos como **Elementos de Terras Raras (ETR)**, sendo eles os Lantanídeos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), adicionados do Ítrio (Y) e o Escândio (Sc)¹.

Os ETR podem ser subdivididos com base no seu número atômico, sendo o La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu denominados de elementos de terras raras leves (ETRL) e os demais Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu chamados de elementos terras raras pesadas (ETRP)². Esta subdivisão não é feita por conveniência somente, mas também pelo fato de que os ETRL exibem afinidade e comportamento geoquímico semelhante, assim como os ETRP têm entre si. A mineralogia dos ETR é variada, sendo que denominam-se **minerais de ETR** aqueles em que estes elementos são parte fundamental, constituintes majoritários do mineral, e **minerais portadores de ETR** aqueles em que estes elementos não são constituintes fundamentais mas estão presentes na forma de substituições. [Chakhmouradian & Wall \(2012\)](#) citam como exemplos de alguns minerais portadores de ETR a mosandrita, apatita, ewaldita e perovskita, nos quais o teor de ETR está na ordem de $1-2 \times 10^5$ ppm. Zircão, titanita e allanita são outros minerais importantes neste sentido, de serem

¹ Este grupo com os 17 elementos citados é a recomendação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), mas nas geociências o Sc não é comumente considerado no grupo dos ETR devido ao seu pequeno raio iônico, destoante dos demais. O Pm não forma isótopos estáveis; o único radionuclídeo formado naturalmente, ¹⁴⁷Pm, é tão pouco abundante na crosta que sua detecção e quantificação são impraticáveis ([CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012](#))

² O elemento Y entra no subgrupo dos ETRP porque seu raio iônico é similar ao do Ho, e seu comportamento geoquímico semelhante ao dos demais ETRP

portadores de ETR, por incorporarem quantidades significativas destes elementos.

Os ETR têm sua importância porque são matéria-prima para a fabricação de centenas de produtos que envolvem alguma forma de tecnologia moderna. A Tabela 1, apresenta uma lista com exemplos de alguns dos vários usos dos ETR na sociedade moderna. Estes elementos estão ao nosso redor ainda que não possamos vê-los, em componentes de partes de automóveis, computadores, *smartphones*, catalizadores, ímãs de alto rendimento, na medicina, em produtos cerâmicos, entre outros, de modo que é crucial que se saiba onde e como extrai-los de forma responsável para nosso próprio benefício. Segundo [Chakmouradian & Wall \(2012\)](#), os ETR são popularmente conhecidos como “*green metals*” (“metais verdes”) porque estão aplicados em geradores de sistemas alternativos de produção de energia, contribuindo para a diminuição da queima de combustíveis fósseis e conseqüentemente emissão de poluentes.

O Brasil teve sua importância maior no cenário dos ETR no final do século XIX e início do século XX, quando estas ainda eram predominantemente produzidas a partir do beneficiamento de concentrados de monazita obtidos de depósitos residuais (*beach placers* de areias monazíticas), inicialmente das praias de Prado-BA e posteriormente do litoral do Espírito Santo e Rio de Janeiro ([FILHO; SERRA, 2014](#)). A monazita era a fonte dos óxidos de Th e Ce, usados na fabricação de mantas de gás incandescente para uso em lâmpadas, antes do advento e popularização da iluminação por energia elétrica. Até a década de 1930, 100 mil toneladas de concentrado de monazita haviam sido produzidos no mundo, dos quais cerca de 70% provenientes do Brasil ([OVERSTREET, 1967](#) apud [CHAKMOURADIAN; WALL, 2012](#)). Já no ano de 2021 somente, estima-se que a produção global tenha sido de 280 mil toneladas de óxidos de ETR (sem considerar o Y e Sc), das quais mais da metade provenientes da China ([SURVEY, 2022](#)). Outros países produtores incluem Austrália, Brasil, Burma, Burundi, Índia, Madagascar, Rússia, Tailândia, Vietnã e outros, com produção em 2021 de aproximadamente 110 mil toneladas de óxidos de ETR ([SURVEY, 2022](#)). Estes números revelam um expressivo aumento na produção de ETR devido ao desenvolvimento de novas tecnologias deles dependentes, com conseqüente demanda por mais matéria-prima e necessidade de expansão das reservas e produção. Além da quantidade produzida, outra diferença marcante dos dias atuais para com o início do século XX é que as areias monazíticas deixaram de ser a principal fonte destes elementos, e outros tipos de depósitos, em situações geológicas variadas entraram em cena. Esta diversificação de rochas hospedeiras e minerais de minério de ETR serão abordados no Capítulo 2, mas nesta introdução vale dizer que o presente estudo aborda uma mineralização que está relacionada ao intemperismo de granitos enriquecidos naqueles elementos. Mais especificamente, este trabalho aborda as mineralizações em ETR relacionadas aos **Granitos Serra do Encosto (GSE)** e **Serra Dourada (GSD)**, situados no meio-norte do Estado de Goiás já na divisa com o Tocantins. Trata-se de granitos que vêm chamando a atenção de outros pesquisadores desde a década de 1970, inicialmente pelas suas ocorrências de cassiterita, e

Tabela 1 – Resumo de alguns usos dos ETR. Modificado de [Binnemans & Jones \(2015\)](#).

ETR	Aplicações
Lantânio (La)	Baterias de NiMH, vidros ópticos, lâmpadas fosforescentes, catalizadores, ligas metálicas
Cério (Ce)	Agente de polimento, descolorante, vidros temperados, catalizadores, ligas metálicas
Praseodímio (Pr)	Pigmento em vidros e cerâmicas, lasers, ligas metálicas
Neodímio (Nd)	Ímãs permanentes de Nd-Fe-B, motores elétricos
Samário (Sm)	Ímãs permanentes de Sm-Co, capacitores cerâmicos, radioterapia
Európio (Eu)	Lâmpadas fosforescentes
Gadolínio (Gd)	Agente de contraste na ressonância magnética, aditivo em ímãs de Nd-Fe-B, lâmpadas fosforescentes
Térbio (Tb)	Lâmpadas fosforescentes, ligas metálicas, ímãs
Disprósio (Dy)	Aditivo em ímãs de Nd-Fe-B, ligas metálicas
Hólmio (Ho)	
Érbio (Er)	Ímãs, aditivos, fibra óptica, pigmentos, lasers, radioterapia, fontes de raios-X
Túlio (Tm)	
Itérbio (Yb)	
Lutécio (Lu)	Tomógrafo para imageamento médico
Ítrio (Y)	Lâmpadas fosforescentes vermelhas, indústria cerâmica, aditivo em ligas com magnésio

mais recentemente pelas mineralizações de ETR que eles hospedam.

A alteração hidrotermal e posteriormente supergênica de granitos enriquecidos em minerais de ETR (ou portadores de ETR) leva a um enriquecimento secundário destes elementos no saprólito granítico, seja pela formação de minerais de ETR supergênicos e/ou pela adsorção de íons ETR^{3+} liberados destes minerais na superfície de argilominerais. Estas acumulações nos produtos da alteração de rochas parentais (principalmente, mas não exclusivamente, granitoides) recebem o nome de **depósitos de adsorção iônica de ETR (IAD)** (“argilas iônicas”, “*ion-adsorption deposits*”, “*ionic clays*”), e trata-se do caso em estudo neste trabalho. Estes depósitos diferem de outros principalmente no sentido de que os ETR não são recuperados diretamente de minerais de minério tradicionais como monazita, apatita e bastnäsita por exemplo, mas dos argilominerais presentes no

material intemperizado.

Este estilo de mineralização é atrativo porque os perfis de alteração podem apresentar enriquecimento de ETR em relação à rocha parental e, embora os teores sejam geralmente mais baixos que em outros tipos de depósito (geralmente menores que 0,3 wt% óxidos de ETR_2O_3 mais ou menos) a lavra é mais simples: possuem ampla distribuição em área, a lavra pode ser feita a céu aberto com “baixo custo” operacional (sem necessidade de detonação, britagem e moagem), exibem baixos teores de U e Th, e em alguns casos exibem altas proporções de ETRP (mais valorizadas que as ETRL) (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; KANAZAWA; KAMITANI, 2006; HOSHINO et al., 2016). Além do mais, segundo Chi & Tian (2008), os IAD respondem por aproximadamente 80% dos recursos mundiais em ETRP). Por outro lado, o beneficiamento e recuperação dos ETR a partir dos argilominerais e sua individualização em compostos não é algo trivial, sendo feita por meio de reações de troca iônica com ácidos ou sais de amônia por exemplo, posteriormente concentrados na forma de óxidos/hidróxidos, cloretos, carbonatos, entre outros, por meio de processos complexos (mais informações e referências sobre tema são dadas no capítulo 2).

No GSD existem trabalhos mineiros avançados para operacionalizar uma mina de ETR do estilo IAD, cujos direitos de lavra - à época de escrita deste trabalho - são outorgados à Mineração Serra Verde. Esta lavra é importante porque é a primeira do tipo a ser desenvolvida no Brasil, além de tratar-se de um dos poucos IAD fora da região do sudeste da China. Acredita-se que o GSE tenha o mesmo potencial que o GSD para hospedar importantes mineralizações de ETR, o que pode culminar em ampliação das reservas e produção nacional. Neste sentido, este trabalho faz a caracterização mineralógica e geoquímica do GSE, a fim de avaliar o seu potencial para formar um IAD similar ao que existe no GSD. Adicionalmente, neste último granito foram realizados testes de recuperação de ETR em um perfil de alteração fora dos atuais limites do depósito da Mineração Serra Verde, em uma facies granítica diferente, para avaliar seu potencial de hospedar uma mineralização similar.

Este é o tema e as linhas gerais que serão abordadas neste trabalho. Espera-se que este estudo possa ampliar e contribuir com o estudo e caracterização das ocorrências de ETR no Brasil, como forma de valorizar e desenvolver os recursos naturais do País.

1.1 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o estudo da mineralogia e geoquímica dos ETR no **Granito Serra do Encosto (GSE)** e seus produtos de alteração, verificação da variabilidade de fácies dentro do maciço e como os minerais de ETR se apresentam em cada uma. Além disso, foi feito um teste de recuperação de ETR por meio de reações de troca iônica e extração sequencial (explicada em detalhes no Capítulo 3), em um perfil de alteração no extremo sul do **Granito Serra Dourada (GSD)**. Os resultados são comparados com outros depósitos do sudeste da China e espera-se que isso possa contribuir para o entendimento e desenvolvimento dos IAD localmente.

As metas mais específicas descritas abaixo visam dar suporte a algumas questões básicas que têm de ser levadas em consideração durante a caracterização das mineralizações, destacando-se:

- Mapeamento faciológico do GSE visando a identificação das facies mais potenciais para acumular os ETR;
- Identificação dos minerais de ETR e dos minerais portadores de ETR no GSE e suas respectivas fácies;
- Descrição do granito saprolitizado, assim como sua caracterização química e mineralógica;
- Identificação dos minerais de ETR em um perfil de alteração na borda sul do GSD, e definição dos horizontes onde há enriquecimento/depleção de ETR;
- Determinação das taxas de recuperação dos ETR nas amostras do perfil analisado;
- Comparação do GSE e GSD com outros granitos para avaliação da sua potencialidade.

1.2 Localização e acessos

A área em estudo situa-se no meio norte do Estado de Goiás, sendo que o limite mais setentrional do GSD já localiza-se dentro do Estado do Tocantins (Figura 1). O acesso, tendo Brasília-DF como ponto de partida, pode ser feito pela BR-080 passando pelos municípios de Padre Bernardo e Barro Alto até a confluência com a BR-153 (rodovia Belém-Brasília). A partir daí passa-se pelos municípios de Uruaçu, Campinorte e Santa Tereza de Goiás, onde deve-se acessar a rodovia estadual GO-241. Esta rodovia leva até a cidade de Formoso-GO, próximo da qual há um trevo que permite acesso à rodovia GO-142, que por sua vez leva até as cidades de Trombas-GO e Montividiu do Norte-GO. Estas duas últimas servem de “base” quando deseja-se chegar ao GSE e borda oeste do GSD. Alternativamente, sem sair da GO-241, chega-se à cidade de Minaçu-GO, que

serve de ponto de apoio para acessar a borda oeste do GSD, por meio de estradas não pavimentadas.

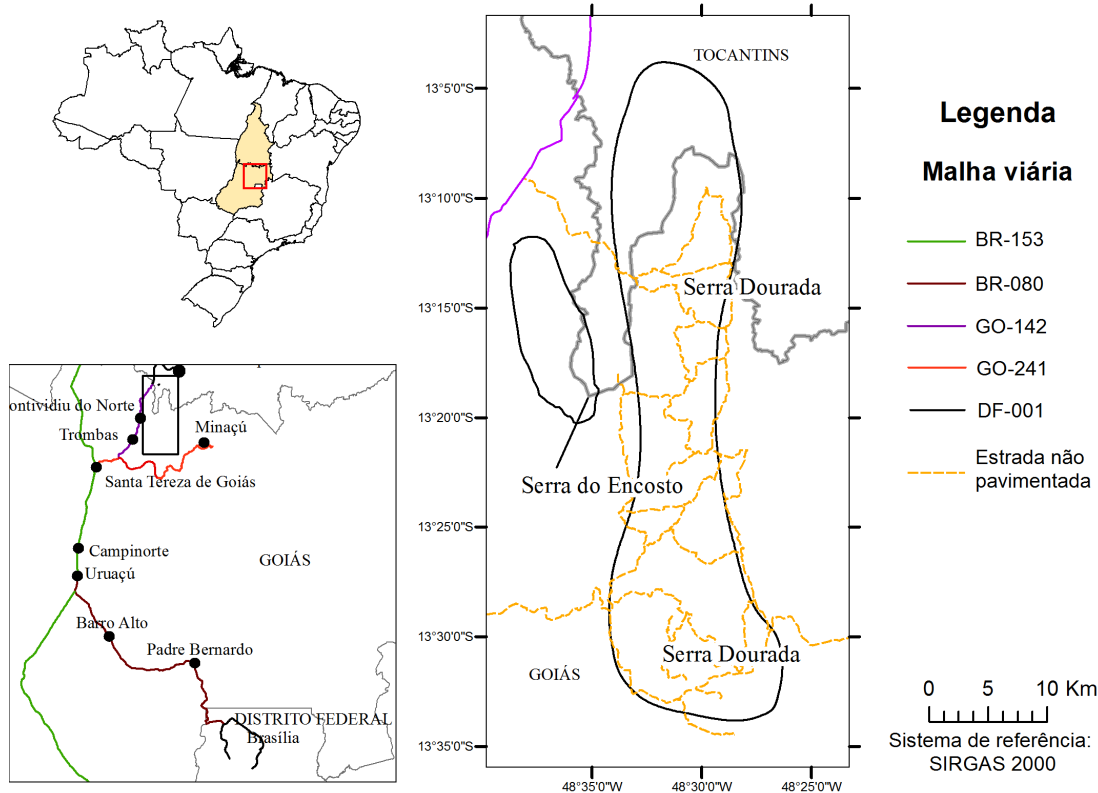


Figura 1 – Localização e acesso pelas principais rodovias à área de estudo. Os maciços Serra Dourada e Serra do Encosto estão representados somente pelos seus respectivos contornos.

1.3 Aspectos fisiográficos

As características fisiográficas da área em estudo estão aqui descritas de forma resumida, com base nas informações extraídas do Volume 25 do Projeto Radambrasil de 1981, referente ao levantamento dos recursos naturais que ocorrem na Folha SD22-Goiás (RADAMBRASIL, 1981). Este trabalho fez parte de um amplo programa de integração nacional, no qual uma equipe multidisciplinar realizou levantamentos acerca dos aspectos geológicos, geomorfológicos, pedológicos, de vegetação e de uso da terra, sendo, ainda hoje, uma robusta fonte de informações sobre os recursos naturais do Brasil. Naturalmente que o conhecimento avançou desde os levantamentos do Projeto Radambrasil mas, conforme pontuado por Latrubesse (2006) (p. 06), o Projeto RadamBrasil ainda é uma importante fonte de informações sobre geomorfologia do Estado de Goiás, e consequentemente da região em estudo neste trabalho.

O GSD e GSE fazem parte de um conjunto de maciços graníticos (granitos da Província Estanífera de Goiás) que sustentam os acidentes geográficos mais proeminentes na região onde ocorrem, no meio norte e nordeste do Estado de Goiás (MARINI; BOTELHO, 1986). Apresentam apresentando textura de dissecação muito forte - densidade de drenagem relativamente alta com vales incisivos. São limitados tanto a leste quanto a oeste por falhamentos que os separam da Depressão do Tocantins, onde as declividades são menos abruptas, com padrão de dissecação fraco e altitude geral mais baixa. Os maciços formam estruturas ovaladas a elipsoidais sendo que o GSD tem cerca de 50 km de comprimento por 10 km de largura em média, com eixo maior de orientação N-S. O GSE é bem menor, com cerca de 10 km de comprimento por 5 km largura, forma ovalada, e eixo maior com orientação NW-SE. Ambos estão circunscritos por cristas de quartzito que evidenciam ainda mais as formas elipsoidais dos maciços em questão (Figura 2). O GSD está separado do GSD por metassedimentos dobrados relativos ao Grupo Serra da Mesa.

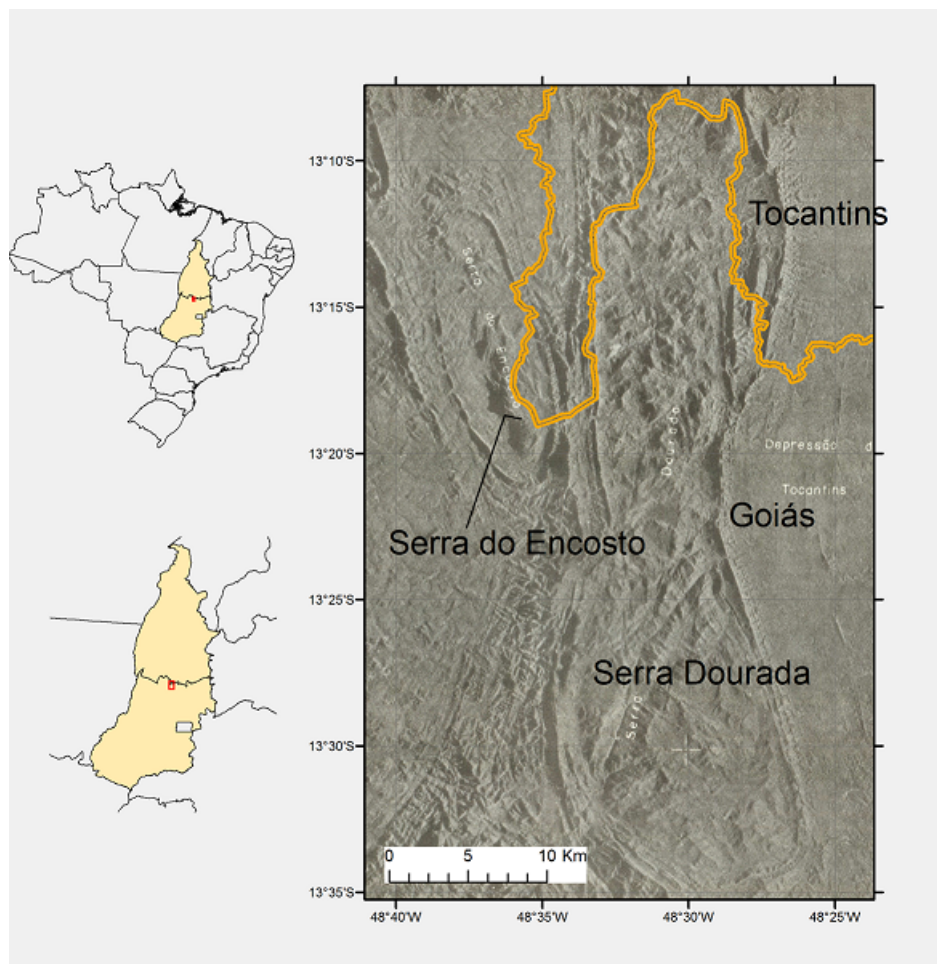


Figura 2 – Imagem de radar GEMS evidenciando os GSD e GSE pertencentes ao Planalto do Alto Tocantins-Paranaíba, limitados pela Depressão do Tocantins. Imagem extraída de Radambrasil (1981).

As drenagens tendem a acompanhar falhas/fraturas que distribuem-se por duas famílias principais, de direção predominantemente SW-NE e SE-NW. Os corpos d'água

que fluem para oeste desembocam no Rio Santa Tereza; os que fluem para leste no Rio Canabrava. Estas drenagens formam vales em “V” predominantemente, mas vales convexos também ocorrem em menor extensão. O clima local é tropical quente com duas estações bem definidas: verões quentes e chuvosos entre os meses de outubro a abril, e invernos quentes e secos, entre os meses de maio a setembro. As temperaturas médias giram em torno de 25-30°C e a precipitação média anual é de 1.494 mm (SILVA et al., 2006). A vegetação típica e predominante é o cerrado *stricto sensu*, com árvores de médio porte, troncos e galhos retorcidos e folhas grossas. É comum a ocorrência de Buritis em locais de vereda e alagadiços, além de matas ciliares acompanhando drenagens e vegetação arbustiva. Nos domínios dos maciços em si não há intensa atividade agrícola. Nas propriedades rurais que lá existem há apenas lavouras familiares de subsistência e pequenas criações de animais. O solo predominante é do tipo podzol vermelho-amarelo distrófico, tendo fração argila de baixa atividade, geralmente rasos, horizonte A moderado e textura média cascalhenta/argilosa; em locais de relevo mais ondulado ainda ocorrem cambissolo distrófico latossólico ou não, com argila de baixa atividade, horizonte A moderado, textura média cascalhenta e solos litólicos distróficos com horizonte A moderado e textura média cascalhenta (RADAMBRASIL, 1981).

2 Referencial teórico e revisão bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma revisão **sucinta** sobre aspectos dos ETR em geral, sempre que possível dando ênfase ao cenário brasileiro, aos **depósitos de ETR do tipo adsorção iônica (IAD)** e respectivos trabalhos acerca do tema. Foge do escopo deste trabalho uma revisão completa sobre a “geologia dos ETR”, de modo que abordar-se-ão generalidades, por vezes especificidades relacionadas aos IAD, apresentando as características que os definem, aspectos mineralógicos, geoquímicos, princípios

2.1 Generalidades e aspecto histórico dos ETR

Os ETR tiveram sua descoberta, correta identificação e separação em compostos “puros” marcados por imenso esforço, tentativa e erro, dos estudiosos que desempenharam papel histórico neste sentido. Tal fato decorre das semelhanças químicas que compartilham entre si e diferenças muitas pequenas de solubilidade de seus compostos e complexos, devido ao estado de oxidação predominantemente trivalente (com exceção do Ce e Eu) e raios iônicos similares, o que faz com que os ETR ocorram sempre associados e apresentem intersubstituições entre si nas estruturas cristalinas dos minerais que os contêm (HENDERSON, 1984) e (ABRÃO; COTTON, 1994, 2013 apud FILHO; SERRA, 2014). Os trabalhos de Chakmouradian & Wall (2012) e Filho & Serra (2014) (assim como as referências neles citadas) resumem bem os primórdios dos ETR e os principais atores na sua descoberta e desenvolvimento. Segundo Filho & Serra (2014), o termo *terras raras* tem raízes históricas porque os ETR foram inicialmente isolados na forma de óxidos, sendo que o termo *terrae* era utilizado para designar óxidos metálicos em geral. Este acompanha o termo *rarae* porque estes elementos eram conhecidos apenas na mina de Ytterby (Suécia), e por sua separação e obtenção serem complexos.

O primeiro registro histórico e mineral dos ETR data de 1751 e está relacionado a **Axel Frederik Cronsted** (descobridor do mineral **cerita**). Entretanto, Cronsted acreditava que este mineral tratava-se de um silicato de cálcio e ferro (WEEKS; LIND; WERTS, 1946, 2005 apud FILHO; SERRA, 2014), de modo que o marco histórico dos ETR tem sido tradicionalmente mais atribuído a **Carl Axel Arrhenius** pela descoberta do mineral **iterbita**, posteriormente estudada por **Johan Gadolin** que observou que ali havia uma nova “*terra*” (GADOLIN, 1794 apud CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012), posteriormente confirmada como sendo o primeiro composto contendo ítrio. O que se sabe hoje é que na verdade a **iterbita** (posteriormente chamada de **gadolinita** em homenagem a Gadolin) era uma mistura de óxidos de ETRP, e que somente em 1828 o primeiro deles, o ítrio (Y), foi realmente isolado em uma forma mais pura (WÖHLER, 1828 apud

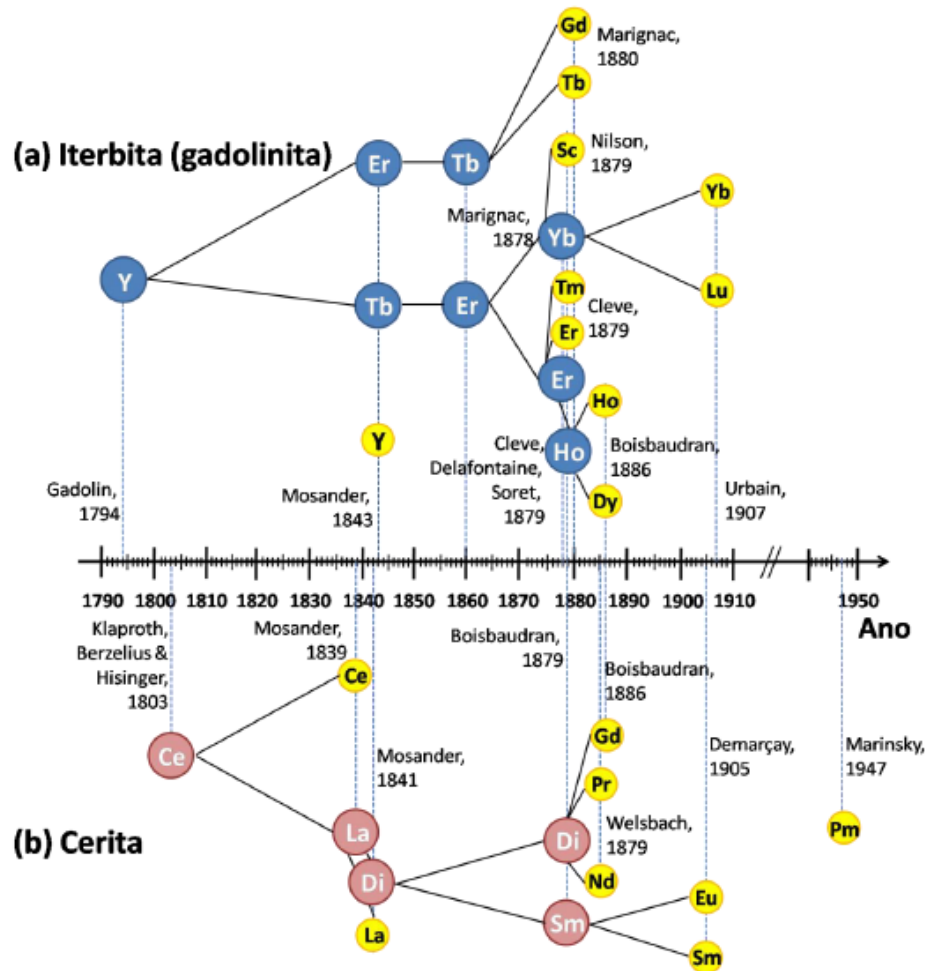


Figura 3 – “Árvore cronológica” dos ETR, seus descobridores e datas em que foram identificados a partir de misturas consideradas como sendo “puras”. a) “Família” dos ETRP. b) “Família” dos ETRL. Compilado por [Serra et al. \(2015\)](#) com base nas referências por eles consultadas.

[CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012](#)). A história do Cério (Ce) é similar, tendo sido obtido a partir do mineral cerita (de forma mais ou menos simultânea porém independente) por **Martin Heinrich Klaproth**, na Alemanha, e por **Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger** na Suécia, no que na verdade constituía-se em uma mistura de óxidos de ETRL, posteriormente individualizados por outros pesquisadores. Os 113 anos entre a descoberta do Y em 1794 até que o lutécio (Lu), último dos ETR foi identificado em 1907 ([URBAIN, 1907](#) apud [CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012](#)), foram marcados por intenso trabalho e experimentação para separação e obtenção de todos os ETR. A cronologia dos fatos e os responsáveis está resumida na Figura 3, tendo como pontos de partida as “famílias” do Ce (subgrupo dos ETRL) e do Y (subgrupo dos ETRP).

2.1.1 Abundância dos ETR

Apesar do termo “raras”, sabe-se que nem todos os ETR estão entre os elementos menos abundantes na crosta continental da Terra. O La, Ce, Nd e Y por exemplo, com concentrações de 31, 63, 27 e 21 ppm, respectivamente, são mais abundantes que Co, As, Nb, Sn, Sb, Ta, W, Th, U e Au, para citar alguns exemplos (RUDNICK *et al.*, 2003). Aquele termo é mais adequado quando se considera a ocorrência cósmica desses elementos, estimada por meio de análises espectroscópicas do sol, estrelas e nebulosas gasosas, além de medidas diretas obtidas de amostras lunares, meteoritos, cometas, superfícies de outros planetas rochosos e seus satélites, e da própria Terra (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012) (Figura 4). Vê-se que, com exceção do Y, de fato os ETR estão entre os menos abundantes, principalmente os ETRP.

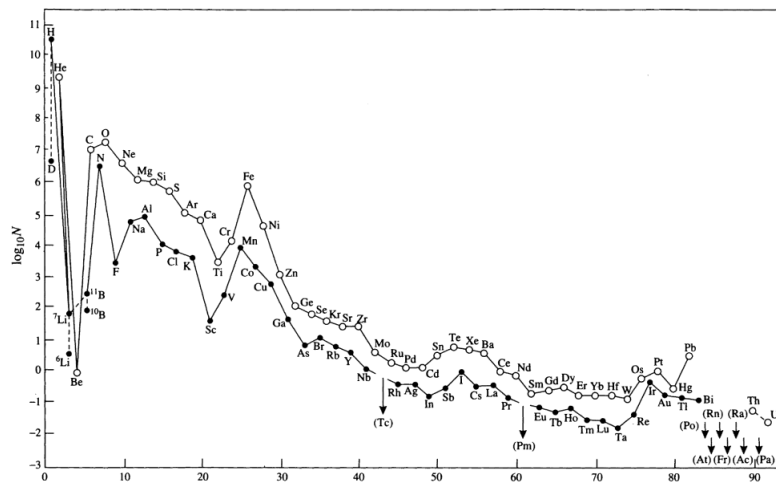


Figura 4 – Abundância cósmica dos elementos químicos em função de seu número atômico. Abundâncias expressas em número de átomos do elemento para cada 10^6 átomos de Si, em escala logarítmica. Círculos vazios referentes a elementos com número atômico par. Círculos preenchidos referentes a elementos com número atômico ímpar. Produzido e atualizado por Greenwood & Earnshaw (2012), com base em Cameron (1973).

Já na crosta terrestre continental, os ETR estão presentes em teores mais ou menos similares aos de muitos metais importantes como Ni, As, Ta, W, Sn e Pb, por exemplo, e são mais abundantes que metais nobres como Au, Pd, Pt, entre outros. Traduzindo as palavras de Haxel *et al.* (2002): “[...]Até mesmo os dois ETR menos abundantes (Tm, Lu) são aproximadamente 200 vezes mais comuns que o ouro.[...]”. A abundância dos elementos no cosmos derivam de fatores relacionados à estabilidade dos núcleos, energias e processos de nucleossíntese dos elementos nas estrelas (e por outros processos), conforme explicado em trabalhos como Greenwood & Earnshaw (2012), Allègre & Dam (1992), Mackintosh *et al.* (2002). Na crosta continental os ETR seguem o padrão em zigue-zague - regra de Oddo-Harkins - observado no cosmos, cuja explicação tem relação com o número

atômico dos elementos e da estabilidade de seus núcleos: elementos com número atômico par são mais abundantes que aqueles de número atômico ímpar. Na crosta continental, a abundância de cada ETR também tem relação com seu raio iônico, que é maior em relação a muitos outros elementos, o que lhes dá um caráter de serem incompatíveis e exibirem tendência de permanecerem na fase líquida de magmas em cristalização ([HENDERSON, 1984](#); [RIDLEY, 1998](#)) (ao contrário de elementos de pequeno raio iônico que “preferem” a fase sólida, entrando preferencialmente nos primeiros minerais que se formam). Isso leva a um enriquecimento natural dos ETR nas rochas mais félsicas, formadas em estágios mais tardios a partir de um magma em cristalização fracionada. Dentro do grupo dos ETR, o raio iônico dos ETRL é maior que o dos ETRP, o que os torna ainda mais incompatíveis e conseqüentemente mais concentrados na crosta continental que os ETRP ([HAXEL et al., 2002](#); [HOSHINO et al., 2016](#)) (Figura 5).

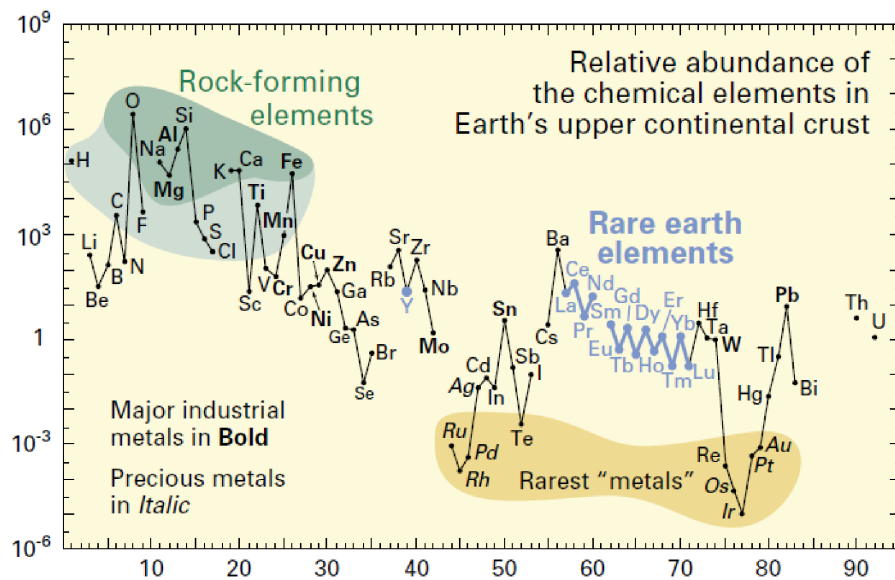


Figura 5 – Abundância dos elementos na crosta continental superior (átomos do elemento a cada 10^6 átomos de Si) em função do seu número atômico. Campo em verde: principais elementos formadores das rochas. Em azul: os ETR. Campo em laranja: metais preciosos, mais raros. Em negrito: metais com ampla aplicação na indústria, cuja produção global ultrapassa 3×10^7 kg/ano. Fonte: [Haxel et al. \(2002\)](#).

2.1.2 Terras raras no Brasil e além: histórico, usos e produção

O Brasil tem seu lugar na história da produção, desenvolvimento e comercialização dos ETR. Como foi mencionado no capítulo introdutório, o período de protagonismo do Brasil neste cenário ocorreu aproximadamente a partir de 1885 no final do século XIX e início do século XX, quando as areias monazíticas retiradas do litoral da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro constituíam-se na principal matéria-prima para a produção de óxidos Th e Ce, utilizados em mantas de gás incandescente desenvolvidas pelo químico

austríaco Carl Auer von Welsbach (FILHO; SERRA, 2014; OVERSTREET, 1967). Estima-se que até a década de 1930, 100 mil toneladas de concentrado de monazita haviam sido produzidos no mundo, dos quais cerca de 70% provenientes do Brasil (OVERSTREET, 1967 apud CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012).

A hegemonia da monazita retirada dos depósitos de praia (“*beach placers*”) como principal fonte de Th e Ce começou a entrar em declínio após a Primeira Guerra Mundial devido ao advento e crescente popularização da energia elétrica, que aos poucos ia substituindo os lapiões à gás (OVERSTREET, 1967). Nas décadas de 1940 e 1950 (período em que ocorreu a Segunda Guerra Mundial e após) a corrida nuclear “estimulou” a demanda pelos ETR porque pesquisadores espelhavam-se nos processos de separação e purificação daqueles elementos para fazer o mesmo com os actínideos (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012), para a produção de reatores à base de Th. Mesmo após o declínio dos reatores de Th e sua substituição por reatores de U (BLENCH, 2010 apud HOSHINO et al., 2016), catalizadores usados no refino do petróleo (La, Ce), luminóforos (Eu, Y), ímãs de Sm-Co (Sm), lâmpadas fluorescentes, agente de polimento, entre outros novos usos, continuaram demandando ETR (HOSHINO et al., 2016). Neste cenário entra em cena as minas de Steenkampskraal na África do Sul, Mountain Pass nos Estados Unidos e Karnasurt (Lovozero) na Rússia, representando a ampliação da oferta e diversificação dos minerais de minério para além da monazita, caso da bastnäsita (Mountain Pass) e loparita (Lovozero) (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). A Figura 6 ilustra o aumento da produção dos ETR de acordo com o surgimento de novas tecnologias.

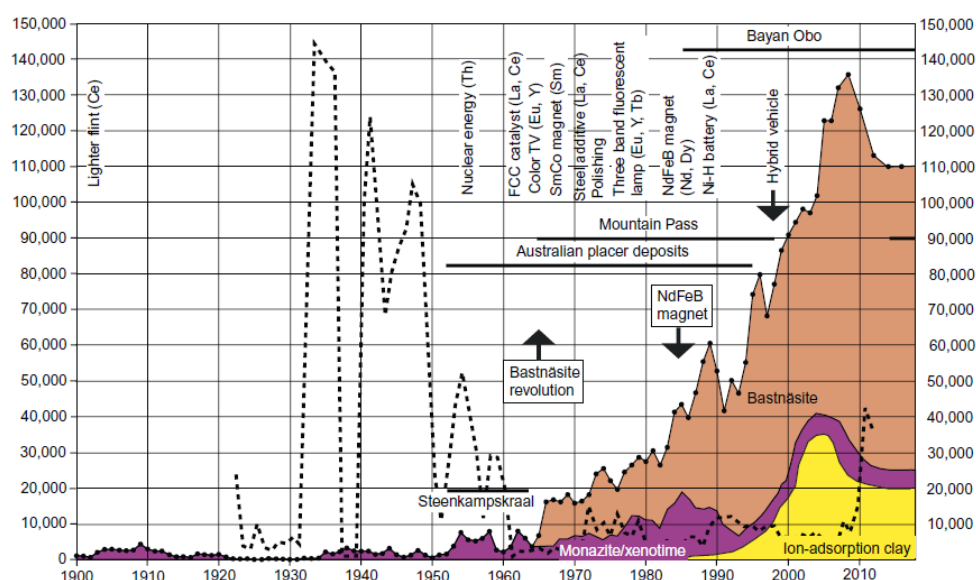


Figura 6 – Histórico da produção de óxidos de ETR em t/ano (eixo das ordenadas) a partir de monazita, xenotima, bastnäsita e argilas iônicas (IAD). A linha tracejada indica o preço em US\$/kg (referenciado ao valor do dólar de 1998). Compilado por Hoshino et al. (2016) com base em Survey (2015).

Posteriormente, na década de 1980, o advento dos fortes ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB) elevou a demanda pelos ETR a um novo patamar, haja vista sua maior eficiência que os ímãs de Sm-Co, menor custo de produção e ampla aplicação em motores, máquinas, geradores, discos rígidos, alto-falantes, equipamentos de ressonância magnética, entre outros (FILHO; SERRA, 2014; HOSHINO et al., 2016). Dy e Tb aproveitaram a “carona”, já que são usados como aditivos naqueles ímãs para melhorar suas propriedades de trabalhar a temperaturas acima de 200°C (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). Uma aplicação especialmente importante destes ímãs está nos geradores de turbinas eólicas, contribuindo para a diversificação da matriz energética para fontes menos poluentes. A importância dos ímãs de alto rendimento e sua aplicação em equipamentos de alta tecnologia está refletida nos números de produção e valor agregado: apesar de a produção destes ímãs representar somente 1/5 do consumo de ETR, é o setor que mais agrega valor aos produtos finais (Figura 7). Mais recentemente, o desenvolvimento de outras ligas como as utilizadas na fabricação de baterias recarregáveis de níquel-hidreto metálico (Ni-H) estão sendo bastante utilizadas em veículos híbridos. Vê-se a importância desta aplicação pela Figura 7, onde o valor agregado pelas baterias corresponde a aproximadamente 1/3 do total, e pela tendência que deve mostrar-se forte de os automóveis movidos a combustíveis fósseis serem cada vez mais substituídos por sistemas híbridos e/ou elétricos.

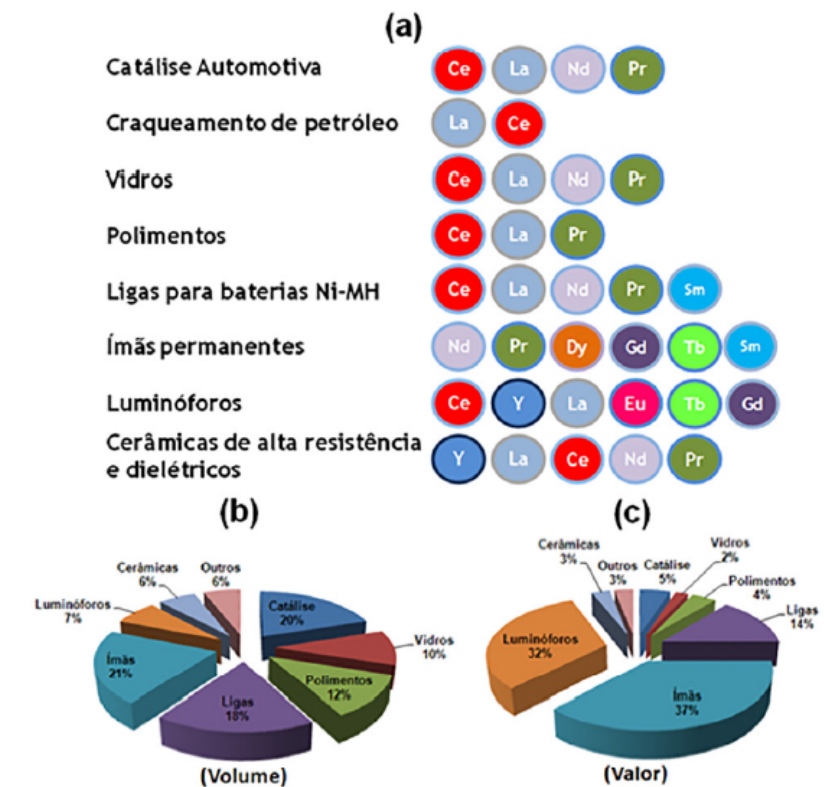


Figura 7 – Exemplos de aplicações dos ETR em termos de volume e valor agregado dos produtos. Produzido por (FILHO; SERRA, 2014) com base em informações extraídas do sítio eletrônico da Lynas Corporation (<http://www.lynascorp.com>).

2.2 Mineralogia dos ETR

A lista de **Março/2022** dos minerais aprovados pela *International Mineralogical Association* (<http://cnmnc.main.jp/>) foi consultada para a checagem do número de fases contendo ETR. Somente as entradas com pelo menos um ETR na fórmula foram contabilizadas pelo mecanismo de busca, ou seja, não foram considerados minerais que contêm ETR na condição de constituintes não-essenciais, como por exemplo o zircão, fluorapatita, titanita, gorceixita, goyazita, entre outros. **Outro ponto importante é que um mesmo mineral pode ter sido contabilizado mais de uma vez**, se for o caso de em sua fórmula haver mais de um ETR, como por exemplo na Peprossiita-(Ce) $[(\text{Ce},\text{La})(\text{Al}_3\text{O})_{2/3}\text{B}_4\text{O}_{10}]$, em que ambos o Ce e La estão presentes, mas estes casos são minoria. Além disso, a lista traz 02 entradas com “Ln” - provavelmente indicando “lanthanides” e 37 entradas com “REE” - indicando “rare earth elements” - como no caso da Schlüterita-(Y) $[(\text{Y},\text{REE})_2\text{AlSi}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{F}]$. Tendo-se em mente as questões acima expostas, foram contabilizadas um total **443 entradas**, sendo: La (n=62), Ce (163), Nd (29), Sm (02), Gd (01), Dy (01), Yb (05), Y (141), “Ln” (02) e “REE” (37). Os demais ETR não listados não aparecem em nenhuma entrada. Os números revelam que, mesmo considerando sobreposições, La, Ce, Nd e Y, respondem pela vasta maioria dos minerais de ETR. **A título de curiosidade, dos minerais encontrados 06 foram descobertos no Brasil**: 02 de Ce (florencita-(Ce) e hydroxykenopyrochloro), 01 de La (parisita-(La)), 01 de Nd (lanthanita-(Nd)), e 02 de Y (minasgeraisita-(Y) e senaita).

Outros levantamentos como o de (HERRMANN, 1970 apud HENDERSON, 1984) por exemplo, indicam um número menor de minerais, provavelmente por ter sido feito há mais de 50 anos. Aquele autor relata cerca de 200 minerais em que os ETR estão presentes em quantidades acima de 0,01 wt% (mas que não são constituintes essenciais) e mais de 70 em que os ETR são constituintes essenciais (HENDERSON, 1984). Devido ao número anual de novas descobertas, em 2012 Chakmouradian & Wall (2012) contabilizaram cerca de **270 minerais** em que os ETR são constituintes essenciais. De qualquer forma, o fato é que apesar da variabilidade mineralógica o La, Ce, Nd e Y continuam sendo os elementos que formam a vasta maioria dos minerais de ETR. Ademais, do ponto de vista histórico, a lista dos principais minerais de minério de ETR para a indústria também não é tão variável, tendo sido basicamente a bastnäsita, monazita, xenotima, loparita e parisita (além dos argilominerais com ETR adsorvidos) (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). Estes minerais estão entre os que realmente respondem pela produção bruta destes elementos, por ocorrerem em grandes volumes lavráveis com aproveitamento econômico (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012).

Óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos são os grupos com maior ocorrência de representantes, sendo que os minerais podem ser mais ou menos enriquecidos nos ETR ou ETRP. A partição dos elementos na estrutura de um mineral, ou a “preferência” de

um grupo de ETR em detrimento do outro depende de fatores como tamanho do raio iônico, disponibilidade dos ETR, números de coordenação, sistema cristalino e restrições estruturais, forças de ligação, carga, entre outros (NEUMANN et al., 1966; HENDERSON, 1984; CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; HOSHINO et al., 2016). A Tabela 2 apresenta uma lista do teor de ETR, Th e U em que ocorrem, junto aos depósitos representativos onde são principalmente encontrados. Notar aqueles minerais que contêm as maiores proporções de ETRP, mais críticos por terem menor oferta e serem mais valorizados que os ETRL.

2.3 Tipos de depósitos de ETR

Esta seção aborda de forma resumida os tipos de depósitos ETR atualmente conhecidos. Foge do escopo deste trabalho uma revisão completa sobre todos os tipos de depósito, suas características e peculiaridades, de modo que maior ênfase será dada somente aos IAD por tratarem-se do caso em estudo neste trabalho. A maioria das revisões sobre este tema reporta que, de fato, os depósitos de ETR não estão concentrados em uma ou outra localidade geográfica, mas amplamente distribuídos por diversos ambientes geológicos em todos os continentes, hospedados em rochas puramente plutônicas até coberturas lateríticas. Apesar de serem “comuns” e de ocorrência ampla, concentrações econômicas dos ETR são mais raras, sendo os depósitos mais importantes onde isso ocorre relacionados, ou diretamente ligados, a (HOSHINO et al., 2016; CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; GOSEN et al., 2017): (1) carbonatitos; (2) rochas peralcalinas; (3) depósitos de apatita-óxidos de Fe (tipo Kiruna); (4) veios - geralmente de apatita, monazita e allanita - em sistemas magmáticos hidrotermais/metassomáticos; (5) sistemas hidrotermais associados a sedimentos; (6) depósitos tipo adsorção iônica de ETR em argilominerais (IAD); (7) depósitos residuais tipo *placer*, *beach placer* e *paleoplacers* e ainda coberturas lateríticas e bauxíticas. Existem classificações com base no tipo de ETR em que um depósito é “especializado”, com base nas peculiaridades magmáticas/hidrotermais que levaram ao enriquecimento em ETRL ou ETRP. Há ainda classificações que levam em conta se os ETR são o produto principal da lavra ou não. É relativamente comum por exemplo, que os ETR sejam obtidos como co- ou subproduto da lavra de carbonatitos onde a principal *commodity* é o nióbio ou compostos fosfatados. A Figura 8 ilustra a distribuição dos depósitos representativos de cada tipo, relacionados na Tabela TAL onde estão resumidas suas principais características. As seções que se seguem, dão mais detalhe especificamente aos depósitos tipo IAD, por tratarem-se do caso em estudo neste trabalho. Vale adiantar que a característica marcante dos IAD é que são de natureza secundária, ou seja, são provenientes de rochas originalmente algo enriquecidas nos ETR, cujo intemperismo nelas atuante promove remobilização dos ETR de minerais primários/hidrotermais para outras fases associadas aos produtos do intemperismo naquelas rochas.

Tabela 2 – Teor de ETR, Th e U em minerais de ETR - ou portadores de ETR - e respectivos depósitos representativos. Modificado (tradução para o Português) do original de Hoshino et al. (2016) (p. 168), onde constam as referências bibliográficas utilizadas por aqueles autores. **REE** - elementos de terras raras; **LREE** - elementos de terras raras leves; **HREE** - elementos de terras raras pesadas; **BdL** - abaixo do limite de detecção.

Mineral	Fórmula química	REE2O3 (wt.%)	HREE2O3 (%)	ThO2 (wt.%)	UO2 (wt.%)	Depósitos/prospectos representativos
Silicatos						
Epidoto rico em allanita-(REE)	(LREE,Ca)2Al2Fe2+Si3O12(OH)	3-51	1-35	Bdl.-3.6	Bdl.	Hoidas Lake, Canada (GWM), Benjamin River, Canada (GWM)
Britholita-(Ce)	(Ca,LREE)5(SiO4,PO4)3(OH,F)	27-62	0-10	Bdl.-21	Bdl.-3.5	Kipawa, Canada (Matamec)
Cerita	(LREE,Ca)9(Mg,Fe)(SiO4)6(SiO3OH)(OH)3	61-66	0	Bdl.	Bdl.	-
Steenstrupina	Na14LREE6Mn2Fe2(Zr,Th)(Si6O18)2(PO4)7 3H2O	29-35	0-6	0.4-5.1	Bdl.-0.3	Kvanefjeld, Greenland (GME)
Britholita-(Y)	(Ca,HREE)5(SiO4,PO4)3(OH,F)	44-61	55-90	Bdl.-1.6	Bdl.-0.7	Kipawa, Canada (Matamec)
Gadolinita	Be2Fe2+HREE2Si2O10	41-55	92-100	Bdl.-0.9	Bdl.	-
Kainosita	Ca2HREE2Si4O12(CO3) H2O	37-39	97-98	Bdl.	Bdl.	-
Thalenita	HREE3Si3O10(F,OH)	55-64	100	Bdl.	Bdl.	-
Thortveitita	(HREE)2Si2O7	2-30	100	Bdl.	Bdl.	-
Yttrialita	(HREE,Th)2Si2O7	51-56	94	6-120	0.8-3	-
Zircão	(Zr,HREE)SiO4	Bdl.-20	30-100	Bdl.- 19.3	Bdl.- 14.8	Nechalacho, Canada (Avalon)
Mosandrita	(Ca, Na, REE)12(Ti,Zr)2Si7O31H6F4	17-33	11-55	Bdl.-1.1	Bdl.	Kipawa, Canada (Matamec)
Eudialyta	Na15(Ca,REE)6(Fe, Mn)3Zr3(Si,Nb)Si25O73(OH,Cl,H2O)5	1-100	25-54	Bdl.	Bdl.	Kipawa, Canada (Matamec)
Óxidos						
Cerianita	(LREE,Th)O2	83-96	0-24	Bdl.-8	Bdl.-0.1	-
Loparita	(LREE,Na,Ca)(Ti,Nb)O3	7-36	0	0.4-1.2	Bdl.-0.3	Lovozerky Russia (SMW)
Grupo do pirocloro	(Na,Ca,LREE)2Nb2O6F	Bdl.-19	0	Bdl.-22	Bdl.-25	-
Grupo da euxenita	(HREE,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti)2O6	1-30	59-100	Bdl.-4.1	Bdl.-37	-
Fergusonita-fergusonita- beta	(HREE)NbO4	41-46	77-100	Bdl.-1.7	Bdl.-1.1	Nechalacho, Canada (Avalon)
Samarskita	(HREE,Fe,U,Th,Ca)(Nb,Ta,Ti)O4	4-240	76-98	3-110	10-32	-
Aeschynita	(REE,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)2(O,OH)6	16-37	18-100	0.6-15.8	Bdl.- 10.1	-
Brannerita	(U,Ca,REE)(Ti,Fe)2O6	0-4	100	Bdl.-4.1	41-63	-
Fluoretos e fluorocarbonatos						
Ancylita	Sr(LREE)(CO3)2OH H2O	42-64	0-2	Bdl.- 0.61	Bdl.	-
Bastnäsite	(LREE)CO3F	70-77	0-3	Bdl.-0.3	Bdl.	Mountain Pass, United States (Molycorp), Bayan Obo, China
Parisita	(LREE)2Ca(CO3)3F2	55-62	0-3	Bdl.-1.3	Bdl.	Mountain Pass, United States (Molycorp), Bayan Obo, China
Synchysita	(LREE) Ca(CO3)2F	50-55	0-9	Bdl.-0.8	Bdl.	Mountain Pass, United States (Molycorp), Bayan Obo, China
Huanghoita	BaLREE(CO3)2F	38-42	0-1	Bdl.-0.5	Bdl.-0.1	-
Fluocerita	(LREE)F3	70-83	0-1	Bdl.-1.6	Bdl.	-
Fluorita- yttriofluorita-tveitita	(Ca,HREE)F2-Ca1-XHREEXF2+X (X <0.3)	Bdl.-39 (as REE)	73-100	Bdl.	Bdl.	-
Waimirita	(HREE)F3	65-66 (as REE)	96-100	Bdl.	Bdl.	Jabal Tawlah, Saudi Arabia
Fosfatos						
Grupo da apatita	(Ca,REE)5(PO4)3(F,OH)	Bdl.-21	0-47	Bdl.-0.3	Bdl.-0.3	Nolans Bore, Australia (Arafura), Hoidas Lake, Canada (GWM), Blockspruit, South Africa, Benjamin River, Canada
Belovita	(Sr,Na,LREE)5(PO4)3(F,OH)	21-24	0	Bdl.-0.5	Bdl.	-
Goyazita rica em florencita-(REE)	LREEAl3(PO4)2(OH)6	10-33	0	Bdl.-1.4	Bdl.	-
Monazita	(LREE,Th)PO4	35-71	1-170	Bdl.-28	Bdl.-6.5	Mt Weld, Australia (Lynas), Steenkampskraal, South Africa (GWM/Rareco), Zandkopsdrift, South Africa (Frontier Minerals)
Xenotima	(HREE)PO4	31-67	92-100	Bdl.-37	Bdl.-1	Pitinga, Brazil (NMT/Mitsubishi)

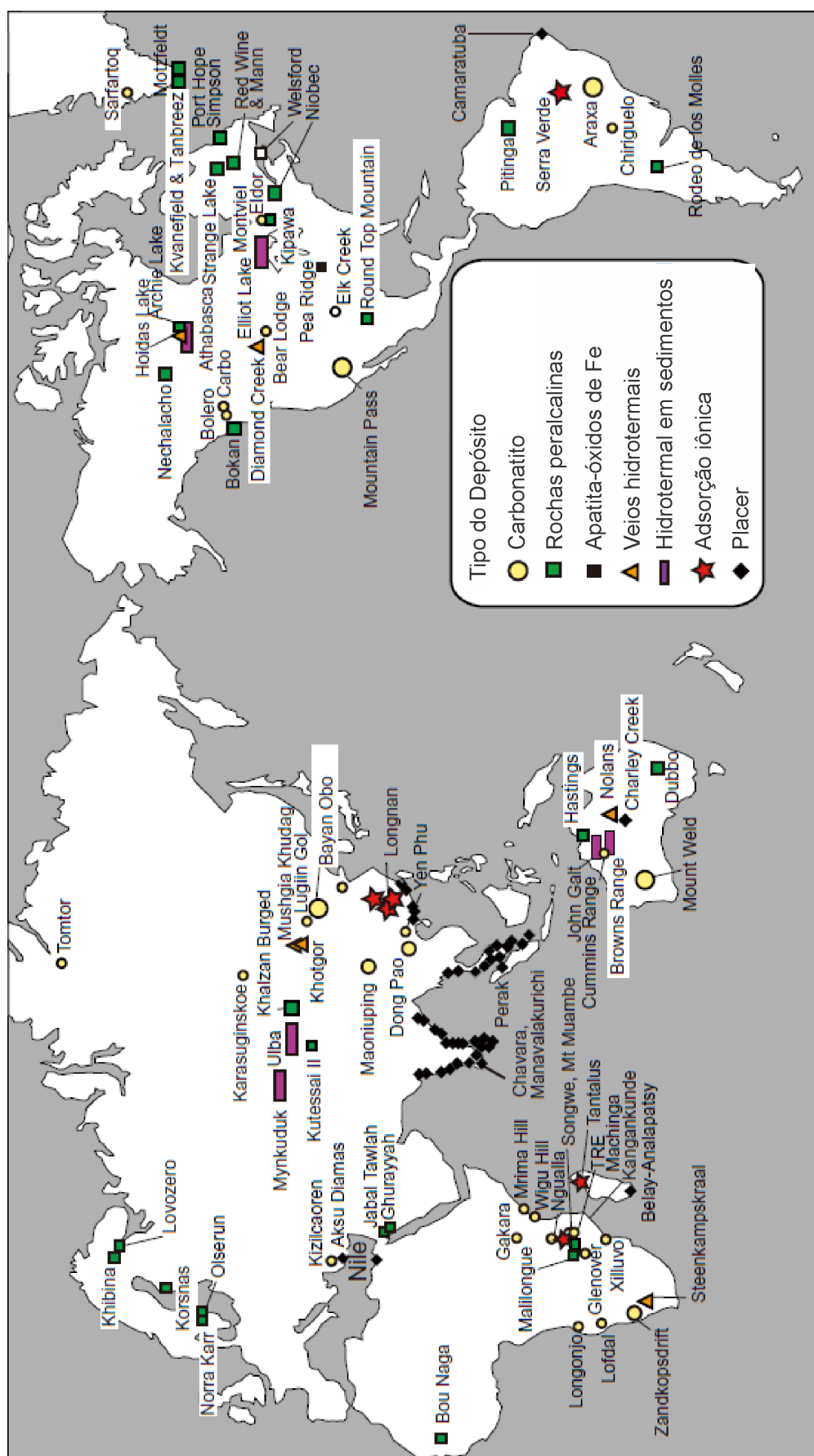


Figura 8 – Tipos e distribuição mundial dos principais depósitos de ETR. Modificado (tradução) de Hoshino et al. (2016).

Tabela 3 – Classificação e algumas características dos principais tipos de depósitos de ETR. Traduzido do original de (HOSHINO et al., 2016).

Tipo do depósito	Características	Mineralogia	Modelo genético	Minério principal ou co-produto	Depósitos representativos
Carbonatito	Alto teor, enriquecidos em ETRL quando mineral de minério é bastnäsita-(Ce) (>4 wt% óxidos ETR); Quando apatita, menor teor (<1,5 wt% óxidos ETR), porém relativamente enriquecidos em ETRP. Intemperismo pode aumentar o teor, mineralogia mais complexa.	Bastnäsita-(Ce) Synchysita-(Ce) Monazita-(Ce) Apatita	Magmático/hidrotermal primário; intemperismo pode levar a aumento no teor	Principal ou associado a nióbio, ferro e fosfato	Bayan Obo (China), Mountain Pass (EUA), Mount Weld (Austrália), Araxá e Catalão (Brasil)
Rochas peralcalinas	Geralmente baixo teor (<2 wt% REO), alguns enriquecidos em ETRP. Alguns associados a nefelina sienito, outros a granitos alcalinos. Mineralogia complexa	Loparita Eudialita Mosandrita Zircão Fergusonita-(Y) Xenotima-(Y)	Magmático e/ou hidrotermal	Principal ou co-produto de nióbio, zircônio	Lovozero (Rússia), Dubbo (Austrália), Ilimaussaq (Groenlândia), NooraKarr (Suécia), Kipawa (Canadá), Strange Lake (Canadá), Nechalacho (Canadá), Bokan (EUA)
Apatita-óxido Fe	Geralmente de baixo teor (<2 wt% REO), apatita recuperável do rejeito, enriquecido em ETRL	Apatita	Magmático ou hidrotermal	Co-produto da produção de ferro	Kirunavaara (Suécia), Pea Ridge (EUA), Mineville (EUA)
Veios hidrotermais	Veios de fosfatos ricos em ETRL, geralmente baixos teores (1-3 wt%)	Apatita, monazita-(Ce)	Hidrotermal	Co-produto da produção de fosfato	Hoidas Lake (Canada), Steenkampskraal (África do Sul), Nolans (Austrália)
Depósito hidrotermal associado a sedimentos	Baixos teores (<1 wt%), mas ricos em ETRP	Xenotima-(Y)	Hidrotermal	Principal	Browns Range (Austrália)
Adsorção iônica em argilominerais	Muito baixo teor (0,05-0,2 wt%), mas econômicos pelo baixo custo de extração. Ricos em ETRL ou ETRP	Caulinita, halloysita	Intemperismo	Principal	Longnan (China), Serra Verde (Brasil)
Placers	Grande volume, baixo teor	Monazita-(Ce) e xenotima-(Y)	Sedimentar	Co-produto de óxidos de titânio	Eneabba (Austrália), Manavalakuruchi (Índia)

2.3.1 Depósitos de adsorção iônica (IAD) de ETR

Nesta seção são apresentadas as características gerais dos IAD, cujo desenvolvimento teórico e científico é bem resumida por Chi & Tian (2008), Sanematsu & Watanabe (2016) e Hoshino et al. (2016), ao mesmo tempo em que trazem uma extensa lista de referências bibliográficas sobre o tema. Segundo os autores, os IAD foram inicialmente descritos na China em 1969¹, mais especificamente na Província de Jiangxi, por uma equipe de geólogos

¹ Deng-hong et al. (2013) reporta que a descoberta ocorreu no ano de 1962.

que detectou uma anomalia de ETR associada aos produtos de intemperismo de um corpo granítico. O alvo inicial daqueles geólogos eram minerais-resistato localizados no saprólito e em *placers* relacionados ao granito, mas notaram que as soluções usadas para “lavar” o material mostravam altos teores de ETR, principalmente ETRP, com mais de 60% Y_2O_3 . Como os ETR presentes nestas soluções são provenientes dos argilominerais onde estavam inicialmente adsorvidos, estas ocorrências e este estilo de mineralização recebeu nomes com “*ion-adsorbed type rare earth ore*”, “*ion rare earth ore*”, “*southern rare earth ore*”, “*weathered crust elution-deposited rare earth ore*”, entre outros como “*ion-adsorption clays*”.

Ainda segundo aqueles autores, os ETR vinculados a este tipo de mineralização começaram a ser comercializadas como *commodities* minerais em 1971, depois que pesquisadores da Zudong Branch School e Universidade de Jiangxi produziram oxalatos de ETR com alta eficiência e a custos relativamente baixos chamando a atenção dos governos locais a investirem em novos prospectos e no desenvolvimento de novas minas. Ao mesmo tempo, produtos com alguma tecnologia envolvendo os ETR estavam sendo continuamente desenvolvidos e demandados, incentivando o desenvolvimento de novos alvos. Desde então, várias ocorrências foram descobertas no Sul-Sudeste da China, nas regiões de Jiangxi, Hunan, Guangdong, Guanxi and Fujian. Em 2008, em uma área de aproximadamente 90.000 km², cerca de 214 IAD estavam ou estiveram em operação (BAO; ZHAO, 2008). As Figuras 9 e 10 ilustram a distribuição de vários IAD e prospectos localizados no sudeste da China e alguns países vizinhos.

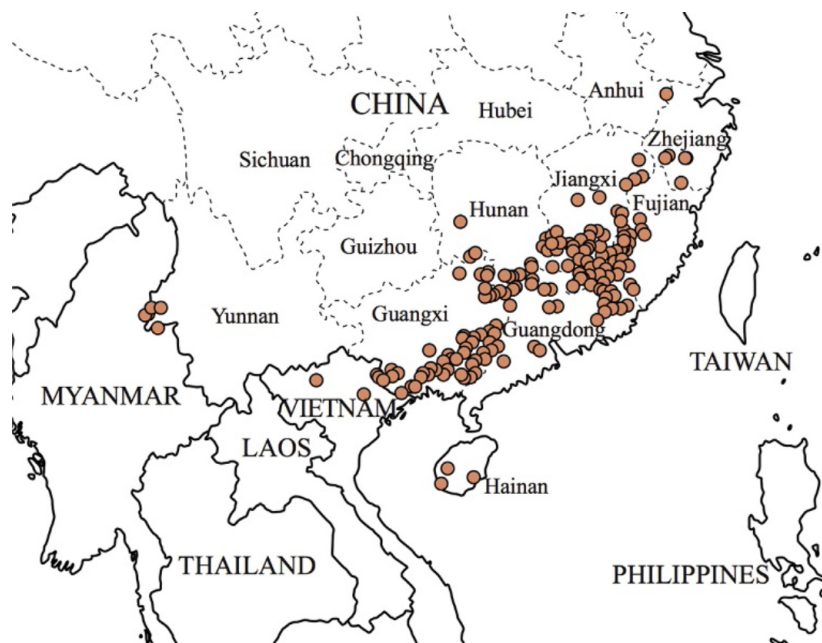


Figura 9 – Mapa com a localização de diversos IAD e prospectos na região do sudeste da China, Vietnã e Myanmar. Fonte: Hoshino et al. (2016), modificado com base em Sanematsu (2015), Yuan et al. (2013), Deng-hong et al. (2013).

Desde as descobertas das importantes ocorrências e depósitos na China, muita pesquisa e desenvolvimento dos ETR foi feita não somente por pesquisadores chineses, mas

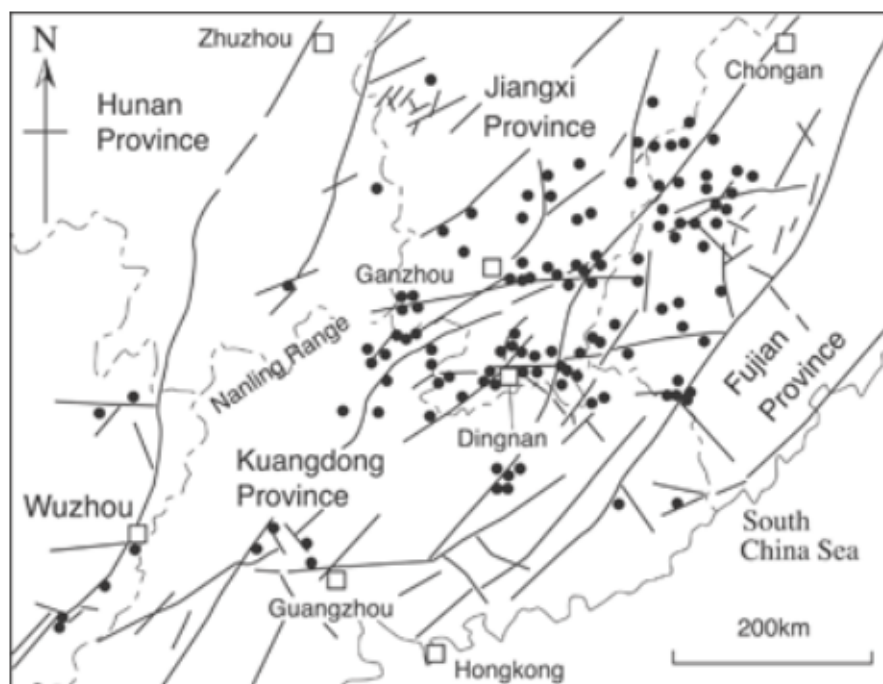


Figura 10 – Maior detalhe da localização dos IAD no sudeste da China. Fonte: (ZHANG, 1990 apud ISHIHARA et al., 2008).

destaca-se também os japoneses no sentido da criação e desenvolvimento de tecnologias à base de ETR. A maioria dos trabalhos pioneiros nesta área encontram-se publicados em mandarim², alguns com resumos em inglês somente, mas o número de trabalhos publicados em outras línguas é crescente há décadas devido a importância dos ETR para a indústria de alta tecnologia. A sequência de referências a seguir trata dos IAD de modo geral, mas também inclui trabalhos que abordam o comportamento geoquímico daqueles elementos durante intemperismo de rochas, seu fracionamento em ambiente supergênico, etc. Alguns trabalhos incluem: Nesbitt (1979), Duddy (1980), Boulangé & Colin (1994), Condie et al. (1995), Wu et al. (1996), Ruan & Guocai (1998), Aubert et al. (2001), Coppin et al. (2002), Murakami & Ishihara (2008), Bao & Zhao (2008), Mentani et al. (2010), Sanematsu et al. (2009), Sanematsu et al. (2013), Xie et al. (2016), Qian et al. (1996), Sanematsu & Watanabe (2016), Sanematsu & Kon (2013), Yang et al. (2013), entre muitos outros.

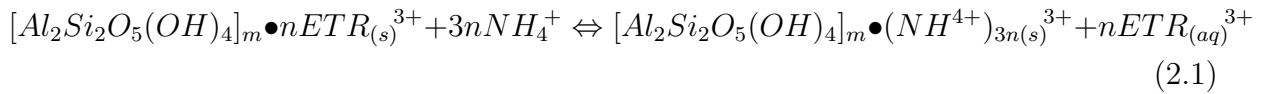
Os IAD são entendidos como um tipo de mineralização de características próprias, separados de outros que também relacionam-se com processos intempéricos como os depósitos residuais de praia (*“beach placers”*), *“paleoplacers”*. Enquanto nestes os ETR estão incorporados nas estruturas cristalinas dos minerais-resistato, naqueles, os íons

² Existem muitas variações linguísticas praticadas em território chinês, mas usa-se o termo mandarim para referir-se à língua predominante padrão, falada pela maioria da população (BRITANNICA, 2014). Os trabalhos originalmente publicados em mandarim e que estão aqui citados foram obtidos indiretamente, por meio de outras publicações que fazem referência a eles, ou somente seus resumos, quando disponíveis em língua inglesa, foram consultados. Em alguns casos em que os trabalhos estão disponibilizados na língua original (por exemplo Deng-hong et al. (2013)), trechos foram convertidos para o Português em tradutores automáticos.

ETR³⁺ (ou pelo menos a maior proporção deles) estão adsorvidos na superfície de minerais com carga superficial negativa. O corpo de minério é o saprólito formado às expensas de rochas parentais originalmente enriquecidas em minerais de ETR, e o mineral de minério na maioria das vezes são argilominerais como a caulinita. Também não são classificados como depósitos lateríticos porque estes são tipicamente associados a soluções caráter alcalino, enquanto que as soluções superficiais que percolam e alteram granitos nos IAD têm caráter mais ácido (HOSHINO et al., 2016). Além disso, segundo os mesmos autores, minérios do tipo IAD têm altos conteúdos de sílica e baixos teores de óxidos de Fe e Al, enquanto nos lateritos a sílica é baixa e teores de Fe e Al são altos.

Locais com umidade e temperatura relativamente elevadas favorecem o intemperismo químico das rochas parentais, o que acelera a formação do saprólito mineralizado. O sudeste da China, onde estão a maioria dos IAD conhecidos, caracteriza-se por clima tropical a subtropical, com temperatura média anual entre 18 e 21°C e precipitação média anual de 1500 a 2000 mm (DENG-HONG et al., 2013), o que, segundo os mesmos autores, dão condições químicas, biológicas e hidrológicas que favorecem o desenvolvimento de crostas intempéricas. Outro fator preponderante na formação dos IAD é a preservação do saprólito mineralizado. É necessário que a crosta intempérica permaneça o máximo possível em acumulação sobre a rocha parental que lhe deu origem, para que o perfil desenvolva um volume que torne economicamente viável sua exploração. As características topográficas do sudeste da China favorecem este cenário, haja vista que a região é formada por “mares de morros” relativamente baixos, geralmente abaixo de 550 m sobre o nível do mar (ZHANG, 1990 apud HOSHINO et al., 2016), com média de 160-400 m segundo Deng-hong et al. (2013) (com algumas exceções para mais ou para menos). Ainda, se a taxa de remoção (denudação) física do saprólito pela percolação de água superficial é relativamente baixa, o perfil de alteração pode desenvolver-se bem. Segundo Bao & Zhao (2008), os perfis naquela região da China variam de 15 a 35 m de espessura, podendo chegar a 60 m em alguns casos.

Como mencionado no capítulo introdutório, os IAD são fontes atrativas de ETR porque além de poderem ser enriquecidos em ETRP, os perfis de alteração podem apresentar enriquecimento geral dos ETR de até 6 vezes em relação à rocha parental [(SANEMATSU; WATANABE, 2016) com base nas informações extraídas de Dianhao et al. (1989), Yang & Xiao (2011), Bao & Zhao (2008), Chengyu et al. (1990)]. Outro ponto positivo é que não há necessidade de detonação e britagem, a lavra pode ser feita a céu aberto, o que minimiza complicações geotécnicas. Por outro lado, a obtenção dos ETR a partir do saprólito e posterior individualização dos elementos é um processo complexo. Geralmente, são reações feitas com soluções eletrolíticas que promovem a troca iônica, nas quais os reagentes são “despejados” sobre o saprólito lavrado. No trabalho de Chi & Tian (2008) os autores reportam a dinâmica destas reações usando como exemplo a extração de ETR adsorvidos na caulinita pela reação desta com um reagente de amônia:



O fluxograma a seguir (Figura 11) exemplifica a rota básica para obtenção dos ETR a partir do saprólito mineralizado, em temperatura ambiente, bastante utilizado nos IAD chineses. O processo pode variar em função da mineralogia do saprólito, reagentes utilizados, temperatura, pH das soluções, etapas intermediárias, entre outras, mas basicamente é como se segue:

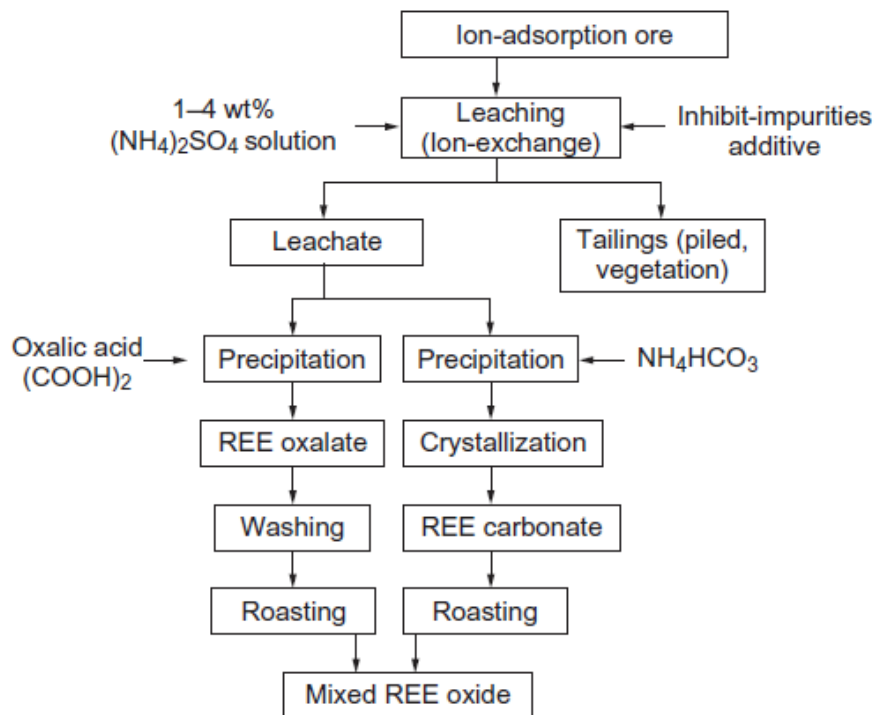


Figura 11 – Rota básica de produção de óxidos de ETR por processos de lixiviação com sulfato de amônia. O processo envolve a adição do sulfato de amônia e a troca iônica em si (veja equação 2.1), passando pela precipitação e cristalização de oxalatos e carbonatos de ETR, lavagem, calcinação e obtenção do produto final, composto de óxidos de ETR. Modificado por [Hoshino et al. \(2016\)](#) a partir de [Chi & Tian \(2008\)](#).

Uma consequência negativa deste processo é a geração de soluções de rejeito ricas em amônia, o que pode constituir-se em um problema porque este e outros reagentes que eventualmente possam ser usados no processo são potenciais contaminantes do meio ambiente. [Kynicky et al. \(2012\)](#) reportam que para a produção de 1 t de concentrado com 92% de ETR são necessários cerca de 1-1,2 t de NH_4HCO_3 . Na China é comum a extração por lixiviação *in situ*, onde os reagentes são despejados diretamente sobre os morros de granito, infiltrando-se pela cobertura saprolítica, potencialmente contaminando o solo e lençol freático. Outro problema que pode ocorrer é a desestabilização e colapso da cobertura saprolítica, a depender da natureza dos argilominerais (expansivos) presentes

no saprólito, quantidade de reagente, porosidade e coesão da cobertura, entre outros. A Figura 12 ilustra este exemplo, onde houve deslizamento causado pela injeção de reagente *in situ*, diretamente sobre a cobertura saprolítica. Outras desvantagens que podem ser mencionadas quanto aos IAD está no fato de que os horizontes mineralizados formam-se superficialmente, de modo que uma área relativamente extensa tem de ser lavrada para gerar grandes volumes de minério. O rejeito dos processos de beneficiamento podem conter Th e U, já que estes elementos também são adsorvidos nas fases minerais e/ou orgânicas dos perfis de alteração. Entretanto, são rejeitos menos radioativos que os que ocorrem do beneficiamento de concentrados de monazita e xenotima, por estes minerais conterem teores consideráveis de Th e U (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012).



Figura 12 – Deslizamento causado pela injeção inadequada dos reagentes para extração dos ETR diretamente sobre a cobertura saprolítica. Fonte: (DIAN, 2000 apud ZHANG et al., 2016).

2.3.1.1 Assinaturas geoquímicas da rocha parental

Embora uma proporção significativa dos depósitos de ETR estejam relacionados a rochas peralcalinas e carbonatitos, nos IAD a maioria das rochas parentais são de natureza granítica, mais especificamente biotita granitos, muscovita-biotita granitos e muscovita granitos³, de caráter meta- a peraluminoso. Em geral, apresentam altos teores de SiO₂ (\cong 75 wt%) e baixos teores de P₂O₅ (<0,08 wt%), como foi resumido por Hoshino et al. (2016) com base em várias referências. Dados compilados por aqueles autores permitiram ainda verificar que os teores de K₂O variam de 4,5 a 7 wt% e o somatório Na₂O + K₂O varia de 7,5 a 10 wt%. São granitos predominantemente da série da ilmenita de Ishihara (1977), embora existam exceções de granitos da série da magnetita. Nos IAD mais “especializados”

³ Existem exceções como rochas parentais representadas por riolito, vulcânicas piroclásticas, tufos, e lamprófiros (BAO; ZHAO, 2008; HOSHINO et al., 2016).

nos ETRP, a rocha parental tende a ser muscovita granito com teores de sílica geralmente acima de 75 wt%, e teor de P_2O_5 abaixo de 0,02 wt%. Pelos trabalhos consultados por [Sanematsu & Watanabe \(2016\)](#) (informações sobre 19 depósitos nas páginas 58-60 do referido trabalho), os teores de ETR na **rocha parental** variam de aproximadamente 110-590 ppm, mas o respectivo **saprólito** formado sobre alguns pode conter até 6.500 ppm, sendo que desse total, de 30-100% dos ETR são recuperáveis por meio das reações de troca iônica. [Bao & Zhao \(2008\)](#) menciona que saprólitos com teor de mais de 500 ppm de ETR recuperáveis pelos processos de troca iônica e suficientemente volumosos são considerados minério. A Figura 13 ilustra uma série de diagramas de classificação das rochas parentais de uma sequência de IAD.

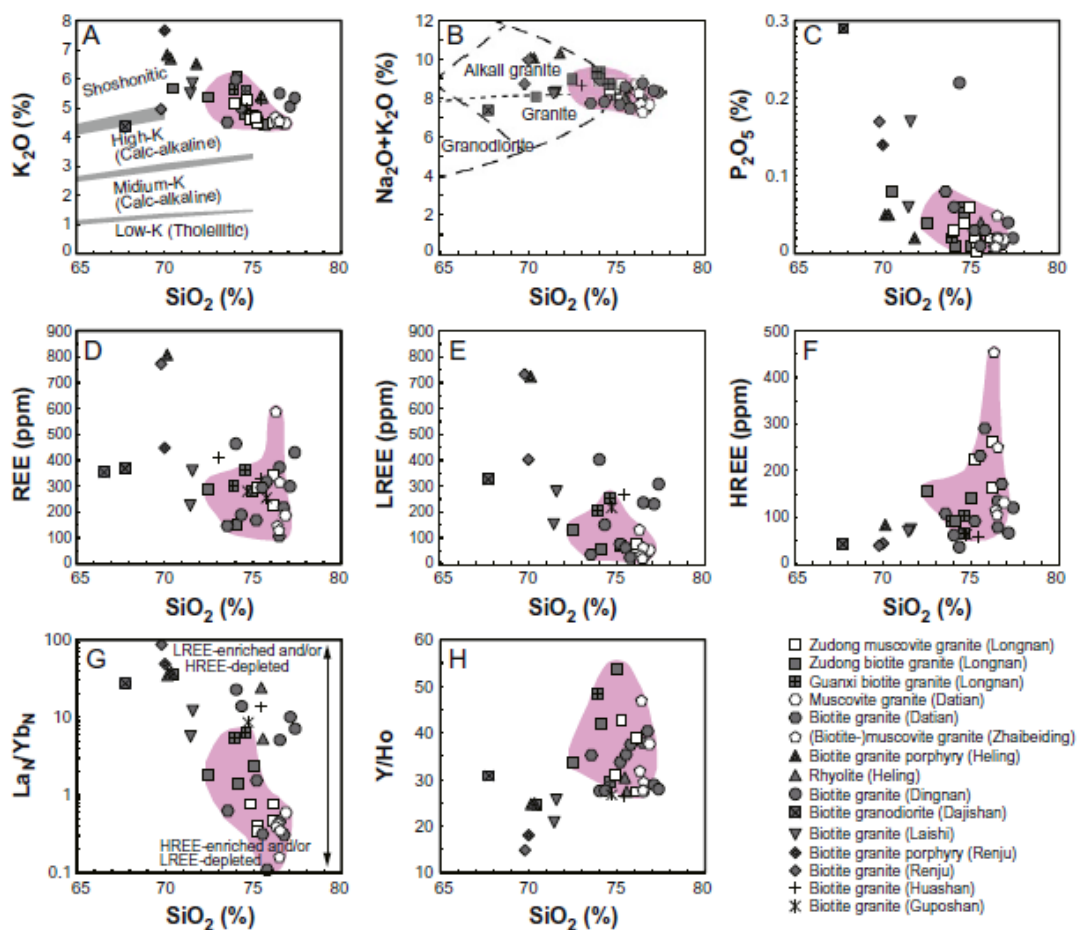


Figura 13 – Diagramas geoquímicos com diversas rochas parentais dos IAD mencionados na legenda. Compilado por [Hoshino et al. \(2016\)](#) com base em informações coletadas de [Bao & Zhao \(2008\)](#), [Binghui & Shoujun \(1994\)](#), [Deng \(1988\)](#), [Renmin et al. \(2007\)](#), [Li et al. \(2017\)](#), [Huang \(1989\)](#), [Dianhao et al. \(1989\)](#), [Ishihara et al. \(2008\)](#), [Chengyu et al. \(1990\)](#), [Wu et al. \(1993\)](#), [Yueqing et al. \(1981\)](#), [Zhongmn et al. \(1993\)](#) e [Zhang \(1990\)](#).

2.3.1.2 Minerais de ETR nos IAD

Constitui fator crucial para a formação dos IAD a susceptibilidade que os minerais de ETR, tanto no granito parental quanto no saprólito, têm de resistir às alterações hidrotermais e intempéricas atuantes sobre a rocha parental. A natureza dos minerais acessórios é talvez a mais importante característica que uma rocha apresenta de ser potencial formadora de um IAD, haja vista que cerca de 70-90% dos ETR em granitos meta-peraluminosos estão contidos nos minerais acessórios (BEA, 1996). Neste sentido, os minerais de ETR - ou portadores de ETR - primários/magmáticos na maioria das vezes estão envolvidos em processos que podem culminar na formação dos IAD. Uma rota que pode levar à formação dos depósitos em questão pode ser simplificada esquematizada da seguinte forma: *disponibilização e partição dos ETR para o melt granítico e formação de minerais de ETR primários > metassomatismo e formação de minerais de ETR hidrotermais > desestabilização dos minerais hidrotermais durante intemperismo com liberação de íons ETR^{3+} > “imobilização” dos ETR na superfície de argilominerais do saprólito ou em minerais secundários > enriquecimento em ETR.*

Um destes “processos-chave” trata-se da alteração de silicatos - principalmente allanita e titanita - pela ação de fluidos hidrotermais ricos em F^- e CO_2 . Neste sentido, pode haver alteração da allanita com consequente formação de thorita, bastnäsita e montmorilonita; ou ainda, a depender da disponibilidade em Ca no sistema, de formar fluorita, synchysita e chamosita (LITTLEJOHN, 1981). A titanita também pode ser importante precursor de fases hidrotermais ricas em ETR. Pan et al. (1993) por exemplo, reporta que a alteração de titanita primária em um monzogranito produziu *anatásio + calcita + quartzo + synchysita - (Ce) ± bastnäsita - (Ce)*. O papel de fosfatos como monazita e xenotima parece estar mais relacionado com a imobilização dos ETR durante o intemperismo das rochas, haja vista que estes minerais são mais resistentes e se desestabilizam a taxas menores que a apatita por exemplo (OELKERS et al., 2008), fornecendo menos ETR para o sistema intempérico.

Apesar de a variabilidade de minerais de ETR ser grande, sejam eles primários, hidrotermais ou supergênicos, para a formação dos IAD o importante é que os primários sejam convertidos em hidrotermais, e estes por sua vez sejam poucos resistentes ao intemperismo e alteração supergênica, como os fluorocarbonatos de ETR. Estes últimos parecem ser os minerais que mais frequentemente são mencionados nos estudos envolvendo a formação dos IAD. De modo geral, os minerais que mais comumente são mencionados nestes estudos, sendo os que mais participam, direta ou indiretamente, na formação dos IAD são: bastnäsita, synchysita, fluorita, topázio, biotita, allanita, titanita, fluor(apatita), monazita, xenotima, thorita, zircão, rutilo, anatásio, quartzo, calcita, clorita, ilmenita, rhabdophano e aqueles do grupo da crandalita. O papel destes minerais é variável, mas de uma forma ou de outra, tem relação com o fornecimento e/ou retenção de elementos-chave

que participam de processos químicos (magmáticos, hidrotermais e supergênicos) que culminam na formação dos IAD como os próprios ETR, P, F, CO₂, Ti, Ca, Th, Fe, entre outros.

2.3.1.3 ETR no perfil de intemperismo

Nos IAD, os perfis de intemperismo são geralmente divididos em três horizontes. O horizonte superior “A” é geralmente o mais enriquecido em matéria orgânica e portanto apresenta condições de pH mais ácido devido à presença de ácidos orgânicos e carbônicos. Neste, a anomalia positiva de Ce é comum, devido a oxidação do Ce³⁺ para Ce⁴⁺ que fica imobilizado na forma do mineral cerianita, pouco solúvel em fluidos meteóricos (BROOKINS, 1983). Apesar do enriquecimento em Ce, o horizonte A é geralmente depletado nos demais ETR que têm mais afinidade com as soluções que percolam o saprólito e lixiviam os ETR para “fora” do perfil ou para horizontes mais inferiores. O horizontes inferiores do perfil, como o horizonte “B”, é também rico em argilominerais e composto pelo saprólito bastante alterado, onde os ETR podem fixar-se aos constituintes argilosos e/ou se precipitarem em minerais secundários, formando um local de acumulação de ETR (HOSHINO et al., 2016; ZHANG, 1990; CHENGYU et al., 1990). O horizonte mais inferior “C” é local de alteração moderada da rocha e pode ainda ser rico em argilominerais; a textura e estrutura originais da rocha parental ainda podem ser observadas. Neste horizonte também se observa enriquecimento nos ETR que vêm junto às soluções que percolam o solo vinda dos horizontes mais superiores, fixando-se ali principalmente por adsorção na caulinita. Os teores podem ou não ser maiores que no horizonte B devido a maior ou menor presença de caulinita para “receber” os ETR, entre outros fatores, como pH e umidade, mas de modo geral este horizonte C constitui-se no corpo de minério principal. A fixação do Ce no horizonte A e migração descendente dos demais ETR gera anomalia positiva de Ce no horizonte mais superficial e anomalia negativa de Ce nos horizontes B e C, sendo esta uma característica que, segundo Sanematsu & Watanabe (2016), é marcante nos IAD.

A forma como os ETR migram nos perfis depende bastante do pH da solução meteórica e natureza dos complexantes presentes, com os quais os ETR exibem diferentes afinidades e solubilidade. Devido à presença de minerais do grupo dos fosfatos, fluorocarbonatos, ácido carbônico (água pluvial) e matéria orgânica, os principais agentes presentes em soluções no solo/saprólito e que associam-se aos íons de ETR geralmente relacionam-se com compostos que envolvem um ou mais dos elementos presentes naquelas fases. Elementos e compostos móveis de modo geral, ao migrar entre horizontes pedológicos podem ser complexados com aqueles agentes e serem imobilizados em alguma fase mineral secundária (ou por adsorção) ou serem lixiviados. Os trabalhos de Cantrell & Byrne (1987), Liu & Byrne (1998) sugerem que os ETR podem dissolver-se nas soluções que percolam o solo na forma de carbonato e bicarbonato (ETRCO₃⁺; ETRHCO₃²⁺) em situações em que o pH está acima de 5, mas permanecem como íons livres em pH abaixo de 5-6. As

constantes de estabilidade dos ETR associados a carbonatos em temperatura ambiente foram calculadas por Liu & Byrne (1998), indicando que as associações entre os ETRP e ânions carbonato são mais estáveis. Em um experimento similar, Aide & Aide (2012) concluíram que associações envolvendo a hidrólise dos ETR também têm maior estabilidade no sentido dos ETRP, assim como os compostos com F (GRAMACCIOLI et al., 1999). Complexos envolvendo fluoretos, sulfatos, fosfatos e hidróxidos também podem existir (WOOD, 1990). O horizonte onde estes complexos serão imobilizados em fases secundárias depende do pH local. Segundo Hoshino et al. (2016), a migração no perfil dos ETR cessa quando há aumento do pH na zona em contato com água do lençol freático. Variações do nível do lençol durante alternância entre estações secas e úmidas podem gerar uma faixa preferencial de imobilização dos ETR que, não mais sendo transportados em solução fixam-se aos argilominerais por adsorção.

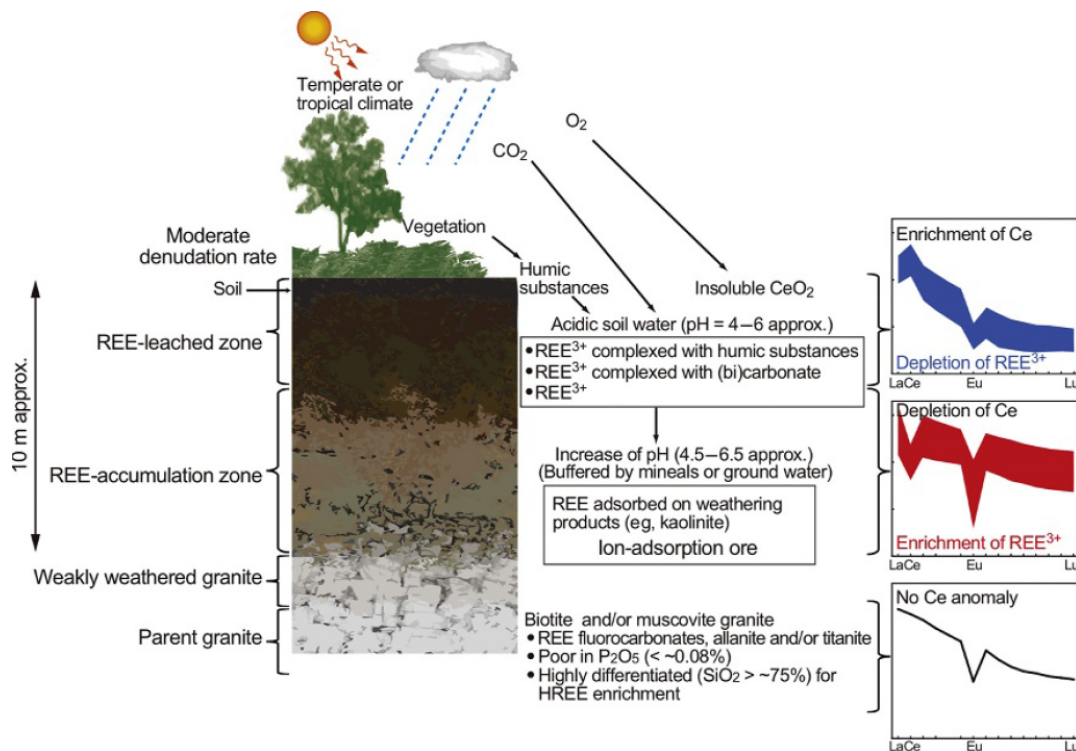


Figura 14 – Modelo esquemático da formação dos IAD ao longo do perfil de intemperismo. Fonte: Hoshino et al. (2016).

Estes trabalhos dão suporte à ideia de que os ETR são móveis no ambiente supergênico, e as diferentes afinidades de cada elemento com os diferentes complexantes que podem existir leva a um fracionamento dos ETR no perfil intempérico. Em última análise, o fracionamento promove enriquecimento/depleção de certos elementos em função das suas constantes de estabilidade com os complexos mencionados. Por exemplo, se um ETR em específico é mais solúvel que outro, o primeiro tende a ser mais intensamente lixiviado do perfil, ficando depletado em relação aos demais. A situação inversa, pode promover enriquecimento de um ETR em relação a outro. Apesar de existir essa dinâmica

entre os elementos e seus complexos, [Hoshino et al. \(2016\)](#) sugere que o que realmente define a predominância de um ETR em relação a outro no perfil intempérico é a abundância “herdada” dos minerais da rocha parental. Se um granito parental é mais enriquecido em ETRL por exemplo, é mais possível que o padrão dos elementos no perfil siga esta tendência. A Figura 14 resume o que foi dito nesta Seção de forma a considerar os horizontes pedológicos e características observadas ao longo do perfil para a formação dos IAD.

2.3.1.4 Adsorção dos ETR

A “imobilização” dos ETR na cobertura saprolítica se dá principalmente pelos mecanismos de adsorção iônica na superfície de argilominerais, principalmente, mas também pode ocorrer em materiais amorfos e matéria orgânica ([HOSHINO et al., 2016](#)). Os argilominerais geralmente são as fases que mais recebem os íons ETR^{3+} pela sua maior abundância nos perfis de alteração e pela alta superfície específica, e dentro deste grupo, caulinita (e halloysita) são frequentemente os mais reportados pelos estudos que envolvem IAD. Como reportado por [Coppin et al. \(2002\)](#), as cargas dos argilominerais são de dois tipos: permanentes quando derivadas da substituição dentro do retículo cristalino do Si^{4+} pelo Al^{3+} , e variáveis, provenientes de ligações incompletas “quebradas” nas bordas (arestas) do mineral. Ainda nas palavras de [Ma & Eggleton \(1999\)](#), sobre a capacidade de adsorção catiônica na superfície de argilominerais (exceto smectita e vermiculita) tem-se que: “*It is commonly believed that cation exchange occurs due to the broken bonds around the crystal edges, the substitutions within the lattice, and the hydrogen of exposed surface hydroxyls that may be exchanged.*”⁴ Ou seja, estas cargas negativas superficiais que servem de “receptáculo” para os íons livres ETR^{3+} (ou complexados) que estão na água que percola os horizontes pedológicos, daí sua importância para os depósitos IAD. A capacidade total de troca catiônica da caulinita, por exemplo, pode depender do cátion a ser trocado, concentração da solução eletrolítica e do pH da solução ([FERRIS; JEPSON, 1975](#) apud [MA; EGGLETON, 1999](#)). A Figura 15 ilustra um modelo simplificado de um cristal de caulinita e os locais onde pode haver a troca iônica (catiônica), a saber, nas bordas, na superfície de planos basais com hidroxila e na superfície de camadas tetraédricas.

A matéria orgânica presente nos horizontes mais superficiais da cobertura intemperizada também pode servir de “repositório” para os íons de ETR. Cargas negativas no húmus são geradas pela “[...] *dissociação de de hidrogênios no exterior de suas partículas, que formam grupos hidroxílicos, fenólicos e carboxílicos.*” ([LEPSCH, 2016](#)) e, segundo o mesmo autor, “[...] *tem potencialmente mais cargas negativas que qualquer mineral de argila, mas todo esse potencial depende da acidez do solo e do tipo grupos de carbono existente em suas moléculas.*” A Figura 16 ilustra uma partícula de húmus e os grupos

⁴ “Comumente acredita-se que a troca catiônica ocorra devido a ligações incompletas (“quebradas”) ao redor das bordas do cristal, das substituições dentro do retículo, e do hidrogênio de hidroxilas expostas na superfície que podem ser trocados.” (Tradução do autor)

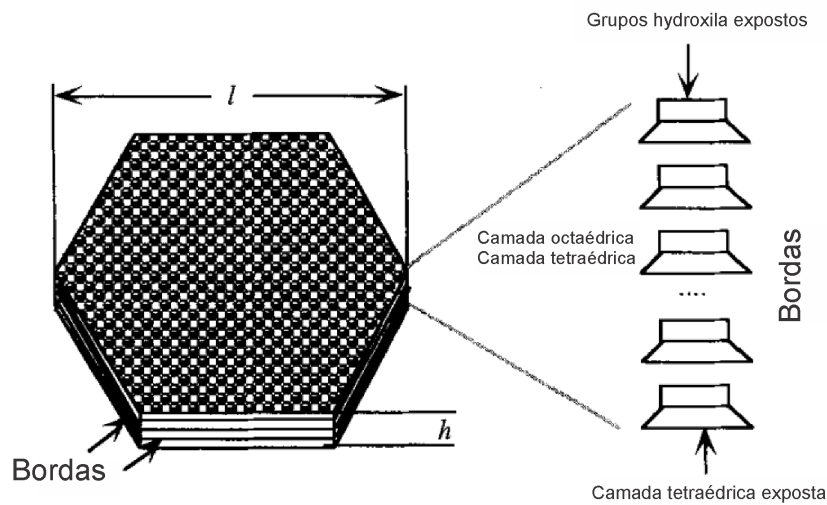


Figura 15 – Modelo simplificado de um cristal de caulinita, com os locais onde pode haver troca catiônica; l = diâmetro ao longo da direção [100]; h = espessura perpendicular a (001). Adaptado (tradução para o Português) de [Ma & Eggleton \(1999\)](#).

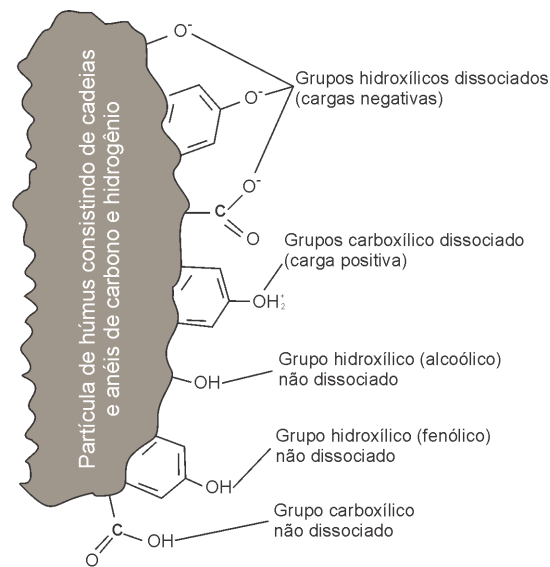


Figura 16 – Modelo simplificado dos grupos hidroxila (OH) e carboxila (COOH) responsáveis pela cargas negativas ao redor de uma partícula de húmus. Adaptado de ([BRADY; WEIL, 1996](#) apud [LEPSCH, 2016](#)).

moleculares responsáveis pelas cargas negativas ao redor da mesma.

O pH do sistema intempérico é fator preponderante de influência na capacidade de adsorção dos argilominerais porque tem relação com seu ponto de carga zero (*point of zero charge - PZC*). Este ponto diz respeito às condições de pH nas quais a quantidade de cargas negativas é igual à quantidade de cargas positivas ([REY et al., 2017](#)), ou seja, teoricamente é o valor do pH em que há neutralidade de cargas. Minerais que encontram-se em um sistema onde o pH é menor que seu PZC terão prevalência de cargas positivas, e o contrário, situações em que o pH está acima de seu PZC, haverá predomínio de cargas negativas.

Tomando como exemplo a caulinita, cujo PZC está abaixo de 3,6 (KOSMULSKI, 2009; KOSMULSKI, 2011), sistemas intempéricos com pH acima desse valor irão favorecer a formação dos IAD porque haverá predominância de cargas negativas “aptas” a receberem os cátions de ETR.

Rochas parentais com teores baixos de P_2O_5 tendem a formarem IAD com maiores proporções de ETR recuperáveis. Isso se deve ao fato de que rochas com altos teores daquele óxido irão formar fosfatos como monazita, xenotima, rhabdophano e minerais do grupo da crandallita, que são mais resistentes ao intemperismo, retendo os ETR em suas estruturas (SANEMATSU et al., 2013). A Figura 17 a seguir mostra um gráfico produzido por aqueles autores, onde rochas com teores de P_2O_5 mais altos estão associadas a menores taxas de ETR recuperáveis pelas reações de troca iônica.

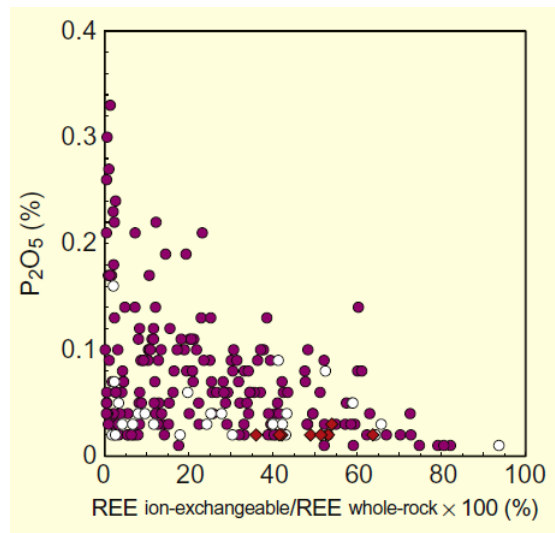


Figura 17 – Teor de P_2O_5 correlacionado com a proporção de ETR recuperáveis em relação ao teor total de ETR na rocha total. Produzido Hoshino et al. (2016) com base em Sanematsu & Kon (2013) e Sanematsu et al. (2015).

3 Materiais e métodos

3.1 Mapeamento geológico e amostragem

A cartografia e mapeamento dos GSD e GSE, assim como de suas unidades vizinhas (Grupo Serra da Mesa) foi feita com base em fotografias aéreas e saídas de campo, tendo ainda como suporte complementar mapas de concentração de radioelementos gerados em levantamentos aerogeofísicos. Tanto o Grupo Serra da Mesa quanto os maciços em questão já foram mapeados em trabalhos anteriores, como por exemplo, [Polo & Diener \(2017\)](#), [Frasca & Ribeiro \(2017\)](#), mas em todos estes os maciços foram representados como um corpo homogêneo sem distinção de facies. O trabalho de [Macambira \(1983\)](#) dá um bom detalhe no GSD, em escala 1:45.000, mas abrange somente o extremo sul do corpo. Outros trabalhos anteriormente efetuados na região também foram consultados, como os de [Marini & Botelho \(1986\)](#), [Marini et al. \(1992\)](#) e [Teixeira \(2002\)](#).

3.1.1 Fotografias aéreas

As fotografias aéreas foram obtidas a partir dos produtos gerados no bojo do Projeto Brasília-Goiás, executado pela Prospec S.A., sob contrato com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), publicado no ano de 1969. O levantamento cobriu uma área de 180 mil km², quase toda ela localizada dentro do Estado de Goiás mas cobrindo também pequenos trechos dos Estados de Mato Grosso, Bahia e Minas Gerais. A área mapeada forma um retângulo situado entre os paralelos 12°S e 15°S e os meridianos 46°W e 51°W, subdividido em 15 folhas em escala planimétrica de 1:250.000. Cada folha é composta por um mosaico de fotos aéreas levantadas entre 1961 e 1966, na escala 1:45.000 cada uma, controladas por triangulação radial e amarradas em pontos de coordenadas geográficas ([BRASÍLIA-GOIÁS, 1969](#)). Os maciços Serra Dourada e Serra do Encosto situam-se na folha 8 do Projeto, denominada Rio Canabrava, de onde foram obtidas as fotografias aéreas e montado um mosaico conforme ilustra a Figura 18. As fotos foram importantes para a boa delimitação dos maciços com as unidades que os circundam, principalmente com base no mapeamento das cristas de quartzito do Grupo Serra da Mesa porque estas se sobressaem no terreno e delineiam os maciços praticamente em toda a sua extensão. Foram ainda de grande valia para o traçado de lineamentos de quaisquer natureza. Durante a fotointerpretação foi dada ênfase às fotografias localizadas em faixas onde o levantamento produziu as melhores imagens, seja por razões técnicas, seja pelas condições climáticas durante o voo. O mosaico de fotos aéreas foi georreferenciado e a delimitação de zonas homólogas foi feita diretamente em *software* de sistemas informações geográficas.

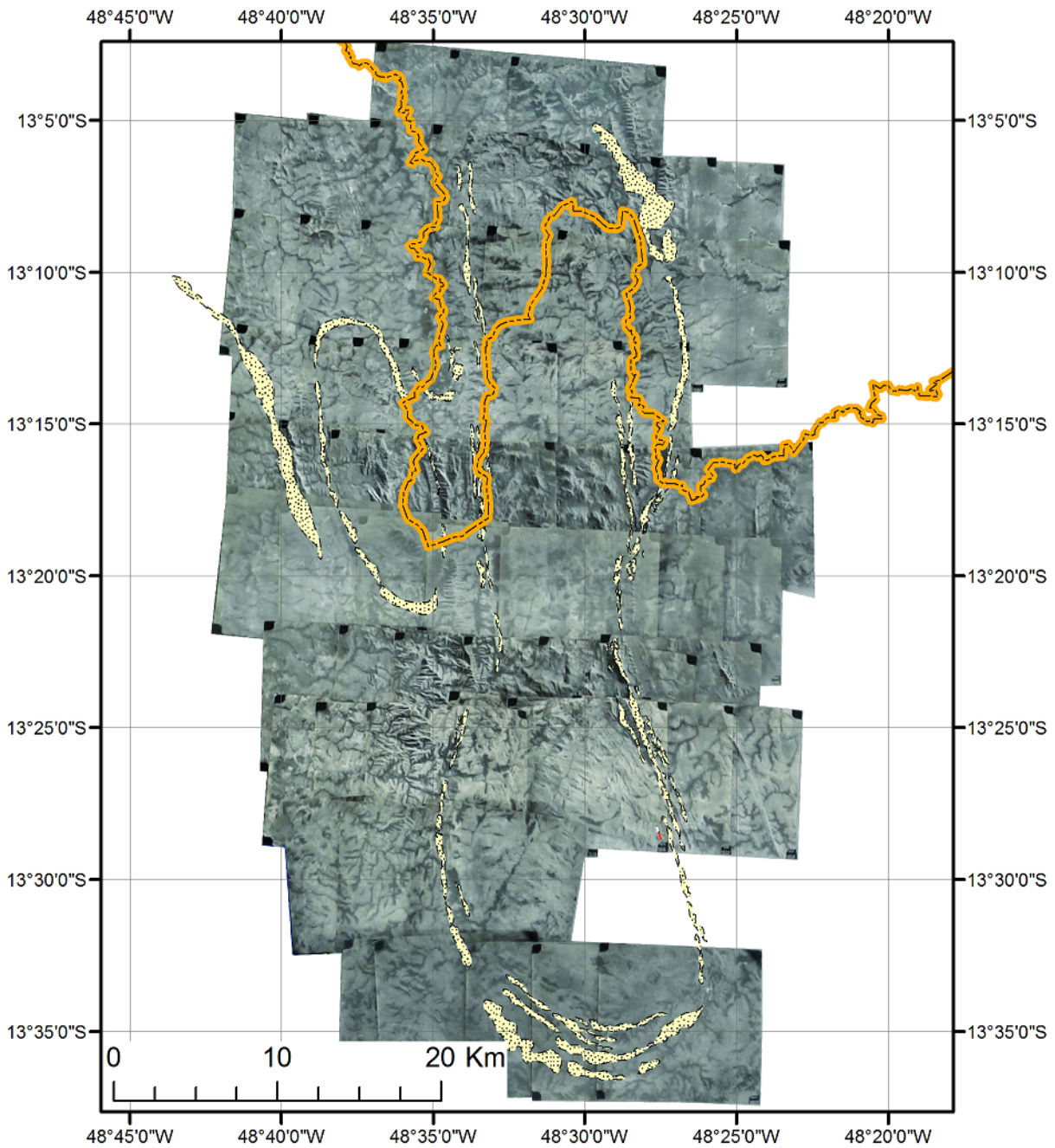


Figura 18 – Mosaico de fotografias aéreas recobrando a área em estudo. A linha laranja marca a divisa entre os Estados Goiás, ao sul, e Tocantins, ao norte. Em amarelo, as cristas de quartzito do Grupo Serra da Mesa que, por delinearem bem os maciços, foram inseridas na figura para facilitar sua visualização. Sistema de referência: SIRGAS 2000. Fotos aéreas de

3.1.2 Saídas de campo

As atividades de campo vêm sendo realizadas desde o ano de 2012, quando o presente autor finalizava suas atividades de mestrado no GSD com foco nas ocorrências de ETR em depósitos de *placer*. Naquela época, quando já se considerava a possibilidade de dar continuidade ao estudo dos ETR naquele maciço, o campo fora realizado com o olhar na direção do doutoramento, de modo que os pontos estudados e amostras coletadas naquela ocasião serão aqui considerados. Sendo assim, um total de 6 saídas de campo foram feitas, nos períodos que se seguem:

- 02/03/12 a 05/03/12 - 4 dias
- 13/01/15 a 16/01/15 - 4 dias
- 14/07/16 a 16/07/16 - 3 dias
- Janeiro/2017 - 3 dias
- 07/03/18 a 10/03/18 - 4 dias
- 14/09/20 a 17/09/20 - 4 dias

Durante estas atividades foi dada ênfase à localização, estudo e amostragem de perfis de alteração desenvolvidos sobre a rocha sã e identificação e mapeamento de facies ígneas dentro dos maciços, além de terem sido visitados alguns pontos nas unidades vizinhas aos maciços para fins de mapeamento geral. As amostras do saprólito foram coletadas em canaleta vertical, buscando interceptar os horizontes mais superficiais até a rocha sã em intervalos de aproximadamente 50 cm, ou sempre que era observada alguma mudança textural/estrutural, de cor ou mineralógica nos horizontes do regolito. Cerca de 200-300 g de amostras em cada ponto mostrou-se suficiente para que todas as análises posteriores fossem feitas.

3.2 Análises químicas e mineralógicas

3.2.1 Análises de rocha-total

As amostras submetidas aos processos de extração sequencial foram duplicadas, sendo que uma das alíquotas foi submetida à análises de rocha total para que fossem comparados os valores de ETR das amostras com o que foi extraído pelo processo descrito na Seção 3.2.3. As análises de rocha total foram realizadas no laboratório da ALS Global Lab, segundo o pacote ME-ICP06. Os óxidos principais como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅ foram quantificados em espectrômetro de emissão

atômica com plasma acoplado (**ICP-AES**) no qual 2 g de amostra passam por processo de fusão seguido de digestão em ácidos para a liberação dos elementos. Os materiais de referência utilizados para estas análises foram CY-4 (gnaisse diorítico) e OREAS-45c. Os elementos-traço, incluindo os ETR, foram quantificados em **ICP-MS** pelo mesmo laboratório segundo o pacote de análises ME-MS81, no qual 2 g de amostra é fundida juntamente com borato de lítio, seguida de digestão em ácidos para a liberação dos elementos. Os materiais de referência utilizados foram OREAS-45c, OREAS 146 e GRE-3.

3.2.2 Difração de raios-x

Para auxiliar na caracterização mineralógica das amostras estudadas foi utilizado o difratômetro Panalytical Expert PRO do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), equipado com um goniômetro vertical $\theta - \theta$ com 240 mm de diâmetro. Os raios-x são gerados pela excitação de um filamento de tungstênio pelo qual passa uma corrente de 45 mA com diferença de potencial de 40 kV. Os elétrons ejetados do filamento de W são direcionados a bombardear uma placa de cobre e assim produzir os raios-x característicos ($\text{CuK}\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$) dados pelas transições eletrônicas dentro dos átomos de cobre. Um conjunto de fendas e aberturas fixas foi usado para controlar os raios e limitar a área de incidência na amostra. A varredura foi estabelecida no modo contínuo de $5-70^\circ 2\theta$, a um passo de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de 0,5 s por passo. O detector é do tipo proporcional, consistindo de uma câmara cilíndrica preenchida com uma mistura xenônio/metano e janela de berílio com dimensões de 20 mm x 24 mm. O *software* para interpretação das fases utilizado foi o *HighScore Plus*, devidamente licenciado para o laboratório de difração de raios-x do Instituto de Geociências da UFMG. O banco de dados para identificação das fases foi obtido do COD - *Crystallography Open Database*.

3.2.3 Extração sequencial

Reações de extração sequencial foram realizadas com a intenção de se verificar quantitativa e qualitativamente as fases minerais e/ou orgânicas que comportam os ETR no material amostrado, por meio da digestão da amostra com diferentes reagentes em 2 etapas sequenciais. Os testes foram realizados no laboratório de química analítica da Cambridge School of Mines, Inglaterra, tendo como base o protocolo da *European Community Bureau of Reference* proposto durante um *workshop* sobre extração sequencial de metais de solos e sedimentos, ocorrido Sitges, Espanha, de 29/03 a 01/04/1992 (THOMAS et al., 1994). O protocolo foi modificado e melhorado por diversos pesquisadores nos anos que se seguiram, com a intenção de padronizar e homogeneizar as reações para mitigar a baixa reprodutibilidade dos experimentos quando feitos em diferentes laboratórios. Neste sentido, adotou-se aqui o procedimento descrito no trabalho de Sanematsu et al. (2013), que por sua vez é baseado no trabalho de Rauret et al. (1999) com algumas modificações: o

ácido acético foi substituído por sulfato de amônia porque este é possivelmente o reagente mais popular, utilizado nas lavras na China e em vários experimentos envolvendo este tipo de reação; outras incluem o volume de água deionizada para a diluição das soluções, tempo de agitação, tipo de filtro, etc. A Tabela 4 resume os reagentes utilizados nas 2 etapas e as fases portadoras de ETR que são “atacadas” por cada um:

Tabela 4 – Reagentes químicos utilizados no processo de extração sequencial e as respectivas fases com as quais houve reação em cada etapa.

Etapa	Reagente/concentração/pH	Fase “atacada”
1	Sulfato de amônia (NH ₄) ₂ SO ₄ / 0,5 M / pH 4	Argilominerais e carbonatos
2	Clorohidrato de hidroxilamina H ₃ NO.HCl / 0,5 M / pH 2	Óxidos de Fe e Mn

Antes do procedimento de extração sequencial o material amostrado foi moído em panela de ágata e quarteado, para só então ser atacado pelos reagentes. A seguir será descrito em detalhes o protocolo exato adotado nas 2 etapas, extraído do trabalho de [Sanematsu et al. \(2013\)](#) seguido da Figura 20, que resume de forma ilustrativa o procedimento adotado.

A **etapa 1** trata de reações de troca iônica que recuperam os ETR adsorvidos de modo geral, em compostos orgânicos e/ou inorgânicos, principalmente argilominerais e carbonatos. Quarenta (40) ml de sulfato de amônia na concentração de 0,5 M (ajustado em pH 4 com H₂SO₄) foi adicionado sobre 1 g de amostra moída em tubo de centrifuga de 50 ml e misturados em agitador mecânico por 16 horas à temperatura ambiente. A parte líquida foi então separada da fração sólida por centrifugação durante 20 min, e a solução sobrenadante resultante foi despejada em um “copo” acoplado a uma bomba de vácuo (para acelerar a filtragem) com filtro de membrana de nitrato de celulose e abertura de 0,22 μm (Figura 19). O filtro foi “lavado” com 50 ml de água ultrapura e esta, juntamente com o reagente já filtrado, foram acondicionados em garrafas de polietileno de alta densidade de 120 ml. Ao final foi adicionado 5 ml de HNO₃ para acidificar a solução e esta foi mantida em refrigerador para preservação da solução. O resíduo sólido resultado deste processo é reservado no mesmo tubo de centrifuga para ser submetido às etapas seguintes.

A **etapa 2** visa a recuperação dos ETR associados a óxidos de Fe e Mn por meio da adição de clorohidrato de hidroxilamina 0,5 M (ajustado em pH 2 com HNO₃) que, sendo um agente redutor, dissocia os óxidos liberando os metais a eles associados. Quarenta (40) ml deste reagente é adicionado ao resíduo da etapa 1, de onde todas os processos de mistura, centrifugação e filtragem são repetidos exatamente como foi explicado anteriormente.

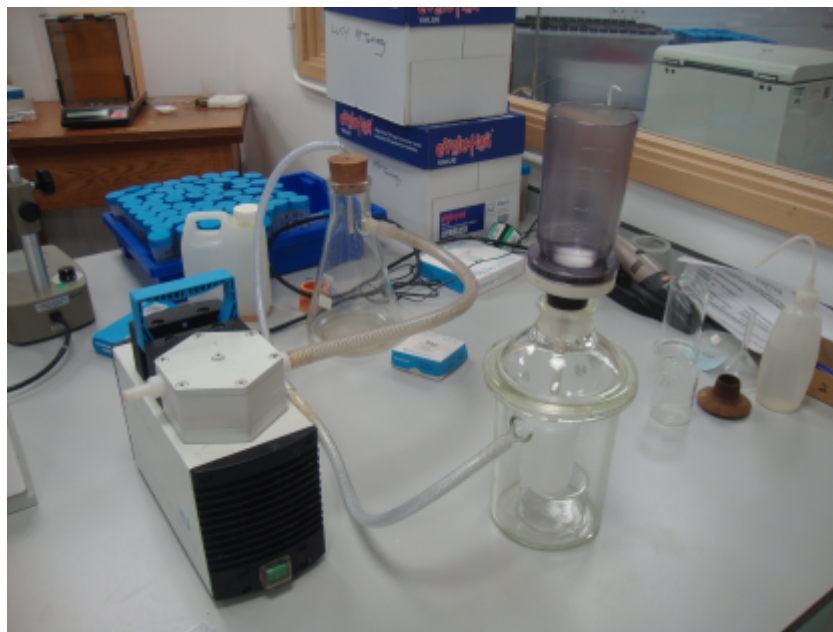


Figura 19 – Montagem do aparato de filtragem à vácuo das soluções. O filtro (branco) fica entre o copo cinza e o dissecador de vidro ligado à mangueira. Dentro deste está o pote de polietileno que recebe as soluções filtradas.

Para cada amostra analisada conforme as etapas acima descritas foram feitas 3 replicatas, e todas as soluções obtidas foram quantificadas em espectrômetro de massa com plasma acoplado (ICP-MS) para que fossem determinadas as concentrações de ETR em cada fração com base na média dos valores obtidos. Os teores das 2 etapas foram somados e o total foi comparado com os teores de ETR obtidos através de análises de rocha total para a determinação das taxas de recuperação.

As soluções obtidas da digestão de 1 g de amostra durante a extração sequencial descrita foram submetidas ao espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado **ICP-MS** para quantificação dos ETR. O procedimento foi realizado no laboratório da Camborne School of Mines, Inglaterra, em equipamento Agilent 7700x. Foi utilizada a solução de referência IV-ICPMS-71A, produzida pela *Inorganic Ventures*, para a calibração do equipamento. A solução tem concentração inicial de 10 ppm dos elementos de interesse para a análise, tendo sido diluída em ácido nítrico 5% nas concentrações de 1,6 ppb, 8, 40, 200 e 1000 ppb para a geração da curva de calibração. Feita a calibração e analisadas todas as amostras em estudo, com teores desconhecidos, uma nova sequência de análises de 5 amostras com o padrão de 8 ppb foi efetuada para verificar se não houve qualquer forma de descalibração durante o processo. Amostras “branco” e *wash* (ácido nítrico 1%) foram intercaladas durante a bateria de análises e o elemento índio foi adicionado como padrão interno do laboratório. As concentrações de ETR nas soluções foram geradas em ppb, multiplicadas pelo fator de diluição de x95 e convertidas em ppm. O fator x95 de diluição vem de 40 ml de reagente + 50 ml de água deionizada + 5 ml de HNO₃.

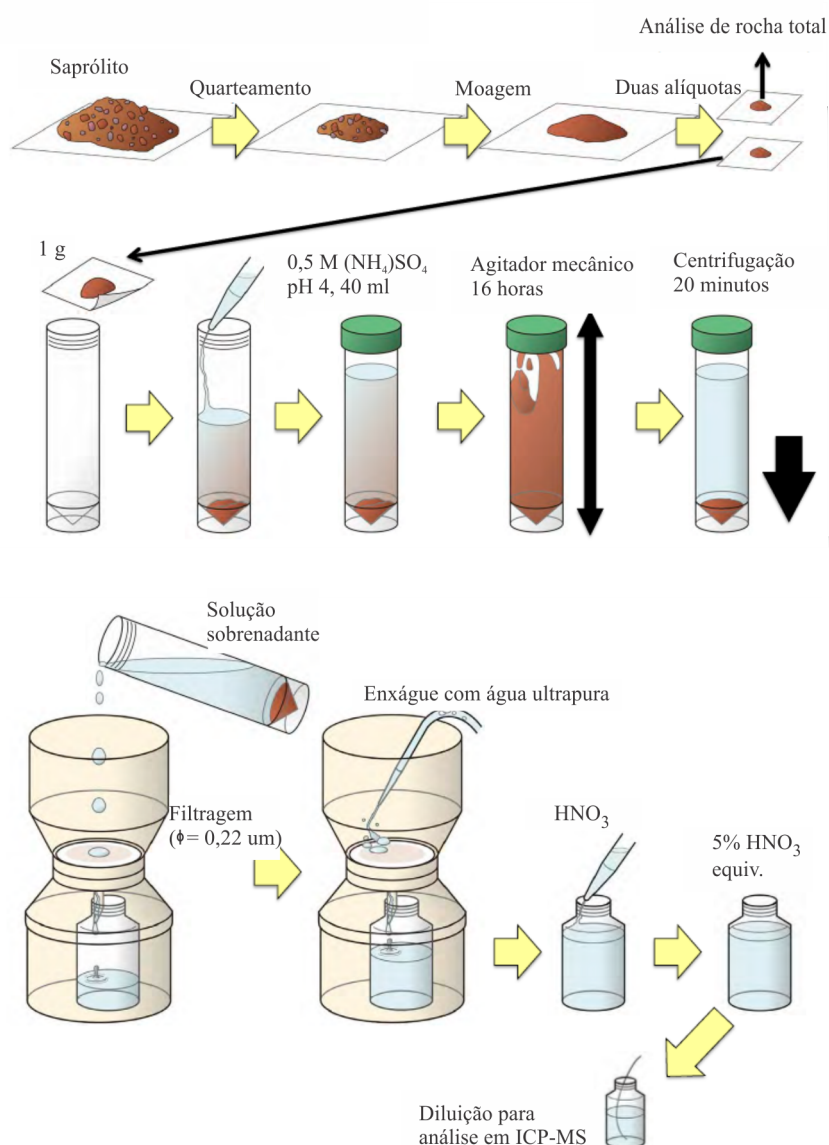


Figura 20 – Resumo ilustrativo do procedimento de extração sequencial. Versão modificada (tradução para Português) do original de [Sanematsu \(2015\)](#).

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Lâminas polidas de rocha são preparadas, enquanto que amostras friáveis intemperizadas foram impregnadas e montadas em blocos de resina epóxi. Uma película de grafite foi aplicada em ambos os materiais para análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV), visando a identificação dos principais minerais acessórios. As imagens foram geradas por meio de elétrons retroespalhados (BSB backscattered electrons) e espectros elementares por espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS energy-dispersive x-ray spectroscopy). O MEV utilizado é Jeol JSM-6510, programado para gerar uma tensão de 20 kV em alto vácuo; o diâmetro do feixe de elétrons foi estipulado em 70 (adimensional). O microscópio é equipado com um sistema da *Oxford Instruments*, com padrões internos e um pacote de *software* que realiza análises elementares semiquantitativas.

4 Resultados

4.1 Geologia do Granito Serra do Encosto e minerais de terras raras associados

O trabalho de mapeamento foi direcionado para o estudo das facies ígneas que ocorrem na área em estudo e, quanto às unidades encaixantes, somente uma breve descrição de campo foi feita. O GSE constitui-se de um maciço elipsoidal com eixo maior orientado aproximadamente N20°W e cerca de 14 km de comprimento. Está separado do GSD por uma faixa de 3 a 7 km metassedimentos dobrados pertencentes ao Grupo Serra da Mesa, mas é possível que os dois maciços estejam unidos em profundidade e sejam resultado do mesmo evento de granitogênese (MARINI et al., 1974). A seguir serão descritas as unidades adjacentes ao GSE visitadas neste trabalho.

4.1.1 Unidades encaixantes

4.1.1.1 Grupo Serra da Mesa

Delineando quase toda a extensão dos limites do GSE encontram-se cristas de **quartzito e muscovita quartzito** que são mais ou menos constantes, por vezes interrompidas por camadas de xisto, alguns destes de caráter mais psamítico, outros de natureza mais pelítica, mas todos pertencentes ao **Grupo Serra da Mesa** (Figura 21). Estas camadas de metassedimentos têm caimento geral para fora do maciço e direção que acompanha sua forma elipsoidal, com mergulhos variados, mas com tendência de serem mais acentuados próximo do contato com o granito. Outra feição observada é que quanto mais próximo do contato, mica xistos pelíticos tornam-se gradualmente mais quartzosos e sacaroides até “evoluiem” ao domínio do quartzito sacaroidal ou maciço propriamente dito, no qual apenas alguma muscovita fina está dispersa na massa quartzosa. Esta mudança é bem evidente em fotos aéreas, onde a rocha mais pelítica exibe um tom de cinza diferente dos demais e textura de pouca rugosidade, e as cristas de quartzito são bem caracteristicamente marcadas. Existem algumas análises químicas feitas em amostras desta unidade, mais precisamente em quartzo xisto com quantidades variáveis de biotita, muscovita, granada e estauroilita. Foram feitas no bojo do trabalho de mapeamento da Folha Mata Azul (SD-22-X-D-II) (POLO; DIENER, 2017), mas não publicadas no relatório final. Com a devida autorização do Serviço Geológico Brasileiro, estas análises são aqui reproduzidas a título de informação, sendo úteis no sentido de comparação entre o granito mineralizado e suas encaixantes, cujo teor médio de ETR gira em torno de 196 ppm

(Tabela 5).

Tabela 5 – Teor de ETR em amostras de xistos relativos ao Grupo Serra da Mesa, gentilmente cedidos pelo Serviço Geológico do Brasil.

Amostra	Litotipo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Total
HP-R-64C	bt-ms-qtz xisto	31,1	61,2	8,0	28,1	6,2	0,7	6,0	1,0	5,8	1,1	2,9	0,4	2,8	0,5	31,0	186,8
HP-R-66C	ms-bt-qtz xisto	47,8	88,5	11,6	42,2	8,5	1,0	7,7	1,1	6,7	1,2	3,3	0,6	3,5	0,5	37,0	261,1
HP-R-82B	grd-est-qtz xisto	22,9	46,1	6,3	24,0	5,7	1,0	5,3	0,8	5,0	1,0	2,6	0,5	2,9	0,4	29,0	153,5
HP-R-92	grd-bt-qtz xisto	27,7	55,6	7,8	28,2	6,5	1,4	6,1	1,2	6,1	1,4	3,8	0,7	3,8	0,7	34,0	185,0

Em um ponto (cerca de 200 m rumo NE a partir do ponto 22L 755249 8531341 UTM), aflora um quartzito específico já bem próximo do contato com o GSE, onde foi observada a ocorrência de vesuvianita. O quartzito hospedeiro é algo esverdeado e não se dispõe em camadas regulares como é observado em outros locais. Neste ponto foram observadas inclusões de vesuvianita prismática, com estrias paralelas ao eixo c cristalográfico, dispersa na massa de quartzito. O local coincide com a direção de uma zona de falha/fratura de direção aproximada E-W, delineada a partir da foto aérea que recobre a região. A presença de vesuvianita em quartzito foi interpretada como sendo resultado do metamorfismo de contato sobre arenitos com lentes de calcário impuro/marga, que foram afetados pela intrusão do GSE nos então sedimentos que hoje compõem as rochas metamórficas do Grupo Serra da Mesa. Análises de difração de raios-x atestam sobre a natureza do mineral, ilustrado pelo difratograma da Figura 22.

4.1.1.2 Suíte Mata Azul

Além dos metassedimentos, ocorrem granitos pegmatíticos associados à **Suíte Mata Azul**, aflorantes à NE no maciço como uma massa quase contínua. São rochas leucocráticas, de granulação muito grossa a pegmatítica, pouco foliados; possuem características “livros” de muscovita. A área de ocorrência do pegmatito em contato com GSE está próximo à Pedreira Levantina (22L 753826 8539924 UTM), sendo uma extensão da mesma. Nesta pedreira, o pegmatito é explotado para fins de rocha ornamental e, segundo [Queiroz & Botelho \(2018\)](#), é constituído basicamente de quartzo, plagioclásio branco (An10-15), KF pertítico azul-acinzentado, muscovita e biotita. Entre os acessórios principais estão almadina, fluoroapatita, zircão, monazita e cassiterita, além de turmalina negra não reportada por aqueles autores mas encontrada nos afloramentos visitados neste trabalho (Figura 23). [Queiroz & Botelho \(2018\)](#) consideram a Suíte Mata Azul intrusiva tanto nos metassedimentos do Grupo Serra da Mesa quanto no GSE, mas na área em estudo neste trabalho só foram encontrados afloramentos dessa rocha fora no maciço granítico. Próximo ao GSE estes pegmatitos afloram na forma de lajedos planos ou levemente ovalados, com pouca vegetação seca sobre a superfície e alguns blocos soltos. Apesar de a rocha ser marcadamente leucocrática, sua superfície exposta encontra-se bastante enegrecida pela ação dos agentes intempéricos (Figura 23).



Figura 21 – Exemplos de rochas pertencentes ao Grupo Serra da Mesa. As fotos "a" e "b" ilustram o biotita-muscovita-quartzo xisto, vermelho, finamente foliado, enquanto as demais exibem caráter mais psamítico, observado pelo aumento da quantidade de quartzo até o quartzito sacaroidal em "f". Pontos de "a-f", SE-45, SE-30, SE-33, SE-36, SE-17 e SE-15, respectivamente.

Uma amostra do pegmatito Mata Azul foi coletada bem próximo ao GSE, nomeada **SED-99** (22L 755250 8531339 UTM). O teor de ETR nesta amostra é baixo, da ordem de 58 ppm, e por isto não foi analisada em maior detalhe em MEV. Destacam-se na amostra o alto teor de Al_2O_3 , 16,40 wt% e Na_2O , de 4,28 wt%, bem maior que em amostras graníticas do GSE (Tabela 6). De fato, massas de plagioclásio com baixo teor de anortita

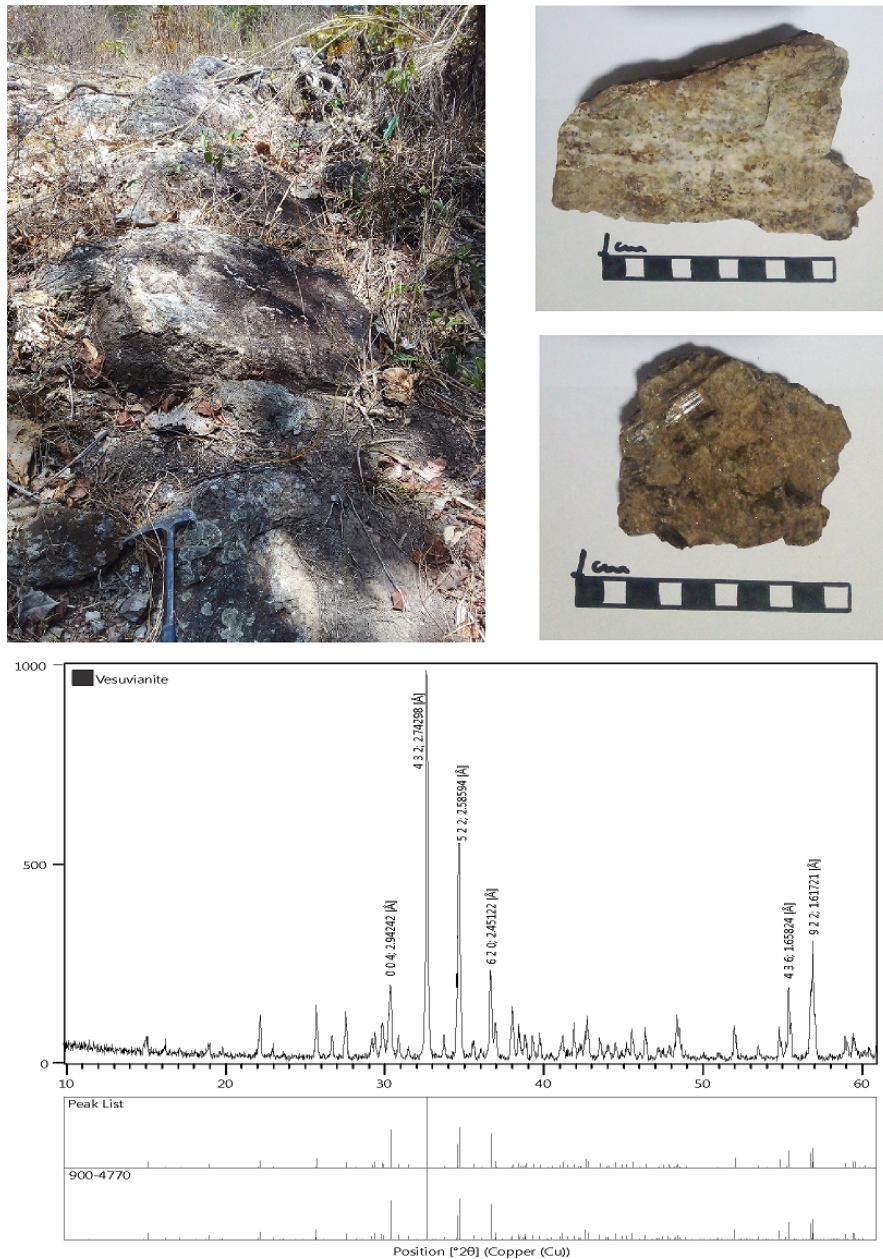


Figura 22 – Afloramento de quartzito com ocorrência de vesuvianita e seu respectivo difratograma. Somente os 06 picos mais intensos foram marcados. Padrão cristalográfico compatível com a ficha nº 900-4770 elaborada por Galuskin et al. (2003), disponível para download no COD - *Crystallography Open Database* (<https://www.crystallography.net/cod/>).

de dimensões decimétricas e grandes “livros” de muscovita chamam a atenção na Suíte. O GSE não é tão leucocrático, e a muscovita não é tão grande e abundante quanto na Suíte Mata Azul. O padrão de ETR do pagmatito Mata Azul é similar em linhas gerais ao GSE, exibe fracionamento descendente, com anomalias negativas de Ce e Eu, mas não muito pronunciadas.

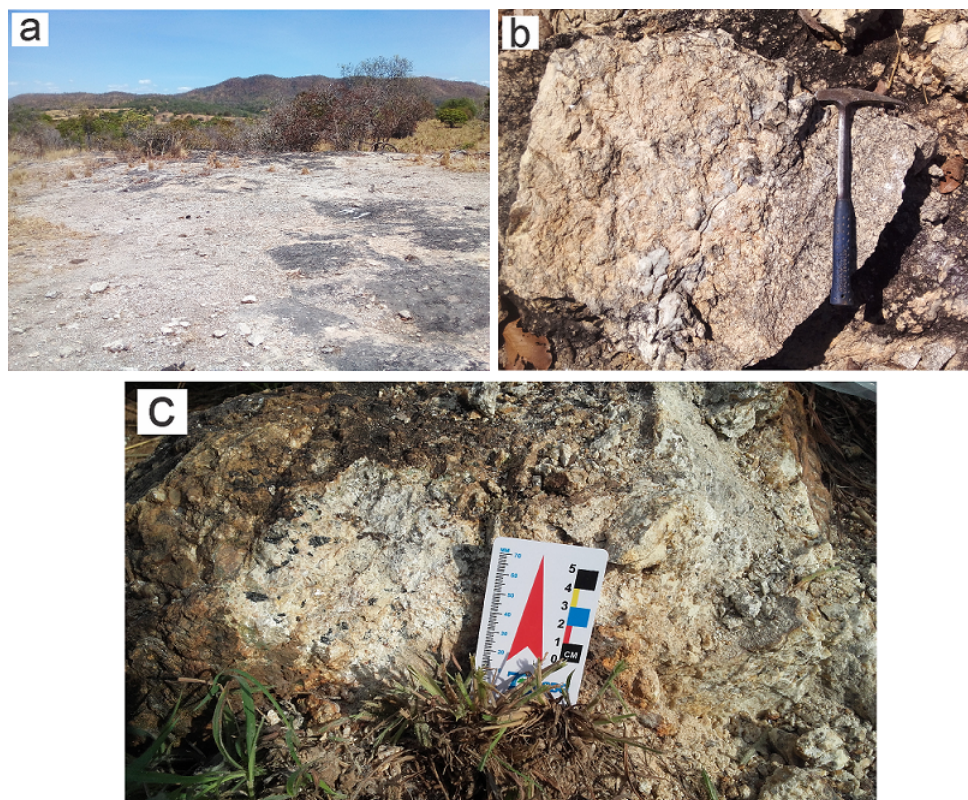


Figura 23 – Lajeado de granito/pegmatito leucocrático da Suíte Mata Azul em “a”. Detalhe da rocha em “b” (22L 754947 8535804 UTM). Em “c”, detalhe de bloco de pegmatito com turmalinas negras visíveis, próximo ao Córrego Lajeado (22L 756103 8523721 UTM).

4.1.1.3 Hornblenda quartzo-monzonito

Hornblenda quartzo-monzonito porfirítico aflora na porção SW da área em um pequeno afloramento circular, cerca de 10 m de diâmetro, composto de blocos e matações soltos, alguns mais “enraizados” (Figura 24). O GSE está a leste, a mais ou menos 2,2 km de distância em linha reta a partir do referido afloramento. A rocha tem coloração alaranjada, com vários grãos prismáticos alinhados de hornblenda preta a verde-escura, dispersa homoganeamente pela matriz e bem orientada. Fenocristais de plagioclásio de até 5 cm de comprimento foram encontrados, mas sua concentração na massa feldspática é muito baixa e são vistos com dificuldade. Esta facies não foi analisada em detalhe no MEV porque é de ocorrência muito restrita e encontra-se fora do domínio elíptico do GSE.

A Figura 25 ilustra a amostra vista ao microscópio petrográfico. Feldspato alcalino de coloração marcadamente alaranjada é o principal constituinte, perfazendo quase metade da amostra, seguido de plagioclásio compondo cerca de 1/3 da amostra. O quartzo perfaz cerca de 10-15% da amostra, sendo um pouco mais abundante que hornblenda, esta em até 10%. A mica principal é biotita, presente na forma de inclusões em hornblenda ou próximo a ela. O acessório mais abundante é titanita, seguida por zircão, apatita, allanita e rutilo. O padrão de ETR normalizado aos valores condriticos de Boynton (1984) indica



Figura 24 – Afloramento e blocos do hornblenda quartzo-monzonito porfirítico (22L 756254 8525178 UTM).

padrão descendente, anomalia positiva de Ce e leve anomalia negativa de Eu. É um padrão similar ao dos granitos do GSE de modo geral, mas com anomalias menos pronunciadas. O teor de ETR nesta facies é de 250 ppm, com predominância dos ETRL.

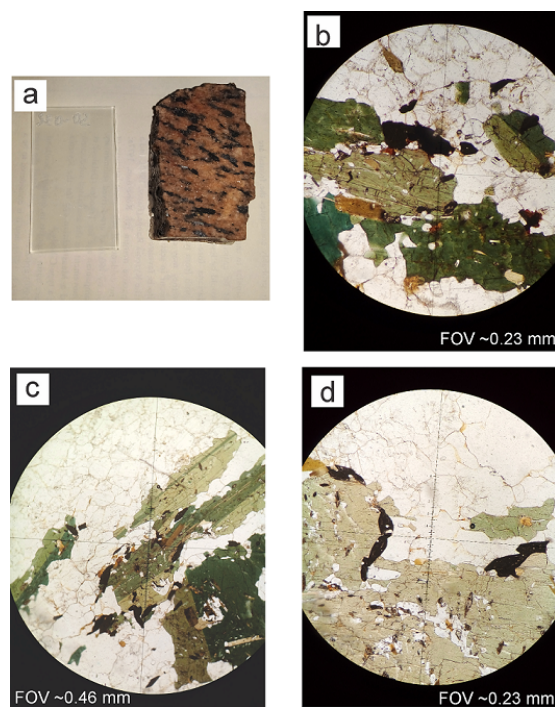


Figura 25 – Fotomicrografias do hornblenda quartzo-monzonito porfirítico.

4.1.1.4 Facies ígneas

As facies descritas a seguir ocorrem fato dentro do domínio elíptico do GSE e sua determinação seguiu as definições reportadas por [Ulbrich et al. \(2001\)](#), na qual a separação das unidades é baseada em critérios macro a mesoscópicos de campo, observando mudanças mineralógicas, texturais e de coloração, por exemplo. É importante ressaltar que nem todas as unidades têm expressão para serem mapeadas na escala adotada (1:45000), mas todas foram descritas. Maior ênfase foi dada à identificação e caracterização da mineralogia acessória destas rochas, haja vista que cerca de 70-90% dos ETR em granitos meta-peraluminosos estão contidos nos minerais acessórios ([BEA, 1996](#)).

O detalhamento das demais facies que ocorrem dentro do domínio elíptico do GSE, assim como os minerais de ETR associados a cada uma, estão descritos na Seção 4.4 na forma de artigo a ser submetido em periódico científico.

4.2 Assinaturas geoquímicas - Granito Serra do Encosto

Um total de **26 amostras** representantes do GSE - incluindo rocha sã e intemperizada - foram coletadas dentro dos limites do maciço para o estudo das suas características geoquímicas através de gráficos e diagramas. Além destas, foi coletada uma amostra específica, nomeada **SED-27L**, destacada das demais por apresentar grau de intemperismo muito mais avançado, já em estágio de **lateritização**. Esta amostra não foi incluída em alguns diagramas de classificação petrológicos por ser quimicamente muito discrepante das demais, por vezes “plotando muito distante” das amostras graníticas nos diagramas. Em outros gráficos mais genéricos, que envolvem a simples e direta comparação entre teores de óxidos principais e/ou elementos-traço, o laterito foi plotado juntamente com as demais para que se tenha uma visão geral das diferenças químicas entre elas. Outras **03 amostras** foram coletadas na área limítrofe ou nas imediações do maciço: as amostras **SED-02**, **SED-99** e **SED-20**. Quanto à primeira, pode ser que esteja geneticamente vinculada ao GSE como uma facies menos evoluída do mesmo, mas de ocorrência bastante pontual; sua composição é compatível com hornblenda quartzo-monzonito. Sobre a segunda, trata-se de um pegmatito granítico representante da Suíte de pegmatitos Mata Azul, que faz contato com o GSE em algumas áreas a noroeste do maciço. A terceira ocorre ainda dentro dos limites do GSE, mas é bem limítrofe aos quartzitos encaixantes relativos ao Grupo Serra da Mesa; não tem composição típica de rocha granítica ($\text{SiO}_2 = 60,6 \text{ wt}\%$), a biotita bastante fina e homoganeamente distribuída pela rocha perfaz quase 30% desta, imprimindo-lhe um índice de coloração mais alto, quase mesocrático, que o observado nos granitos do GSE em geral. Apesar disso, estas três amostras foram plotadas junto às demais em gráficos e diagramas, para que se tenha uma visão global das diferenças entre elas e entre as representantes do GSE de fato, mas sempre destacadas com cores e simbologia próprias para melhor visualização. Detalhes e mais informações sobre estas amostras são apresentados oportunamente neste texto, em Seções adiante. **Os resultados das análises químicas de todas as amostras constam na Tabela 6.**¹

Inicialmente as amostras foram separadas em duas classes com base no grau de intemperismo, de acordo com um índice de alteração químico mais conhecido por sua designação em língua inglesa: *Chemical Index of Alteration - CIA* (NESBITT; YOUNG, 1982). Este índice é aceito como um bom estimador do grau de intemperismo de rochas graníticas porque indica a conversão do plagioclásio em argilominerais, com base na fórmula:

$$CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O) \times 100 \quad (4.1)$$

¹ **Legenda para as letras apresentadas na Tabela 6:** g - granito; ms - muscovita; bt - biotita; hbl - hornblenda; sap - saprólito; m - monzonito; lat - laterito; gns - gnaiss; peg - pegmatito; q - quartzo

As amostras com $CIA \leq 60$ foram consideradas rocha sã, e as com $CIA > 60$ foram consideradas saprólito. A Figura 26 ilustra a variação sistemática de alguns dos principais óxidos através de diagramas de Harker, em que um dos eixos é sempre o valor CIA. Pelos diagramas pode-se ver que há uma clara distinção entre amostras alteradas e não alteradas, assim como variação sistemática dos teores de alguns óxidos com o grau de alteração. O aumento do grau de intemperismo das amostras está associado, de modo geral, a uma perda da sílica e aumento do teor de Al_2O_3 . Exceção neste sentido é a amostra de laterito que, sendo a mais intemperizada, exhibe padrão inverso de enriquecimento em Fe_2O_3 e SiO_2 e perda da alumina. Também há perda do CaO , Na_2O e K_2O nas amostras mais intemperizadas, enquanto MgO , MnO e P_2O_5 não exibem expressiva variação com o índice CIA.

4.2.1 Óxidos principais

Para a observação de variações químicas sistemáticas foram produzidos diagramas de Harker, em que um dos eixos é sempre o teor de sílica confrontado aos demais óxidos principais (Figura 27). Considerando somente as amostras não intemperizadas os teores de SiO_2 são altos, com média de 73,85 wt%; já nas amostras intemperizadas os valores são menores, em torno de 70 wt%. Fogem deste padrão as amostras do laterito, cujo teor de SiO_2 alcança 79 wt%, o hornblenda quartzo-monzonito (SED-02), com 65 wt%, e o biotita gnaisse (SED-20), com porcentagem relativamente baixa de 60 wt% SiO_2 .

O Al_2O_3 varia de 10,25 a 14,00 wt% nas amostras do GSE não intemperizadas, sendo algo mais elevado nas amostras intemperizadas, variando de 11,35 a 18,05 wt%. Somente amostras não intemperizadas foram consideradas para quantificar a alumina-saturação porque a alta mobilidade do K_2O , Na_2O e CaO durante intemperismo em regime de clima tropical altera sobremaneira o quimismo das rochas, podendo levar à interpretações errôneas sobre a real característica do granito original.

O Fe_2O_3 varia de 1,61 a 6,79 wt%, com exceção do laterito que contém 9,45 wt%. É possível observar uma ligeira tendência no sentido de que quanto maior o teor de sílica, menor o de ferro, mas entre amostras de rocha sã ou intemperizada o Fe_2O_3 não apresenta clara distinção. Os teores médios observados estão acima daqueles detectados em outros tipos de granitos, sendo alta a razão Fe/Mg porque os teores de MgO são de modo geral baixos, com média de 0,09 wt%. O biotita gnaisse (SED-20) apresenta teor discrepante e bem maior que as demais, de 3,96 wt% MgO , indicando que havia mais Mg disponível quando da sua formação, a partir de um magma possivelmente menos diferenciado que os de composição tipicamente granítica. No GSE, annita, granada almandina e ilmenita são os principais minerais que respondem pelo Fe nas amostras. As duas primeiras são facilmente observadas em amostra de mão e lâminas delgadas e a segunda é o componente mais abundante nos concentrados de bateia coletados em córregos que nascem dentro do

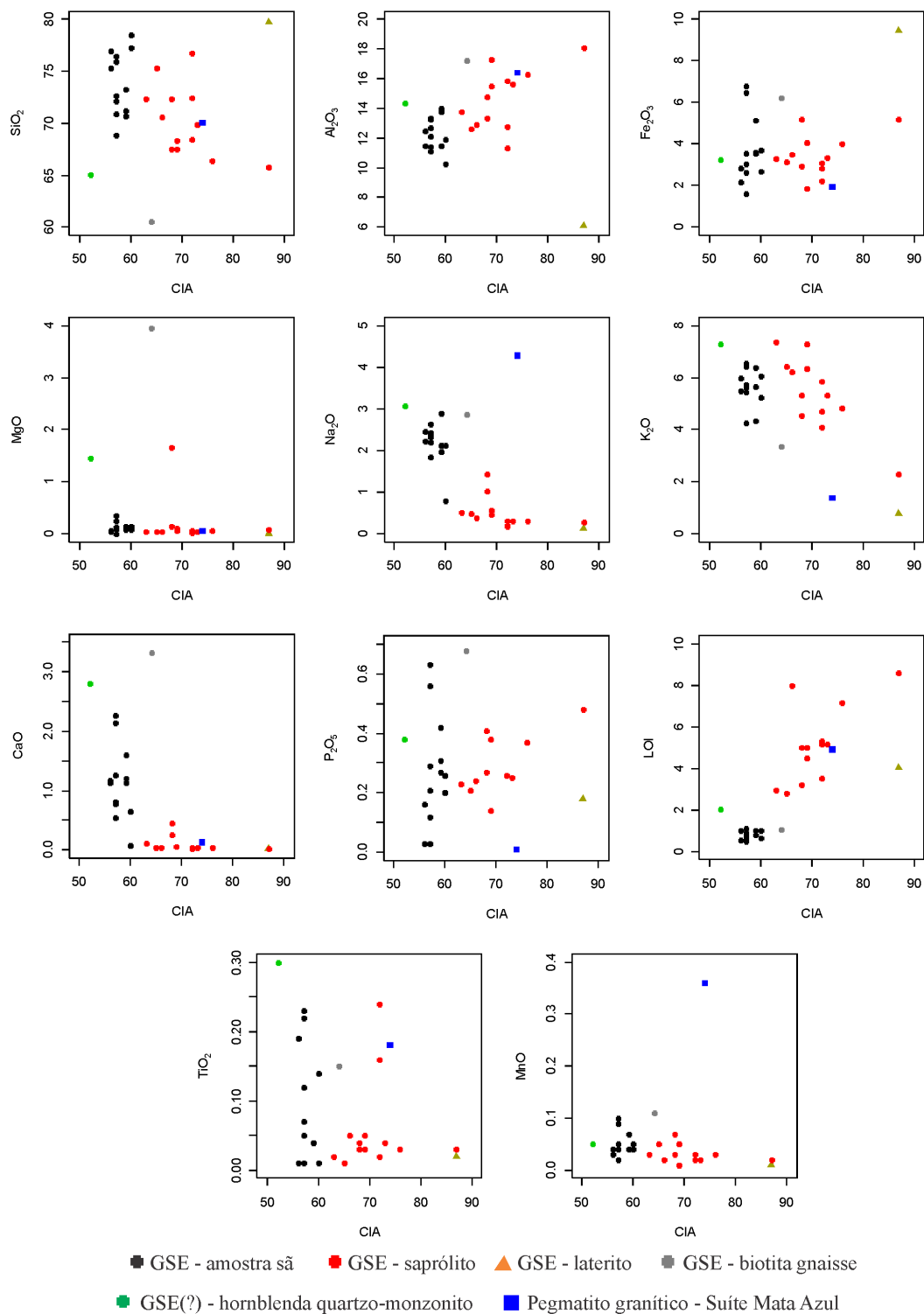


Figura 26 – Diagramas de Harker relacionando os teores dos óxidos principais com o grau de alteração das amostras, dado pelo índice CIA.

maciço. Mais informações sobre o concentrado de bateia são encontradas na Seção 4.4.8.2.

O CaO e Na₂O são bons indicadores do grau de alteração das amostras, claramente separando as saprolitizadas das coesas. O CaO apresenta baixos teores, média de 0,62 wt% nas amostras graníticas, diminuindo com o aumento dos teores de sílica. O biotita

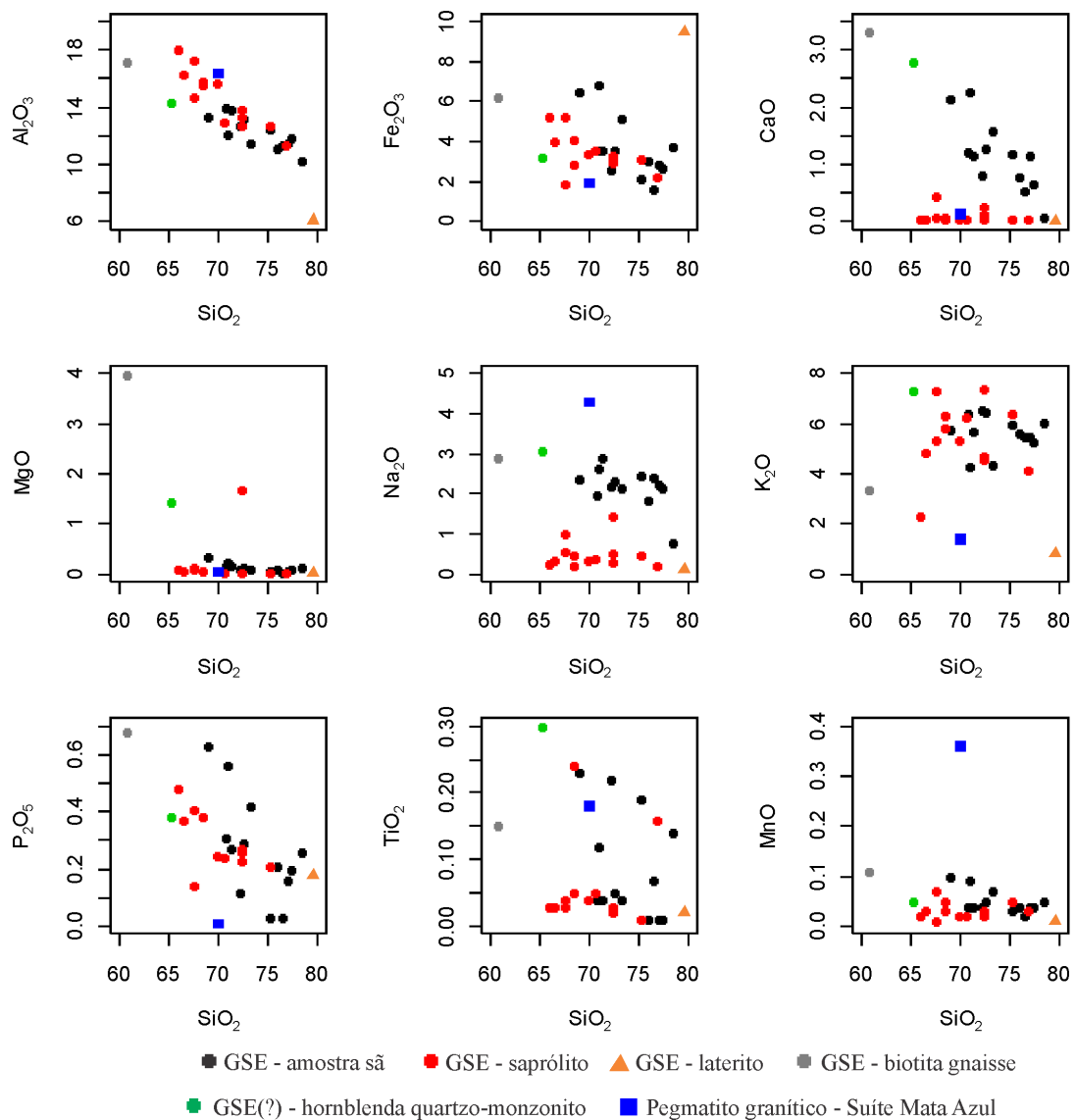


Figura 27 – Diagramas de Harker relacionando os teores dos principais óxidos com a porcentagem de SiO_2 .

gnaisse e o hornblenda quartzo-monzonito apresentam maiores teores de CaO, a saber, de 3,33 e 2,80 wt%, respectivamente. A primeira, por ser entendida como derivada de um magma menos diferenciado, forma plagioclásio com composição mais cálcica, explicando o teor maior deste óxido nesta amostra; na segunda, é possível que a hornblenda abundante responda pelo maiores teores observados. O Na_2O varia de 0,13 a 4,28 wt%, sendo o maior valor extremo observado no pegmatito possivelmente devido às altas quantidades de albita. O K_2O varia de 0,79 a 7,38 wt%, mas os valores inferiores extremos são observados no laterito e no pegmatito Mata Azul; a **média** nos granitos está em torno de 5,54 wt% K_2O .

Para ilustrar a distribuição de alguns dos principais óxidos nestas rochas, três diagramas de classificação geoquímica foram utilizados com base na proposta de Frost et al. (2001). O primeiro diz respeito aos teores de Fe_{Total} , utilizado em muitos trabalhos

para distinguir granitos formados em diferentes ambientes tectônicos e quando as análises não distinguem ferro férrico de ferroso. Pela Figura 28a vê-se que as amostras do GSE são mais enriquecidas em Fe com relação ao Mg, o que, segundo autores citados no trabalho supracitado, são características marcantes de granitos tipo-A. Já a Figura 28b compara as proporções entre álcalis + Ca vs. sílica, para demonstrar que as amostras têm composições situadas entre os extremos de característica alcalina e cálcica. A Figura 28c revela que a maioria das amostras são fortemente metaluminosas a fracamente peraluminosas, indicando que existe mais Al do que o feldspato pode acomodar. Este excesso materializa-se principalmente na biotita e em menor extensão na muscovita. Granada também foi encontrada em algumas amostras, porém é pouco abundante. No hornblenda quartzo-monzonito, o Ca em excesso que não entra na formação do plagioclásio, entra na composição da hornblenda, que é um mineral relativamente pobre em alumínio e típico das rochas metaluminosas.

O P_2O_5 também varia inversamente à SiO_2 , ou seja, quanto maior a porcentagem de sílica, menor o teor de P_2O_5 . Os valores são baixos de modo geral, algumas amostras inclusive com teores abaixo do limite de detecção (0,01 wt%), variando de 0,01 a 0,68 wt%, com média de 0,28 wt%. O TiO_2 também mostra ligeira tendência de ser menor quanto maiores forem os teores de sílica. Varia de 0,01 a 0,3 wt%, mas a média está em 0,09 wt%. O MnO é relativamente homogêneo em todas as amostras, não exibindo expressiva variação com o teores de sílica. São teores baixos, na média de 0,05 wt%, com a exceção do teor de 0,36 wt% contido no pegmatito Mata Azul.

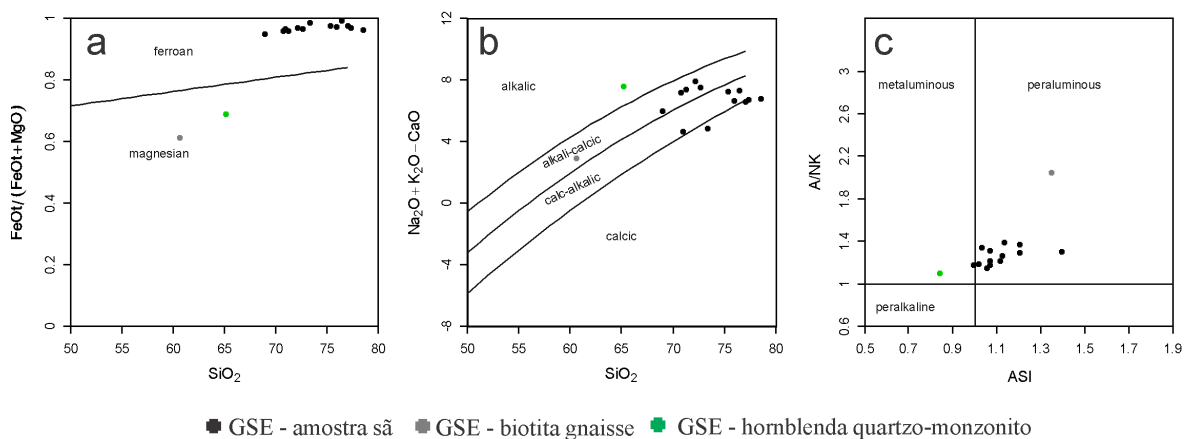


Figura 28 – “Triade” de classificação proposta por Frost et al. (2001), com base em: a) “*Fe-number*” (MIYASHIRO, 1974). b) “*Modified alkali-lime index*” (PEACOCK, 1931). c) “*Aluminum saturation index*” (SHAND, 1943).

4.2.2 Elementos-traço

Foram analisados 15 elementos-traço, a saber, Rb, Sr, Cs, Ba, Ga, V, Sn, W, Ta, Nb, Th, U, Zr, Hf e Cr, ilustrados nos diagramas de Harker da Figura 29. Os valores

e faixas de variação entre as amostras estão listados na Tabela 6. Entre as amostras graníticas (pontos pretos e vermelhos) estes elementos não distinguem fortemente amostra sã de intemperizada porque os pontos misturam-se no gráfico mas, como um todo, podem apresentar variações sistemáticas. Somente o Rb e Ta+Nb parecem aumentar conforme aumenta o teor de SiO₂, enquanto Sr, Ba, Cs, V e Th+U parecem diminuir com o aumento da SiO₂. Não foi observada forte tendência de aumento ou diminuição de W, Ga, Sn e Zr+Hf com os teores de sílica.

O Rb varia de 134,5 a 490 ppm, com exceção da amostra SED-27L que contém somente 34,5 ppm, indicando que o processo de lateritização empobrece a rocha neste elemento. O Sr varia de 16,5 a 147 ppm nas amostras graníticas. Valores extremos para mais são observados no biotita gnaisse e no hornblenda quartzo-monzonito, com 264 e 946 ppm, respectivamente, e para menos no pegmatito Mata Azul e novamente no laterito, com 2,6 e 9,3 ppm, respectivamente. Considerando que o Sr entra em granitos principalmente substituindo o Ca no plagioclásio e o K no feldspato (WINTER, 2014), a maior concentração de Sr observada em rochas menos evoluídas faz sentido já que nestas o plagioclásio tende a ser mais cálcico. Além disso, o hornblenda quartzo-monzonito tem o KF como seu principal constituinte, o que possibilita que mais Sr seja incorporado nesta rocha. Por outro lado, o pegmatito, que é uma rocha mais diferenciada e bastante aluminosa, com altos teores de Na₂O (4,28 wt%) e dominada por plagioclásio com baixo teor de anortita (QUEIROZ; BOTELHO, 2018), tende a apresentar baixo Sr. O Ba também apresenta ampla variação, indo de 39,5 a 1.930 ppm. O extremo mais empobrecido está relacionado ao pegmatito Mata Azul, e o mais enriquecido é dado pelo hornblenda quartzo-monzonito; as amostras graníticas compreendem os valores intermediários, não havendo forte diferença dos teores de Ba entre rocha sã e intemperizada.

Nb e Ta têm comportamento similar, ou seja, variam conjuntamente. Somados, os teores vão de 7,3 a 119 ppm, sendo os menores valores referentes ao biotita gnaisse, laterito, pegmatito Mata Azul e hornblenda quartzo-monzonito. Nas amostras graníticas, o teor aumenta gradualmente, podendo ser observada uma correlação direta com o teores de ETR. Pela Figura 30, vê-se que de modo geral as amostras mais ricas em ETR são também as que apresentam maior teor Nb+Ta. Os teores de Th+U variam de 10 a 143,5 ppm, com tendência de serem algo menores com o aumento da sílica. É relativamente comum a ocorrência de thorita e zircão (este com muitas inclusões de Th e U) nas amostras do GSE, como se verá mais adiante quando a mineralogia das amostras é abordada. O Zr+Hf variam bastante, de 80,4 a 1.037 ppm, mas exibem leve tendência de aumento com o aumento da SiO₂. Não demonstram variação significativa o W, Ga e Sn. As três amostras com altos valores de W dizem respeito a amostras que foram moídas em panelas de tungstênio.

O gráfico referente ao Cr só ilustra 4 amostras porque todas as demais ficaram

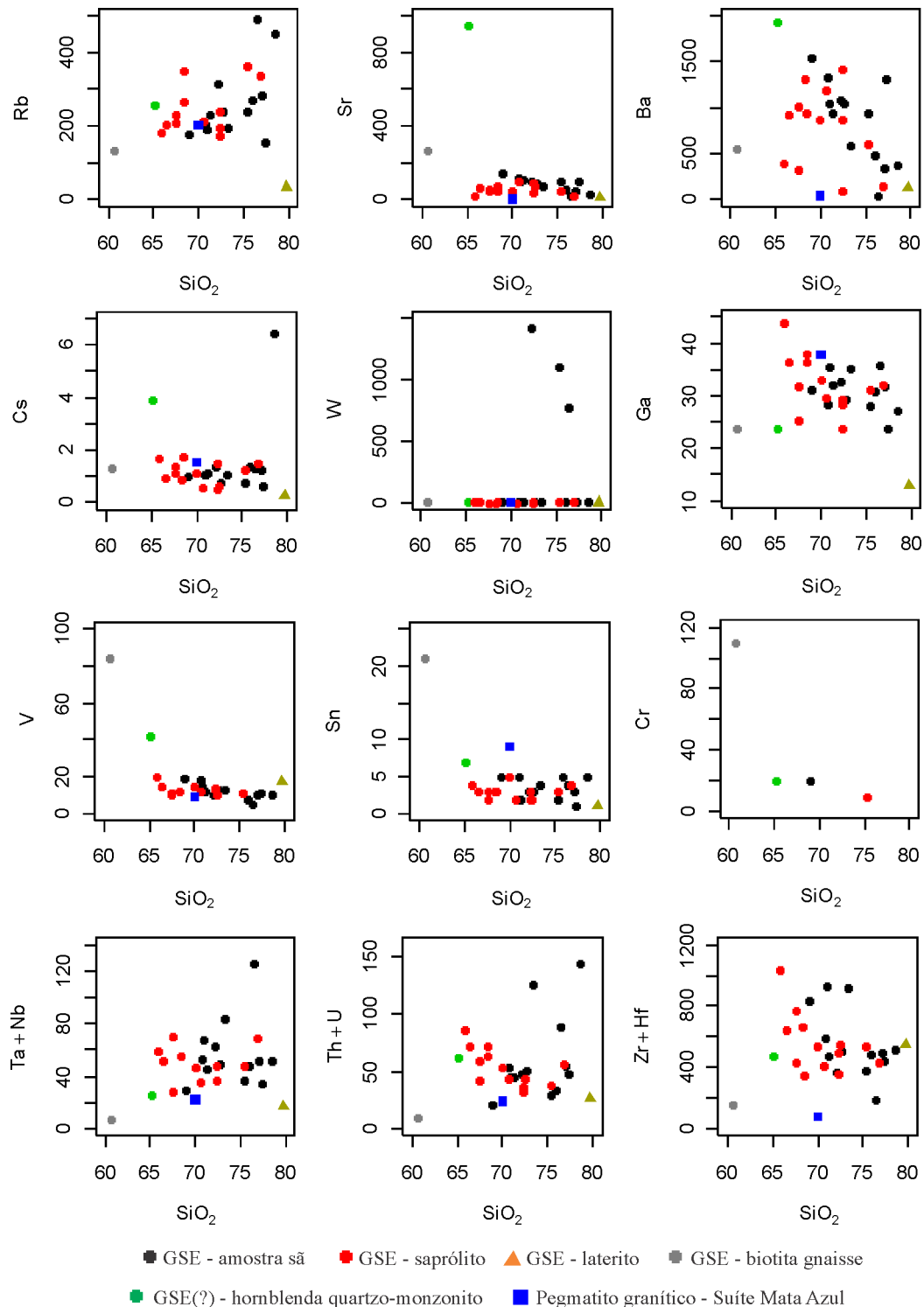


Figura 29 – Diagramas de Harker relacionando os teores de elementos-traço (ppm) com SiO_2 .

abaixo do limite de detecção para este elemento (< 10 ppm). Neste, chama a atenção o ponto isolado referente ao biotita gnaisse, com 115 ppm de Cr, destoando das demais amostras do GSE e não característico de granitos. Vanádio também tende a ser mais enriquecido em amostras com menor porcentagem de sílica. Varia de 5 a 84 ppm, sendo que nos granitos é mais baixo, algumas amostras inclusive com teores abaixo do limite de

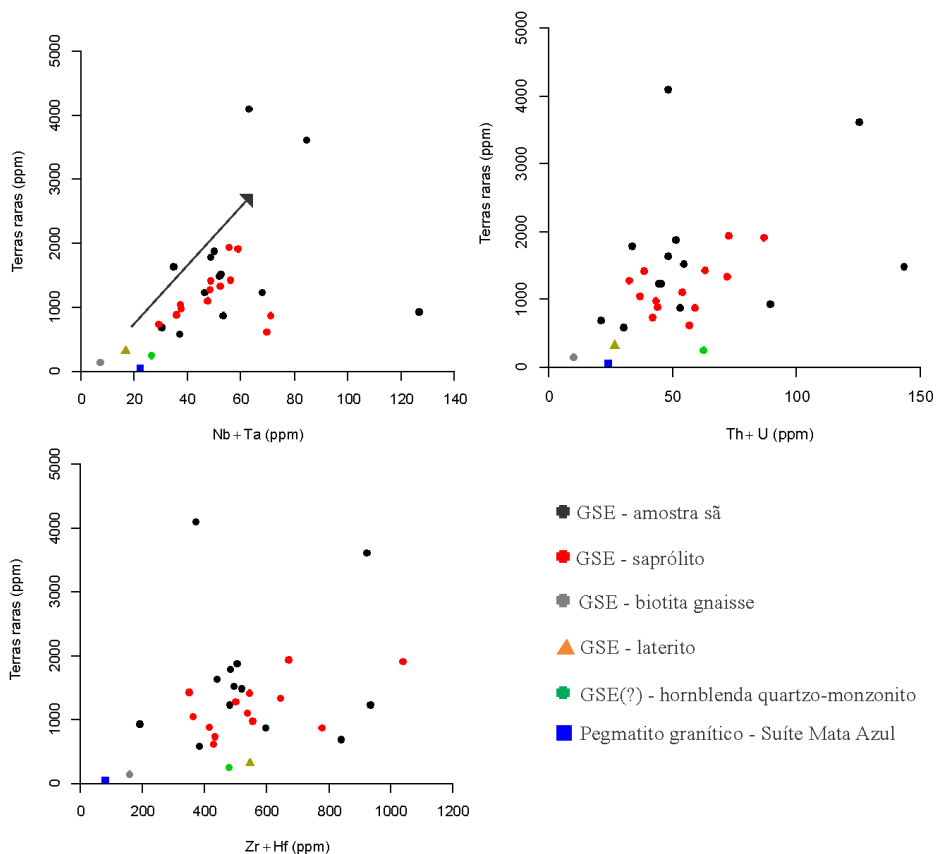


Figura 30 – Diagramas binários relacionando o teor de terras raras com Nb+Ta, Th+U e Zr+Hf.

deteção (<5 ppm). O Ga é detectado em concentrações que variam de 13 a 43,9 ppm, ou seja, maior que a média observada nos granitos tipo-M,I e S relacionados no trabalho de Whalen et al. (1987).

4.2.3 Terras Raras

O GSE apresenta teores consideráveis de ETR, com predominância dos ETRL. Nas amostras graníticas - alteradas e não alteradas - o teor de ETR total varia de 587 a 1.935 ppm, sendo que duas amostras, SED-26 e SED-27G, apresentam teores fora da média, 3.609 e 4.097 ppm respectivamente. Diagramas de Harker foram gerados comparando-se o teor de ETR com o índice de intemperismo CIA, para avaliar se há algum elemento que varia sistematicamente com o grau de intemperismo da rocha (Figura 31). Pelos diagramas, pode-se ver que somente o Ce exhibe alguma variação sistemática, aumentando na medida em que aumenta o grau de intemperismo da rocha e que, de modo geral, amostras intemperizadas e não intemperizadas têm teores de ETR similares. Apesar disso, duas amostras não intemperizadas destoam das demais no sentido de serem, quase sempre, as que apresentam os maiores teores de ETR: SED26 e SED-27G.

O diagrama de ETR normalizado aos valores do meteorito condrítico segundo

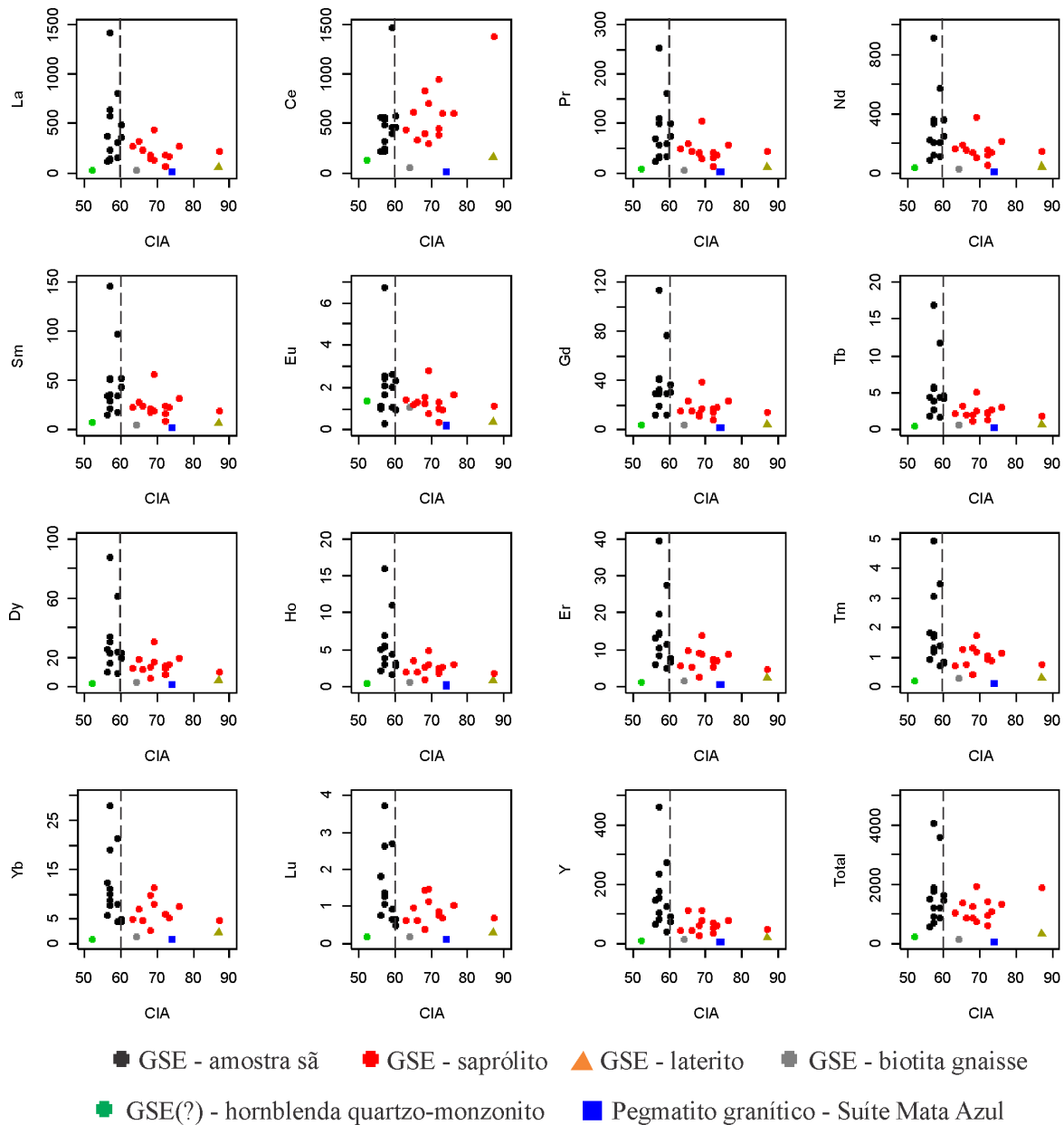


Figura 31 – Diagramas de Harker relacionando os ETR com o grau de intemperismo das amostras dado pelo índice CIA. A linha tracejada marca o limite onde CIA=60, que separa amostras coesas das intemperizadas.

Boynton (1984) revela que as amostras do GSE são de 100 a 1.400x mais enriquecidas nos ETRL, e de 20 a 400x mais enriquecidas nos ETRP (Figura 32). O fracionamento é moderado a alto ($5,03 < \text{LaN}/\text{YbN} < 66,87$) com fortes anomalias negativas de Eu tanto nas amostras não alteradas quanto nas alteradas ($0,03 < \text{Eu}/\text{Eu}^* < 0,33$). As amostras referentes ao biotita gnaiss e hornblenda quartzo-monzonito apresentam anomalia de Eu bem menos pronunciada que nas amostras graníticas, a saber, de 0,68 e 0,73, respectivamente, embora também sejam negativas. As anomalias de Ce são predominantemente positivas nas amostras mais intemperizadas, e predominantemente negativas nas amostras não alteradas, muito embora existam algumas poucas amostras que fogem a esta regra. A

observação destas amostras em microscópio eletrônico de varredura corrobora a constatação das anomalias positivas nas amostras mais alteradas, já que nelas a cerianita (Ce^{4+}O_2) é o mineral de ETR mais abundante. Detalhes e imagens destas amostras e da cerianita são apresentados adiante, nas Seções relevantes à este tema.

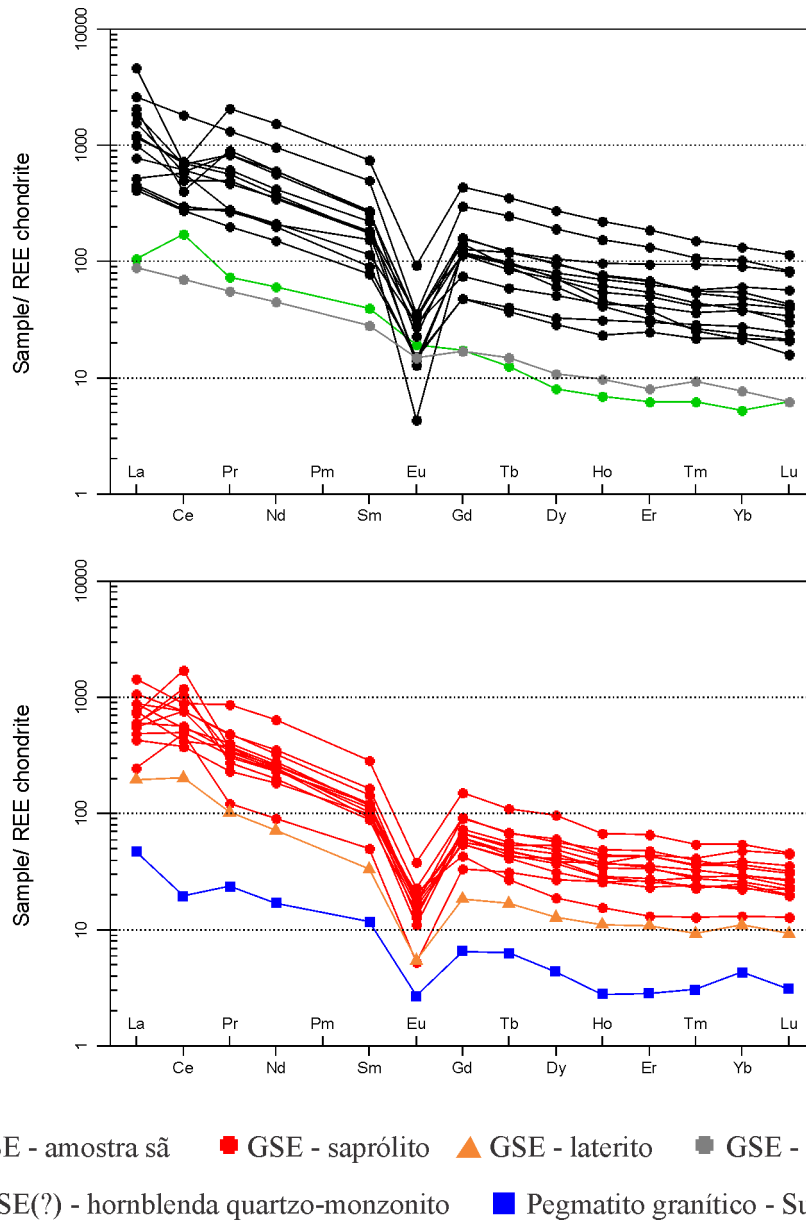


Figura 32 – Padrões de ETR normalizados ao condrito. Valores condriticos de [Boynton \(1984\)](#).

Tabela 6 – Resultados das análises de rocha total. **Legendas (litotipos) na página 72.**

# Amostra	SED-06	SED-07	SED-08	SED-09	SED-10	SED-11	SED-12	SED-13	SED-14	SED-21	
Litotipo	Ms-bt-g	Ms-bt-g	bt-g	Hbl-bt-g	bt-g	Hbl-bt-g	bt-g	g-sap	Bt-g	Ms-bt-g	
	LD										
<i>Óxido (wt%)</i>	%										
SiO ₂	0,01	77,30	72,30	70,70	68,90	71,20	72,60	70,90	75,30	77,00	78,50
Al ₂ O ₃	0,01	11,90	13,35	14,00	13,35	13,80	13,25	12,10	12,65	11,50	10,25
Fe ₂ O _{3t}	0,01	2,69	2,96	3,56	6,46	3,60	3,57	6,79	3,16	2,82	3,72
CaO	0,01	0,66	0,25	1,21	2,15	1,14	1,27	2,26	0,05	1,14	0,07
MgO	0,01	0,09	1,67	0,15	0,35	0,15	0,12	0,24	0,04	0,07	0,14
Na ₂ O	0,01	2,13	1,44	1,98	2,37	2,90	2,34	2,65	0,49	2,24	0,79
K ₂ O	0,01	5,26	4,57	6,40	5,74	5,66	6,45	4,26	6,42	5,51	6,06
P ₂ O ₅	0,01	0,20	0,27	0,31	0,63	0,27	0,29	0,56	0,21	0,16	0,26
TiO ₂	0,01	0,01	0,03	0,04	0,23	0,04	0,05	0,12	0,01	0,01	0,14
MnO	0,01	0,04	0,03	0,04	0,10	0,04	0,05	0,09	0,05	0,04	0,05
LOI	0,01	0,64	3,23	1,01	0,90	0,80	0,81	0,52	2,82	1,01	1,02
Total		100,92	100,10	99,40	101,18	99,60	100,80	100,49	101,20	101,50	101,00
CIA (%)		60	68	59	57	59	57	57	65	56	60
	(ppm)										
	ppm										
Rb	0,2	157,0	196,0	204,0	178,5	232,0	241,0	191,0	364,0	282,0	450,0
Sr	0,1	101,0	41,3	118,5	147,0	108,0	94,9	102,5	46,9	43,6	30,4
Ba	0,5	1315,0	97,5	1330,0	1535,0	938,0	1055,0	1045,0	613,0	332,0	369,0
Cs	0,01	0,6	1,5	1,1	1,0	1,2	0,7	1,1	1,3	1,3	6,4
Ga	0,1	23,9	23,7	28,4	31,3	32,2	29,5	35,6	31,2	31,8	27,3
V	5	11,0	14,0	18,0	19,0	12,0	13,0	15,0	11,0	10,0	10,0
Sn	1	1,0	2,0	2,0	5,0	2,0	3,0	5,0	3,0	3,0	5,0
W	1	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	2,0	3,0	3,0	2,0	2,0
Ta	0,1	2,2	2,4	2,9	1,9	2,9	3,4	3,5	2,5	2,6	2,7
Nb	0,1	32,5	45,9	50,2	28,3	43,4	46,6	64,5	46,0	49,8	49,1
Th	0,05	44,3	30,1	49,9	18,8	40,0	46,7	40,1	33,4	49,2	127,0
U	0,05	3,9	2,2	3,1	2,3	5,5	4,6	4,4	4,9	5,2	16,5
Zr	2	428,0	486,0	581,0	818,0	466,0	489,0	910,0	528,0	479,0	499,0
Hf	0,1	12,2	13,1	16,4	21,5	14,0	14,2	23,5	15,2	15,4	19,8
Cr	10	<10	<10	<10	20,0	<10	<10	<10	10,0	<10	<10
La	0,1	491,0	185,5	162,0	137,0	314,0	578,0	242,0	333,0	381,0	361,0
Ce	0,1	473,0	840,0	468,0	229,0	405,0	548,0	498,0	620,0	567,0	588,0
Pr	0,02	101,5	41,4	34,4	34,0	60,8	102,0	56,5	59,8	69,4	74,7
Nd	0,1	363,0	145,0	118,5	126,5	210,0	341,0	213,0	194,5	228,0	254,0
Sm	0,03	52,7	18,1	17,9	22,4	34,5	50,9	36,0	28,4	34,5	43,5
Eu	0,02	2,4	1,5	1,1	2,1	2,0	2,5	2,6	1,2	1,0	1,0
Gd	0,05	37,1	11,1	12,4	19,6	30,3	41,1	29,6	23,5	30,0	31,3
Tb	0,01	4,3	1,3	1,8	2,8	4,5	5,8	4,0	3,3	4,5	4,7
Dy	0,05	19,4	6,1	9,3	16,6	23,8	30,3	22,8	18,4	25,9	23,2
Ho	0,01	3,0	1,1	1,7	3,1	4,5	5,6	3,9	3,5	5,1	3,3
Er	0,03	6,7	2,7	5,2	8,7	11,5	14,6	10,6	10,0	13,4	8,0
Tm	0,01	0,9	0,4	0,7	1,2	1,4	1,7	1,3	1,3	1,9	0,8
Yb	0,03	5,0	2,8	4,6	7,9	8,0	10,2	9,0	7,1	12,6	4,4
Lu	0,01	0,7	0,4	0,7	1,1	1,0	1,3	1,3	1,0	1,8	0,5
Y	0,1	75,0	29,6	43,1	85,2	129,0	155,0	104,0	113,5	148,5	91,0
ETRL		1483,6	1231,5	801,8	551,0	1026,3	1622,4	1048,1	1236,9	1280,9	1322,2
ETRP		152,0	55,5	79,4	146,1	214,0	265,5	186,5	181,6	243,5	167,2
ETR		1635,5	1287,0	881,3	697,1	1240,3	1887,9	1234,6	1418,5	1524,4	1489,4
ETRL/ETRP		9,76	22,20	10,09	3,77	4,80	6,11	5,62	6,81	5,26	7,91
Ce/Ce		0,51	2,31	1,51	0,81	0,71	0,54	1,03	1,06	0,84	0,86
Eu/Eu		0,16	0,33	0,22	0,31	0,19	0,16	0,24	0,15	0,10	0,08
(La/Yb) _{cn}		66,87	45,31	23,74	11,75	26,36	38,20	18,19	31,49	20,47	54,82

Tabela 6 continuação da página anterior

# Amostra	SED-25	SED-26	SED-27	SE-24G	SE-27G	SE-28G	SEI-02	SEI-03	SEI-04	SEI-05	
Litotipo	Bt-g-p	Hbl-bt-g	g-sap	bt-g	Bt-g	Bt-g	g-sap	g-sap	g-sap	g-sap	
LD											
Óxido (wt%)	%										
SiO ₂	0,01	75,90	73,30	65,80	76,40	72,10	75,30	67,50	69,90	67,50	72,30
Al ₂ O ₃	0,01	11,15	11,45	18,05	11,40	12,70	12,45	17,30	15,65	14,75	13,80
Fe ₂ O _{3t}	0,01	3,04	5,14	5,20	1,61	2,62	2,15	1,87	3,34	5,20	3,31
CaO	0,01	0,78	1,60	0,03	0,54	0,82	1,17	0,06	0,04	0,45	0,12
MgO	0,01	0,09	0,08	0,08	0,01	0,08	0,05	0,10	0,05	0,14	0,04
Na ₂ O	0,01	1,85	2,14	0,27	2,43	2,20	2,45	0,57	0,32	1,02	0,52
K ₂ O	0,01	5,62	4,34	2,31	5,46	6,55	6,00	7,31	5,33	5,34	7,38
P ₂ O ₅	0,01	0,21	0,42	0,48	0,03	0,12	0,03	0,14	0,25	0,41	0,23
TiO ₂	0,01	0,01	0,04	0,03	0,07	0,22	0,19	0,03	0,04	0,04	0,02
MnO	0,01	0,04	0,07	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,07	0,03
LOI	0,01	0,64	0,79	8,58	0,76	1,13	0,55	5,00	5,16	5,02	2,98
Total		99,33	99,37	100,85	98,73	98,58	100,37	99,89	100,10	99,94	100,73
CIA (%)		57	59	87	57	57	56	69	73	68	63
(ppm)	ppm										
Rb	0,2	269,0	194,0	184,5	490,0	314,0	238,0	233,0	206,0	208,0	239,0
Sr	0,1	56,0	69,0	23,9	17,0	96,2	102,0	47,4	47,1	58,7	87,5
Ba	0,5	479,0	580,0	400,0	45,0	1080,0	933,0	317,0	874,0	1015,0	1410,0
Cs	0,01	1,4	1,1	1,7	1,3	1,4	0,8	1,4	1,1	1,1	0,5
Ga	0,1	30,9	35,2	43,9	35,7	32,6	28,1	25,4	33,1	31,9	29,2
V	5	8,0	13,0	20,0	5,0	10,0	<5	10,0	15,0	11,0	13,0
Sn	1	5,0	4,0	4,0	4,0	3,0	2,0	2,0	5,0	3,0	3,0
W	1	3,0	5,0	2,0	773,0	1430,0	1110,0	1,0	2,0	1,0	1,0
Ta	0,1	2,8	6,3	3,1	7,6	4,0	3,9	1,8	3,0	3,5	2,3
Nb	0,1	45,8	78,3	55,6	119,0	58,9	33,1	27,2	44,5	67,5	35,0
Th	0,05	30,0	116,5	77,4	74,5	42,0	26,6	35,3	43,4	54,9	32,5
U	0,05	3,7	9,1	9,3	14,9	6,1	3,7	6,4	10,5	4,0	4,3
Zr	2	469,0	896,0	1010,0	180,0	359,0	371,0	419,0	522,0	757,0	351,0
Hf	0,1	14,0	26,2	27,7	9,4	11,0	11,8	13,3	15,8	21,1	11,4
Cr	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
La	0,1	647,0	806,0	225,0	143,0	1430,0	126,5	132,0	172,0	150,0	274,0
Ce	0,1	326,0	1475,0	1390,0	244,0	564,0	223,0	307,0	614,0	403,0	442,0
Pr	0,02	111,0	163,0	44,9	32,5	255,0	24,3	28,4	37,4	38,6	49,0
Nd	0,1	364,0	572,0	148,0	124,5	920,0	90,1	110,5	139,0	141,5	167,5
Sm	0,03	53,3	97,8	20,0	29,9	145,5	15,4	19,4	23,9	22,1	22,8
Eu	0,02	1,7	2,6	1,2	0,3	6,8	1,1	0,8	1,0	1,3	1,4
Gd	0,05	41,8	77,5	14,2	32,9	114,0	12,5	17,4	19,2	14,1	16,2
Tb	0,01	5,7	11,8	2,0	5,6	17,0	1,9	2,5	2,7	2,0	2,2
Dy	0,05	30,9	61,6	10,1	34,2	87,9	10,7	17,2	15,8	13,3	12,7
Ho	0,01	5,4	11,1	1,9	6,9	16,1	2,2	3,1	2,7	2,7	2,1
Er	0,03	14,3	27,7	4,9	19,9	39,6	6,3	9,0	7,2	9,2	5,8
Tm	0,01	1,8	3,5	0,8	3,1	4,9	0,9	1,2	0,9	1,3	0,7
Yb	0,03	11,3	21,4	4,7	19,2	28,1	5,7	8,0	5,4	10,0	5,2
Lu	0,01	1,4	2,7	0,7	2,7	3,7	0,8	1,2	0,7	1,5	0,6
Y	0,1	177,0	276,0	49,4	238,0	465,0	66,3	80,5	61,9	64,0	44,8
ETRL		1503,0	3116,4	1829,1	574,2	3321,3	480,4	598,1	987,3	756,5	956,7
ETRP		289,6	493,3	88,6	362,4	776,3	107,3	140,1	116,5	118,1	90,3
ETR		1792,5	3609,7	1917,7	936,7	4097,6	587,7	738,1	1103,8	874,6	1047,0
ETRL/ETRP		5,19	6,32	20,64	1,58	4,28	4,48	4,27	8,47	6,40	10,60
Ce/Ce		0,29	0,98	3,33	0,86	0,22	0,97	1,21	1,84	1,27	0,92
Eu/Eu		0,11	0,09	0,21	0,03	0,16	0,25	0,14	0,14	0,22	0,23
(La/Yb) _{cn}		38,60	25,39	32,21	5,03	34,31	14,86	11,08	21,55	10,14	35,73

Tabela 6 continuação da página anterior

# Amostra	SEI-07	SEI-08	SEI-09	SEI-10	SE-O23	SE-O27	SED-02	SED-20	SED-27L	SED-99	
Litotipo	g-sap	g-sap	g-sap	g-sap	g-sap	g-sap	Hbl-q-m	Bt-gns	Lat	g-peg	
	LD										
Óxido (wt%)	%										
SiO2	0,01	68,30	70,60	66,40	72,40	76,80	68,40	65,10	60,60	79,70	70,00
Al2O3	0,01	15,50	12,95	16,30	12,75	11,35	15,85	14,35	17,20	6,10	16,40
Fe2O3t	0,01	4,08	3,53	4,00	3,08	2,21	2,84	3,24	6,24	9,45	1,95
CaO	0,01	0,06	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	2,80	3,33	0,02	0,13
MgO	0,01	0,06	0,04	0,07	0,04	0,02	0,07	1,45	3,96	0,01	0,05
Na2O	0,01	0,46	0,39	0,32	0,30	0,19	0,20	3,07	2,88	0,13	4,28
K2O	0,01	6,35	6,24	4,85	4,70	4,11	5,86	7,32	3,36	0,79	1,38
P2O5	0,01	0,38	0,24	0,37	0,26	<0,01	<0,01	0,38	0,68	0,18	0,01
TiO2	0,01	0,05	0,05	0,03	0,02	0,16	0,24	0,30	0,15	0,02	0,18
MnO	0,01	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,05	0,11	0,01	0,36
LOI	0,01	4,51	7,97	7,17	5,14	3,52	5,32	2,05	1,04	4,02	4,90
Total		99,80	102,08	99,59	98,74	98,42	98,85	100,11	99,55	100,43	99,64
CIA (%)		69	66	76	72	72	72	52	64	87	74
(ppm)	ppm										
Rb	0,2	265,0	214,0	203,0	175,0	336,0	351,0	256,0	134,5	34,5	201,0
Sr	0,1	74,3	101,0	63,8	74,3	16,5	48,9	947,0	264,0	9,3	2,6
Ba	0,5	1320,0	1185,0	919,0	869,0	151,0	948,0	1930,0	554,0	130,0	39,5
Cs	0,01	0,9	0,6	0,9	0,6	1,5	1,7	3,9	1,3	0,3	1,5
Ga	0,1	36,5	29,7	36,4	28,3	32,0	38,0	23,8	23,7	13,0	37,9
V	5	12,0	12,0	15,0	10,0	<5	<5	42,0	84,0	17,0	9,0
Sn	1	3,0	2,0	3,0	2,0	4,0	3,0	7,0	21,0	1,0	9,0
W	1	1,0	1,0	2,0	1,0	4,0	3,0	3,0	4,0	2,0	3,0
Ta	0,1	2,8	1,9	3,0	2,2	3,4	3,0	1,8	0,7	1,0	3,0
Nb	0,1	52,6	33,9	49,0	35,2	66,3	53,0	24,5	6,6	15,8	19,2
Th	0,05	65,8	39,1	64,8	37,7	49,9	55,9	55,8	8,1	22,2	1,8
U	0,05	6,8	4,6	7,1	5,5	6,7	7,1	6,6	1,9	4,5	22,2
Zr	2	650,0	402,0	625,0	537,0	414,0	338,0	464,0	152,0	531,0	75,0
Hf	0,1	20,2	12,3	19,5	17,2	14,8	10,7	12,6	4,2	15,1	5,4
Cr	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20,0	110,0	<10	<10
La	0,1	448,0	234,0	275,0	188,0	76,0	184,5	32,7	27,4	61,2	14,7
Ce	0,1	715,0	338,0	611,0	460,0	396,0	956,0	139,0	56,6	163,0	15,8
Pr	0,02	106,0	46,0	58,1	42,0	15,0	33,2	8,9	6,8	12,5	2,9
Nd	0,1	383,0	158,0	214,0	154,0	54,7	120,5	36,5	26,8	42,8	10,2
Sm	0,03	56,4	24,1	32,0	24,1	9,9	17,3	7,7	5,5	6,5	2,3
Eu	0,02	2,8	1,4	1,7	1,3	0,4	1,0	1,4	1,1	0,4	0,2
Gd	0,05	39,6	15,9	23,8	17,5	8,7	14,7	4,5	4,4	4,8	1,7
Tb	0,01	5,2	2,1	3,2	2,4	1,5	2,3	0,6	0,7	0,8	0,3
Dy	0,05	31,1	12,1	19,5	14,4	8,8	12,6	2,6	3,5	4,1	1,4
Ho	0,01	4,9	2,0	3,2	2,5	1,9	2,7	0,5	0,7	0,8	0,2
Er	0,03	13,9	5,5	9,0	7,1	5,6	7,5	1,3	1,7	2,3	0,6
Tm	0,01	1,8	0,8	1,2	0,9	0,9	1,1	0,2	0,3	0,3	0,1
Yb	0,03	11,4	4,8	7,7	6,0	6,1	6,2	1,1	1,6	2,3	0,9
Lu	0,01	1,5	0,6	1,0	0,8	0,9	0,9	0,2	0,2	0,3	0,1
Y	0,1	115,0	45,6	78,0	55,8	36,8	72,7	13,5	16,3	19,2	6,6
ETRL		1711,2	801,5	1191,8	869,4	551,9	1312,5	226,1	124,2	286,3	46,1
ETRP		224,3	89,4	146,5	107,3	71,1	120,5	24,4	29,4	34,8	11,9
ETR		1935,5	890,8	1338,3	976,8	623,0	1433,0	250,5	153,5	321,2	58,0
ETRL/ETRP		7,63	8,97	8,14	8,10	7,76	10,89	9,28	4,23	8,22	3,87
Ce/Ce		0,79	0,78	1,16	1,25	2,83	2,94	1,96	1,00	1,42	0,58
Eu/Eu		0,18	0,21	0,19	0,20	0,13	0,20	0,73	0,68	0,22	0,31
(La/Yb)cn		26,61	32,73	24,11	20,98	8,40	20,06	20,04	11,55	17,94	11,01

4.3 Background e teores anômalos

Nesta Seção é apresentado um paralelo entre os teores de ETR observados no GSE com os teores observados em outros materiais, entre rochas graníticas ou não, com a finalidade de comparação entre os valores observados, definição do background global, regional e anomalias. O teor médio global de ETR foi estimado a partir dos trabalhos citados na Tabela 7, que resume as estimativas feitas acerca dos teores encontrados na crosta superior. Os números revelam que Ce, La, Nd e Y são os ETR mais abundantes na crosta, fato que reflete-se na abundância dos minerais de ETR (veja Seção 2.2).

Tabela 7 – Teores dos ETR estimados para a crosta superior, em ppm. Modificado e extraído da compilação feita por Rudnick et al. (2003) com base nas referências citadas na tabela.

	Shaw et al. (1967) Shaw et al. (1976)	Eade & Fahrig (1973)	Condie (1993)	Gao et al. (1998)	Taylor & McLennan (1985) Taylor & McLennan (1995)	Wedepohl (1995)	Rudnick et al. (2003)
Y	21,0	21,0	24,0	17,4	22,0	21	21,0
La	32,3	71,0	28,4	34,8	30,0	32,3	31,0
Ce	65,6	-	57,5	66,4	64,0	65,7	63,0
Pr	-	-	-	-	7,1	6,3	7,1
Nd	25,9	-	25,6	30,4	26,0	-	27,0
Sm	4,6	-	4,6	50,9	4,6	4,7	4,7
Eu	0,9	-	1,1	1,2	0,9	1,0	1,0
Gd	-	-	4,2	-	3,8	2,8	4,0
Tb	0,5	-	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7
Dy	2,9	-	-	-	3,5	2,9	3,9
Ho	0,6	-	-	-	0,8	0,6	0,8
Er	-	-	-	-	2,3	-	2,3
Tm	-	-	-	-	0,3	-	0,3
Yb	1,5	-	1,9	2,3	2,2	1,5	2,0
Lu	0,2	-	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
Total	156,1	92,0	148,2	187,1	168,5	118,5	169,1

De maneira similar, foi feita uma consulta em trabalhos que reportam os teores de ETR somente nos granitoides do sudeste da China, onde atualmente localiza-se o principal pólo produtor de ETR associados a granitos e seus produtos de alteração. A revisão feita por Sanematsu & Watanabe (2016) compila algumas características daqueles depósitos, que encontram-se distribuídos pelas províncias de Jianxi, Guangdong, Guangxi Zhuang, Fujian, Hunan e Yunnan. De acordo com as referências consultadas por eles, a faixa de teor de rochas parentais de afinidade cálcio-alcalina (em sua maioria granitos) varia de **110 a 590 ppm**, mas o respectivo saprólito pode ser até 6x mais enriquecido nestes elementos, variando de 140 até 6.500 ppm. Estes números estão compilados e podem ser vistos na Tabela 8, que apresenta valores referentes ao saprólito desenvolvido sobre as rochas parentais e que são considerados o minério propriamente dito. Pode-se ver que os teores nas rochas parentais dos IAD chineses são bem mais altos que as médias observadas na crosta superior, sugerindo que algum fator ou conjunto de fatores atuantes na granitogênese, hidrotermalismo, alteração supergênica e intemperismo promoveram enriquecimento em ETR nestas rochas.

Das tabelas e informações anteriores é possível verificar que o *background* para os ETR na crosta superior varia de 92 a 187 ppm, sendo que nas rochas parentais dos IAD

Tabela 8 – Faixas e teores médios de ETR do saprólito desenvolvido a partir de rochas parentais (maioria granitos) no sudeste da China. Valores compilados da revisão feita por [Sanematsu & Watanabe \(2016\)](#), onde estão as referências acerca de cada depósito.

Província	Depósito (Localidade/ Cidade)	Teor de ETR
Jianxi	Longnan	143 - 1228 ppm em Zudong 336 - 886 ppm em Guanxi
	Heling	1020 - 1530 ppm, média 1350 ppm em granito porfírico. 510 - 1530 ppm, média 910 ppm em riolito
	Dingnan	287 - 651 ppm
	Dajishan	311 - 990 ppm
	Datian	Desconhecido
	Yangbu	Desconhecido
	Guangdong	Wujingfu e Wufang
Laishi		680 - 1800 ppm, média 800 ppm
Zhaibeiding		680 - 1800 ppm, média 800 ppm
Renju		680 - 1800 ppm, até 4100 ppm
Xiache		850 - 1250 ppm, até 2800 ppm
Guangxi Zhuang	Huashan	429 - 679 ppm
	Guposhan	699 - 1324 ppm
	Qinghu	640 - 1700 ppm
	Majigang	590 - 2260 ppm, média 1130 ppm
Fujian	Chengnan	420 - 1700 ppm, média 840 ppm
	Xiaota	510 - 1700 ppm
Hunan	Guposhan	Até 1327 ppm
Yunnan	Long'an	Até 2900 ppm, média 1100 ppm

do sudeste da China, este valor é algo maior, como dito anteriormente, variando de 110 a 590 ppm.

Mais localmente na região deste estudo, os teores em ETR do GSE e GSD foram comparados com outros maciços pertencentes à Província Estanífera de Goiás (Tabela 9). Os números revelam que estes granitos de modo geral apresentam teores mais ou menos significativos, com destaque para os maciços Mocambo, Pedra Branca e Sucuri. Estes três pertencem à Subprovíncia Rio Paranã, cujos teores são comparáveis aos observados no Serra Dourada e Serra do Encosto (Subprovíncia Rio Tocantins), sugerindo que os processos que especializaram estes granitos em ETR podem ter atuado em ambas as regiões.

O cálculo do *background local* foi definido comparando-se os teores de ETR observados em suítes magmáticas diversas que ocorrem nos limites da Folha Mata Azul (SD-22-X-D-II), cujo mapeamento foi executado pelo Serviço Geológico Brasileiro (POLO;

Tabela 9 – Teores de ETR nos granitos parentais de alguns maciços da Província Estanífera de Goiás. Facies intemperizadas, albitizadas, greizenizadas, entre outras não estão listadas nesta tabela, mas podem ser encontradas nas referências listadas.

Referência	Maciço	Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Total	
Marini et al. (1992)	Serra Branca	SB-2	23,4	53,5		21,0	7,0	0,2	7,3		6,3		1,3		0,6	0,1	26,8	147,5	
		SB-3	22,1	43,8		19,7	8,1	0,2	9,2		8,5		1,6		0,8	0,1	50,6	164,5	
		SB-4	38,4	81,9		35,8	11,7	0,4	12,3		13,0		3,1		1,4	0,2	65,5	263,5	
	Serra do Mendes	SMD-1	87,3	176,0		79,0	16,0	1,7	12,4		9,9		5,6		5,0	0,7	60,4	454,1	
		SMD-2	184,3	383,8		166,4	33,0	1,4	26,5		24,9		14,2		14,1	2,1	189,9	1040,4	
	Mangabeira	MM-1	75,6	149,3		55,0	13,4	0,4	11,1		16,4		12,3		17,4	2,7	159,2	512,9	
	Serra Dourada	MA-2	119,9	249,0		87,1	16,9	0,8	13,3		12,3		7,1		7,5	1,1	83,9	598,7	
		PE-1	94,9	187,0		72,8	14,9	1,1	12,4		11,7		6,9		7,0	1,1	86,9	496,7	
		PE-3	482,6	328,3		310,9	61,3	1,5	50,3		47,8		24,9		24,0	3,3	378,5	1713,4	
		PE-6	180,8	207,0		95,9	21,4	1,0	17,3		19,1		11,8		14,6	2,1	167,1	738,2	
	Serra da Mesa	SM-1	98,7	171,0		81,8	18,4	1,6	15,6		15,3		8,6		8,6	1,3	109,8	530,5	
		SM-2	180,9	261,6		164,7	36,0	2,6	29,8		27,8		15,0		15,2	2,2	182,8	918,5	
	Pedra Branca	PB-107A	44,0	95,7		35,6	9,0	0,2	6,6		9,1		5,8		8,7	1,2	57,9	273,7	
		PB107B	108,5	219,4		10,4	24,0	0,7	20,7		22,5		13,2		14,3	2,1	160,0	595,7	
		PB-GA	91,9	201,6		87,9	23,2	0,5	19,2		25,3		17,2		25,9	3,9	167,6	664,2	
		PB-02	53,6	97,6		51,8	24,5	0,3	30,0		47,0		27,7		33,0	4,7	342,5	712,6	
		PB-43B	25,1	51,6		29,7	6,7	1,7	5,2		3,9		1,9		1,7	0,3	22,1	149,7	
		PB-101	269,6	389,7		222,1	45,2	2,1	35,0		33,9		18,7		19,4	2,8	256,8	1295,3	
		PB-70B	53,2	83,5		38,3	14,6	0,2	14,4		22,9		15,6		23,4	3,5	192,3	462,0	
	Costa (2019)	Pedra Branca	NC3A	144,3	229,7	35,8	132,6	36,9	0,4	35,9	6,8	39,7	7,7	24,2	3,9	27,9	4,2	215,6	945,5
			NC4C	221,9	391,6	47,2	170,5	30,9	1,0	26,7	4,4	26,0	5,3	16,2	2,4	15,3	2,3	149,1	1110,6
			NC10A	240,4	460,6	49,1	172,8	29,7	1,8	26,9	4,1	23,7	4,6	13,6	1,9	11,8	1,7	133,2	1175,9
	Miranda (2018)	Sucuri	1	197,0	397,0	43,1	145,0	32,9	0,6	30,2	5,8	37,4	7,4	21,7	3,6	23,6	3,3	200,0	1148,5
	Vieira (2016)	Mocambo	CVMO-2A2	186,7	340,6	40,9	148,4	26,3	1,6	22,5	3,4	18,3	3,4	9,7	1,4	8,6	1,3	99,8	912,8
			CVMO-10R	175,7	354,5	38,8	137,1	23,6	1,6	19,3	3,0	16,9	3,3	9,4	1,4	8,5	1,2	87,5	881,7
			CVMO-25C	258,5	394,1	55,5	199,0	35,4	1,9	31,4	5,0	28,9	5,6	16,0	2,2	13,3	2,0	180,1	1228,9
			MO-06	49,7	112,9	16,5	74,0	22,3	0,5	24,3	4,7	29,7	5,9	16,9	2,5	15,8	2,2	191,0	568,8
			MO-08	441,6	661,0	81,8	339,0	52,9	1,1	51,8	9,4	57,3	10,5	29,8	4,1	22,5		335,3	2098,1
	Montoya (2017)	Serra do Mendes	AZME-02A	100,3	181,0	22,9	86,7	16,0	1,9	13,4	2,0	10,6	2,1	6,4	0,8	5,4	0,8	59,1	509,4
			AZME-02B	206,0	440,4	47,0	167,5	30,2	0,6	25,2	4,2	24,7	5,1	15,7	2,3	14,9	2,2	136,0	1122,0
AZME-07D			110,5	195,3	27,7	106,6	19,1	2,1	16,7	2,6	13,9	2,7	8,0	1,1	7,1	1,0	73,3	587,7	
AZME-08A			85,7	177,9	21,3	82,1	15,2	1,9	13,5	2,0	11,4	2,2	6,2	0,9	5,6	0,8	56,2	482,9	
TF05-I-164			199,0	210,8	46,7	187,6	33,6	3,6	34,6	5,6	29,6	6,6	17,7	2,6	13,6	2,3	185,9	979,7	
ME03			74,0	167,0	19,5	64,9	15,0	1,6	8,1	1,3	9,3	2,1	6,4	1,0	6,9		58,4	435,5	
ME01A			81,6	153,0	17,2	63,6	10,4	1,6	11,6	1,5	9,8	2,0	5,7	0,8	5,0		58,5	422,3	
ME12			82,1	158,0	17,7	66,4	11,0	1,4	13,1	1,7	10,8	2,1	6,2	0,9	5,3		64,2	440,9	
AZME-04C			200,7	334,2	41,3	147,4	37,5	0,4	40,3	8,2	51,0	11,2	35,2	5,8	39,8	5,7	291,3	1250,0	
ME-08			92,8	151,0	18,7	63,6	13,0	0,1	21,3	4,1	30,5	7,6	24,0	4,1	30,2		305,4	766,3	
TF05-I-171b			71,2	155,1	17,2	62,7	12,6	0,3	10,2	2,0	10,0	2,3	6,8	0,9	5,5	0,9	62,8	420,3	

DIENER, 2017). Foram comparados os teores observados nas seguintes unidades: Suíte Travessia (tonalitos e granodioritos), Suíte Bonfim (monzo-sienogranitos), Suíte Córrego das Campinas (anortosito, gabro, quartzo diorito, tonalitos), Suíte Santa Tereza (biotita granitos), Suíte Mata Azul (pegmatitos graníticos). Estas informações estão ilustradas no diagrama SiO_2 versus ETR, no qual um limite de aproximadamente **600 ppm** foi definido, para separar os valores recorrentes naquelas suítes dos teores considerados anômalos para o GSE (Figura 33).

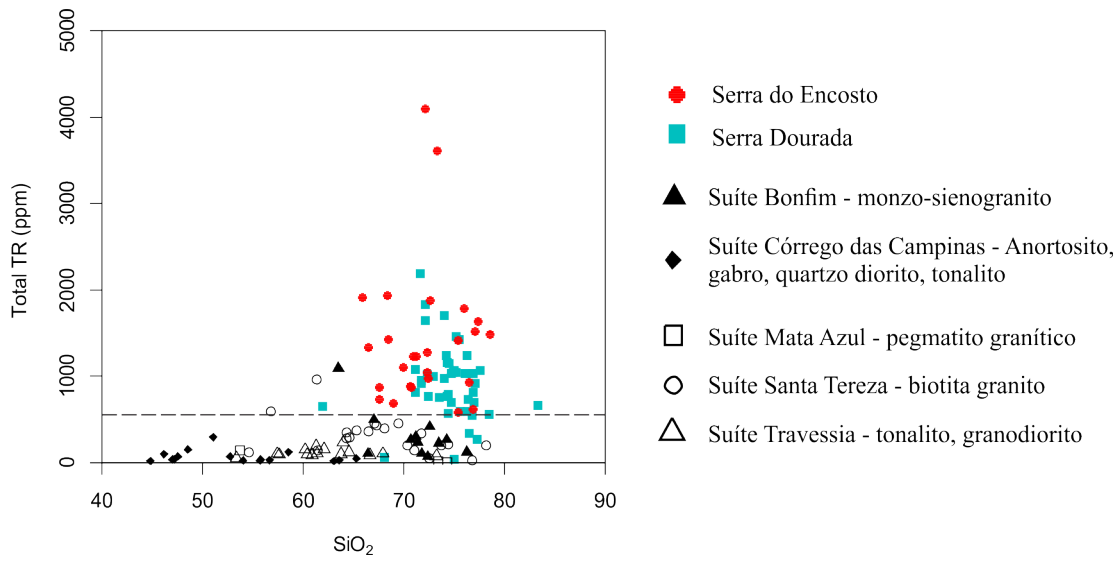


Figura 33 – Diagrama SiO₂ vs. ETR, comparando unidades ígneas da Folha Mata Azul com amostras do GSE obtidas neste trabalho. Demais suítes obtidas de [Polo & Diener \(2017\)](#); amostras do Serra Dourada também reportadas por [Ward Carmen \(2017\)](#).

4.4 Artigo 1

Este artigo é parte da presente tese e foi submetido a periódico científico de ampla abrangência. **É possível que a versão final a ser publicada seja algo diferente da que aqui está, haja vista que os revisores poderão propor mudanças e melhoramentos além daquelas que foram propostas pelos examinadores desta tese.** Assim sendo, o leitor interessado no tema deve procurar pelo título a seguir e preferencialmente utilizar-se do artigo publicado no periódico científico, pois poderá estar mais atualizado que esta versão:

REE RESIDENCE IN THE SERRA DO ENCOSTO GRANITE AND ITS WEATHERED PRODUCTS, GOIÁS/TOCANTINS STATES, BRAZIL: POTENTIAL FOR THE FORMATION OF REE ION ADSORPTION-TYPE DEPOSITS

4.4.1 Introduction

The rare earth elements (REE: La-Lu+Y) are used in a wide range of applications, from geochemistry labs, to cutting-edge medical devices, lightning, magnets, communications, aerospace technology. In recent years, even more appeal have been given to the REE, as they are increasingly used in a plethora of environment-friendly parts of electric components. The fact that demand for some REE is often higher than the supply, the European Union has classed them as *critical* elements (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012), corroborating their importance in modern society. Binnemans et al. (2018) reports that five REE (Nd, Eu, Tb, Dy and Y) are the most critical ones in Europe, USA and Japan, but in the medium term Nd should remain as critical, specially because of the growing demand for Nd-Fe-B permanent magnets.

The main REE production hub is currently located in southern China, exploited either from hard-rock mining such as in the ore district of Bayan Obo or from residual deposits such as the REE-enriched granite saprolite, known as **ion adsorption-type deposits (IAD)**. Residual clays, for example, respond more than 80% of the world's economic heavy rare earths (HREE: Eu-Lu+Y) resources (CHI; TIAN, 2008), making China the major REE holder.

Since circa 2008-2011, when the REE market prices started to climb, many prospecting campaigns were triggered worldwide, in an attempt of countries to become less dependant of a restricted number of suppliers. In Brazil, where virtually all the REE are obtained as by-products of niobium and apatite mining, new projects have emerged to develop a local REE industry, mining them as the main commodity. The Serra Verde

Deposit, located in the saprolite horizons of the Serra Dourada Granite (SDG), is the result of a prospecting campaign currently plausible to become the first IAD in Brazil, and one of the few examples outside China. The study of [Ward Carmen \(2017\)](#) provides extensive information on the deposit's characteristics in addition to propose the controls of REE enrichment and ore genesis.

The **Serra do Encosto Granite (SEG) - Apêndice C** is an oval-shaped massif that outcrops in Northern Goiás and Southern Tocantins States, Central Brazil, occurring right next to its better-known neighbour, the SDG. The two massifs are separated by a narrow strip of metasedimentary rocks (mainly quartz schist and quartzite) and it is possible that they belong to the same magmatic event and are united in depth. However, unlike the SDG, the SEG is poorly studied, less surveyed and very limited data regarding it is available. To the best of our knowledge, there are no systematic studies on the SEG concerning its variety of igneous facies and respective REE mineralogy, so that this study intends to fill this gap. This type of research is crucial to determine the REE residence, mineralization style and evaluation of the granite's potential to constitute an additional source of critical metals.

In this respect, in order to evaluate the granite's potential, this study reports the variety of igneous facies found in the SEG, geochemistry data of both fresh and weathered samples, and comprehensive assessment of the accessory REE-phases that occur in each granite facies. This surveying can provide a better understanding on the evolution of REE-bearing granites towards a residual IAD, and in doing so we believe the SEG, similarly to its neighbour, is also plausible to become another REE resource, contributing to the local industry.

4.4.2 Materials and methods

The assessment of the SEG involved local mapping within the limits of the massif and nearby country rocks, with emphasis in sampling and discriminating the variety of granite's facies and their respective REE minerals. Fieldwork and the production of the geological map relied on 1:45000 aerial photographs covering the area, taken in the scope of a late 1960's project ([BRASÍLIA-GOIÁS, 1969](#)). The igneous facies discrimination was done based on field, outcrop and hand sample in terms of colour, minerals, granulation, texture, i.e., any feature that could tell apart a given rock from another, for example: *red sienogranite*, *fine gray granodiorite*, *porphyritic monzogranite*, and so on.

Whole-rock geochemistry was carried out at ALS labs, under the ME-MS81d™ package. This package embraces the major oxides traditionally analysed in granites, plus the REE+Y and the trace elements Ba, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W and Zr. Major oxides were quantified by ICP-AES in accordance to ALS package code ME-ICP06, where 2g of sample is converted into fused beads and submitted to acid

digestion prior to analyses; reference materials are SY-4 and OREAS-45c. The REE and other trace elements were quantified by ICP-MS according to the package ME-MS81, where 2g of sample is submitted to lithium borate fusion prior to acid dissolution and analyses.

Mineralogical characterization using X-rays diffractometry (XRD) was carried out in a Panalytical X'pert PRO MPD, equipped with a 240 mm $\theta - \theta$ goniometer. The x-rays were generated in a tube with a tungsten filament excited to 40 kV and 45 mA, from which ejected electrons bombard a Cu target producing the characteristic x-rays ($\text{CuK}\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$). A series of collimation devices such as fixed slits and beam masks are used to narrow, focus and homogenize the x-rays. The scanning was set continuous from $5-70^\circ 2\theta$, with 0.02° step and exposure time of 0.5 s for each step. The characteristic reflections were detected in a proportional detector consisting of a cylindrical chamber filled with a xenon/methane gas mixture; the beryllium detector window is 20 mm x 24 mm.

Polished thin sections of fresh granite samples were produced, whereas weathered samples were impregnated and mounted in polished resin blocks. Both materials were analysed under scanning electron microscope (SEM) in order to identify minerals, produce backscatter electrons images (BSE) and generate energy dispersive spectroscopy (EDS) elemental analysis. It was performed using a Jeol JSM-6510, set 20 to kV acceleration voltage in high vacuum mode and beam spot size 70. The equipment is supplied with an Oxford Instruments EDS system, with built-in standards and a software package for semiquantitative compositional analysis.

4.4.3 Geological background

The SEG (**Appendix C**) is emplaced in the geological complex and multi-stage framework of the Brasília Fold Belt (BFB) - Tocantins Province, Central Brazil - a Brasiliano orogenic belt formed during the amalgamation of three continental blocks: Amazonian Craton, São Francisco Craton and a third block supposedly below the Paraná Basin (PIMENTEL *et al.*, 2000; DARDENNE, 2000). Among diverse units such as metavolcano-sedimentary sequences, granitic intrusions, magmatic arc domains, allocthonous Archean terranes, ophiolitic mélanges and many others, the SEG is part of a group of REE,Sn-rich granites that took place in a moment before the BFB orogeny, but whose current state of deformation and shape were possibly given by the tectonic stresses involved in the formation of the BFB. Before that, another major tectono-deformational event - the Transamazonian Cycle - had already affected the region and accreted terranes which led to the formation of the Atlantica supercontinent (DARDENNE, 2000). From this moment, events of continental blocks dispersal and amalgamation initiated the Atlantica fragmentation at about 2.0 Ga up to the Brasiliano orogeny, when some blocks collided again to assemble the Gondwana supercontinent. In one of those events of blocks dispersal,

intracontinental rifts started to develop in the Atlantica supercontinent, initially accommodating continental alluvial/fluviol sediments and bimodal volcanism (DARDENNE, 2000). The plutonic counterpart of the rift-related volcanism is a group of REE,Sn-rich granites, combined as the Goiás Tin Province (GTP) by Marini & Botelho (1986), to which the SEG belongs. All massifs of the GTP are approximately oval-shaped, most of them are REE,Sn-specialized and make direct contact to rift-related metasedimentary units (Araí and Serra da Mesa Groups). They are considered A-type granites because are related to rift opening granitogenesis, and due to their high Fe/Mg, alkalis, HFSE, REE and F when compared with other granites (MARINI; BOTELHO, 1986; MARINI et al., 1992).

The earliest descriptions regarding the SEG were reported by Marini et al. (1974), Marini et al. (1977) and Radambrasil (1981), in the realm of cooperation projects between government agencies and the University of Brasília to survey the natural resources of Central Brazil. The SEG received shorter descriptions and “less attention” than its neighbour, the Serra Dourada Granite, because the latter is much wider and host economic cassiterite occurrences, intensely exploited in the 1980s. Historically, the SEG have been considered a smaller representative of the SDG, and most studies compared one to another. Nevertheless, the common general description of the SEG is that of a pinkish coarse-grained biotite granite, in which alkali feldspars tend to yield bigger dimensions and predominate over Na-plagioclase. Foliation is variable, being more significant at the granite borders and aplite and pegmatite veins frequently criss cut the main facies. Other authors such as Polo & Diener (2017) corroborate the observations made by others, but add the occurrence of a higher diversity of features with the presence of garnet, hornblende and muscovite, porphyries, K-feldspatization, white and red granite facies, among others discussed in the relevant Sections below. Country rocks are mainly represented by folded quartzite and micaschist layers of the Serra da Mesa Group, and by granite pegmatite from Mata Azul Suite. The former, more or less delineate the massif’s contour along most of its extension, whereas the latter only crop out in the northwestern section of the massif.

4.4.4 Fisiographic aspects

The comprehensive study carried out in the scope of the Radam Project (RADAMBRASIL, 1981) summarizes the fisiographic aspects of the region. According to that publication and in the author’s experience, the Northern Goiás and Southern Tocantins States is a tropical region with basically two seasons: dry (May-Sep) and rainy (Nov-Mar). Rainfall is highly concentrated between November to March, when most of the annual precipitation occur. Average temperature ranges from 20°C to 25°C, the hottest months are September and October when temperatures can climb up to 40°C. Vegetation is basically a typical savannah locally named *Cerrado*, made up by low-canopy trees with tortuous branches, alternating with gallery forest along rivers and streams. Livestock pasture is a

common practice in the lower areas between hills, interrupting the savannah domain.

The SEG is an oval-shaped massif with its long axis oriented about N20°W with 14 km length. It is set apart the Serra Dourada granite by a narrow strip of folded metasediments which belong to the Serra da Mesa Group. Three geomorphological domains are recognizable in the SEG: a core with with high peaks, where altitudes abruptly range from 510 to 840 m; an area further north composed of rounded-top gentle hills where mean altitudes are around 650 m; a flat area in the southwestern section of the massif where mean altitude is lower around 450 m. All three domains are surrounded by quartzite and quartz schist crests of the Serra da Mesa Group. The Figure 34 illustrates the described features.

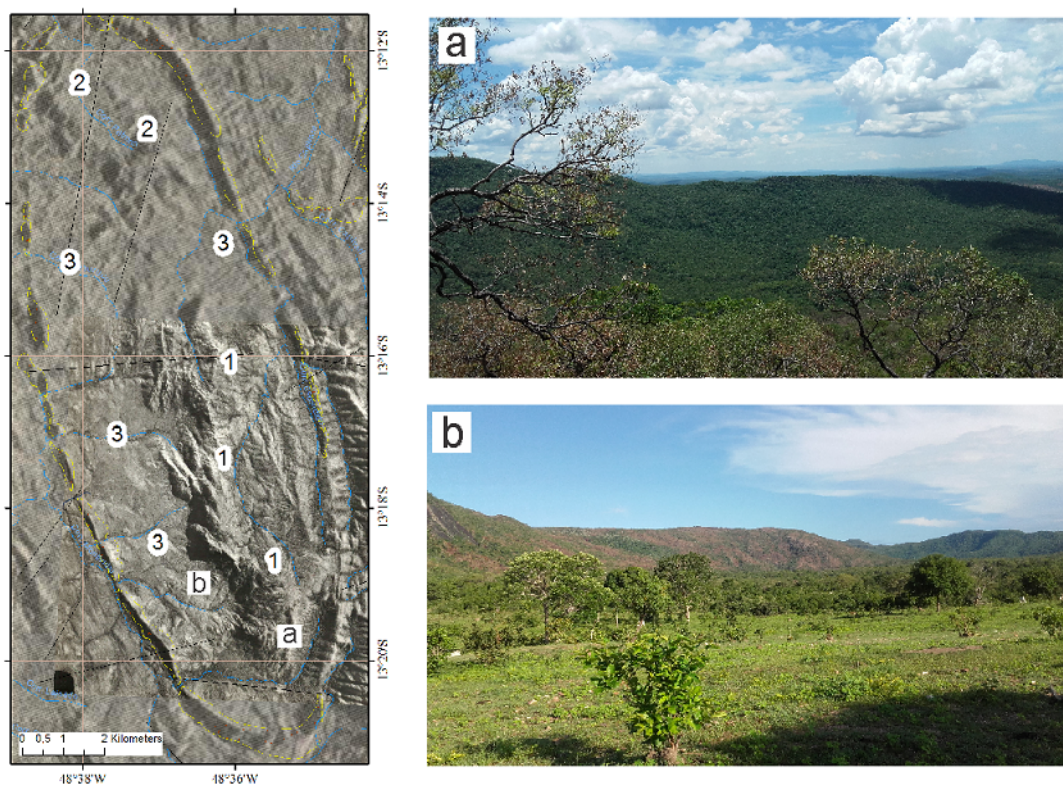


Figura 34 – General elliptical aspect of the SEG, with quartzite crests delineating the massif. 1 - High core; 2 - Gentle hills; 3 - Flat surface. Note locations of photos a and b in the aerial photograph.

4.4.5 Results

4.4.6 Geochemical signature

Whole-rock analysis of all samples are listed in 6. The SEG has high SiO₂ contents, average of 73.8 wt% (in fresh samples), being a bit lower, around 70 wt%, in saprolite samples. The alumina contents are also high, average of 12.4 wt%. In the classification of Shand (1943), the SEG samples lie in the transition between metaluminous to peraluminous.

The SEG yields Fe_2O_3 contents that average 3.5 wt%, which gives high Fe/Mg ratio, above the mean values reported in other granites in the study of Whalen et al. (1987). The alkalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) average 6.9 wt%, and yields a gradual decrease with the weathering degree of samples, due to natural leaching of those elements. Refer to Figure 28 for classification diagrams involving the major oxides and respective explanation.

Fifteen trace elements were analysed: Rb, Sr, Ba, Cs, W, Ga, V, Sn, Cr, Ta, Nb, Th, U, Zr and Hf, whose contents and variation can be seen in Table 6. The elements do not distinguish between fresh and weathered samples because they plot together or mingle in Harker diagrams (Figure 29). Rb and Ta+Nb show a tendency to increase with increasing SiO_2 contents, whereas Sr, Ba, Cs, V and Th+U decrease. No strong variation of W, Ga, Sn and Zr+Hf was observed with silica contents. The three samples high W values are due to grinding in tungsten mill. The average contents of some trace elements in the SEG are higher than those of other granites, summarized by Winter (2014). In this respect, the SEG is relatively enriched in Ba, Th, Zr, Nb, Rb and the REE.

The SEG is LREE-selective. The REE contents average 1,228 ppm, ranging from 587 to 1,935 ppm, but two outlier samples yield 3,609 and 4,097 ppm, respectively SED26 and SED-27G. Disconsidering the two outlier samples, the LREE ranges from 479 to 1,827 and the HREE from 57 to 362 ppm. Harker diagrams (Figure 31) reveal that fresh and weathered samples yield similar REE grades, which diverges from the granite-related REE ion-adsorption deposits from China, where the saprolite yields 6-fold REE enrichment compared with fresh parental rocks - mostly muscovite-biotite granite - (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Also, there is no strong REE enrichment as the weathering degree (CIA values) increases. The exception is Ce, which exhibits enrichment with increase of the sample's weathering degree.

The chondrite-normalized (BOYNTON, 1984) REE patterns are descendant for all samples, in which the LREE contents are 100 to 1,400x above that of the chondrite, and the HREE are 20 to 400-fold enriched (Figure 32). The patterns exhibit significant negative Eu anomalies ($0.03 < \text{Eu}/\text{Eu}^* < 0.33$) and weak to strong fractionation ($5.03 < \text{LaN}/\text{YbN} < 66.87$). The Ce anomaly, however, alternate between positive and negative ($0.22 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 3.33$), where weathered samples exhibit stronger tendency to yield positive anomalies.

4.4.7 SEG facies and respective REE minerals

Based in fieldwork, hand sample description, petrography and SEM, several facies and their respective REE minerals could be described in the SEG, building up to previous studies that only considered the SEG as a single lithotype. A variety of REE minerals were described in each SEG facies, contributing to the overall understanding of the REE residence. The Figure 35 illustrates a selection of lithotypes found in the SEG, detailed in

the following subsections.

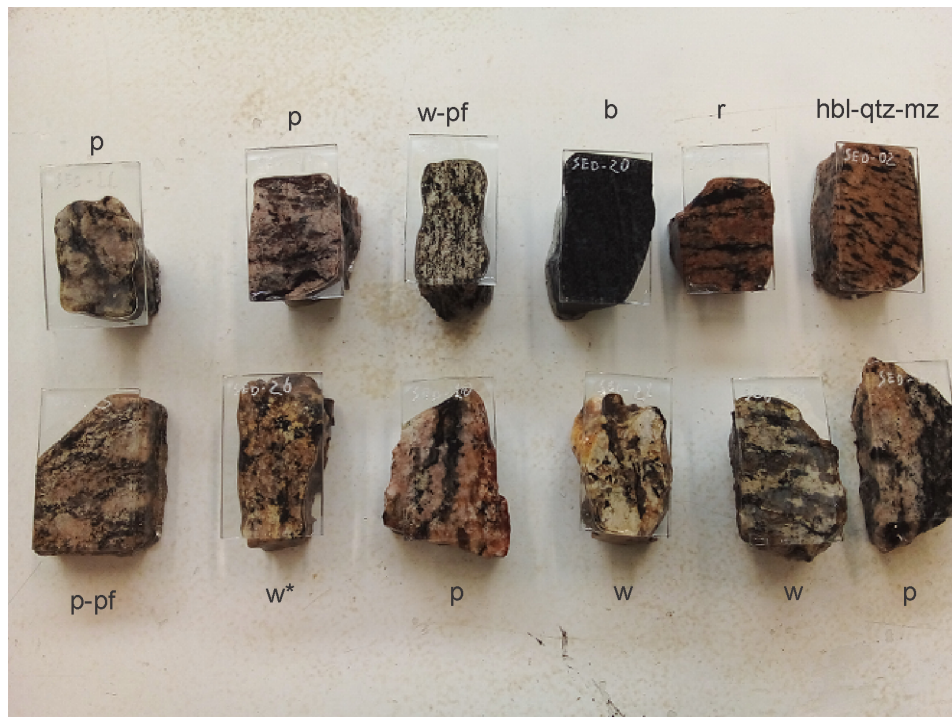


Figura 35 – A selection of lithotypes found in the SEG, labelled informally based in their fieldwork and hand sample appearance: p = pinkish facies; pf - porphyritic; w - whitish; w* - whitish (stained) r - reddish; b - black biotite-rich facies; hbl-qtz-mz - hornblende quartz monzonite.

4.4.7.1 Coarse-grained pinkish syeno-monzogranite

The most abundant facies is a coarse-grained pinkish biotite syeno-monzogranite, best represented by samples **SED-06**, **SED-10** and **SED-11** illustrated in Figure 36 and whose chemical analyses are reported in Table 6. The main characteristic is the faint pinkish hue incorporated by feldspars which, according to (MACAMBIRA, 1983; WERNICK, 2004), can be caused by late-magmatic events that oxidises the iron in those minerals, imprinting a distinctive red-pinkish hue. In addition to color, those samples exhibit a more pronounced foliation than the white variety, given by biotite and minor muscovite alignment.

The REE residence in sample **SED-06** involves both REE minerals and REE-bearing minerals. The phosphates representatives are subhedral monazite-(Ce) and xenotime-(Y), with homogeneous aspect without zonation, mostly included in biotite flakes along with euhedral zircon grains. Other minerals, on the other hand, are very heterogeneous, pseudomorphic and veinlet-like, emplaced in between biotite. LREE fluorocarbonates are the most frequent examples of those minerals, marked by Ce, La and Nd in this order of abundance (although variations occur), with trace amounts of Ca, Th, Pr, Sm, and Y. **It**

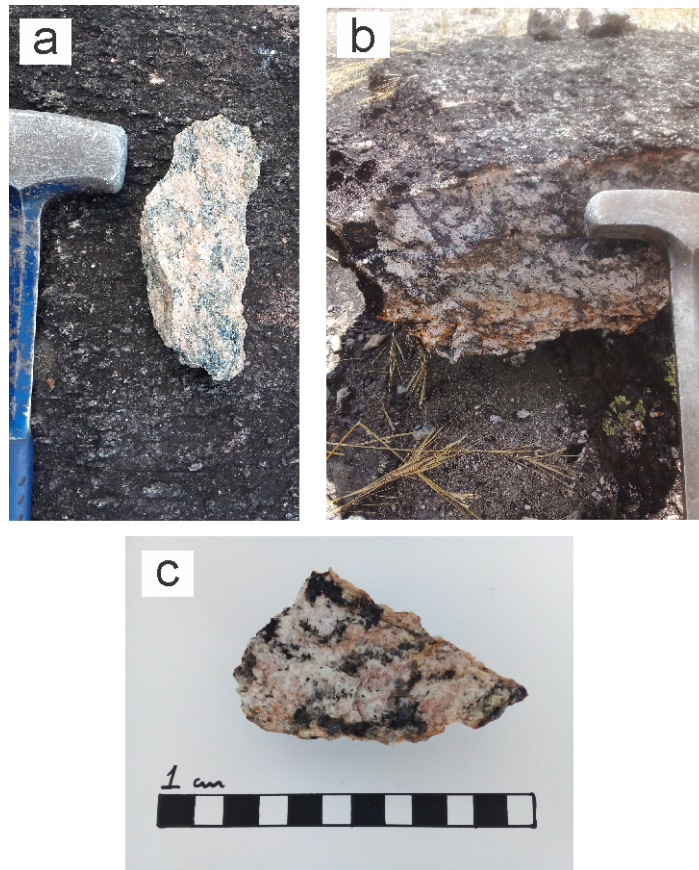


Figura 36 – Representative samples of the coarse-grained pinkish syeno-monzogranite. Photo a) at 22L 761775 8527678 UTM; b) at 22L 756719 8534629 UTM; and c) at 22L 760480 8533103 UTM.

is difficult to establish which member(s) of the LREE fluorocarbonates group actually occur, because only qualitative SEM-EDS spectra are available herein. Semiquantitative analysis often reveal the presence of Ca in minor amounts only, apparently not enough to yield proper Ca-bearing fluorocarbonates such as parisite, röntgenite or synchysite. Therefore, it is assumed that most LREE fluorocarbonates identified are likely LREE-bastnäsite. Thorium and Y are also often detected in minor amounts, but not enough to characterize thorbastnäsite and bastnäsite-(Y), respectively. The SEM-EDS spectra also indicates Si and Fe, but these are possibly derived from nearby phases affected by the electron beam. The LREE fluorocarbonates are intrinsically associated and intergrown with allanite-(Ce), surrounding it, or replacing it in a pervasive manner. The resulting texture are pseudomorphic grains made up by the fluorocarbonates associated with Fe-oxides, biotite relicts and an unresolved Mg,Al-SiO₂ phase. [Littlejohn \(1981\)](#) reports that depending on the Ca availability and/or removal, the phases (in addition to fluorocarbonates, thorite and fluorite) produced after interaction between allanite and F,CO₂,H₂O-fluids may be montmorillonite, illite or chlorite. Such reaction is the possible cause of the associations observed herein between REE fluorocarbonates, allanite-(Ce) and the unresolved aluminosilicates.

Ce is the dominant REE species in most fluorocarbonates, but more rarely, La and Nd-rich species do occur, such as the one illustrated in Figure 37c. Thin lamellae of V,Mn-bearing ilmenite were observed in association with muscovite (Figure 37d). Garnet was identified as well, but is not abundant.

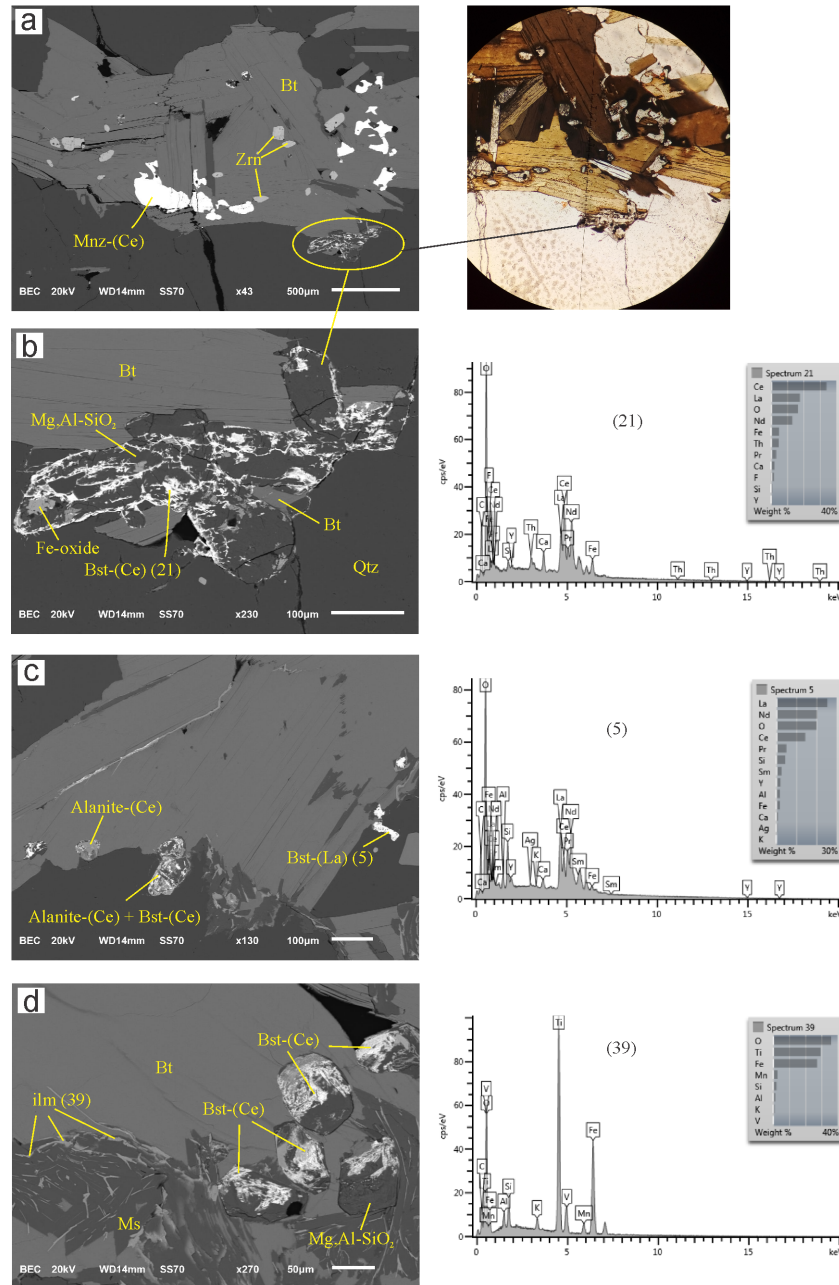


Figure 37 – SEM-EDS images and SEM-BSE spectra of REE minerals and REE-bearing minerals found in sample SED-06. 22L 756720 8534629 UTM. a) Monazite-(Ce) and zircon grains included in biotite. The inset shown in b) Bastnäsrite-(Ce) pseudomorphs apparently replacing a previous phase, altered to an unresolved Mg,Al-SiO₂ remnant phase. c) Biotite-included allanite-(Ce) and a mixture of allanite-(Ce) with bastnäsrite-(Ce); small bastnäsrite-(La,Nd) grain at the edge of biotite and its respective spectra. d) Bastnäsrite-(Ce) pseudomorphs grown upon euhedral (likely allanite) associated with an unresolved Mg,Al-SiO₂ phase; Fe,Ti-oxide (likely ilmenite) veinlets in muscovite.

The REE accessory minerals in sample **SED-10** are also abundant. The most notorious difference is the texture, aspect and the unresolved aluminosilicate phase in association with LREE fluorocarbonates. It is formed over a Fe,Al-SiO₂ phase (without Mg as in sample SED-06), distributed as multiple speckles, scattered or combined in clusters (Figure 38). In optical microscope, this association is characterized by distinctive orange-brownish to dark-brown coloured subhedral grains (Figure 38b), depending on the amount of fluorocarbonates: the more of it, the darker the grain. The composition is akin to that found in other samples, i.e., Ce, La and Nd as the main REE species, with minor variable amounts of Pr, Sm, Y, Th and Ca (U can be present as well but is rare). The speckles are quite scattered inside the grains but do not seem to cluster randomly. Some alignment can be observed, where the tiny dots agglomerate and form discrete directions densely packed within the mineral. One example can be seen in Figure 38d), where Ce fluorocarbonate grain is concentrated and the color is whiter: it is a Th-rich LREE fluorocarbonate. A rounded fluoroapatite grain was detected taking part in this association, but it is not common (Figure 38e). La,Nd-fluorocarbonate was also observed in this sample. The main difference, apart from the dominant REE species, is their association with other minerals. This type of bastnäsite was found as inclusions in Na-plagioclase and around hornblende (Figures 38f-g). The respective SEM-EDS spectra is given Figure 38h). Note the predominance of La and Nd, lower Ce, higher Y contents and Th absence.

Sample **SED-11** yields the same minerals described in the two previous samples but also exhibits additional phases. Ba,La-bearing Mn-oxide was detected in SEM-EDS spectra taking place around bastnäsite-(Ce) , in between them and the aluminosilicate mass (Figure 39b). In Figure 39c, a subhedral allanite-(La) grain is mantled by bastnäsite-(La) . The latter takes place at the edges of minerals and along biotite cleavage, as if it had percolated the rock fabric after its formation, crystallizing in any gaps available. The texture resembles remobilization and re-precipitation processes, possibly triggered by hydrothermal alteration in the presence of F,CO₂-fluids. In addition to it, bastnäsite occupy an area smaller than the precursor phase that is now filled with the aluminosilicate phase, indicating volume reduction. The SEM-EDS spectra reveals that bastnäsite-(La) has virtually no Ce and Th, in opposition to bastnäsite-(Ce) . In (Figure 39c) a cluster of Mn-oxide involves Ce-oxide in the core, included and/or around Na-plagioclase. Some Ce-oxide grains still yield La, Nd, Ca, C and F, which is interpreted as remnants of a previous bastnäsite suggesting decarbonation processes altering the fluorocarbonates into oxides. Their mode of occurrence is irregular, heterogeneous and pseudomorphic so that Si, Al and Fe in their spectra are considered as “contaminants” from nearby phases.

Condensing all the information above, the REE minerals - or REE-bearing minerals - found in the coarse-grained pinkish syeno-monzogranite facies are monazite-(Ce), xenotime-(Y), zircon, titanite(?), Fe,Ti-oxide (possibly ilmenite) garnet, fluoroapatite, bastnäsite-(Ce) , bastnäsite-(La) , Th-rich bastnäsite, allanite-(Ce), allanite-(La), Mn-oxide

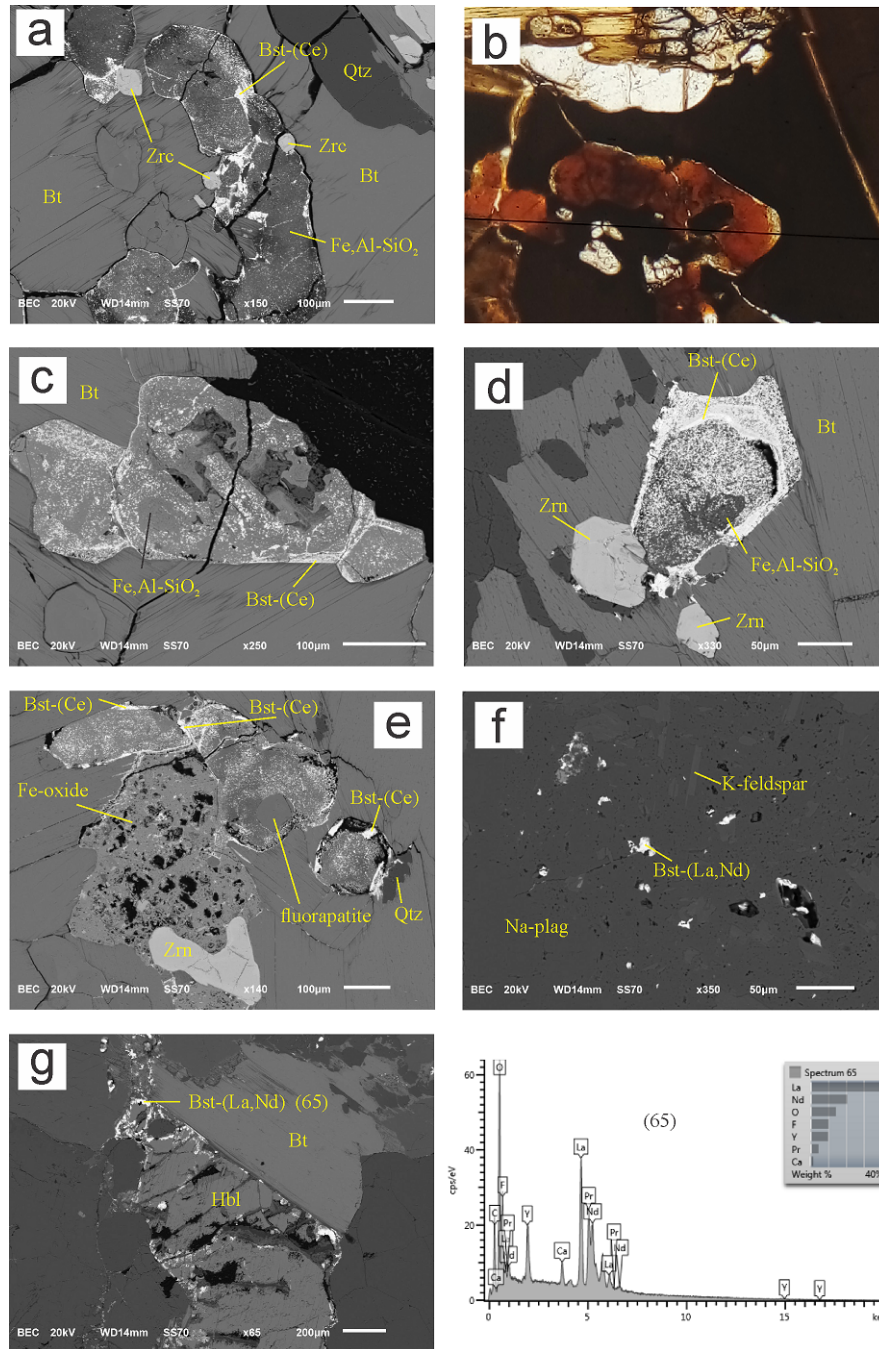


Figura 38 – SEM-EDS images and SEM-BSE spectra of REE minerals found in sample SED-10. 22L 760480 8533103 UTM. a) SEM-BSE image of the brownish grain shown in b) where zircon euhedral grains are next to allanite altered to an association of bastnäsite-(Ce) and Fe,Al-SiO₂ phase. c) and d) SEM-BSE images exhibiting the same kind of association; the whitest lines in d) correspond to Th-rich bastnäsite-(Ce). e) Same as the previous ones, but there is also a rounded fluorapatite grain and Fe-oxide occurrence. f) K-feldspar lamellae in host plagioclase with bastnäsite-(La) inclusions. g) Bastnäsite-(La) being formed at the edge of hornblende and its respective SEM-EDS spectra.

and Ce-oxide.

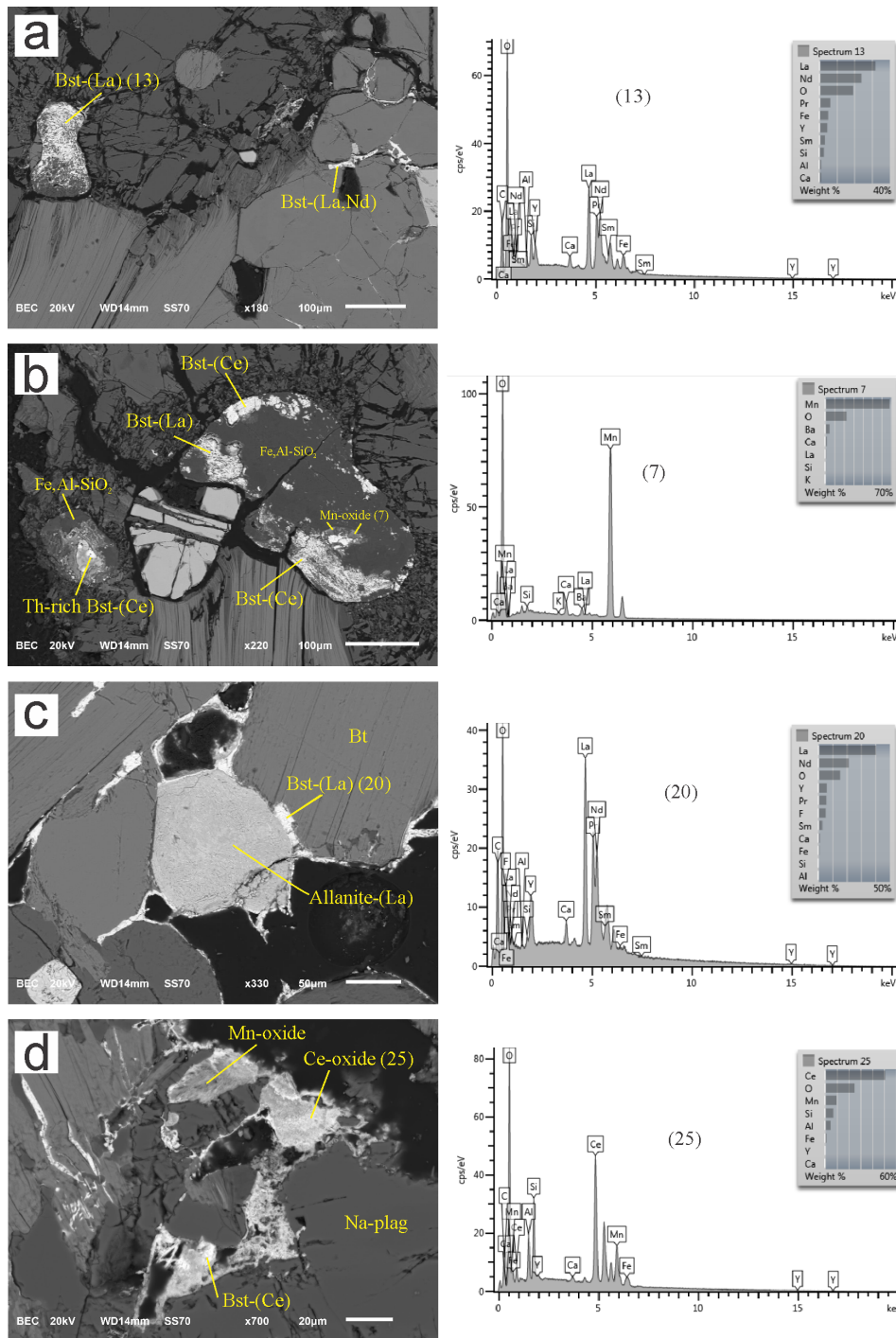


Figura 39 – SEM-EDS images and SEM-BSE spectra of REE minerals found in sample SED-11. 22L 760572 8532601 UTM. a) Bastnäsit-(La) pseudomorphs and veinlets. b) Whitest spot on the lower left corner depicts a Th-rich bastnäsit-(Ce) with high La and Nd contents; Mn-oxide around bastnäsit-(Ce) and its respective SEM-EDS spectra. c) Allanite-(La) and bastnäsit-(La) surrounding a biotite lamellae. d) Association between Mn and Ce-oxide irregular agglomerates, next plagioclase.

4.4.7.1.1 Porphyritic variety (Sed 25 and 12)

The porphyritic variety is found at the borders of the main body of the pinkish syeno-monzogranite. It is similar to the aforementioned lithotype, but the quartz-feldspathic matrix is finer and contains perthitic and poikilitic alkali feldspar phenocrysts. These are somewhat aligned in the same direction and carries the magmatic foliation along with biotite. The best representative samples of this facies are **SED-12 and SED-25**. Figure 40a is an example of how the rock is naturally found, with a dark weathered carapace, in the foothills of the equigranular coarse-grained pinkish syeno-monzogranite. Figure 40b is the same facies but in a different location; it has a different aspect because the rock is “whashed” by the Capivara Creek, which flows right over it. The overall granite’s foliation at this point is N-S, eventually interrupted by pegmatitic dykes striking about N240. Subparallel aplite veins were also observed. Petrographically it is similar to its equigranular counterpart described in the Section above, except for the phenocrysts and predominance of Ce end member of allanite and fluorocarbonates. The presence of pseudomorphic earthy red-brown accessory minerals draws the attention of the observer, as these phases commonly bear relation with REE minerals.

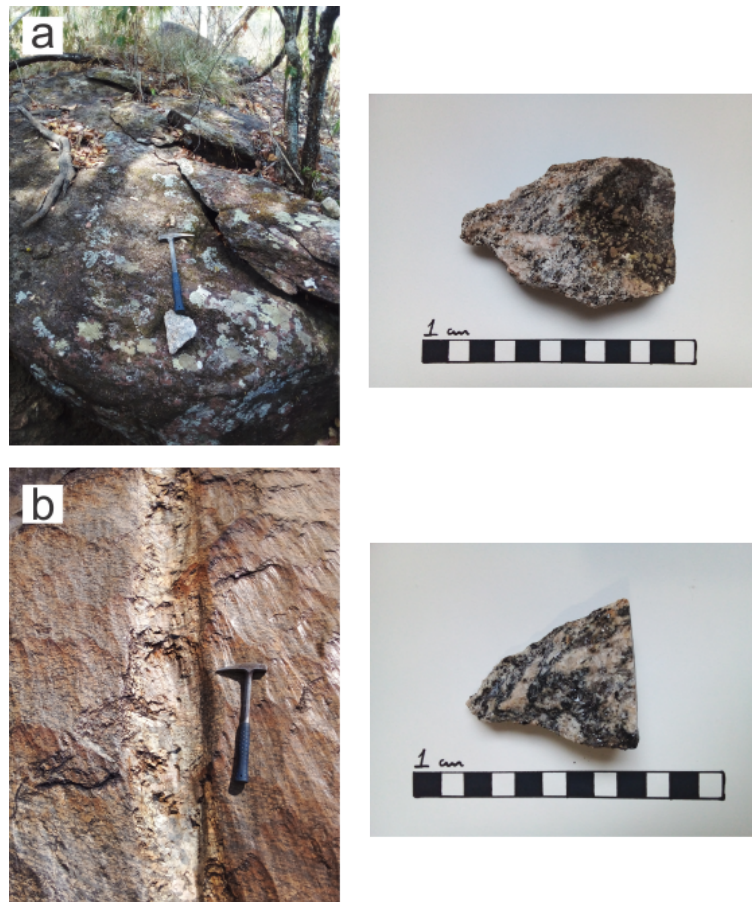


Figura 40 – Representative examples of the porphyritic biotite syeno-monzogranite. Figure a) at 22L 758630 8527868 UTM; Figure b) at 22L 760874 8531995 UTM.

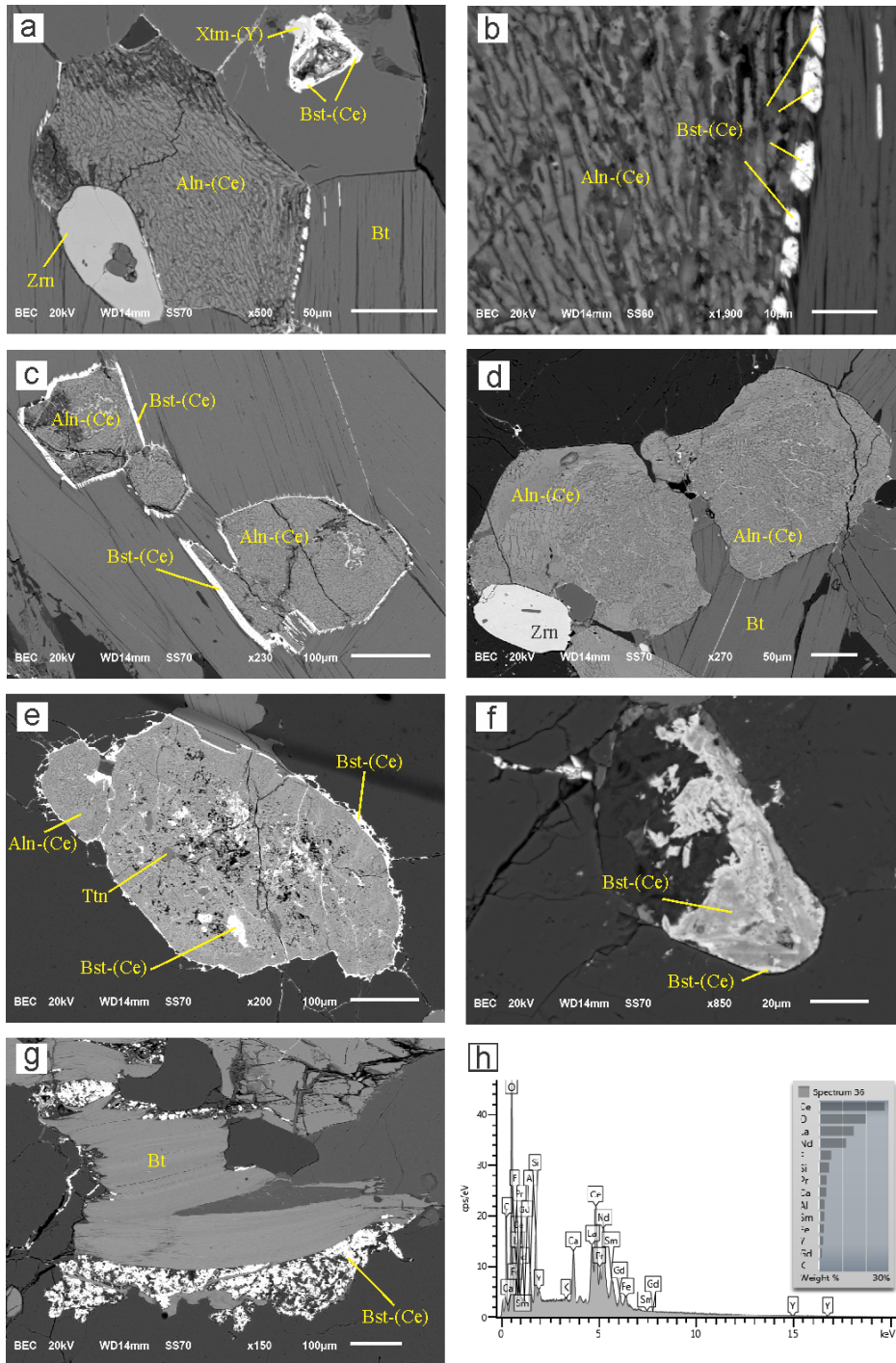


Figura 41 – Representative SEM-BSE images or REE phases found in sample SED-12, the porphyritic variety of the pinkish syeno-monzogranite located at Capivara Creek (22L 760874 8531995 UTM). a) Stubby zircon grain next to striped allanite-(Ce); xenotime-(Y) and bastnäsite-(Ce) pseudomorphs. b) Detail of the white fringe in between allanite-(Ce) and biotite, seen in the previous picture, made up of bastnäsite-(Ce). c) Bastnäsite-(Ce) rims around allanite-(Ce). d) Two subhedral striped allanite-(Ce) grains possibly due to composition variation and a stubby zircon. e) Bastnäsite-(Ce) fringes around altered allanite-(Ce) with a small titanite inclusion. f); g) and h) Bastnäsite-(Ce) pseudomorphs and respective SEM-EDS spectra.

The porphyritic granite located at Capivara Creek, represented by sample **SED-12** (Figure 40b), is also abundant in REE accessory phases, dominated by allanite-(Ce) and bastnäsite-(Ce). The latter occurs as acicular fringes around allanite-(Ce), eventually extending to neighbouring biotite, through its cleavage planes (Figure 41a-g). Allanite-(Ce) is euhedral to subhedral, dimensions up to 1 mm, and exhibits a somewhat regular striped pattern. It is not clear what process drives the development of such pattern, but SEM-EDS spectra reveals trace amounts of Ti in darker stripes (Figure 41b). La and Nd are the other main REE species found in allanite-(Ce). Zircon and xenotime-(Y) were found in the vicinity of allanite-(Ce), the former as stubby grains and the latter in association with bastnäsite-(Ce) (Figure 41a - top right corner). A small titanite grain was found included in allanite-(Ce) as indicated in Figure 41e.

REE minerals from sample **SED-25** are larger than those from previous samples, where La,Nd end-members appears more often than Ce end-members, although they can be mingled (Figure 42). The minerals tend to occur in large (up to 1 mm) pseudomorphic skeletal grains and veinlets along with Fe,Al-silicates. The predominant REE minerals are bastnäsite-(La) and bastnäsite-(Ce), with minor amounts of Y as the HREE counterpart plus Th and Ca. The aspect of those minerals is heterogeneous and irregular, with voids or empty cavities, suggestive of volume reduction upon formation at the expense of a previous phase (Figure 42a,b). Bastnäsite-(La,Nd) was found in association with Na-plagioclase, occurring as veinlets and emplaced between cleavage planes and irregular fractures (Figure 42e). The host Na-plagioclase does not seem extremely altered, but rather in the initial stages of alteration. REE phosphates were not found in this sample, but their existence is not ruled out. Zircon was detected as subhedral grains, often in the vicinity of the aforementioned minerals.

4.4.7.2 White coarse-grained syeno-monzogranite

The whitish granite facies is similar in many aspects with the pinkish facies. Texture, granulation, mineralogy, foliation and others, are akin in both facies, except for the overall color of the rock. In this case, the feldspars groundmass is paler, grayish-whitish hue, and to distinguish plagioclase from the alkali feldspars in hand sample can be difficult. This facies has also more muscovite and hornblende than the pinkish one. It occurs in the western area of the intrusion, flanking the pinkish domain, in the flat and lower region of the massif (refer to domain number 3 in Figure 34). This facies is best represented by samples **SED-08, SED-21 and SED-26**, so that their REE mineralogy was analysed in more detail. The sample SED-08 yielded controversial SEM analysis, apparently because the carbon coating was too thick, so that it will not be considered here.

The REE residence of sample SED-21 is different from others, in that the fluorocarbonates were not observed, but their occurrence cannot be ruled out. The REE minerals,

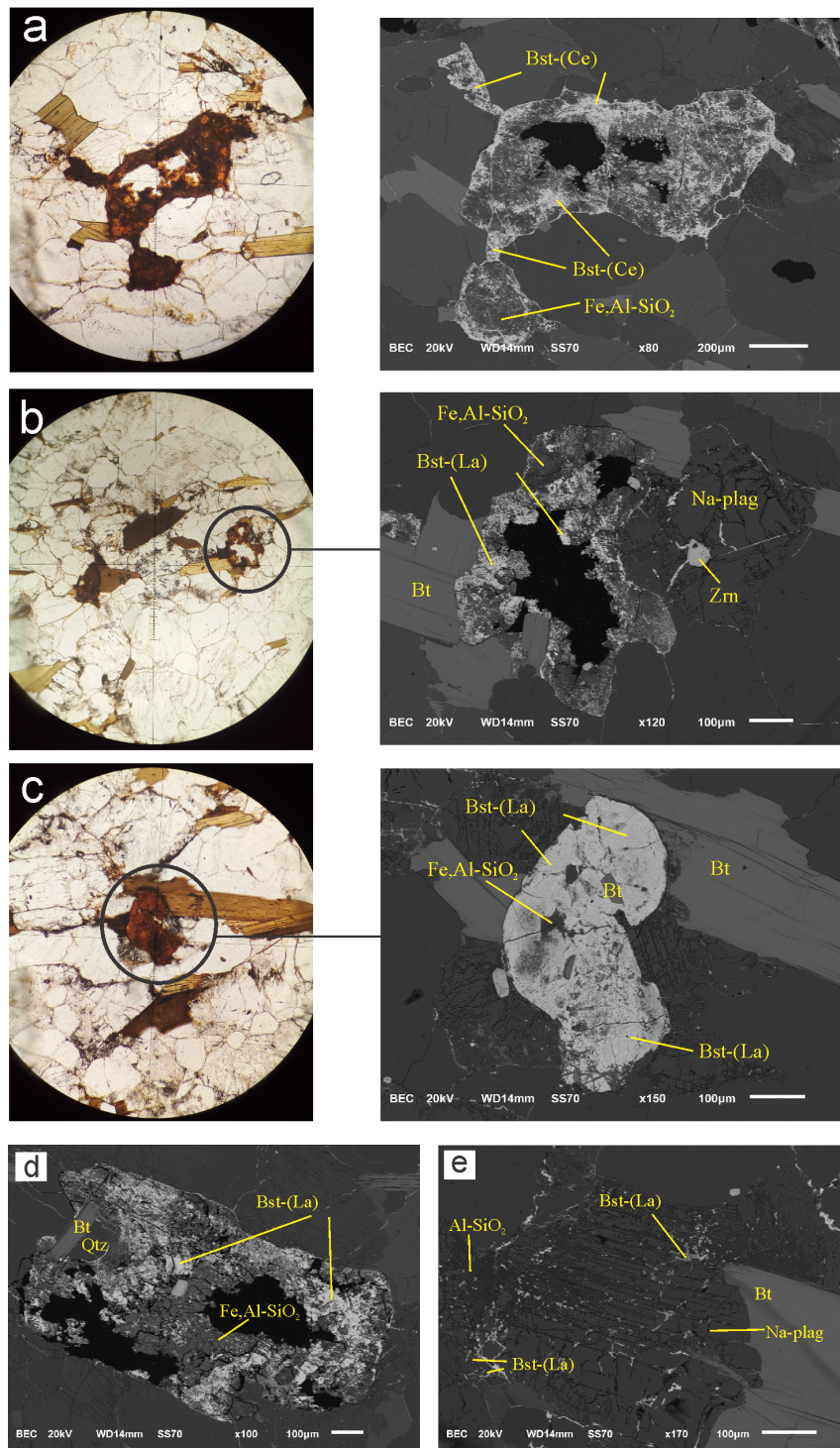


Figura 42 – Representative SEM-BSE images of REE minerals found in sample SED-25, the porphyritic variety of the pinkish syeno-monzogranite (22L 758630 8527868 UTM). a) and b) and c) Appearance of bastnäsite-(Ce), bastnäsite-(La) and the unresolved Fe,Al-SiO₂ mass as seen in petrographic microscope. d) Euhedral relict of allanite altered to bastnäsite-(La) and Fe,Al-SiO₂. e) Plagioclase “speckled” with tiny bastnäsite-(La) veinlets.

or REE-bearing minerals, found are monazite-(Ce), xenotime-(Y), zircon, fluoroapatite and thorite (Figure 43a-d). The latter was found as both discrete grains and as multiple

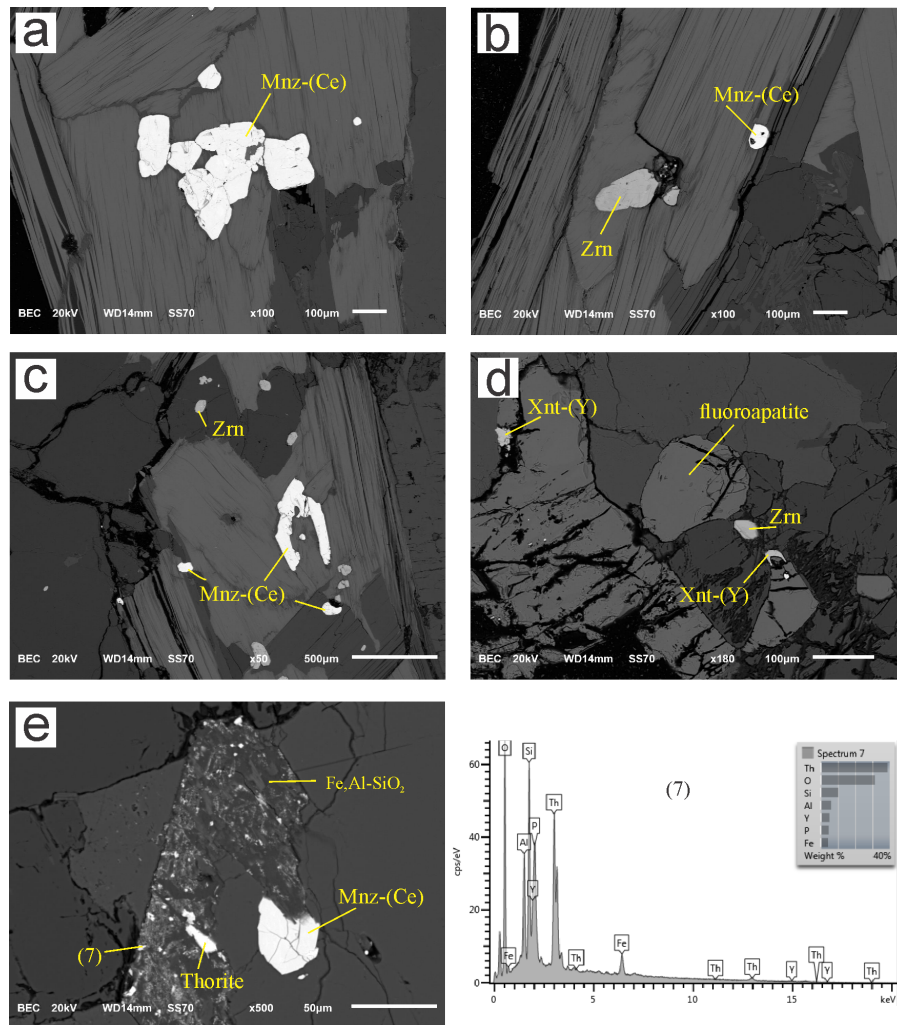


Figure 43 – Representative SEM-BSE images of REE minerals found in sample SED-21 (22L 756771 8530159 UTM). a) Cluster of euhedral monazite-(Ce) grains included in biotite. b) and c) Zircon and monazite-(Ce). d) Zircon, fluoroapatite and xenotime-(Y). e) Monazite-(Ce) and thorite included in an unresolved Fe,Al-SiO₂ phase with multiple minute Th-oxide grains. Other elements in the SEM-EDS spectra are attributed to monazite and Fe,Al-SiO₂ relict affected by the electron beam.

speckled “inclusions” in a mass of Fe,Al-SiO₂ phase (Figure 43e). The SEM-EDS spectra of this area reveals a phosphorus peak associated with thorite, but is hard to ascertain where it derives from. The Si probably arises from the Fe,Al-SiO₂ phase underneath.

In sample SED-26, allanite-(Ce) was detected partially altered. There are zones of various degrees of alteration within the grain, where the LREE contents appear progressively higher until all of it have been converted to bastnäsite-(Ce) (Figure 44). Their SEM-EDS spectra is complex because the two phases are often mixed, but the relative REE contents are clearly different: in allanite, the LREE contents are around 10 wt%, whereas its alteration products yields LREE amounts around 40 wt%. Similarly to other samples, the LREE fluorocarbonates were found “embedded” in a remaining mass composed of the

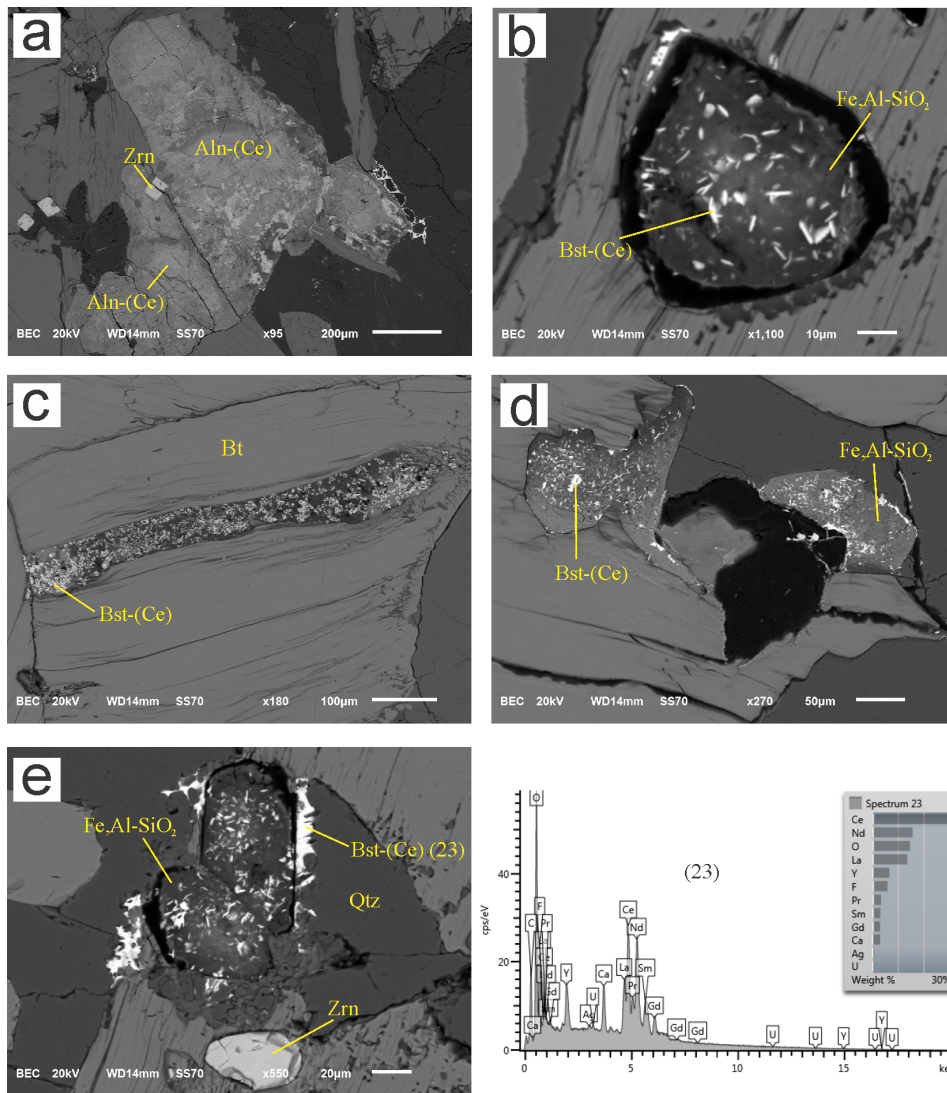


Figura 44 – Representative SEM-BSE images of allanite-(Ce) and other REE minerals found in sample SED-26 (22L 757686 8531761 UTM). a) Partially altered allanite-(Ce) exhibiting zones of various degrees of alteration within the grain, where the LREE contents appear progressively higher until all of it have been converted to bastnäsite-(Ce), as shown in b) and d). c) Interesting mode of occurrence of tiny bastnäsite-(Ce) grains in between biotite flakes. e) Bastnäsite-(Ce) fringes around the unresolved Fe,Al-SiO₂ phase, possibly relict from allanite hydrothermal alteration.

unresolved Fe,Al-SiO₂ phase. Other accessories include dark-green hornblende and garnet.

4.4.7.2.1 Porphyritic variety (SED-09)

Similarly to the pinkish syeno-monzogranite, the white syeno-monzogranite also has a porphyritic variety. The representative sample was found in between the white and pinkish granite domains, bordering the main massif where the latter mostly occurs. The most evident difference is the notably finer granulation of the groundmass, stronger foliation and the presence of oriented whitish feldspar phenocrysts (Figure 45). Mafic minerals

are mainly represented by biotite and dark-green hornblende. Petrographic analysis reveal that orthoclase and microcline predominate over plagioclase, but in hand sample it is hard to distinguish them.



Figura 45 – Representative image of sample SED-09, the porphyritic white syenomonzogranite. 22L 759266 8533666 UTM.

The accessory mineralogy and its association with REE-phases is marked by rounded to subhedral brownish-orange grains that stand out in the accessory mineralogy (Figure 46a,b). The grains exhibit no cleavage, fracture and zonation. SEM-EDS analysis reveals that the phase is made up by Fe,Al-SiO₂ and is speckled with tiny needles of an unidentified phosphate phase with Th, Nd, La and Ca, in this order of abundance (Figure 46c,d). The SEM-EDS spectra concerning this mineral is not neat due to the crystals minute dimensions, so that Fe, Si and Al derived from the host phase underneath obliterate their spectra. Apart from it, Ce-oxide aggregates are the most frequent REE-bearing phase found in this sample. They occur as veinlets that benefit from mineral fractures, boundaries and cleavage planes to take place. Titanite occurs as both discrete grains or in association with rutile (Figures 46f and h).

4.4.7.3 “Red” granite (sed14)

This facies is represented by a coarse-grained red biotite granite. In hand sample, it exhibits a distinctive reddish color, given by the abundance of K-feldspar that is quasi-continuous, only interrupted by biotite flakes, white plagioclase and glassy quartz (Figure 47). It was sampled in the southeastern border of the massif, near the contact with quartz schist. It is a minor facies in terms of area extension, but important due to its high REE contents, of 1,524 ppm.

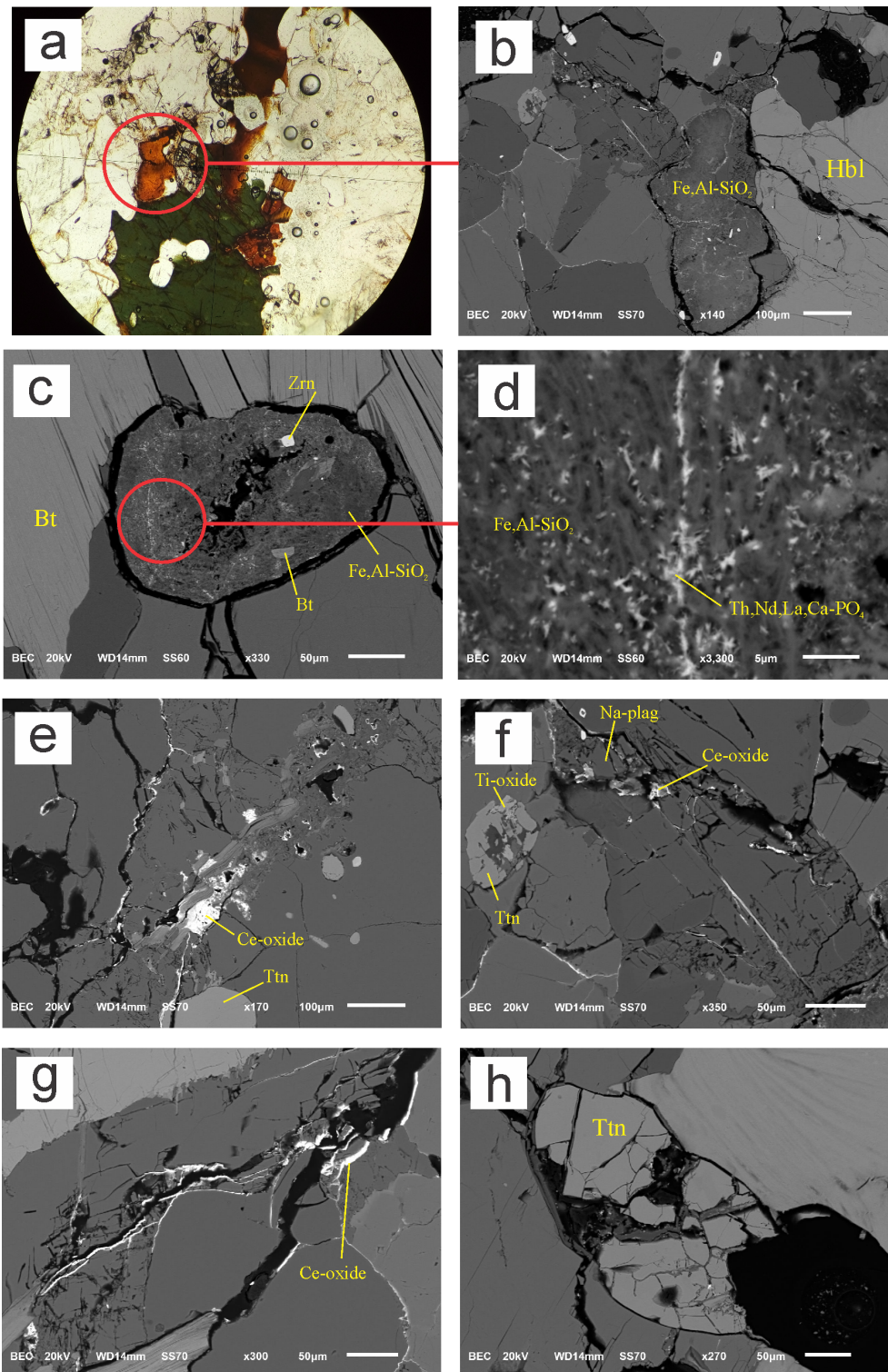


Figura 46 – Representative SEM-BSE images of sample SED-09, its REE minerals and related phases (22L 759266 8533666). a) Green hornblende and neighbouring orange-brownish grains made up by an unresolved Fe,Al-SiO₂ phase, which are commonly associated with the LREE fluorocarbonates. c) and d) Fe,Al-SiO₂ mass with tiny needles of an unresolved phosphate containing Th, Nd, La and Ca. e) and f) and g) Ce-oxide veinlets and clusters. h) Fractured titanite grain.



Figura 47 – Representative sample SED-14, the “red” granite (22L 761626 8528028 UTM).

Petrographic analysis reveal that quartz makes less than 20% of the rock, as interstitial anhedral grains among the feldspathic groundmass. It exhibits a mosaic pattern when many grains are combined, and distinctive undulose extinction. Microcline and orthoclase make up approximately 50% of the rock, the former more easily distinguishable due to its tartan twinning. Sericitic alteration is sometimes observed and quartz inclusions are common. Na-plagioclase makes up approximately 30%, as anhedral to subhedral grains. Microperthite texture is observed. Intergrowth involving quartz and plagioclase also occurs, characterizing myrmekite texture. Biotite is the dominant mica and carries the foliation; very frequently it hosts inclusions of important accessory REE minerals. Other common rock-forming minerals such as muscovite and hornblende were not observed in this sample.

The most common REE phases are pseudomorphic “skeletal” aggregates of bastnäsite-(Ce), which combine with each other to form clusters (Figure 48a,c,d,f,g,h). They also occur as veinlets that benefit from gaps between minerals, such as cleavage planes and fractures, to take place. The skeletal and porous form of occurrence suggests a volume reduction in relation to the previous mineral. Dimensions vary: some of them are as big as other rock-forming minerals with 2 mm, whereas others exhibit dimension down to 0.03 mm. These are the most abundant REE-phases, revealed by SEM-EDS spectra to be composed of a mixture of bastnäsite-(Ce) with a coexisting Fe,Al-silicate phase. A neat spectra can be seen right next Figure 48e, where a small bastnäsite-(La) is included in zircon. Ce-oxide was also found, coexisting with bastnäsite-(Ce) , as in Figure 48h. It is very heterogeneous, pseudomorphic and composed of several connected veinlets. SEM-EDS spectra reveals that it also has Mn, probably replacing Ce. The mineral illustrated in

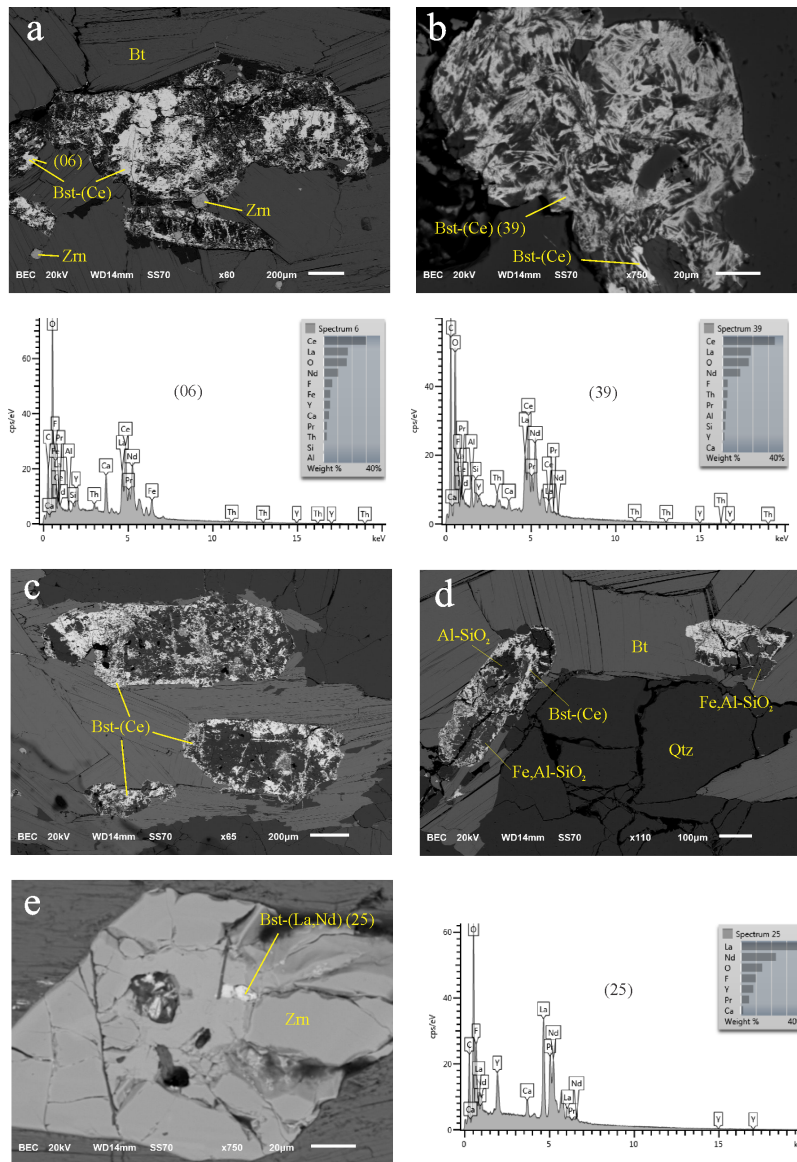


Figura 48 – Representative SEM-BSE images of REE minerals in the “red” monzonite. 22L 761627 8528028 UTM. a) Bastnäsite-(Ce) pseudomorphs associated with an unresolvable Fe,Al-SiO₂ phase. b) LREE fluorocarbonate (or carbonate) with higher C-peak and their respective SEM-EDS spectra. c and d) Bastnäsite-(Ce) and the accompanying Fe,Al-SiO₂ phase. e) Euhedral zircon grain with a bastnäsite-(La) inclusion and its respective SEM-EDS spectra. f) and G) La-rich bastnäsite-(Ce). h) Bastnäsite-(Ce) rim around unresolvable Fe,Al-SiO₂ phase with neighbouring Mn,Ce-oxide.

Figure 48b) yields a carbon peak higher than the observed in other LREE fluorocarbonates. It has a needle-like pattern and smaller dimensions as well, around 100 μm . The mineral yields Ce, La and Nd plus minor Ca contents. The whiter needle depicts the same phase with higher Y and Th contents. Their SEM-EDS spectra suggests a composition akin to LREE fluorocarbonates, but the reason why the C-peak is more intense is not fully understood. A possible explanation for that is because the needles are not extensively intermixed with the Fe,Al-silicate phase underneath, so that the SEM-EDS spectra is

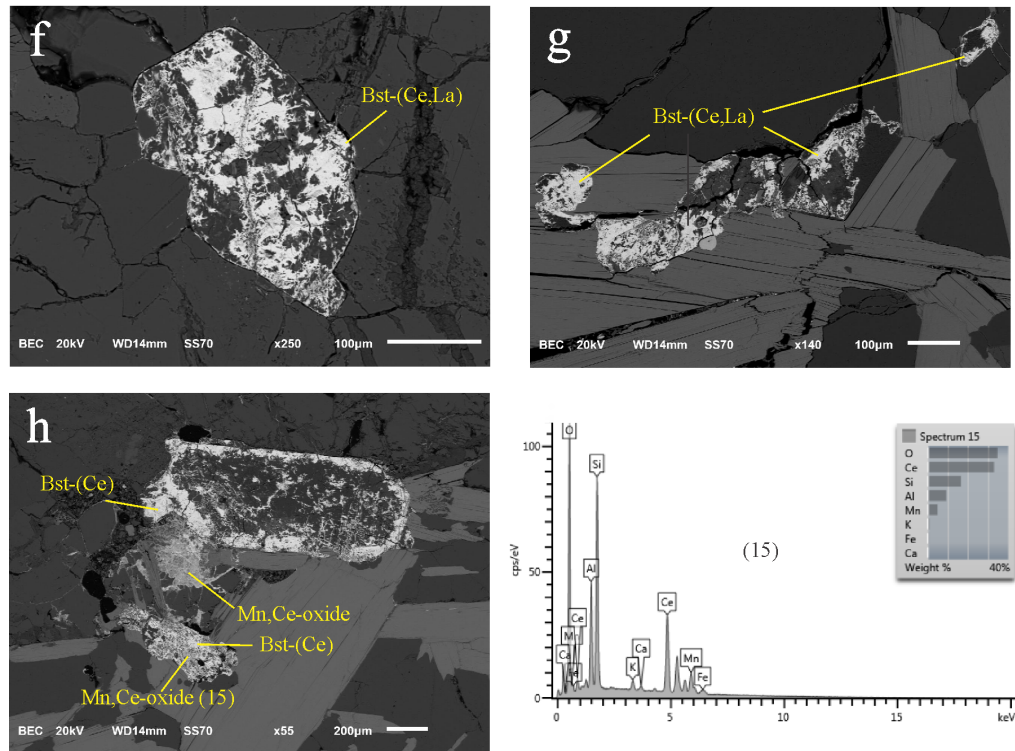


Figura 48 (cont.)

“cleaner”.

The red granite is the only facies where niobates were observed, either intergrown with other phases or isolated in single grains. Two varieties of Nb-oxides were found: Ti-rich and Ti-poor. The former was observed in an intricate association with bastnäsite-(Ce), being difficult to establish their exact limits and dimensions (Figure 49a). In addition to Nb, the elements Ti, Th and Y make up most of the mineral, complemented by minor contents of other HREE, Ce, Si, Ca and Fe. The Ti-poor niobate (Figures 49b,c) is characterized by subhedral isolated grains included in biotite, whose dimensions are around 0.05 mm. The SEM-EDS spectra reveals the those can be either Ce or Y-rich, and both yield Fe and U as trace elements.

4.4.7.4 Black “biotite gneiss” (Sed 20)

A biotite and plagioclase-rich rock was found in the central eastern border of the massif, near the contact with the quartzite crests of the Serra da Mesa Group. It is fine-grained, equigranular, foliated, biotite and plagioclase-rich. The outcrop strikes N155, subvertical foliation and subparallel to the quartzite crests to the east. Biotite makes up around 25% of the sample, which gives it a distinctive blackish color; its flakes are not concentrated in subparallel clusters around feldspars, but evenly distributed throughout the quartz-feldspathic groundmass. Quartz comprises about 30% of the rock. The predominant constituent however is plagioclase, whose contents approximate to half of

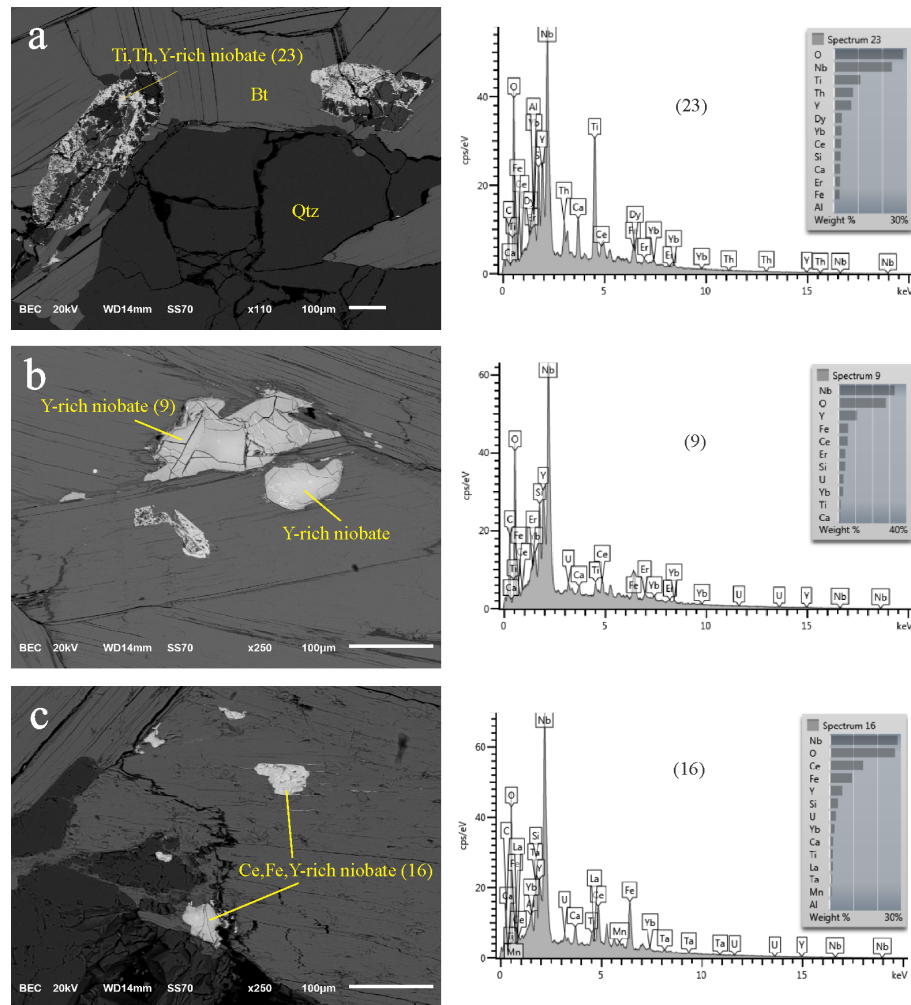


Figura 49 – Representative SEM-BSE images of REE-bearing niobates. a) Ti,Th,Y-rich unresolved niobate. b) Biotite-included Y-rich niobate. c) Ce,Fe,Y-rich unresolved niobate.

the rock groundmass; No tartan-twinned microcline grains were found, but some untwinned alkali feldspar can be “hidden” between the plagioclase grains. XRD qualitative analysis indicates that the plagioclase has intermediate composition, rather than purely albitic. Due to its restricted field occurrence, it was not analysed in SEM in search for REE minerals. Subhedral zircon, apatite, titanite and other indiscriminate opaque grains were the main accessory minerals observed in petrographic microscope.

4.4.7.5 Granite gneiss

The granite gneiss occurs in a strain zone in the SEG, possibly formed during the last major tectono-deformational event to take place in the region. The extent and strike of that and other structural lineaments were inferred by means of aerial photos. The structures are not easily observable in the field; it can yield tens of kilometres, extending to the Serra Dourada Granite and country rocks, concealed in some areas and re-emerging in others. In one location, the gneiss crop out in the vicinity of a defor-



Figura 50 – Mode of occurrence of sample SED-20 (22L 760995 8533152 UTM).

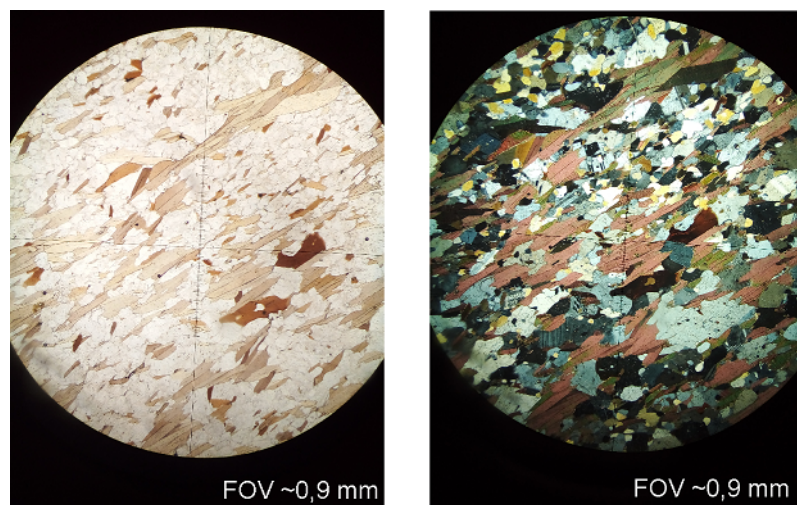


Figura 51 – Representative photomicrographs of sample SED-20. Note biotite homogeneously distributed in the quartz-feldspathic groundmass. FOV - diameter of field of view.

mation zone striking approximately E-W (Figure 52a). The rock has gneissic structure, with distinct segregation of dark and quartz-feldspathic bands. A long thin feldspathic band can be seen in Figure 52b, and stretched quartz sigmoids in Figure 52c. The Figure 52d exhibits what appears to be a penetrative ductile “folded” flow in the gneissic structure.

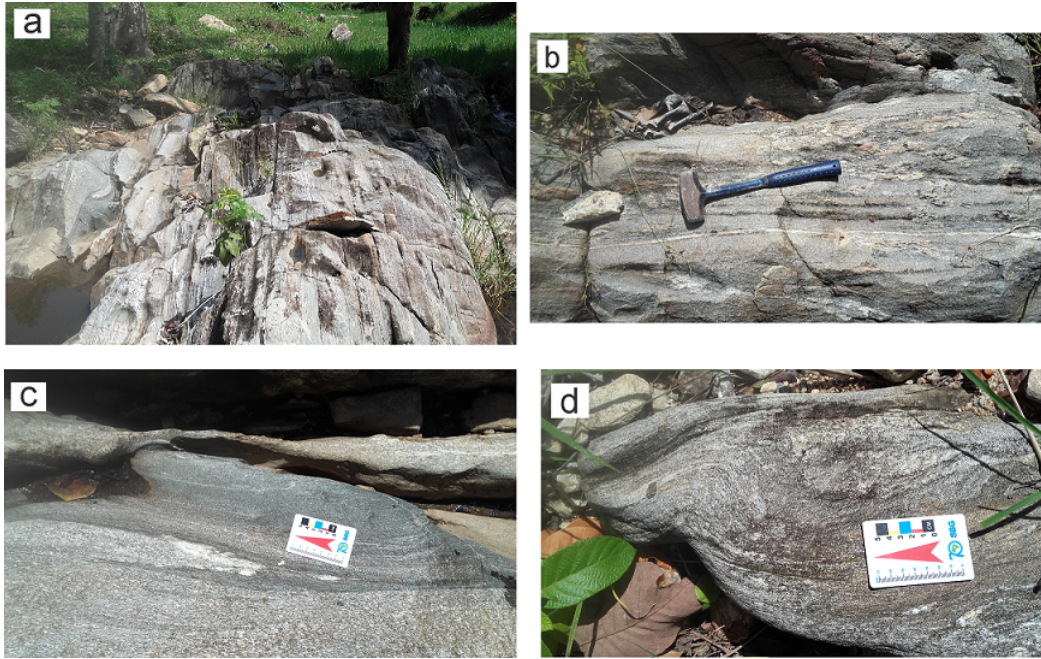


Figura 52 – General aspect of the granite-gneiss outcrop found in the Southern SEG. Note the gneissic banding. 22L 761602 8524417 UTM.

4.4.7.6 Pegmatite dykes

Granite pegmatite was observed criss crossing the main facies at several locations in the SEG. A survey on the pegmatite with portable gamma-ray spectrometer reveals total counts of K,Th,U lower than that from other major granite facies. One example can be seen in Figure 53a, where total count in the finer granite totals 1,725 cps against 496 cps in the pegmatite. Although the K isotopes can be more abundant in the pegmatite, the total count measured on it suggests less Th,U-bearing minerals. It reflects in the overall REE grade, as Th and U are often associated with important REE minerals such as monazite, xenotime, zircon, bastnäsite-(Ce) , thorite itself and others where they enter as substitutes. Figure 53b is another example of the granite pegmatite in contact with the biotite coarse-grained granite.

4.4.8 REE minerals in weathered samples

The weathered products of the two most abundant facies, whitish and pinkish syeno-monzogranite, were analysed in order to evaluate the REE minerals in granite saprolite. Samples with different weathering degrees were collected, from saprock to severely altered laterite. The saprolite fragments were embedded in epoxy resin under vacuum, in order to produce polished resin blocks that underwent SEM analysis.

The weathered white syeno-monzogranite is represented by samples SEI-02, SEI-03 and SEI-04. The two former were collected from a road cut exposure, made up by a

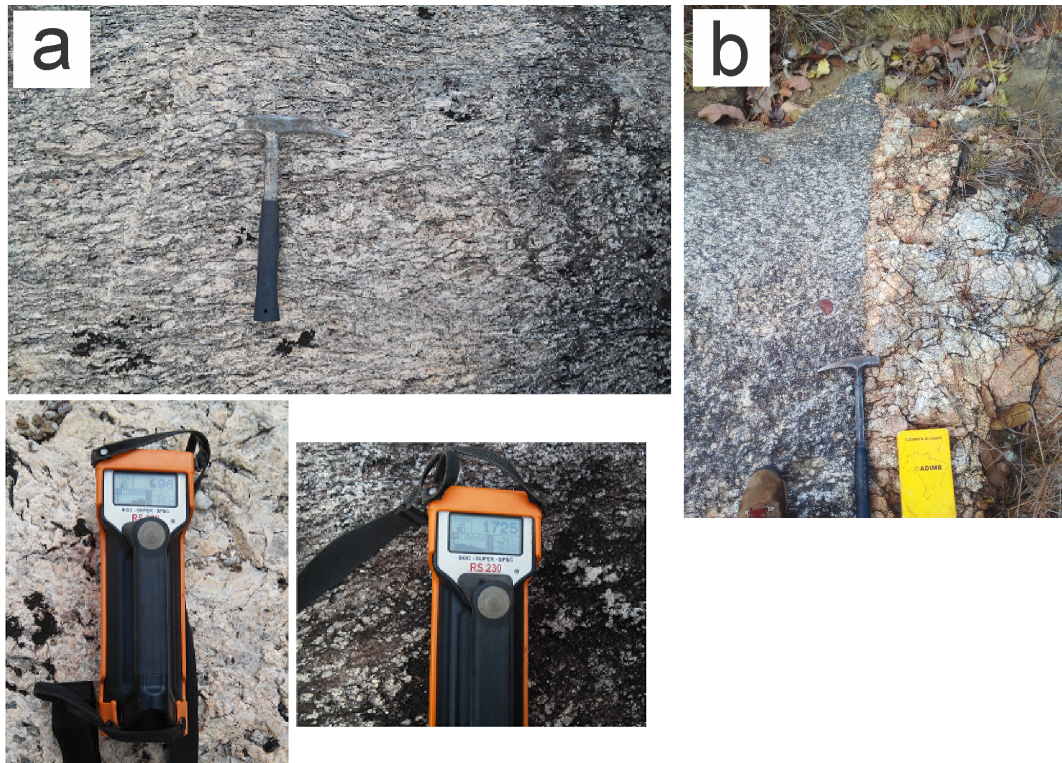


Figura 53 – Figure a): K,Th,U total count comparing the “normal” granite and its pegmatitic counterpart (22L 756988 8529842 UTM). Figure b) Pegmatite dyke in contact with the coarse-grained white syeno-monzogranite. 22L 757686 8531761 UTM.

groundmass of clayey material mixed with micas, quartz and remnants of indiscriminate feldspar fragments (Figure 54). SEI-04 was collected from the road pavement itself.



Figura 54 – Representative picture and sampling location of the weathered white syeno-monzogranite. 22L 757699 8531962 UTM.

In sample SEI-02 only a single resistate monazite-(Ce) grain was found isolated in the saprolite groundmass. Chemical analysis on this sample yielded total REE contents of 250 ppm, which is considerably lower than the SEG average. It is believed this is a matter

of natural variability and heterogeneity of the granite since sample SEI-03, collected nearby, yielded 1,103 ppm REE, of which 55% is Ce (refer to Table 6). In this sample, many orbicular formations are dispersed in the clayey matrix which, according the SEM-EDS analysis, are mostly made up by Ce-oxide with trace amounts of Th, Mn and Ti (Figure 55d). The Ce-oxide also takes place as diffuse tortuous veinlets in between biotite remnants, quartz and clays (Figure 55b,c). Additional accessory phases in the clayey groundmass are rutile needles intricately associated with a Fe,Al-SiO₂ nodule. The SEM-EDS spectra reveals some minor Nb content in rutile (Figure 55e).

In sample SEI-04 xenotime-(Y) was found associated with a Fe,Al-SiO₂ nodule (Figure 55f). The nodule is speckled with submicrometric grains of uncertain composition, but SEM-EDS spectra indicates trace amounts of Ce, La, Nd, Th and Ti. Monazite-(Nd) occurs in the sample next to zircon, both “embedded” in the clayey material. Surprisingly, remnants of bastnäsite-(La) were still found in this weathered sample, as pseudomorphic irregular grains formed upon the Fe,Al-SiO₂ phase (Figure 55j).

The pinkish syeno-monzogranite saprolite was collected from roadcut exposure and vertical profiles with approximately 3 m height (Figure 56). The uppermost horizon is made up by loose quartz pebbles in a clay-rich dark brown groundmass possibly containing organic matter as well. Below it, lies a clay-rich reddish horizon, possibly due the presence of Fe-oxides. Downwards the horizon is marked by the presence of feldspar relict in a clayey and quartz groundmass, where the granite’s fabric is still somewhat preserved. XRD analysis carried out in sample SEI-08 reveals that k-feldspars remnants are abundant in the saprolite, but some Na-plagioclase relict cannot be totally ruled out because they finely coexist in micropertite texture. The groundmass in which the feldspars are immersed is mostly composed of quartz, kaolinite and gibbsite, but hematite can also occur (Figure 57). Semiquantitative Rietveld analysis indicate that the sample is mostly made up by quartz (48.4%), followed by orthoclase and microcline combined (31.6%), kaolinite (17.7%) and minor gibbsite (2.2%).

The saprolite found in the weathering profile is not strongly different from those of the whitish saprolite domain, so that the accessory minerals are similar. In samples SEI-08 and SEI-10 collected from the profile, only Mn,Ce-oxides and rutile with trace amounts of V and Mn were found. The former occurs as irregular pseudomorphic veinlets that take place in the interstices of fractures and discontinuities between saprolite components. The latter as vertical and horizontal needles “immersed” in the clayey groundmass.

4.4.8.1 Laterite

An intensely weathered area with granite saprolite and lateritic crust was found in between the whitish and pinkish domains, from where two samples were taken. One of them, SED-27, represents the overall granite strongly weathered, whereas the other,

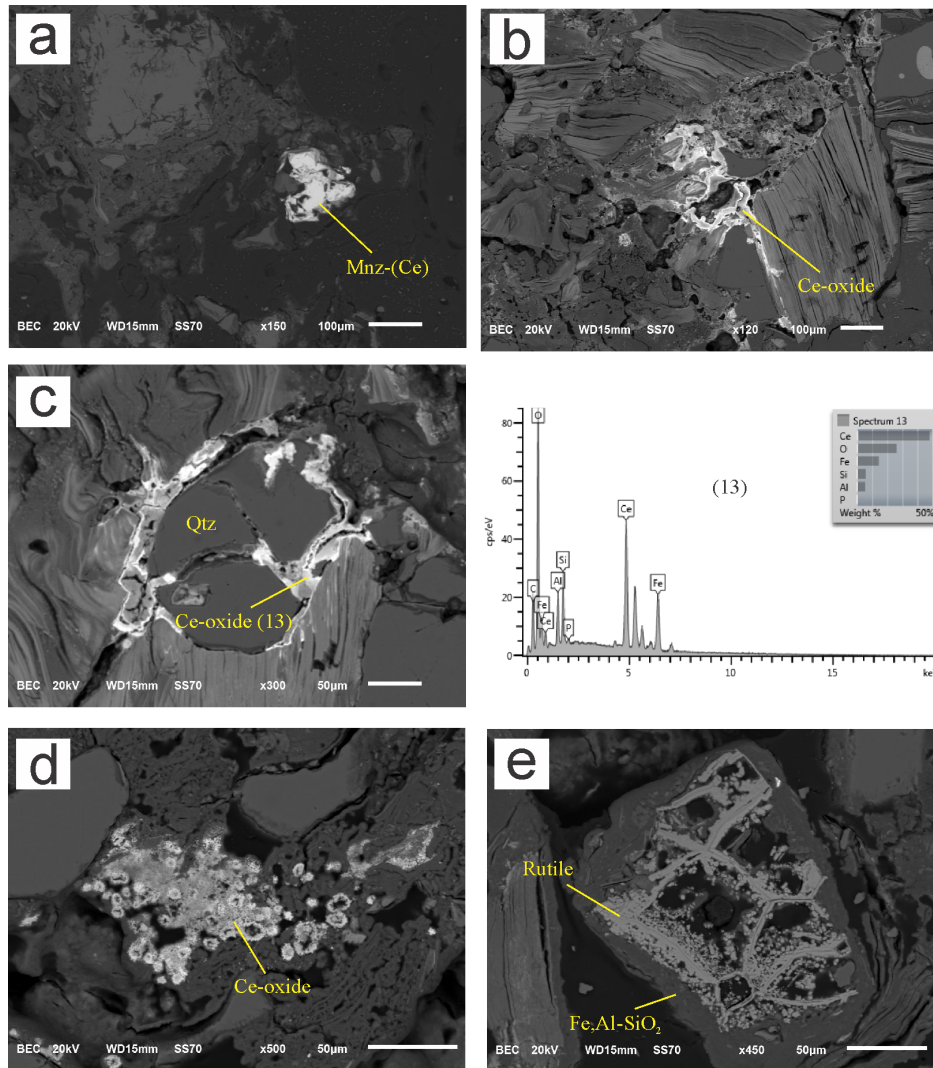


Figura 55 – Representative SEM-BSE images and sampling location of the weathered syeno-monzogranite. Figure a) from SEI-02; figures b-e) from SEI-03 (22L 757699 8531962 UTM); figures f-j) from sample SEI-04 (22L 758114 8533142 UTM). a) Resistate monazite-(Ce). b) Ce-oxide pseudomorph filling gaps between altered biotite and Fe-oxides. c) Ce-oxide veinlet and its respective SEM-BSE spectra around quartz. d) Orbicular pattern made up Ce-oxide aggregates. e) Ti-oxide (possibly rutile) needles “embedded” in a Fe,Al-SiO₂ groundmass. f) Xenotime-(Y) “included” in a Fe,Al-SiO₂ groundmass. g) Ce-oxide “fringes”. h) and i) Monazite-(Nd) pseudomorphs and zircon dispersed in the Fe,Al-SiO₂ groundmass. j) Bastnäsite-(La) pseudomorphs in the Fe,Al-SiO₂ groundmass.

SED-27L, is representative of the laterite crust. The former is not significantly different from other saprolite samples described previously, in that the main REE-related accessory minerals are mostly Ce-oxides, zircon and V,Mn-bearing rutile, all of them “embedded” in the Fe,Al-SiO₂ groundmass.

The laterite was found only as loose small boulders on the ground. It exhibits angular quartz grains cemented in a red/yellow groundmass; the texture is a combination

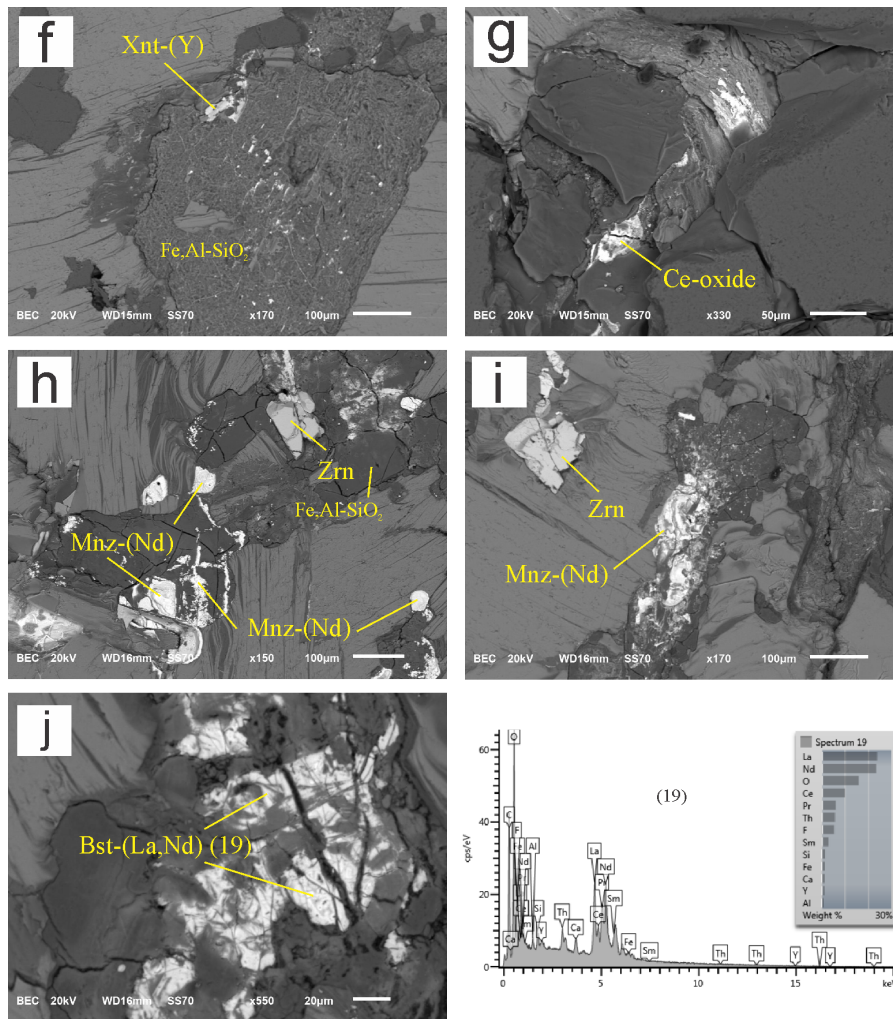


Figura 55 (cont.)

of porous and brecciated, but the overall structure is relatively cohesive (Figure 59a). XRD analysis reveal its major minerals as quartz in a kaolinite/goethite groundmass (possibly with other Fe oxo-hydroxides as well), and minor amounts of rutile and gibbsite. Semiquantitative Rietveld refinement indicates the approximate proportion of quartz (48.8%), kaolinite (23.7%), goethite (21%), rutile (5.4%) and gibbsite (1.6%) (Figure 58). The SEM-BSE images in Figure 59b-d illustrates those minerals in addition to others not detected in XRD because are minor constituents. The REE-bearing phase detected in this sample was a 100x50 μm area where Ce-oxide aggregates are “diffused” in the Fe-matrix and a single euhedral zircon grain in the Fe,Al-SiO₂ groundmass.

4.4.8.2 Pan concentrate

One sample (CBD-02) consisting of heavy minerals was collected in a small stream (22L 756772 8530157 UTM) whose spring in within the SEG. The creek drains into the Montividiu Creek, crossing both the SEG high and lower terrains (refer to Figure 34).

The concentrate was initially split into magnetic and non-magnetic fractions by

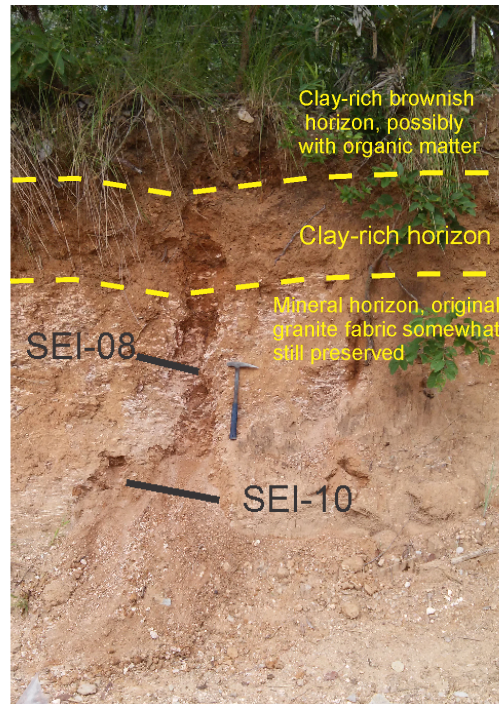


Figure 56 – Weathering profile at the pinkish syeno-monzogranite domain (22L 760489 8533004 UTM) with the approximate locations of two saprolite samples.

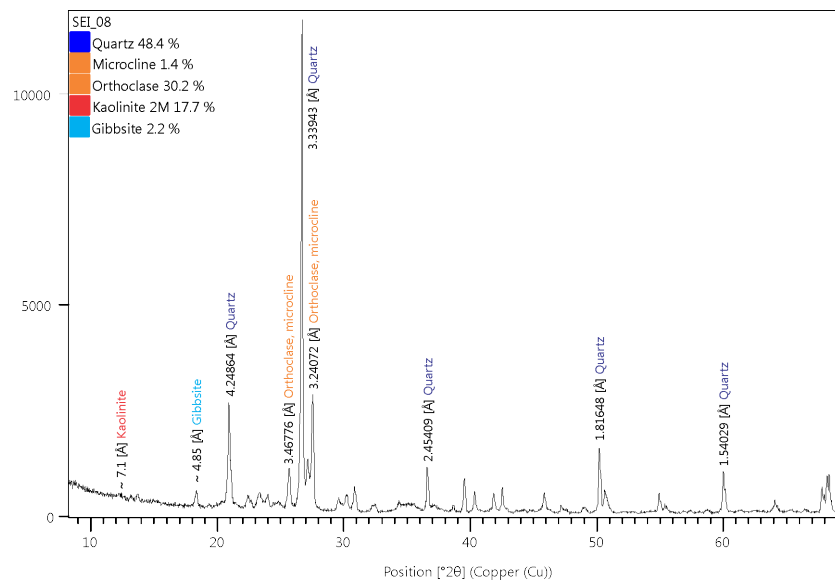


Figure 57 – Diffractogram of sample SEI-08 illustrating the mineralogy of the granite saprolite. Only major distinctive peaks were labelled. Approximate d-spacings for kaolinite and gibbsite, manually inserted; the other d-spacings were automatically set by the software. Use hammer for an approximate vertical scale.

means of a handheld Nd-magnet. The minerals concentrated in the magnetic fraction were ilmenite, garnet, xenotime and ferri-hornblende. In the non-magnetic fraction, mostly zircon and monazite were concentrated, with minor amounts of those minerals retained in the magnetic fraction. Some quartz and biotite flakes also occur in the non-magnetic

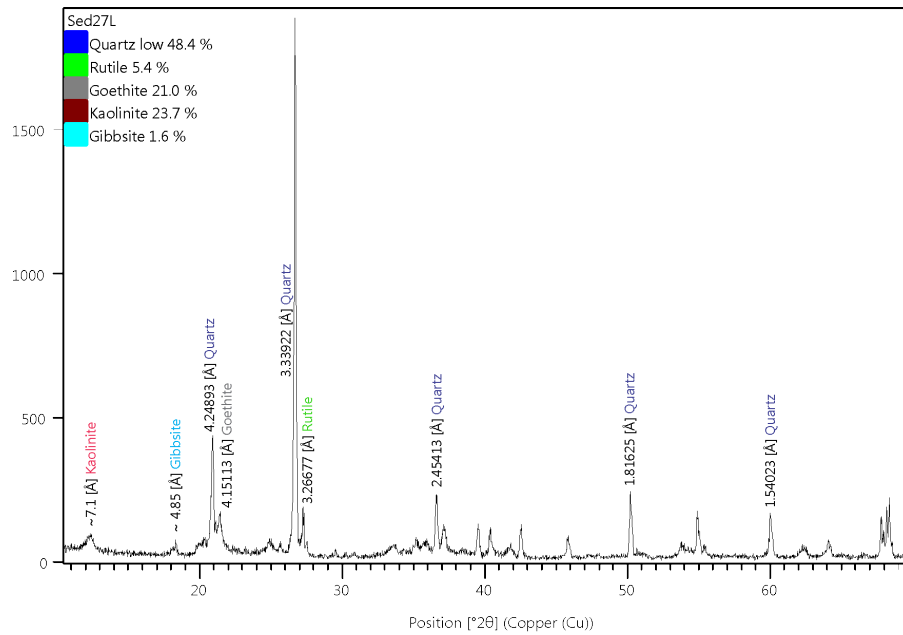


Figura 58 – Diffractogram illustrating the mineralogy of the laterite sample SED-27L (22L 758715 8534646 UTM). Only major distinctive peaks were labelled. Approximate d-spacings for kaolinite and gibbsite, manually inserted. Hematite not shown, but possibly present as well, its most intense peak around $33-33.5^\circ 2\theta$. Zircon not shown, but identified in SEM. Low peak intensities due to abundance of Fe-bearing minerals, which fluorescence and absorption of the incident x-rays can repress total counting.

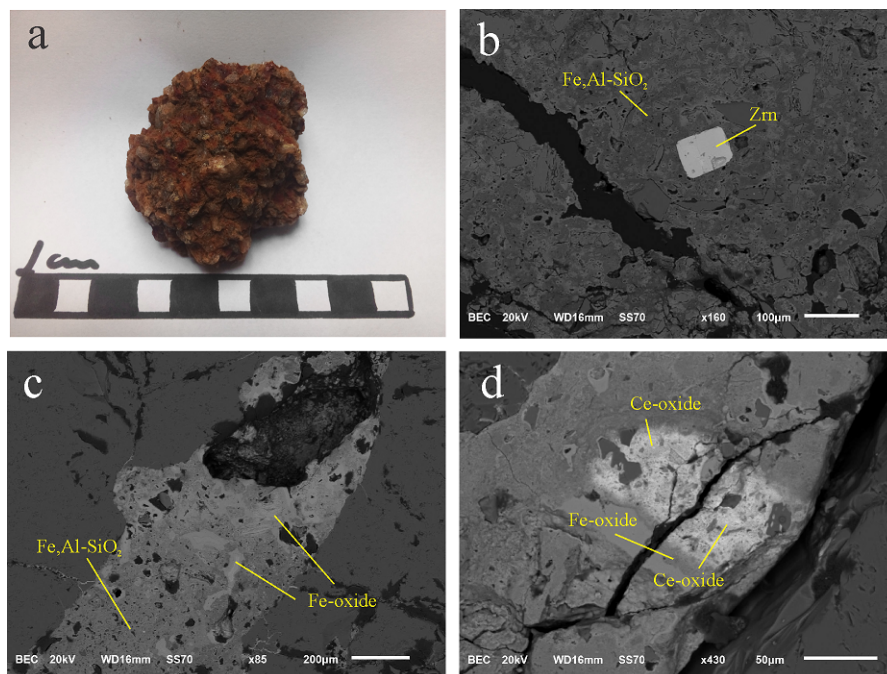


Figura 59 – Laterite sample SED-27L and SEM-BSE images of REE-related phases (22L 758715 8534646 UTM). a) Aspect of the laterite sample. b) Isolated resistate zircon grain in the Fe,Al-SiO₂ groundmass. c) Fe-oxide veinlets in the Fe,Al-SiO₂ groundmass. d) Ce-oxide in the Fe,Al-SiO₂ groundmass.

fraction because they have “escaped” the panning process. Figure 60 illustrates both fractions as seen in stereoscope loupe, with their respective diffractograms.

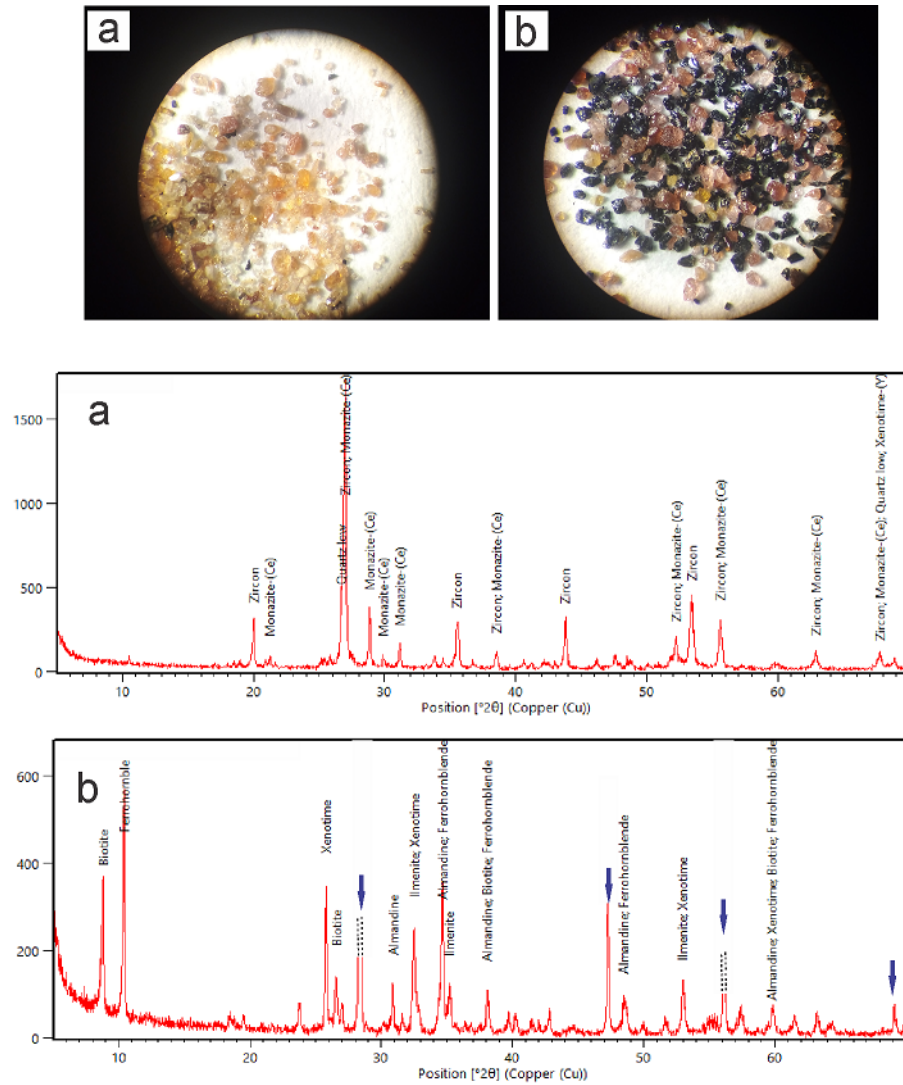


Figura 60 – Diffractograms of non-magnetic and magnetic fractions of sample CBD-02. Blue arrows depict peaks of the Si(111) disc sample holder. 22L 756772 8530157 UTM.

4.4.9 Discussions

The discussion section embraces the overall characteristics of the Serra do Encosto Granite (SEG) and its respective saprolite, in order to build a general picture of the REE residence and behaviour in the granite. Ultimately, the discussion aims to evaluate the SEG's potential to constitute another REE resource along with the Serra Dourada Granite as an additional alternative to supply the local industry with those important metals.

Comparing with the Serra Dourada Granite (SDG), very few studies paid more attention to the SEG. As far as the author's knowledge goes, the facies descriptions, SEM semiquantitative analysis and SEM-BSE imagery of REE minerals in the SEG herein described are the first publicized data. Fieldwork, outcrops visited and samples collected were useful to build an overall picture of the granite and to show that it is more complex than previously depicted. **At least 09 lithofacies** make up the intrusion: the whitish and pinkish coarse-grained biotite syeno-monzogranite, their two respective porphyritic varieties, the red granite, the black "biotite gneiss", the laterite cover, the granite gneiss and the pegmatite dykes (the hornblende quartz-monzonite is located outside the ellipsoidal limits of the massif). The study also indicates that the major SEG facies, the pinkish and the whitish biotite syeno-monzogranite, their porphyritic varieties, and other minor facies, occupy discrete areas in the massif, but it is important to mention that the current limits can be changed, specially if a denser survey and sampling is carried out. The limits proposed herein are, therefore, interpreted based on the samples collected, but liable to be modified and better settled in future studies. Overall, the white paler granite seems to predominate in the lower areas of the massif, whereas the pinkish and red facies takes place in higher domains. The sudden topographic change in the southern section of the SEG, from flat to hilly, marks relatively well the change from one lithotype to another, but the precise limit is uncertain. The porphyritic varieties, both white and pinkish, flank their equigranular counterparts and occur in between them.

Considering the two major facies, the whitish and pinkish coarse-grained syeno-monzogranite, some differences are observed mostly concerning the REE residence, but major oxides and trace element contents are more or less similar. All facies are LREE-selective, where Ce is the dominant species in almost every sample with few exceptions, followed by La, Nd, Pr and Sm. Comparing with other granites from the Goiás Tin Province (GTP), the SEG is one of the most REE-enriched massifs, but some other granites might have undergone processes that favoured stronger HREE enrichment. In the Serra do Mocambo massif for instance, studied by [Vieira \(2016\)](#), the chondrite-normalized REE pattern is less inclined than those for the SEG, which indicates higher HREE contents; HREE minerals identified in that massif include fergusonite and hingganite-(Y). In the Pedra Branca massif studied by [Costa \(2019\)](#), LREE oxyfluorides were reported in addition to the LREE fluorocarbonates. The variation could be taken as an indication

that hydrothermal fluids acting in different massifs had different volatile contents. If CO_2^{3+} content is higher, the formation of LREE carbonates should prevail; if the carbonate complexes are accompanied by sufficient F, the REE fluorocarbonates should prevail. In the SEG, no fluorite or topaz were found. On the other hand, the LREE fluorocarbonates are abundant, indicating a hydrothermal solution with F enough to form the fluorocarbonates only, with no excess to materialize into topaz for example. The absence of REE oxyfluorides indicates that during or after hydrothermalism there were no de-carbonation reactions that could destabilize the fluorocarbonates. The accessory REE mineralogy, therefore, is an important indicator on the nature of hydrothermal fluids.

In the SEG, the main difference between lithofacies lies in the REE residence and textural aspect of REE-bearing minerals. The overall REE grade is similar for different facies, but some samples are clearly more enriched in altered allanite-(Ce) and LREE fluorocarbonates, whereas others yield more idiomorphic REE phosphates and anhedral Ce-oxides. In a correlation with alumina and alkali contents, samples with stronger peraluminous character yield less allanite-(Ce) and associated LREE fluorocarbonates, which is in agreement with the observation of [Bea \(1996\)](#), that “[...]Primary allanite can be present in all granite types except in the most peraluminous [aluminium saturation index (ASI) > 1-2] phosphorous-rich varieties[...].” The phosphorous role in the SEG was important in terms of facilitating the formation of monazite-(Ce), xenotime-(Y) and fluoroapatite, which are all important REE carriers and contribute with the overall REE contents. However, the two former contribute less to the formation of secondary ion adsorption-type deposits because their resistance to weathering is higher, and their homogeneous texture is not suggestive of strong remobilization to secondary REE phases. Nevertheless, two varieties of monazite were identified: monazite-(Ce) and monazite-(Nd,La). The main difference between them is that monazite-(Ce) tends to have more Th and Ca than monazite-(Nd) and that the latter is mostly found in weathered saprolite samples. According to [Catlos \(2013\)](#), Th-poor monazite-(Nd) is typical of hydrothermal origin, and that statement finds support herein because the secondary monazite-(Nd) is notably more heterogeneous than primary monazite-(Ce), sometimes fine-grained, suggesting dissolution and re-precipitation as species with lower Ca, Th and Ce amounts. Monazite-(Ce) prevails in fresh granite samples, in clusters or single grains with a “clean” and homogeneous texture. The [Figure 61](#), illustrates the SEM-EDS spectra of monazite-(Ce) - from fresh sample SED-06 - and monazite-(Nd) - from saprolite sample SEI-04.

Allanite-(Ce) and allanite-(La) were identified in various textures and degree of alteration, associated with bastnäsite-(Ce) and bastnäsite-(La), respectively, and more rarely Th-rich bastnäsite. Bastnäsite-(La) has no Th as its Ce-rich counterpart does, is less common in the SEG and mostly associated with other minerals rather than allanite, such as in host Na-plagioclase and zircon, or as fringes around allanite-(La) and hornblende. Another common feature is that bastnäsite-(Ce) mostly occurs as pseudomorphic veinlets

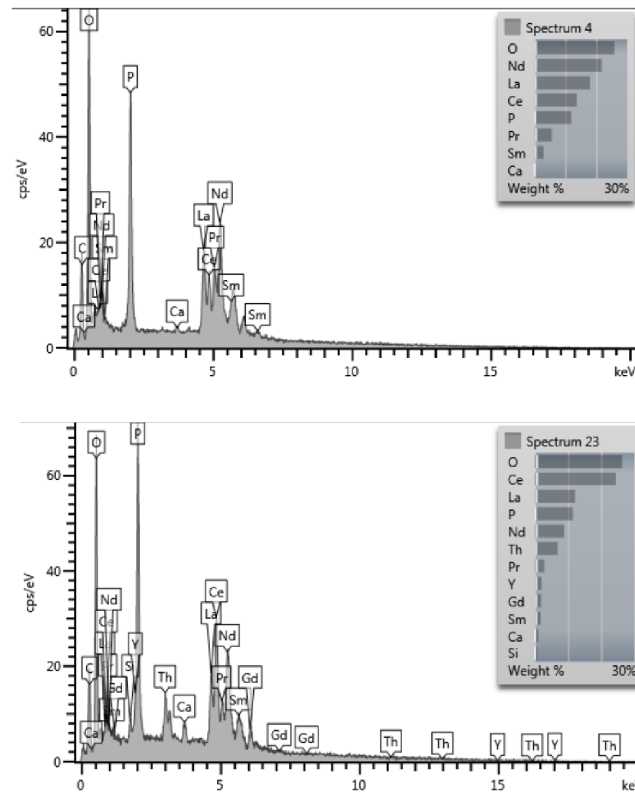
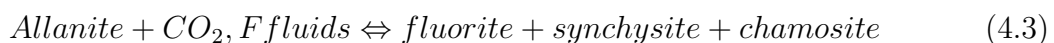


Figura 61 – SEM-EDS spectra of monazite-(Nd) and monazite-(Ce). Note also the differences in Th, Y and Ca contents.

and tiny “grains” associated with the Fe,Al-SiO_2 phase. Such association is ascribed to allanite alteration into LREE fluorocarbonates, in a reaction already described by other authors and commonly reported in granites. The process described by Littlejohn (1981) involves F,CO_2 -bearing fluids reacting with allanite to dislodge the REE into fluorocarbonates, thorite and fluorite, with the Fe,Al-SiO_2 phase as the main “residue”. If the reactions (see equations below) are valid for the SEG, the Fe,Al-SiO_2 phase could be either montmorillonite or chlorite (mostly chamosite), as revealed by the SEM-EDS spectra.



Some allanite observed in this study (for example in Figure 41) have a complex mottled and striped texture, the reason why still unclear. The SEM-EDS spectra reveals the same major elements, in very similar proportions. The only difference is that in darker stripes the analysis reveals minor amounts of Ti. Vlach & Gualda (2007) report allanite with complex zoning pattern rich in ferriallanite molecules and TiO_2 , which, according to them, is characteristic of allanite formed in rocks related to extensional or anorogenic tectonic settings.

Some LREE fluorocarbonates yield a SEM-EDS spectra with notable stronger C-peaks than the average, but they are rare. It is uncertain whether this is related to more compact crystals aggregates of bastnäsite - giving more intense carbon peaks - or with the carbon coating thickness. Whichever is causing this difference in C-peaks intensity, it is important to mention that it was observed in some samples herein analysed. LREE carbonates such as lanthanite-(Ce) have approximately the same C content as bastnäsite-(Ce), being difficult to discriminate between them based in semiquantitative EDS analysis. However, the spectra with stronger C-peaks also yield F, indicating that the respective phase is in fact better ascribed as a LREE fluorocarbonate.

The HREE behaviour is related to how zircon, xenotime-(Y) and titanite respond to both hydrothermal and physical alteration. Zircon is believed to contribute less to the formation of secondary HREE phases because it is very resistant to weathering and its texture is homogeneous; no zoning, no fractures, no inclusions or corrosive patterns were observed. This is different from zircons reported by [Ward Carmen \(2017\)](#), and those detected in the second article reported herein (see Article 2, next Section), where corrosive textures along fractures suggest metamictization and/or interaction with fluids and possibly remobilization of HREE. Xenotime-(Y) is rarely seen in the samples analysed, and was found only as a minute grains. The xenotime SEM-EDS spectra is typical of a “common” magmatic species, as it does not reveal F, or any other feature suggestive of hydrothermalism. In this study, titanite is ascribed as the main “supplier” of HREE to secondary phases or to the weathering system because it was found as both pristine and relict grains included in altered allanite-(Ce). Even so, since the HREE are more soluble than the LREE in OH^- , CO_3^{2-} -bearing fluids ([KLUNGNESS; BYRNE, 2000](#); [LUO; BYRNE, 2004](#); [AIDE; AIDE, 2012](#)), it is likely that a fraction of it is leached out during the granite weathering and the other fraction, specially Y, incorporated into LREE fluorocarbonates as trace elements. The HREE budget in saprolite samples is, apart from typical carriers such as zircon and xenotime, in the LREE fluorocarbonates.

The niobates herein identified are also considered to be important HREE sinks in the SEG, specially for Y. Two niobates were found: Ti-rich and Ti-poor. The Ti-rich variety is marked by higher Th and HREE contents. The Ti-poor variety is characterized by the presence of U instead of Th, Fe and higher LREE contents, specially Ce. Regarding the LREE in the Ti-poor variety, it can still be subdivided into Ce-rich and Ce-poor. Since only qualitative and semiquantitative analyses are available, the niobates are herein described based in their major elements, but no specific mineral names were ascribed to them. A notable feature of those niobates is that they are nearly Ta-absent; authentic Ta minerals were not identified, which indicates that there is fractionation between Nb and Ta. In this respect, two stages of Nb/Ta fractionation are considered, one at the early granite formation and the other at late-stage hydrothermal processes. According to [Stepanov et al. \(2014\)](#), the micas abundance and the temperature are important variables

in promoting more or less Nb/Ta fractionation. According to them, if temperature is high enough to promote broad biotite melt into the liquid phase, the Nb/Ta ratio increases in the melt because Nb partitions into biotite. Furthermore, the presence of Ta,Ti-bearing phases in the solid residue enhances in Nb/Ta fractionation in the melt that will further crystallize into granite. In the transition to a hydrothermal stage with F,CO₂-bearing fluids, the solubility of Nb and Ta are enhanced due to F content under reduced conditions (ZARAIISKY et al., 2010). In the SEG, the Nb-bearing phases were only found in sample SED-14, located in the intrusion's high core (granite cupola?), marked by high SiO₂ contents, high Fe/Mg ratio, strong metaluminous signature, almost in the peraluminous field.

Both the pinkish and whitish granite facies and its porphyritic counterparts are similar in terms of REE grade, but the REE residence is somewhat different. Sample SED-21, characterized by coarser granulation and less intense foliation, no LREE fluorocarbonates were identified (at least in the thin section analysed), so that the REE mostly resides in primary minerals such as monazite-(Ce), zircon, xenotime-(Y), thorite and fluoroapatite. The latter is not strongly altered or replaced with secondary phases, as observed in other samples. The absence of bastnäsite and other secondary REE minerals can possibly indicate that this sample was not strongly affected by F,CO₂-bearing hydrothermal fluids, which would be the same as to affirm that the granite was not homogeneously metasomatized or, if so, it had different intensities in the various parts of the intrusion. Allanite is not found in this facies, which is in accordance with the observation of Bea (1996), who states that allanite is not commonly found in the most peraluminous granites. Large, idiomorphic, primary fluoroapatite in this sample could be an additional F source to be remobilized and contribute with F-bearing hydrothermal fluids that altered primary phases and remobilized the REE, later (re)precipitated as LREE fluorocarbonates. Fluoroapatite is less common in rocks containing bastnäsite, but when they occur associated, the former has minute dimensions and is altered to secondary REE-bearing phases.

Sample SED-09 (the porphyritic variety of the whitish syeno-monzogranite) is quite different from others in many aspects. The REE grade is lower, of 697 ppm, and the REE are mostly hosted in a Ce-rich phase, titanite and Ti-oxide. The SEM-EDS spectra of the Ce-rich phase (probably cerianite) is complex because it yields, apart from Ce, the elements P, Si, Al, Ca, Ti and Fe. Given the minute dimensions of that phase, it is difficult to ascertain whether all elements derive from the very mineral or from minerals in the vicinity, but probably they are derived from nearby phases. Apart from the weathered saprolite samples, no other fresh sample yielded abundant cerianite as SED-09, suggesting that the breakdown of allanite and possibly titanite into secondary Ce-rich minerals can take place without the advent of strong weathering processes. If hydrothermalism suffices in altering those minerals leaching out the REE except Ce, the latter might be less soluble in F,CO₂-bearing fluids because it is preferentially precipitating from it.

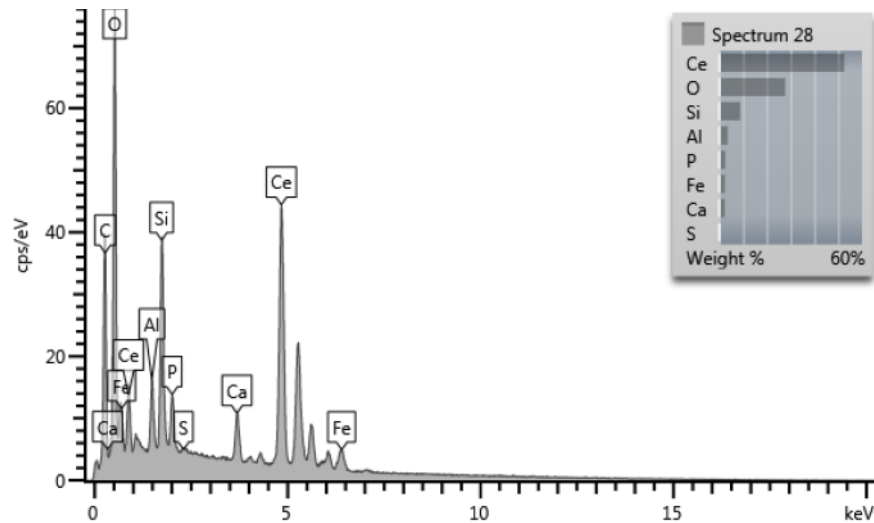


Figura 62 – SEM-EDS spectra of the grain exhibited in Figure 46g, mostly made up by Ce-oxide with other elements from phases nearby.

In weathered samples only monazite-(Ce), monazite-(La,Nd), xenotime-(Y), zircon, Ce-oxide, rutile and bastnäsite-(La) were identified. The latter is notably less abundant than in fresh samples; furthermore, no bastnäsite-(Ce) was identified, only the La,Nd-rich varieties, possibly because Ce is being preferentially remobilized from previous phases and into oxides, probably cerianite. The LREE fluorocarbonates low resistance to weathering was noted by other authors (HUANG, 1989; SANEMATSU; WATANABE, 2016) which make them important sources of REE³⁺ ions to ion-adsorption ores. Other minerals found in the SEG such as apatite, allanite and titanite also contribute in this respect, specially when they are not identified in weathered samples indicating that they did not withstand weathering, releasing the REE to secondary phases or to be adsorbed on clays. Considering allanite, apatite and titanite, the former is regarded as the main REE supplier to the weathering system because it is the least resistant to alteration, followed by apatite and titanite (HARLAVAN; EREL, 2002). Nevertheless, titanite is equally important since the critical HREE partitions into it; titanite was not detected in the heavy minerals concentrate, which is interpreted that most of it was actually decomposed: Ti possibly relocated to ilmenite and rutile, whereas Ca and the HREE, specially Y, into bastnäsite as minor elements.

The overall weathered granite is mostly made up by a groundmass composed of quartz, micas (illite), kaolinite, goethite and gibbsite, with K-feldspar remnants dispersed in the matrix. The main accessory minerals identified are those cited in the beginning of the previous paragraph. The analysis of the saprolite mineralogy reveals that kaolinite is the main clay mineral, possibly also the main host for REE³⁺ ions released from LREE fluorocarbonates for example. Illite is also likely present, as the natural product of weathered mixed micas.

The REE grade of weathered samples is not strongly different from that of fresh samples, indicating a somewhat conservative behaviour of the REE in general, but the HREE are depleted (Figure 63). The REE pathway from fresh to altered samples involves the breakdown of allanite-(Ce) - absent in weathered samples - providing LREE to bastnäsite which, in turn, provides the REE ions to kaolinite. Within the phosphate group, apatite is regarded as the main REE supplier because xenotime and monazite are more resistant to weathering. The latter was identified in weathered samples, but instead of monazite-(Ce), monazite-(La,Nd) prevails. Apparently, Ce was strongly remobilized during late- metasomatic processes into Ce-oxides, which are the main REE host in weathered samples. They occur in various irregular forms, predominately as pseudomorphic clusters and veinlets. Independently from the mode of occurrence, the Ce-oxide are always of fine-grained texture and associated with the Fe,Al-SiO₂ groundmass and biotite remnants. [Bea \(1996\)](#) reports that cerianite “[...] seem to be produced through the oxidation and subsequent leaching of Ce⁴⁺ from monazite caused by hydrothermal fluids”. [...] (p. 532). Similarly, the LREE fluorocarbonates are mainly bastnäsite-(La) instead of bastnäsite-(Ce) found in fresh granite samples. The presence of those Ce-depleted specimens comprises a clear evidence of Ce fractionation in relation to other REE, possibly initiated during the granite metasomatism and further intensified by supergene oxidant processes acting upon the granite carapace.

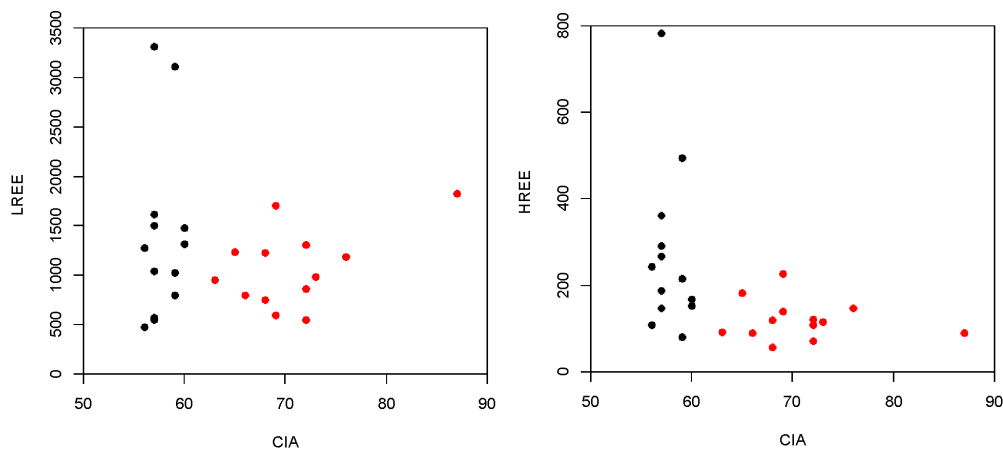


Figura 63 – Binary diagrams comparing the LREE and HREE grade (ppm) in fresh and weathered samples. Black and red marks for fresh and weathered samples, respectively.

As revealed by XRD analysis, the clayey groundmass contains abundant Fe-bearing kaolinite, found in this study to be the major host for REE ions to adsorb. As weathering evolves to a higher degree, yielding lateritization, goethite joins kaolinite and quartz as the main phases, but the REE grade in the laterite (321 ppm) is much lower than that of the granite saprolite. The accessories that resist the lateritization process are mainly rutile, zircon and quartz, in addition to cerianite formed in supergene conditions; The abundance of the latter is ascribed to the oxidation of Ce³⁺ to Ce⁴⁺ induced by oxygen

dissolved in percolating meteoric water in the laterite (BRAUN et al., 1990). Indeed, many weathered samples, including the laterite, yield positive Ce anomalies indicating its relative abundance, whereas most fresh samples yield negative Ce anomalies (refer to Figure 32). The Figure 64 illustrates the REE pathway interpreted to take place in the SEG, from granite bedrock to laterite cover.

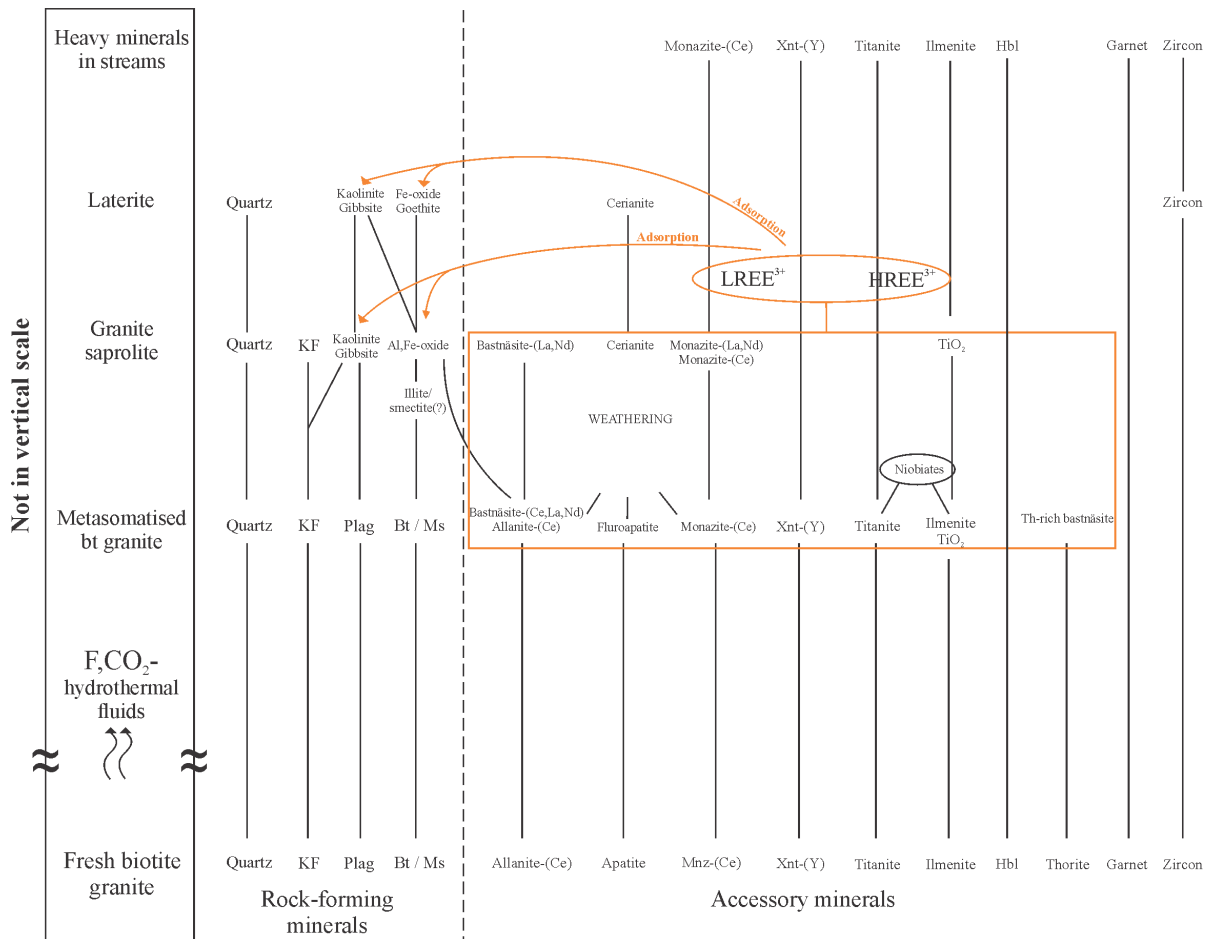


Figure 64 – Schematic REE pathway for rock-forming minerals and accessory minerals in the SEG. Figure inspired in examples such as those from Anand & Paine (2002) (and references therein) and Ward Carmen (2017), modified to the present case.

4.4.10 Conclusions

The survey carried out in SEG has proved to be valuable in determining the main geochemical and mineralogical characteristics of the massif. The granite is now described in more detail and no longer just simplistically compared with the Serra Dourada Granite and others. The nature and abundance of REE minerals are reflected in significant REE grade, which is comparable with other REE contents in granites from IAD deposits overseas. The plethora of REE minerals identified both in fresh and weathered samples is akin

to those found in established REE ion adsorption-type deposits. Specially important are the abundant allanite and the LREE fluorocarbonates, because their geochemical behaviour and alteration favours the formation of residual, saprolite and clay-related REE mineralization. The Serra do Encosto granite is potential and liable to constitute an important alternative REE resource: it has volume, grade, and it is next to an already established REE facility (the Serra Verde deposit in the Serra Dourada granite). In this respect, it is believed that this study can contribute to the development of the local REE industry, adding value to the Brazilian natural resources.

4.5 Artigo 2

O segundo artigo feito no bojo deste trabalho diz respeito a testes de recuperação das terras raras a partir de amostras coletadas em um perfil de intemperismo localizado no extremo sul do granito Serra Dourada. Neste granito encontra-se um avançado empreendimento mineiro que deverá constituir-se na primeira mina de terras raras do tipo adsorção iônica, não só do Brasil como de todo o hemisfério ocidental (MINERAL, 2021), com direitos de lavra outorgados (à época de escrita deste trabalho) à Mineração Serra Verde. Fato interessante sobre este empreendimento é que, segundo reportagem veiculada pelo sítio eletrônico *Conexão Mineral*, a rota utilizada contará com cloreto de sódio (sal de cozinha) como agente para extração das terras raras do minério (MINERAL, 2020).

Este artigo está publicado no periódico *Ore Geology Reviews*, Volume 143 de Abril de 2022. O endereço para acesso direto é: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104751>.

REE RESIDENCE, BEHAVIOUR AND RECOVERY FROM A WEATHERING PROFILE RELATED TO THE SERRA DOURADA GRANITE, GOIÁS/TOCANTINS STATES, BRAZIL

Abstract

The Serra Dourada Granite (SDG) is a roughly ellipsoidal massif with batholith dimensions that crops out in Goiás and Tocantins States, Central Brazil. It has been studied since the 1970's due to its position in a complex geological framework, and exploited by both artisanal miners and mining companies, looking for Sn and rare earth elements (REE: La-Lu+Y) occurrences. Circa 2008-2011 it begun to be systematically surveyed in respect to its REE ion adsorption-type mineralization, culminating in the Serra Verde deposit, one of the few examples of this type of REE ore beyond southern China. Since the massif has multiple facies and a complex evolution, this paper reports the REE residence and behaviour along a weathering profile, from parental granite to topsoil, formed at the expense of muscovite-biotite granite. It also presents the results of a 2-step sequential leaching, to assess the REE recovery from the weathered material. Monazite-(Ce), xenotime-(Y), zircon, thorite, REE fluorocarbonates and fluorite were the main REE sinks found in sample at the base of the profile, considered the parental rock. In weathered samples from horizons above, monazite-(Ce), Th-rich monazite, xenotime-(Y), thorite, Ti-bearing Fe oxide, cassiterite, Pb-rich cassiterite, Pb-oxide and zircon were the main observed REE minerals and other accessories. Whole-rock analyses in the parental granite reveals REE contents of 828 ppm, and up to 1,075 ppm in the highest grade weathered samples. The chondrite-normalized REE patterns of all samples shows that the granite is LREE-selective, as well as the patterns obtained after the complete extraction. Positive Ce anomalies characterize the upper samples, whereas negative Ce anomaly characterizes

horizons below. The recovery rate of the weakly adsorbed REE ions (step-1) ranges from 16 to 31%, whereas step-2 (REE associated with Fe-oxides), extracts 41-57% relative to whole rock REE. XRD analyses reveals that kaolinite and illite are the most abundant clays in weathered samples. The accumulation of the LREE, specially Ce, in the uppermost and lower half of the profile could relate to association with oxides and favourable pH conditions, respectively and the overall depletion in HREE is ascribed to their higher affinity with complexants such as OH^- , F and CO_3^{2-} that percolate the weathering profile. The main results of this study is that the easily soluble LREE fluorocarbonates provide most of the REE to the weathering profile. The overall REE grade in saprock and saprolite is akin to other important ion-adsorption ores, but REE contents in leachate solutions are lower. The exception is Ce, which contents and recovery, specially following step-2, are considerable.

Keywords: Granite weathering, rare earth elements, sequential leaching, Serra Dourada granite, Serra Verde Deposit.

4.5.1 Introduction

The Serra Dourada granite (SDG) is a batholith-sized massif that crop out in mid north of Goiás and Tocantins States, Central Brazil. One of the earliest mentions to the SDG dates back to the late 1969's (BARBOSA et al., 1969), but more emphasis was given to it when the University of Brasília, cooperating with government agencies in the realm of the "Serra Dourada Project", carried out a geological survey in the area, the results being published by Marini et al. (1974) and Marini et al. (1977). It was only a decade later after its first descriptions, when Marini & Botelho (1986) published a study about Sn-rich granites distributed throughout Goiás State that the granite started to be evaluated in respect to its metallic content, drawing the attention of the scholars to its high Sn, Nb, Zn, F, Li, Ga, U, Th and rare earth elements (REE: La-Lu+Y) contents. The knowledge built up by scholars on the granite has continued since then, marked by some key publications such as: Marini et al. (1974), Marini et al. (1977), Radambrasil (1981), Macambira (1983), Marini et al. (1992), Bilal et al. (1997), Teixeira & Botelho (2006), Santana (2013), Polo & Diener (2017), Santana et al. (2015) and Ward Carmen (2017).

Meanwhile, in China, since the 1970's the REE have been recovered from weathered crusts developed at the expense of granitoids, forming the so-called ion adsorption-type deposits (IAD) or, as Chi & Tian (2008) prefer, "weathered crust elution-deposited rare earth ores". It was the beginning of the IAD contribution as an REE source, in addition, for instance, to carbonatites and heavy minerals in beach placers. The known granite's anomalous REE contents draw the attention of both scholars and mining companies, so that it begun to be economically surveyed, linking the massif to the REE industry. To date, the corporation Serra Verde Mining holds most of the mineral rights over the massif

and is currently developing the infrastructure of an open pit in its southern section. The study of [Ward Carmen \(2017\)](#) focused in the current limits of the Serra Verde deposit and provides comprehensive information about it.

In IAD, the REE are not recovered directly from ore minerals such as monazite or xenotime, but either from clays formed by feldspars alteration, where the REE exist as adsorbed ions, or from secondary minerals such as REE fluorocarbonates ([CHI; TIAN, 2008](#); [BAO; ZHAO, 2008](#); [KYNICKY et al., 2012](#); [SANEMATSU et al., 2013](#)). Most of the known IAD are located in the warm and humid region of southern China, distributed throughout the provinces of Jiangxi, Fujian, Hunan, Guangdong, Guangxi, Yunnan and Zhejiang ([SANEMATSU; WATANABE, 2016](#); [BAO; ZHAO, 2008](#)). Other occurrences are known in southern Thailand, Laos, northern Vietnam, Madagascar and Philippines ([MENTANI et al., 2010](#); [CHI; TIAN, 2008](#); [BAO; ZHAO, 2008](#); [SANEMATSU et al., 2009](#); [SANEMATSU et al., 2013](#); [PADRONES et al., 2017](#); [ESTRADE et al., 2019](#)). The IAD significance arises from the fact that they provide more than 80% of the world's needs for heavy rare earth elements (HREE; Gd-Lu+Y) but also contribute to the light rare earth elements (LREE; La-Eu) supply to the consuming markets ([CHI; TIAN, 2008](#); [KYNICKY et al., 2012](#)), justifying research on this topic.

Given the batholith dimensions of the SDG, its multiple facies and complex evolution, more research in different areas can be useful to better understand the overall formation and controls of granite-related REE mineralizations. In this respect, the purpose of this study is to verify if other areas in the massif, apart from the Serra Verde deposit, are potential to host economic REE mineralization, by assessing the local REE behaviour, supergene mobility and enrichment/depletion in its weathered products. Evaluating a weathering profile developed at the expense of muscovite-biotite granite facies, the main REE minerals are described, both in the parental granite and in its weathered products, and the results of a 2-step sequential leaching designed to recover the REE are presented. This study builds upon others cited in previous paragraphs, in which the overall REE geochemistry in the SDG have been systematically studied. The SDG hosts one of the few examples of IAD outside southern China, and the first of its kind to be surveyed in Brazil.

4.5.2 Materials and analytical methods

A weathering profile developed over muscovite-biotite granite was surveyed, from which **6 samples, labelled 20 to 25**, were taken in intervals at different horizons along the profile. Whole-rock analyses of samples 20-25 were performed by ALS Global Lab. Major oxides were quantified by ICP-AES in accordance to ALS package code ME-ICP06, where 2 g of sample is converted into fused beads and submitted to acid digestion prior do analyses; reference materials are SY-4 and OREAS-45c. The REE and other trace elements were quantified by ICP-MS according to the package ME-MS81, where 2 g of sample

is submitted to lithium borate fusion prior to acid dissolution and analyses; reference materials are OREAS-45c, OREAS-146 and GRE-3. The results are summarized in Table 12.

Carbon-coated thin sections of the saprock granite (sample 25) and resin blocks of the weathered samples above were submitted to scanning electron microscopy (SEM) in order to generate back-scatter electron (BSE) images. It was performed using a Jeol JSM-6510, set to 20 kV acceleration voltage in high vacuum mode and beam spot size of 70. The equipment is supplied with an Oxford Instruments EDS system, with built-in standards and a software package for semiquantitative compositional analysis.

X-ray diffractometry (XRD) analyses were performed using a Panalytical X'pert PRO MPD x-ray diffractometer. Slit opening was set as 0.5° for divergence slit and 1° for both the antiscatter and receiving slits. For bulk sample the random powder method was used, the scanning was set continuous from $5-70^\circ 2\theta$, with $0.02^\circ 2\theta$ step and exposure time of 0.5 s per step. The clay-sized fraction was recovered by initial centrifugation at 750 rpm for 8 minutes, and again at 3000 rpm for 30 minutes in order to separate the clay fraction from silt particles. The oriented clay aggregate was produced by smearing the obtained clay paste on glass slides, dried at room temperature and scanned from $5-32^\circ 2\theta$, at a scan speed of $0.025^\circ/\text{s}$.

The pH of samples was measured with pH 4.0-7.0 test strips and therefore is semiquantitative. For the readings, the paper tests were dip in the humid sample until no color change was observed, and compared with a color template with known pH values.

4.5.2.1 Sequential leaching

To date, one of the most applied techniques to recover the REE consist in ion-exchangeable reactions and leaching steps with reagents that dislodge the REE from their host materials. In this study, the leaching was performed following the procedure described by Sanematsu *et al.* (2013), which is based in the Community Bureau of Reference (BCR) of the European Commission modified and improved by Ure *et al.* (1993), Thomas *et al.* (1994) and Rauret *et al.* (1999). The leaching was carried out in the wet-chemistry lab of Camborne School of Mines (CSM), UK.

Step 1 aimed the recovery of weakly adsorbed ions retained on the surface of mineral particles, mainly clays, by means of ion-exchangeable reactions. A 40 ml volume of 0.5 M ammonium sulphate solution adjusted at pH=4 with H_2SO_4 was added to 1 g powder sample in centrifuge tubes. The solution was left to react with the powder sample overnight (approximately 16 h) in an end-to-end shaker at room temperature. The solid and liquid phases were separated by centrifugation for 20 min, and the resulting supernatant solution was filtered under vacuum through a $0.22 \mu\text{m}$ membrane filter into polyethylene containers. The filtration apparatus was rinsed with 50 ml distilled water,

and the final solution was acidified with 5 ml HNO₃. This process culminates in 95 ml REE-bearing solution (40 ml reagent + 50 ml distilled water + 5 ml HNO₃) stored in the polyethylene containers, kept under refrigeration before being submitted to ICP-MS. The solid residue left in the centrifuge tubes was submitted to a second leaching step.

Step 2 targeted the recovery of REE bound to Fe,Mn-oxides. A 40 ml volume of 0.5 M hydroxylammonium chloride adjusted to pH=2 with HNO₃ was added to the step 1 solid residue, further submitted to the same processes of centrifugation and filtration described in the previous paragraph.

The REE content in the leachate solutions was quantified using an ICP-MS located in the same institution, using the reference material IV-ICPMS-71A produced by *Inorganic Ventures* to generate the 1.6, 8, 40, 200 and 1,000 ppb calibration curves. For each individual sample three replicates were made, totalizing 4 runs per sample per step, so the average REE contents was considered. The obtained results, in ppb, were multiplied by the dilution factor of 95 and converted to ppm to get the final number. The REE content left in the solid residue was calculated simply by subtracting the extracted REE from the REE contents obtained in total rock analysis. Internal CSM lab numbers are C08150232 to C08150255 for step-1, and C08150399 to C08150422 for step-2.

4.5.3 Serra Dourada Granite

The SDG (**Map in Appendix B**) sits within the northern domain of the Brasília fold belt (BFB), central Brazil, an orogen formed in the early Neoproterozoic Gondwana assembly, as a result of the amalgamation of the Amazon and São Francisco cratons along with a third block, currently underneath the Paraná Basin (MARINI et al., 1984; NEVES et al., 1999; DARDENNE, 2000; VALERIANO et al., 2008). Despite its current geological setting, the Serra Dourada granitogenesis is previous to the formation of the BFB, and the granite itself is actually considered anorogenic. According to Bilal et al. (1997), the SDG was formed during the first extensional event post-dating the Transamazonian Orogeny, and is related with the Araí Rift and the volcanic counterparts therein (MARQUES, 2011).

It forms a roughly 8-shaped massif with batholith dimensions, with approximately 55 km length and 13 km width at its broader section. Along with other correlated oval-shaped massifs, namely, Serra do Encosto, Serra da Mesa and Serra Branca Granites, encompass a series of REE,Sn-mineralized granitoids that crop out in mid north Goiás State, Brazil. The massifs, specially the SDG, stand out in the region as high topographic terranes, contrasting with their surrounding geological units of the Serra da Mesa Group. That group is described as a succession of muscovite-bearing quartzitic and meta-psammopelitic facies (mainly mica schist) with interlayered calcischist and both marble lens (MARQUES, 2011). Saccharoidal quartzite layers form the sharp crests in direct contact with the granite itself, delineating most of its outer limits.

The earliest mention to the SDG dates back to the late 1960's, when [Barbosa et al. \(1969\)](#) described it as a dome of grayish to pinkish coarse-grained granite-gneiss, with oriented micas and microcline as the dominant feldspar. Later, [Marini et al. \(1974\)](#) provided more information on the granite's overall features in the realm of the "Serra Dourada Project" – a joint effort between the University of Brasília and the National Mineral Production Department to contribute with the understanding of the Precambrian framework at Goiás State. Those authors noticed the strong foliation, the occurrence of pegmatite, migmatite and gneiss at the granite borders. Furthermore, they emphasized the SDG importance, especially at its southernmost section, due to fluorite enrichment and economic concentrations of colluvial cassiterite. This locality is known until today as Pela Ema Mine, intensely exploited by artisanal miners during the 1980's, but currently inactive. Further details were given by [Marini et al. \(1977\)](#), who added descriptions from inwards the massif such as the occurrence of banded gneiss with migmatitic structure and amphibolite, the latter probably as representative of former basic dykes. They also reported remnants of schist in the eastern and northern parts of the massif. The SDG was also studied under the umbrella of the "RadamBrasil Project" ([RADAMBRASIL, 1981](#)). That project was a comprehensive survey carried out in Brazil with the aid of radar images, in order to evaluate the country's natural resources such as geology, vegetation, land use, among others. In the relevant section regarding the SDG (p. 146), the authors report basically the same features already observed by others, but add its hypabyssal nature and the occurrence of greisenization, suggestive of late-stage metasomatic processes.

The scholars and studies aforementioned approached the general features of the SDG, but it was [Macambira \(1983\)](#) who systematically evaluated the associated mineralization in its southern portion, including the neighboring country rocks of the Serra da Mesa Group. At that time, artisanal miners were already flocking in the area in order to exploit cassiterite, beryl, muscovite and gold (the latter not intrinsically related with the granite itself) and mining companies such as METAGO and Goiás Estanho SA were also active in the region, mostly interested in cassiterite with tantalite-columbite and wolframite as byproducts. In addition to the cited commodities, [Macambira \(1983\)](#) also reported the occurrence of monazite, kaolin, chalcopyrite, topaz, rutile, thermal water, amazonite, garnet, kyanite and staurolite.

Over the next few years, the knowledge on the metallic content and economic importance of SDG (and other granites) were enhanced by the study of [Marini & Botelho \(1986\)](#). They assessed not only the SDG but about two dozen of related granitoids, most of which Sn-mineralized, having coined the term "**Goiás Tin Province**" (GTP). According to those authors and to [Marini et al. \(1992\)](#), it exhibits overall features such as conspicuous foliation, especially on its borders, and rock-forming minerals represented by large microclinized feldspars, quartz, biotite and, more rarely, hornblende. They report ilmenite, zircon, apatite, titanite and allanite as the commonest accessories, and late

to post-magmatic alteration such as microclinization, albitization and greisenization. According to them, the studied granites have characteristics of both A and S-types, but nowadays most authors who studied the SDG agree that it bears more characteristics of A-type granites.

[Marini et al. \(1992\)](#) main contribution was the evaluation of the SDG in terms of REE. They analyzed 06 samples, including the biotite granite, biotite-muscovite granite and albitite, which averaged 888 ppm, with highest contents of 1,713 ppm yielded by albitite from the Pela Ema Mine. Still according to them, the chondrite-normalized REE patterns are predominantly descendent $[(La > Lu)_{CN}]$ with negative Eu anomaly. The study of [Bilal et al. \(1997\)](#) also increased the understanding of the granite itself and its associated mineralization at its northwestern limits. Those authors reported three main lithotypes: amphibole-biotite granite at the massif border, biotite granite as the main facies and a more evolved fine-grained porphyritic granite that criss-cross the main facies. They classify the SDG as A-type derived from continental crust, based in the high Th, Nb, REE+Y contents, relatively low CaO, P₂O₅ and Sr contents, low MgO/TiO₂ and Zr/Nb, and high 10000 Ga/Al ratios. [Teixeira & Botelho \(2006\)](#), [Teixeira \(2002\)](#) went further in assessing the REE residence and their geochemical behaviour coupled with the magmatic/hydrothermal evolution of the SDG. REE contents reported in that study average 701 ppm, with highest contents from an albitite sample with 1,144 ppm. The authors mention apatite, allanite, monazite, bastnäsite, REE-oxyfluorides, fluorcerite, zircon and xenotime as the minerals responsible for the REE contents in the granite, which increases following alteration processes such as albitization and biotitization. Thorite was not observed by them, but [Santana et al. \(2015\)](#) could detect it in SEM-EDS analysis carried out in biotite granite with minor hornblende. Three samples of the fresh biotite granite analyzed by them yielded 613, 619 and 826 ppm REE.

Around 2008-2011 the SDG started to be surveyed by private companies targeting its REE enrichment associated with the granite's weathered products. The company Serra Verde Mining holds most of the mineral rights over the massif, and is currently developing an open pit mine on the granite's southern border. [Ward Carmen \(2017\)](#) carried out a detailed research on the deposit area, hosted by a red foliated coarse-grained feldspar-quartz-plagioclase-biotite granite. A plethora of REE minerals were reported in the deposit such as bastnäsite-(Ce), bastnäsite-(La), samarskite-(Y), pyrochlore, yttrio-columbite, aeschynite, fergusonite, fluorobriholite-(Ce) and fluorobriholite-(Y), in addition to others in weathered granite samples.

4.5.3.1 Geochronology

The earliest geochronological studies carried out in the Serra Dourada Granite (SDG) dates back to the early 1980's, when [Neto \(1980\)](#), [Neto \(1983\)](#) and [Macambira](#)

(1983) reported ages obtained by means of the Rb/Sr method. Since those pioneer studies, the authors seem to agree on the difficulties faced, due to the geological evolution of the granites in the realm of the Tocantins Province and Brasília Fold Belt, where complex deformational, orogenic and tectono-metamorphic events took place. They stress that such events have opened the original isotopic systems of rocks and/or minerals, promoting scattering of samples away from the best-fit isochrones.

Nevertheless, Neto (1983) carried out analyses in the SDG – as well as in the Serra Branca and Serra da Mesa Granites – using the Rb/Sr method, which yielded ages of approximately 1479 Ma with initial $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.790$, for the SDG. In an attempt to produce more robust data, that author combined the measurements of both massifs in one single isochron diagram, having obtained 1465 Ma, with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.792$. However, he emphasizes that those numbers are not totally reliable because tectono-thermal events and greisenization processes may have caused chemical disequilibrium and opening of the isotopic systems.

Still using the Rb/Sr method in four samples of the SDG, Macambira (1983) obtained ages ranging from 1870 1259 Ma, with initial $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.710$. Combining his own results with those from Neto (1980) ($n=7$), the numbers are 1653 179 Ma, with $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.700$. When the two samples with the highest deviation were disregarded, Macambira (1983) obtained ages of 1441 105 Ma, with initial $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.775$, and when he considered only the two oldest samples, the values are 1885 Ma, with $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.701$. According to him, the latter age is the most reliable because it was yielded by a grayish granite sample, indicating that it did not go through late-magmatic processes that otherwise oxidize the Fe from feldspars, imprinting them a pinkish-red color.

The Rb/Sr dating technique requires the isotopic system to remain undisturbed, which is hardly fulfilled by granites such as the SDG and others related, given their complex evolution involving regional tectono-metamorphic events. This is partly overcome making use of other methods such as Pb/Pb and U/Pb, such as Neto (1983), Pimentel et al. (1991) and Rossi et al. (1992) did. The former, combining data from Serra Branca and Serra da Mesa, reported Pb/Pb age of 1658 ± 44 Ma for those granites. Pimentel et al. (1991), studying the Sucuri and Soledade granites (Rio Paranã Subprovince) obtained U/Pb zircon ages of 1767 ± 10 Ma and 1769 ± 2 Ma, respectively. For the Serra da Mesa granite, that author obtained ages approximately 150 Ma younger, which gives about 1618 Ma, calculated by a simple subtraction. For the same massif (Serra da Mesa), Rossi et al. (1992) obtained Pb/Pb ages of 1580 ± 20 Ma. Those Pb/Pb and U/Pb ages are still considered today as the most reliable ones and, even not being carried out directly on the SDG, are considered to represent the age of the Rio Tocantins Subprovince as a whole.

In addition to the measurements aforementioned, Neto (1983) also reports K/Ar ages in biotites from the SDG, which yielded 535 Ma. This is similar to 571 ± 24 Ma obtained

by [Teixeira \(2002\)](#) using the U/Pb method in monazite and to 530 Ma reported by [Hasui & ALMEIDA \(2019\)](#), in biotite from the Serra da Mesa granite. Those Neoproterozoic ages are attributed to the Brasiliano Orogeny, the last major deformational event to act upon the granites.

4.5.4 Geochemistry

Previous studies available were consulted to build up a set of whole rock chemical results of the SDG, so that descriptive statistics and geochemical plots can be made. The [Table 10](#) condenses the consulted references and the samples considered.

Tabela 10 – Consulted references where total rock chemical data is reported for the SDG.

References	Samples
Radambrasil (1981) p.148	110; 107; 108; 111.1
Macambira (1983) p.53	1 to 6
Marini et al. (1992) p.65	PE-1; MA-2; PE-6; MA-1; PE-2; PE-3
Bilal et al. (1997) p.360	Amphibole granite, biotite granite, porphyritic granite
Teixeira & Botelho (2006) p.682	SD9A; SD9B; SD9C; SD24A; SD24G; SD24E; PE-6
Polo & Diener (2017) p.144	HP62B; HP310; HP344; HPR63; HPR54; HP349A; HP351; HP350; HP362A; HPR62; HPR100; HP311; HPR101
Santana et al. (2015) p.12	FG1; FG2; FG3
Ward Carmen (2017) p. 112-113	All samples reported in pages 112-113.

Only a limited number of studies reports both major oxides and REE; some report only major oxides, others only the REE. Rare Si-undersaturated rocks do occur within the granite domain, as natural less-evolved counterparts of the main granite but, in general, only samples representative of fresh granitoids were considered. The [Table 11](#) summarizes the highest, lowest and mean values for major oxides and REE found in the consulted references.

Tabela 11 – Summarized statistical parameters of reported SDG chemical analyses from references of the previous Table.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LREE	HREE	REE+Y
Mean	73.36	12.62	2.98	1.00	3.11	5.27	0.23	0.28	0.04	744.40	256.55	1000.96
Min	65.90	10.10	0.01	0.34	1.80	1.30	0.04	0.09	0.01	361.64	40.40	461.10
Max	78.29	13.70	6.48	2.93	5.50	6.34	1.64	1.28	0.41	1324.42	736.53	2060.95

The chemical data portray high SiO₂ contents, average 73.3 wt%, ranging from 65.9 to 78.3 wt%. The alumina contents range from 10.1 to 13.7 wt%, averaging 12.6 wt%, and tend to be higher when SiO₂ is lower. The SDG is more potassic than sodic: Na₂O average 3.1 wt% and K₂O average 5.3 wt%, so that most samples plot in the shoshonite and high-K calc-alkaline series (Figure 65a). Some examples are relatively poorer in K₂O, for example sample HP62B published by [Polo & Diener \(2017\)](#), which is compensated by higher CaO and Na₂O contents. The samples were also plotted in the A/NK vs. A/CNK diagram after [Shand \(1943\)](#) (Figure 65b) in order to compare the alumina with alkalis. About half of the samples plot in the metaluminous field, the other half exhibit a peraluminous character. The most common peraluminous rock-forming minerals are biotite, muscovite and more rarely, garnet. The oxides Na₂O, K₂O and MgO do not exhibit a clear trend with SiO₂ variation, but CaO is higher when silica contents are lower; so are Fe₂O₃, TiO₂ and P₂O₅. The Fe₂O₃ contents range from 0.01 to 6.48 wt%, average of 2.97 wt%. The P₂O₅ contents are low, average 0.04 wt%, with some outliers up to 0.41 wt% reported in amphibole granite ([BILAL et al., 1997](#)). The plagioclase relations observed in sample 25 corroborate the potassic affinity observed in literature samples, as the alkali feldspars are more abundant than plagioclase. Syeno-monzogranite compositions embrace the vast majority of SDG samples.

Total REE contents reported in the consulted references are high, average of 1,000 ppm, mainly due the samples of [Ward Carmen \(2017\)](#), collected directly from the Serra Verde deposit. Overall, total REE contents range from 461 to 2,060 ppm, which is comparable to Chinese deposits. The SDG is clearly LREE-selective, as illustrated by the chondrite-normalized REE pattern in Figure 65c, with low to moderate fractionation [$1.53 < (La/Yb)_{CN} < 55.57$]. The HREE exhibit more variation in their own fractionation, from descendant to flat, with few samples in ascendent fractionation. Ce, La and Nd are the most abundant LREE; Y, Gd and Dy are the most abundant HREE. When combined, the LREE average 744 ppm, and the HREE 256 ppm. Strongly negative Eu anomaly is notable in overall samples, ranging from 0.03 to 0.37.

Figure 65d shows the chondrite-normalized REE pattern of the original samples 20 to 25. The REE fractionation is similar of those from the references, reflecting the granite's original REE mineralogy where LREE-selective minerals predominate. The Ce anomalies are positive in the two uppermost samples 20 and 21, and absent or negative in the remaining samples below. The Eu anomaly is also strong, ranging from 0.12 to 0.17.

4.5.5 Weathering profile description

The studied profile (22L 771088 E; 8498197 S UTM) is located in the very southern border of the SDG, near the contact with the Serra da Mesa units (Figure 66). It was found next to Pela Ema mine, inactive at the moment, dug by artisanal miners exploiting both

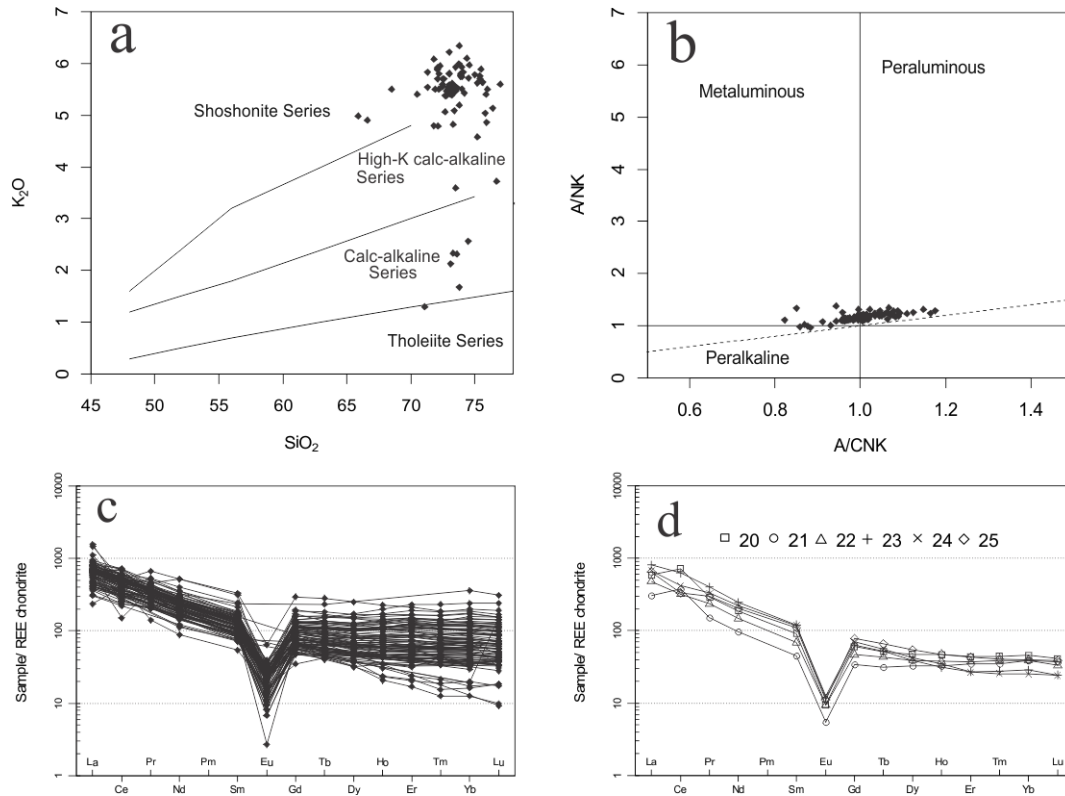


Figure 65 – Plots “a” and “b”: K₂O wt% vs. SiO₂ wt% (PECCERILLO; TAYLOR, 1976) and A/NK vs A/CNK (molar) (SHAND, 1943) classification diagrams. In “c”: chondrite-normalized REE patterns of the consulted references from Table 10; In “d”: chondrite-normalized REE patterns of samples 20 to 25. Chondrite values from Boynton (1984).

detrital and albitite-hosted cassiterite enclosed by muscovite-biotite granite. There is no official information on the exposure history of the profile, but it is possibly an extension of the Pela Ema Mine, excavated by tin miners searching for cassiterite. Although the transect is relatively low (about 5 m deep), it was the best exposure found during fieldwork, where the whole sequence, from parental granite to top soil cover are *in situ*. The six samples - 20 to 25 - were taken in intervals of approximately 50 cm, or at any notable changes in pedological horizons, in order to facilitate the understanding of the REE behaviour with depth and weathering degree. The outermost material was removed prior to sampling, to avoid material that has been directly exposed. The samples were taken at approximately 5-10 cm inwards the profile wall. The results of total rock analysis are summarized in the Table 12.

The uppermost horizon **A** is made up by an accumulation of decaying organic debris, loose dry leaves and roots along with loose quartz pebbles, silt and clay particles, in which plant roots develop. This horizon clearly changes to horizon **B**, dominated by red clays and quartz. This horizon is relatively homogeneous with brownish-red or brownish-orange hues; some prismatic structure can be seen. The horizon B gradually changes to **C₁**, made up by orange saprolite, homogeneous or interlayered with whitish biotite-poor

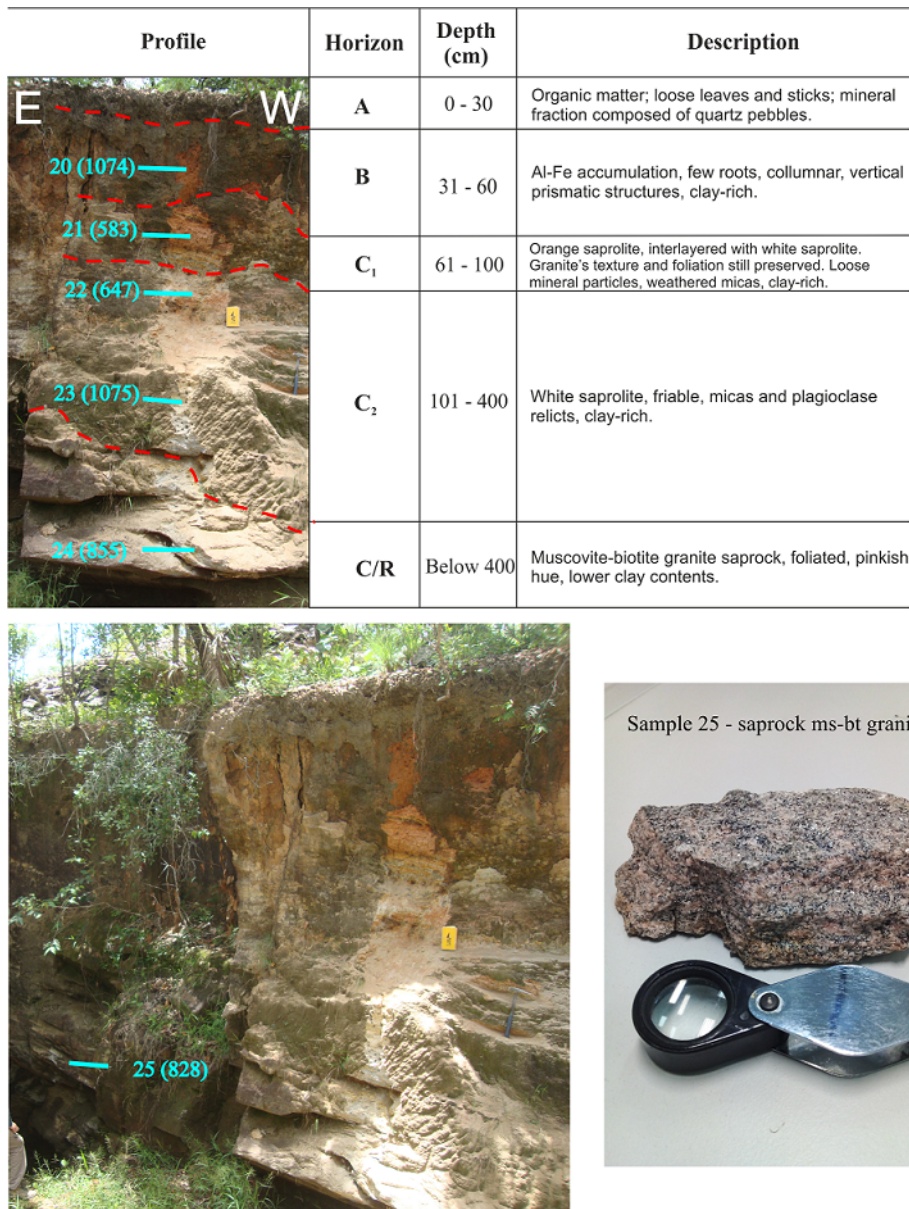


Figura 66 – Studied profile and samples location. Numbers in parenthesis indicate REE grade in ppm.

bands. At this point the granite's original texture and structure is still somewhat preserved. The redder areas are ascribed to the presence of Fe derived from biotite breakdown. This horizon gradually changes to horizon C₂, made up by white saprolite, still clay-rich, but with it a rather friable texture. Downwards the profile the saprock of parental muscovite-biotite granite is *in situ*. All horizon boundaries are smooth. The local elevation is 636 m (measured with handheld GPS receiver).

Tabela 12 – Results of whole-rock analysis of samples 20 to 25.

Sample #	20	21	22	23	24	25
<i>Oxide (wt%)</i>						
SiO ₂	56.30	72.60	73.50	75.40	75.80	76.40
TiO ₂	0.51	0.23	0.23	0.26	0.25	0.18
Al ₂ O ₃	24.40	14.95	13.70	13.20	12.75	11.45
Fe ₂ O ₃	5.05	2.26	2.22	2.11	2.42	1.77
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.26	0.07	0.09	0.14	0.44	0.35
CaO	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.67
Na ₂ O	0.21	0.29	0.32	0.35	0.47	2.83
K ₂ O	2.95	4.34	4.81	5.61	6.15	5.14
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
LOI	10.70	4.72	3.85	2.96	2.56	0.60
Total	100.43	99.50	98.76	100.10	100.89	99.41
<i>(ppm)</i>						
Nb	63.7	31.9	32.7	33.6	29.2	25.2
U	19.6	10.6	9.6	8.8	5.3	8.3
Th	158.5	99.7	92.1	76.3	100.0	70.5
Zr	533.0	338.0	308.0	363.0	337.0	328.0
Sn	205.0	41.0	39.0	35.0	69.0	45.0
Y	86.8	58.7	61.4	53.1	64.2	113.0
La	181.5	95.1	148.5	251.0	208.0	201.0
Ce	581.0	303.0	259.0	503.0	336.0	269.0
Pr	35.4	18.3	28.8	48.8	40.3	36.7
Nd	113.0	58.2	88.0	148.0	133.0	122.0
Sm	17.9	8.8	13.4	23.5	23.1	21.5
Eu	0.7	0.4	0.7	0.9	0.9	0.8
Gd	15.6	8.8	12.2	16.4	18.4	20.1
Tb	2.4	1.5	2.1	2.5	2.7	3.1
Dy	15.2	10.5	12.6	12.6	13.6	17.6
Ho	3.4	2.4	2.7	2.2	2.5	3.4
Er	9.2	7.3	7.9	5.7	5.7	9.1
Tm	1.4	1.1	1.3	0.9	0.8	1.3
Yb	9.6	8.1	8.2	6.0	5.3	8.3
Lu	1.3	1.2	1.1	0.8	0.8	1.2
LREE	929.5	483.8	538.3	975.2	741.3	651.0
HREE+Y	144.9	99.5	109.3	100.1	113.9	177.2
REEY	1074.4	583.3	647.6	1075.2	855.3	828.2
LREE/HREE	6.4	4.9	4.9	9.7	6.5	3.7
Ce/Ce*	1.7	1.8	1.0	1.1	0.9	0.8
Eu/Eu*	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
(La/Yb) _{cn}	12.8	8.0	12.3	28.3	26.7	12.7

4.5.6 Mineralogical characterization

4.5.6.1 XRD - Bulk sample

Mineralogical characterization by means of XRD analysis was carried out in the saprock parental granite up to top soil cover, samples 25-20. The diffractograms reveal the sequence of weathering starting with Na-feldspar breakdown in early stages, followed by kaolinite formation along with the presence of micas and possibly illite. Kaolinite is best identified in sample 23, coincident with high REE contents. Sample 22 does not exhibit profound mineralogical changes, but has higher clay contents. Gibbsite firstly appears in sample 21 where kaolinite contents increase. Top sample 20 is marked by goethite appearance coexisting with the minerals aforementioned, in an horizon marked by SiO₂ removal, Al and Fe accumulation, relatively acidic pH (~ 4.5). Quartz is an ordinary phase in all samples and depths. The appearance sequence *kaolinite* \rightarrow *illite* \rightarrow *gibbsite* \rightarrow *goethite* from bottom to top, follow a gradual acidification upwards the profile, ranging from pH ~ 5.5 in sample 24 to pH ~ 4.5 in sample 20. The K-feldspar and Na-feldspar diffraction peaks securely occur, but their exact end-member/composition were not defined by XRD. However, a thin section of sample 25 observed in petrographic microscope revealed microcline and orthoclase somewhat more abundant than Na-feldspar. Beyond 32° 2 θ , secondary quartz peaks predominate in the diffractogram. The Figure 67 exhibits the diffractograms of all samples.

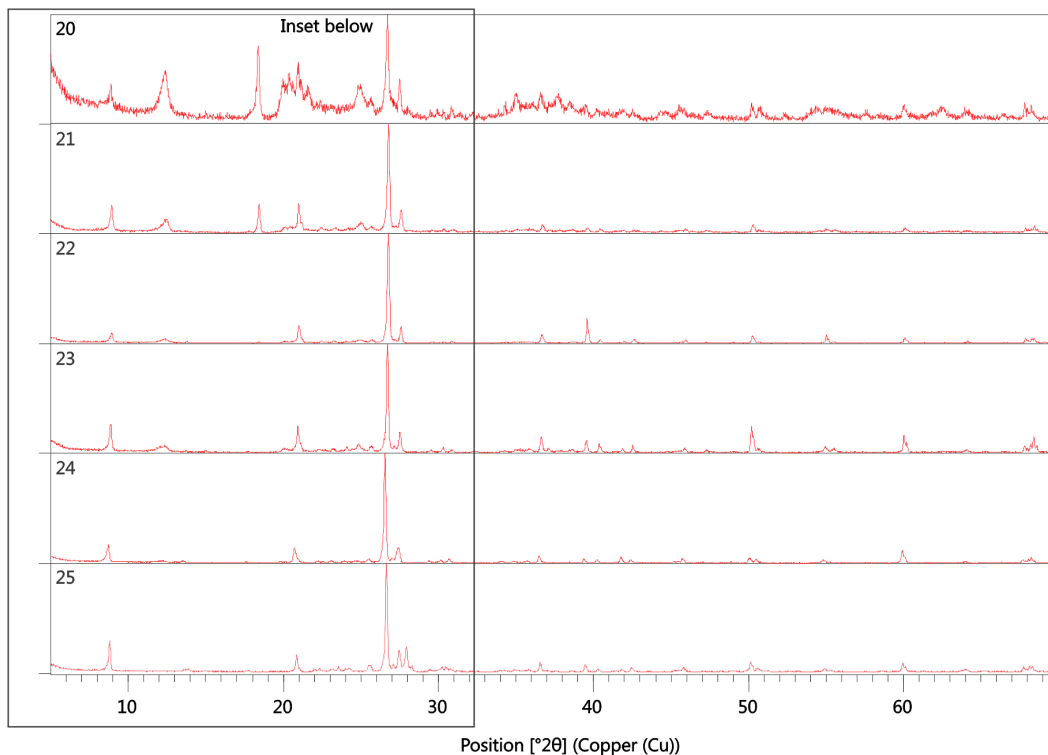


Figura 67 – Combined XRD diffractograms of bulk samples 20 and 25.

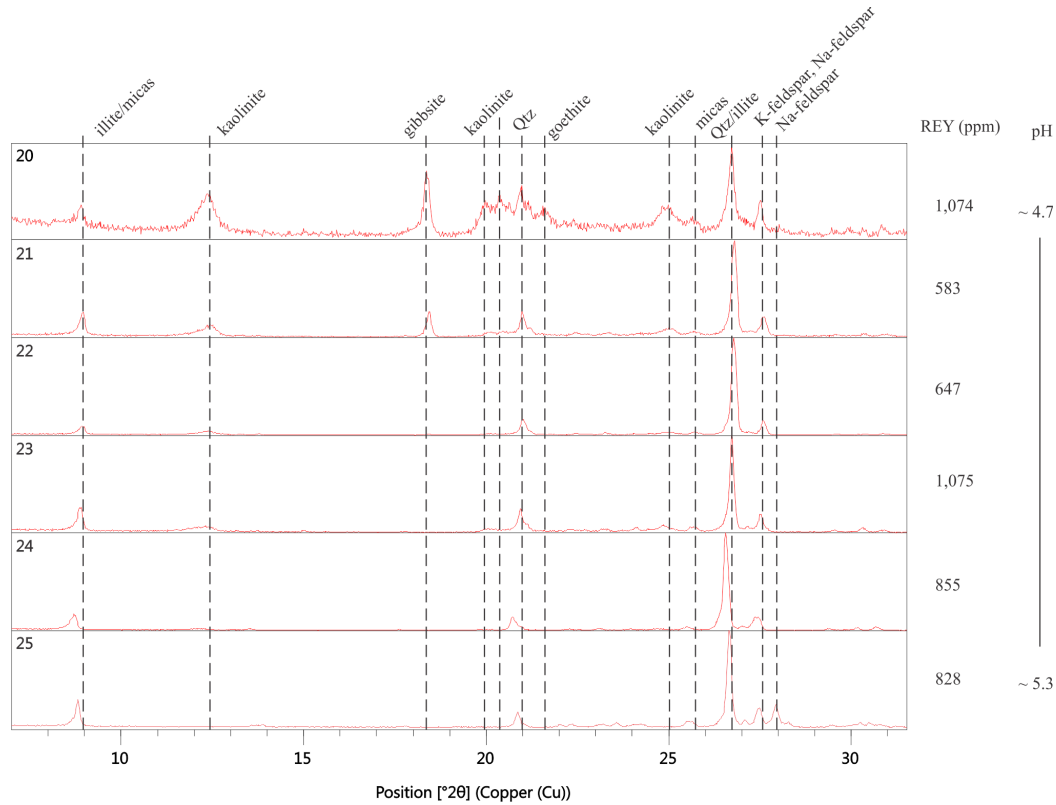


Figura 67 (cont.)

4.5.6.2 XRD - Clay-sized fraction

The clay-sized fraction of sample 20 was further analysed in detail, comparing the diffractograms of the air-dried oriented aggregate mount, further ethylene glycol-solvated and heated to 490°C. Illite, kaolinite, gibbsite and goethite were the major phases identified (Figure 68). Illite characteristic peaks have d-spacings of $d(001) \sim 10 \text{ \AA}$, $d(002) \sim 4.95 \text{ \AA}$ and $d(003) \sim 3.33 \text{ \AA}$. Kaolinite was identified by its relevant peaks at $d(001) \sim 7.1 \text{ \AA}$ and $d(002) \sim 3.56 \text{ \AA}$, and gibbsite is marked by $d(002) \sim 4.83 \text{ \AA}$. Goethite is indicated by a small peak at $d(110) \sim 4.13 \text{ \AA}$. The air-dried and ethylene glycol-solvated diffractograms are similar, but there is a visible change in the left shoulder of the first 001 illite peak, where a broad peak at $d \sim 11\text{-}12.5 \text{ \AA}$ is present. Combined, those peaks cover a broad interval $\sim 7 - 10^\circ 2\theta$, with highest intensity corresponding to $d=10.04 \text{ \AA}$. After ethylene glycol solvation, the first illite peak remains in place, whereas the small peak on its left shoulder is slightly right-shifted and yields higher intensity readings, suggesting the presence of an interlayered swelling phase such as illite/smectite (I/S), or possibly illite/vermiculite (I/V). This peak is interpreted as part of an ordered sequence of interlayered I/S and/or I/V, in which the main peak would be at $d \sim 24 \text{ \AA}$ ($\sim 4^\circ 2\theta$) not visible in the diffractogram 2θ range, corresponding to the sum of illite $d(001) \sim 10 \text{ \AA}$ plus smectite or vermiculite at $d \sim 14 \text{ \AA}$. Following the heat treatment, the 001 illite peak becomes much narrower and more intense, suggesting that another phase beyond illite - or interlayered with it - is contributing to the total intensities observed. The second and third reflections at $d \sim 5$

and $d \sim 3.33 \text{ \AA}$ exhibit peaks with large, multi-peak tops, indicating the presence of more than one mica in addition to illite, such as biotite and/or muscovite. In fact, the saprolite is abundant in relict biotite and muscovite in the clay-sized fraction, the alteration of which could also yield to vermiculite. Halloysite- 10 \AA , if present, was not resolved from kaolinite due to difficulties in sample prepping and because it easily can dehydrate to halloysite- 7 \AA , which is very difficult to distinguish from kaolinite- 7 \AA .

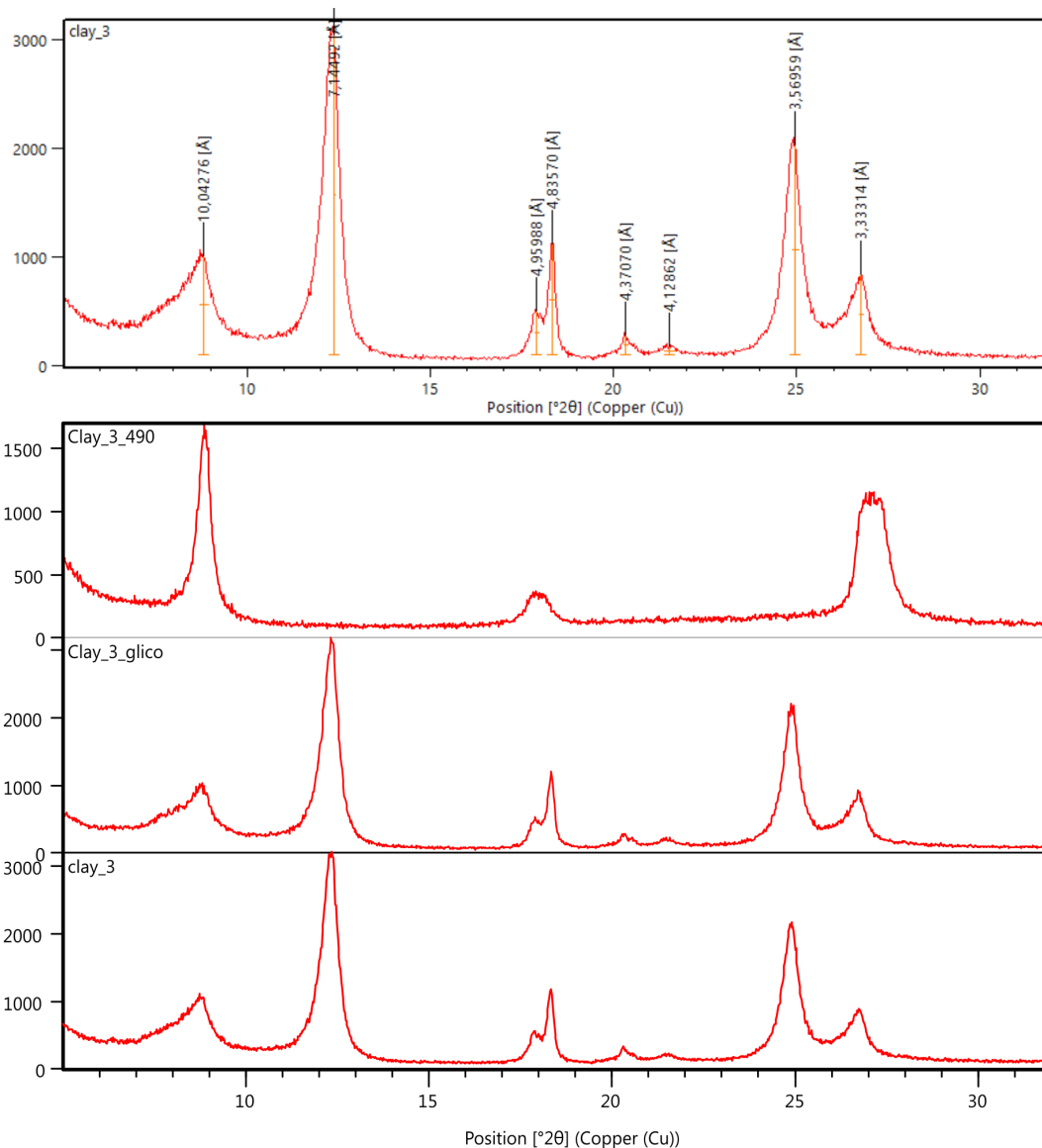


Figura 68 – Clay-sized diffractogram of sample 20 - air dried, ethylene glycol-solvated and heated to 490°C .

4.5.6.3 SEM - REE-bearing minerals in the parental granite

Three polished thin sections of sample 25 were submitted to scanning electron microscopy in order to generate SEM-BSE images and SEM-EDS spectra of REE minerals.

The results indicate a selection of both LREE and HREE minerals, the former more abundant, which will be detailed below.

4.5.6.3.1 REE silicates and phosphates

Monazite-(Ce), xenotime-(Y) and zircon are the ordinary representatives of phosphate and silicate mineral groups. They commonly occur included in biotite, but are also found in the quartz-feldspathic matrix, although less commonly. Monazite of the studied sample is Ce-selective, followed by La, Nd, Pr and Sm in this order of abundance, with Y and Gd as the HREE counterparts; Th is also often detected in the SEM-EDS analysis (Figure 69a). Xenotime is highly Y-selective, with minor Dy, Er, Yb and Gd amounts. No compositional zonation was observed in phosphates, but zircon is highly heterogeneous, fractured, inclusions-rich and metamictic. Zircon and phosphates are commonly associated, as illustrated in Figure 69b. Zr and Th-phases are commonly found in the vicinity of other REE-phases, associated or somehow related. Zircon is euhedral to subhedral, exhibits a notably “brecciated” texture with minute rounded inclusions where U and Th are concentrated. Dark stripes within zircon were observed, possibly following preferable crystallographic directions. SEM-EDS spectra of those stripes reveal that it is akin to an ordinary zircon, but the difference is that Ca and Fe are detected in trace amounts (Figure 69d). Thorite was found included in zircon (Figure 69e) and as a rounded 200 μm discrete grain. SEM-EDS spectra on homogeneous areas of the latter, has yielded minor amounts of Y and Nd, in addition to Fe and F, whereas the dark spots within the grain are areas where Y contents are notably higher (Figure 69f).

4.5.6.3.2 LREE fluorocarbonates

The majority of REE-phases in sample 25 are represented by LREE fluorocarbonates. They were determined by comparing the intensity of C-peaks yielded by their SEM-EDS spectra with those of minerals such as zircon and quartz. In the two latter, the **C-peak** is approximately, or less than approximately, **10 cps/eV**, mainly derived from the carbon-coating, so that value was used as reference number to indicate non-carbonate minerals. The SEM-EDS spectra of LREE fluorocarbonates yields **C-peaks** with twice that intensity, at **20-25 cps/eV**, suggesting the existence of C that exceeds that of the coating. They commonly occur as pseudomorph or needle-like crystals, as radiating fibers intersecting each other forming clusters with voids in between, suggesting volume reduction upon a previous phase (Figure 69e-m). Dimensions vary, but the average is around 100 μm . They are strongly LREE-selective, dominated by Ce, La, Nd and Pr, in this order of abundance, plus Y, Th, Ca and Fe in variable minor amounts. They occur isolated, included in biotite, or associated with zircon, monazite-(Ce) and thorite. Furthermore, LREE fluorocarbonate needles were found growing upon fluorite (Figure 69h).

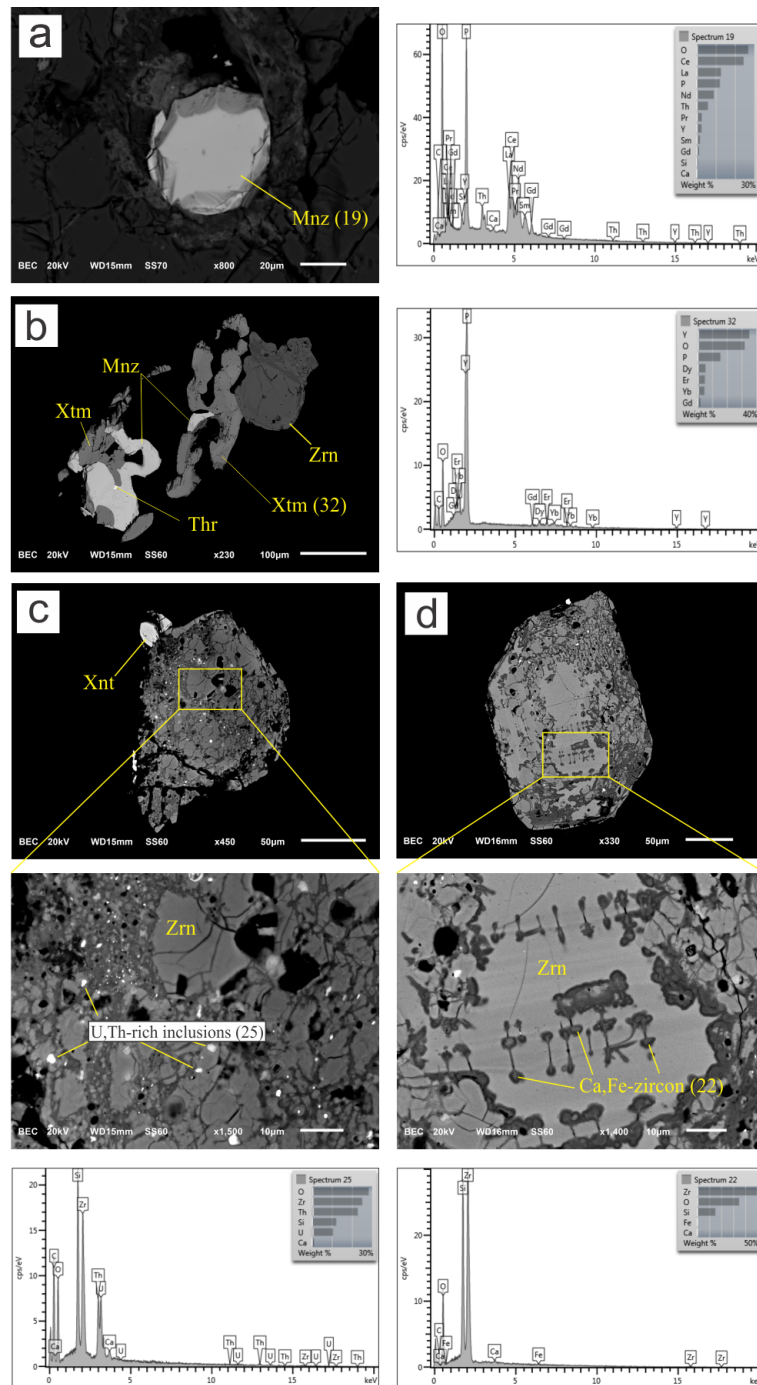


Figura 69 – SEM-BSE images of accessory minerals found in fresh parental granite - sample 25.

4.5.6.4 SEM - REE minerals in weathered granite

Samples 23, 21 and 20 were mounted in resin blocks and analysed in SEM, in order to verify the accessory minerals in weathered samples. Monazite-(Ce), Th-rich monazite, xenotime-(Y), thorite, Ti-bearing Fe oxide, cassiterite, Pb-rich cassiterite, Pb-oxide and zircon were the minerals found (Figure 70a-h). The REE fluorocarbonates found in parental granite were not detected in weathered samples herein, suggesting that they did not withstand the weathering degree at this point. This is an important genetic model

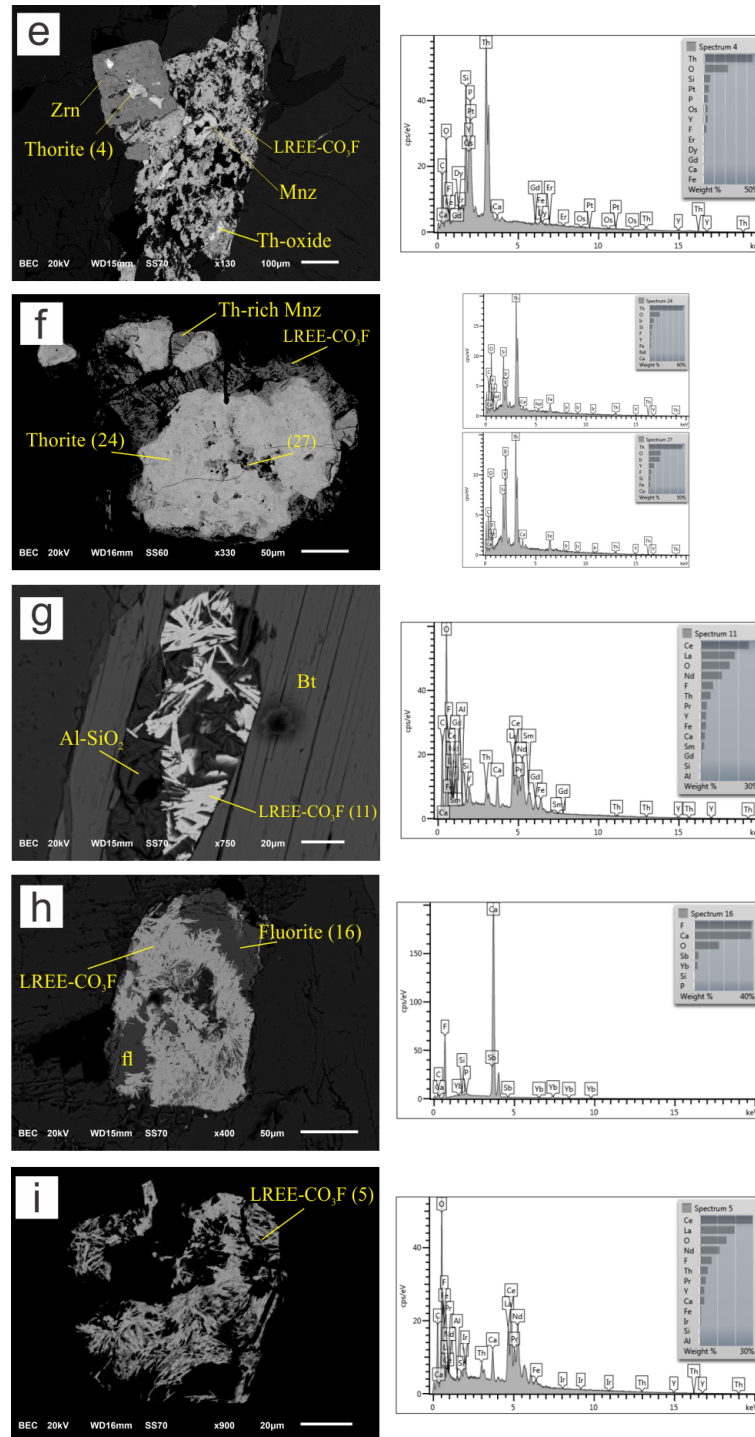


Figura 69 (cont.)

for weathering-related REE mineralization because the REE fluorocarbonates are more likely to chemically breakdown and therefore supply with the REE to potentially adsorb on clays and/or incorporate into secondary phases (MARIANO; JR, 2012). It is possible that some REE fluorocarbonate remnants still exist in saprolite samples, but it is feasible to believe that most of it (but not all of it) have been altered or dissolved into REE ions that were either leached out, adsorbed on clays and/or incorporated into secondary phases, contributing to the overall REE grade in weathered samples.

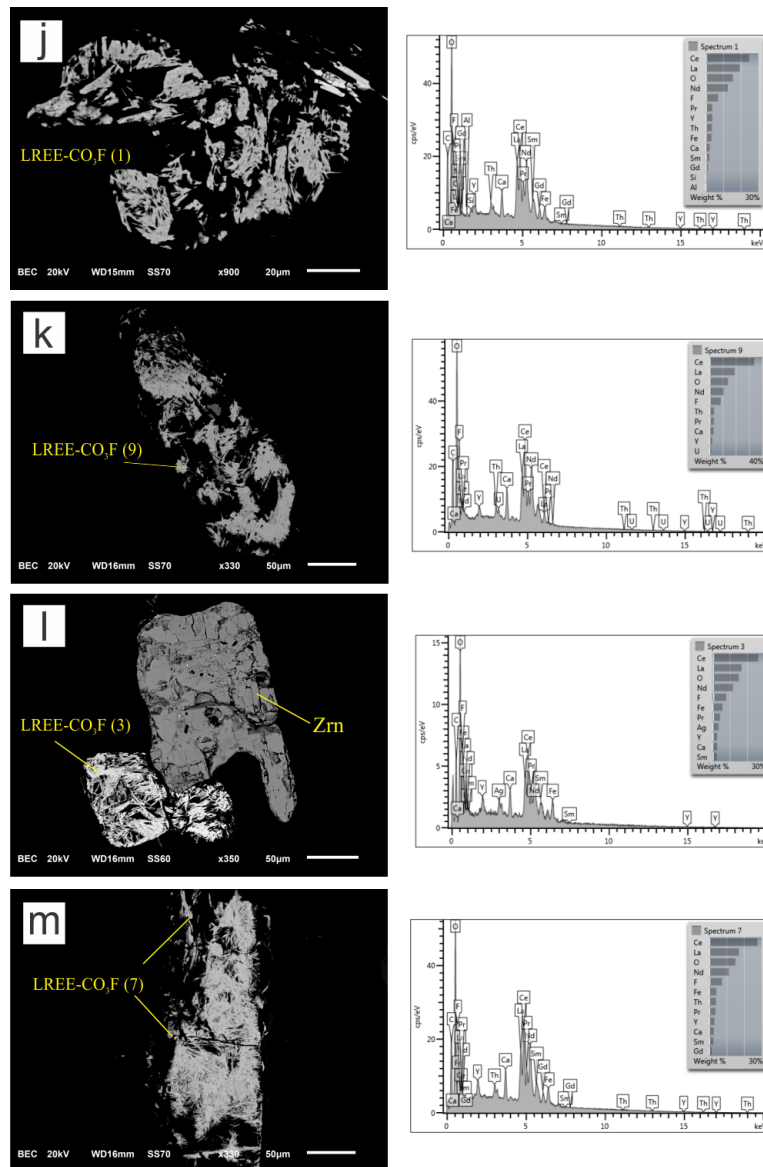


Figura 69 (cont.)

4.5.7 Results of sequential leaching

The sequential extraction was carried out in 1 g of bulk powder sample in order to assess the amount of recoverable REE, the results summarized in the Table 13. The recovery rate was found to be high, up to 85% of recovered REE **relative to whole rock REE contents**, but this is mainly attributable to Ce. The highest REE recovery rate was yielded by sample 21, from which 498 ppm out of 583 ppm were extracted. However, in absolute numbers, sample 23 yielded higher values, where 779 ppm out of 1,075 ppm was recovered. All samples after the complete extraction procedure yielded descendent REE patterns, reproducing the granite's LREE affinity and indicating the lower solubility of the HREE in the chemicals used. Figure 71 illustrates the chondrite-normalized REE patterns after each extraction. The inversion of Ce anomaly between steps draws the attention: negative Ce anomaly predominates in the REE pattern obtained after step-1,

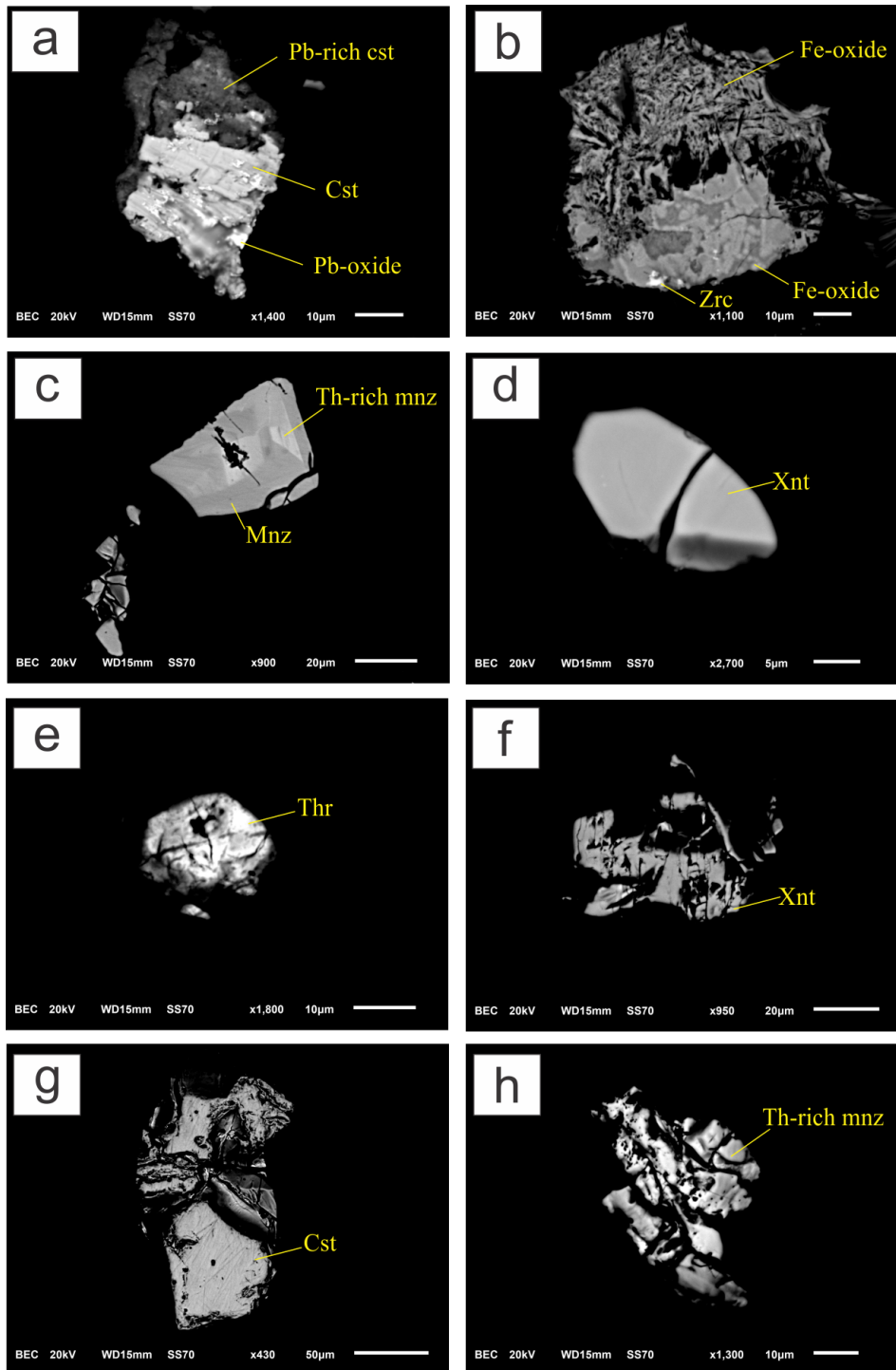


Figura 70 – SEM-BSE images of accessory minerals found in weathered samples.

in opposition to the mostly positive Ce anomaly following step-2. A particular case is worth mentioning: in sample 21, the sum of extracted Ce after all steps totalized 308 ppm, whereas Ce quantified in whole rock analysis yielded 303 ppm, which gives about 5 ppm extracted in excess. We believe this is a matter of inter-labs accuracy (the quantification of extracted REE and whole rock analysis were carried out in different labs) and due to natural sample aliquots variation - one aliquot sent to whole rock analysis and the other to leaching experiment.

Tabela 13 – Results of the sequential leaching process. The residue = Whole-rock REE - total extracted; The recovery = (Total extracted / whole-rock REE)x100.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(Y)	Extracted REE (ppm)	Whole-rock REE (ppm)	Residue (ppm)	Recovery (%)
20	step1	119.0	52.2	22.6	73.3	10.8	0.4	8.5	1.1	6.1	1.1	2.6	0.3	1.7	0.2	31.3	331		31
	step2	15.1	421.7	4.1	14.2	2.6	0.1	2.2	0.3	1.5	0.3	0.7	0.1	0.6	0.1	5.8	469		44
	total	134.1	473.9	26.7	87.5	13.4	0.5	10.7	1.4	7.6	1.4	3.3	0.4	2.3	0.3	37.1	801	1,074	273
21	step1	62.8	18.6	12.2	39.0	5.5	0.2	4.2	0.5	2.9	0.5	1.3	0.2	0.8	0.1	15.0	164		28
	step2	18.3	289.6	3.9	12.8	2.1	0.1	1.7	0.2	1.0	0.2	0.4	0.1	0.3	0.03	3.9	334		57
	total	81.1	308.2	16.1	51.8	7.6	0.2	5.9	0.7	3.9	0.7	1.7	0.2	1.1	0.1	18.9	498	583	85
22	step1	77.9	16.7	14.9	47.2	6.5	0.2	4.7	0.6	3.2	0.5	1.3	0.2	0.8	0.1	16.1	191		30
	step2	29.6	228.3	6.4	19.7	3.1	0.1	2.0	0.3	1.3	0.2	0.5	0.1	0.3	0.04	4.6	297		46
	total	107.5	245.0	21.3	66.9	9.6	0.3	6.7	0.9	4.5	0.7	1.8	0.3	1.1	0.1	20.7	487	647	160
23	step1	68.9	24.0	12.9	40.3	5.8	0.2	4.2	0.6	2.9	0.5	1.1	0.1	0.7	0.1	15.0	177		16
	step2	76.5	446.4	12.9	39.7	6.5	0.2	4.3	0.5	2.6	0.4	0.8	0.1	0.5	0.1	9.8	601		56
	total	145.4	470.4	25.8	80.0	12.3	0.4	8.5	1.1	5.5	0.9	1.9	0.2	1.2	0.2	24.8	779	1,075	296
24	step1	89.3	24.6	17.6	58.3	9.1	0.3	7.2	1.0	4.9	0.8	2.0	0.2	1.3	0.2	25.2	242		28
	step2	73.2	298.2	12.0	39.1	6.6	0.2	5.1	0.7	3.2	0.5	1.0	0.1	0.7	0.1	12.9	454		53
	total	162.5	322.8	29.6	97.4	15.7	0.5	12.3	1.7	8.1	1.3	3.0	0.3	2.0	0.3	38.1	696	855	159
25	step1	27.5	24.4	4.6	16.5	3.0	0.1	4.0	0.7	4.3	0.9	2.7	0.4	2.1	0.3	38.6	130		16
	step2	108.2	144.4	15.4	51.7	8.8	0.2	7.4	1.0	4.8	0.8	1.8	0.2	1.3	0.2	30.2	376		45
	total	135.7	168.8	20.0	68.2	11.8	0.3	11.4	1.7	9.1	1.7	4.5	0.6	3.4	0.5	68.8	507	828	322

Overall, step-1 extraction yielded higher REE contents, except for Ce, which is better recovered by step-2. The contribution of step-1 progressively decreases downwards the profile until sample 25, where the pattern is inverted and it contributes less with the total extracted. The proportion of extracted REE after step-1 (exchangeable REE) in relation to whole-rock REE ranges from 16 to 31%. **This is a relatively small proportion compared with the Serra Verde IAD** and with other ores reacted with ammonium sulphate (SANEMATSU; KON, 2013; SANEMATSU et al., 2013; WARD CARMEN, 2017; ESTRADE et al., 2019). Step-2 yielded REE contents of 297 up to 601 ppm but, Ce alone, on average, corresponds to 80% of that fraction, indicating that this element is preferentially associated with oxides or was recovered from phases with higher solubility in reducing conditions (hydroxylammonium chloride is a reducing agent). Whole rock analysis indicate that Ce is concentrated in uppermost sample 20 and in the middle of the profile at sample 23, which is coincident with the higher Ce recovered by the leaching reactions. The REE recovery rate is also higher following step-2 when compared with step-1. On average, the recovery rate following step-2 is 50% higher than step-1. The chondrite-normalized REE patterns produced after step-2 are marked by strong positive Ce anomalies, negative Eu anomalies, and descendent fractionation towards the HREE.

The residue, listed in the same Table 13, means the fraction of REE that were not recovered after all steps, probably because they were unaffected by the chemicals used in the process. The remaining REE in the residue ranges from 85-322 ppm, the latter in sample 25 - saprock - possibly due to its lower weathering degree and therefore less exchangeable ions.

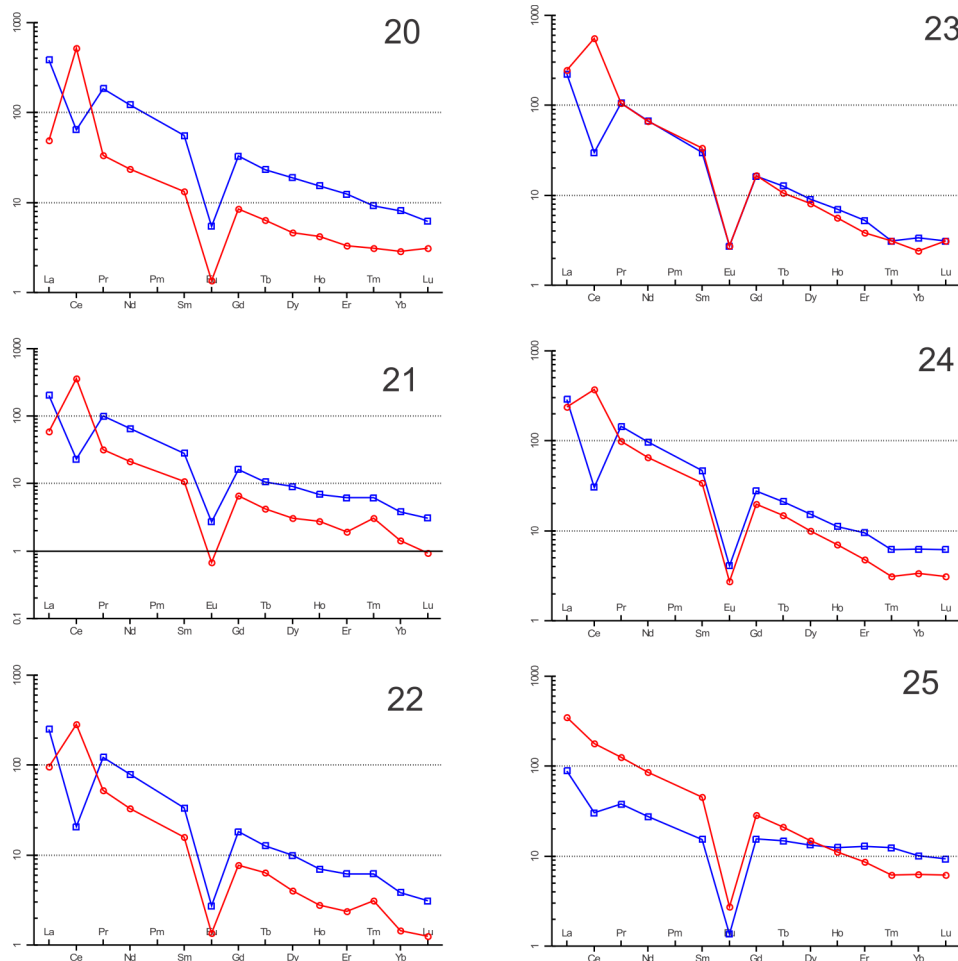


Figure 71 – Chondrite-normalized patterns of extracted REE after the complete leaching process. Step 1 - blue line; Step 2 - red line. Chondrite values from [Boynton \(1984\)](#).

4.5.8 Mass transfer and volumetric strain

The compositional change from saprock to topsoil was quantified in order to assess the elements enrichment/depletion along the profile, comparing the element contents of the most weathered sample 20 with those of sample 25 (parental muscovite-biotite granite). The fractional mass change “Tau” ($\tau_{i,j}$) between samples is calculated by relating the content (C) of an element (j) in a weathered sample (w) with the content of the same element in the parental material (p), both normalized to an immobile element (i), according to the equation presented by [Brimhall & Dietrich \(1987\)](#):

$$\tau_{i,j} = \frac{C_{i,p}C_{j,w}}{C_{i,w}C_{j,p}} - 1, \quad (4.4)$$

where $-1 \leq \tau_{i,j} < 0$ indicates element depletion, $0 < \tau_{i,j} < \infty$ indicates element enrichment and $\tau = 0$ means no mass transfer. Some elements commonly regarded as conservative during granite weathering such as Th, Sn, Ti, Hf, Zr, Fe, Nb and Al

considered as immobile candidates. Zr, Th and Hf were disregarded because they are mostly hosted in zircon, which can be highly heterogeneously distributed in granitic rocks. In addition to it, the zircon grains observed in this study are highly metamictic and fractured, which could facilitate for those elements to “escape” zircon and be somehow mobilized in the weathering profile. Sn is mainly incorporated in cassiterite - found in the most weathered sample - but it is also heterogeneously distributed in the SDG: the Pela Ema mine and its vicinity is only a locally enriched cassiterite area, and do not represent the overall granite. Fe was not used as immobile element because it is very sensitive to redox conditions. Ti - at least in samples of this study - is mostly incorporated in Fe-oxides and was not found forming a phase of its own, although detrital ilmenite had been found in other areas of the massif (SANTANA et al., 2015). This is suggestive that Ti-phases are not homogeneously distributed in the SDG. Nb is concentrated in trace amounts, was not identified forming a phase of its own in samples analysed in this study, but it is known to occur in the Serra Verde deposit area (WARD CARMEN, 2017), indicating irregular distribution. In opposition to the elements aforementioned, Al_2O_3 occurs as a major constituent and is rather homogeneous in the granite, and therefore was chosen as immobile element for mass transfer estimation. The obtained τ coefficients are summarized in Table 14 and discussed in the relevant section.

The numbers reveal that the oxides of Si, Ca, Mg, Na and K were strongly removed during the weathering process. The depletion of Si is progressive upwards, with τ values, from sample 24 to 20, ranging from -0.11 to -0.65, respectively. Depletion of alkalis start in the early stages of weathering, being almost completely removed in the uppermost horizon. Nb, Th and Zr are relatively conservative, with τ values close to zero. Tin is an exception, being strongly gained in the uppermost horizon, possibly due to cassiterite residual concentration. The weathering also promoted gain of Fe and Ti in sample 20 horizon with $\tau = 0.34$ and 0.33 , respectively, explained by the progressive accumulation of Fe-oxides and biotite relict. P_2O_5 contents are low, ranging around 0.02 wt%, and did not yield significant trends to be evaluated. However, the observed depletion in sample 20 is much lower, reflecting monazite-(Ce) and xenotime-(Y) residual concentration.

The volumetric strain (ϵ) was quantified based in the equation presented by Brimhall & Dietrich (1987), assuming Al as the immobile element, as follows:

$$\epsilon_{i,w} = \frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} - 1, \quad (4.5)$$

where the greek letter ρ denotes for dry bulk density and the other subscripts as already explained in Equation 4.4. Average density values for the saprolite (samples 24-21) and for the uppermost soil sample 20 were taken from Ward Carmen (2017) (p. 208), who reports densities of 1.71 and 1.56 g/cm³, respectively. The ϵ values obtained for samples

Tabela 14 – Calculated Tau coefficients of elements along the weathering profile, compared with sample 25 and assuming Al as the immobile element.

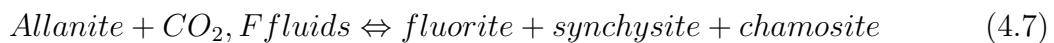
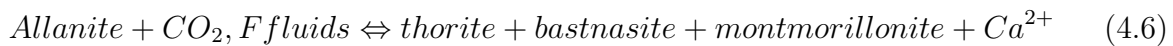
Sample	20	21	22	23	24
SiO ₂	-0.65	-0.27	-0.20	-0.14	-0.11
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.34	-0.02	0.05	0.03	0.23
CaO	-0.99	-0.98	-0.98	-0.95	-0.96
MgO	-0.65	-0.85	-0.79	-0.65	0.13
Na ₂ O	-0.97	-0.92	-0.91	-0.89	-0.85
K ₂ O	-0.73	-0.35	-0.22	-0.05	0.07
TiO ₂	0.33	-0.02	0.07	0.25	0.25
P ₂ O ₅	-0.06	-0.96	-0.95	-0.90	-0.95
Nb	0.19	-0.03	0.08	0.16	0.04
Th	0.06	0.08	0.09	-0.06	0.27
Sn	1.14	-0.30	-0.28	-0.33	0.38
Zr	-0.24	-0.21	-0.22	-0.04	-0.08
La	-0.58	-0.64	-0.38	0.08	-0.07
Ce	0.01	-0.14	-0.20	0.62	0.12
Pr	-0.55	-0.62	-0.34	0.15	-0.01
Nd	-0.57	-0.63	-0.40	0.05	-0.02
Sm	-0.61	-0.69	-0.48	-0.05	-0.04
Eu	-0.60	-0.63	-0.30	-0.09	0.02
Gd	-0.64	-0.66	-0.49	-0.29	-0.18
Tb	-0.63	-0.63	-0.45	-0.31	-0.23
Dy	-0.59	-0.54	-0.40	-0.38	-0.31
Ho	-0.54	-0.47	-0.33	-0.43	-0.34
Er	-0.53	-0.39	-0.28	-0.46	-0.44
Tm	-0.49	-0.34	-0.20	-0.41	-0.44
Yb	-0.46	-0.26	-0.18	-0.38	-0.43
Lu	-0.50	-0.26	-0.28	-0.45	-0.44
Y	-0.64	-0.60	-0.55	-0.59	-0.49

20 to 24 are -0.25, 0.12, 0.22, 0.27 and 0.31, respectively. Since $\epsilon > 0$ indicates volume dilation and $\epsilon < 0$ indicates volume collapse, there was progressive volume increase from sample 24 to 21, and volume reduction in the uppermost horizon, relative to the parental granite (sample 25).

4.5.9 Discussions

The presence of LREE fluorocarbonates is understood as an evidence of the involvement of CO₂,F-rich fluids during the granite evolution. Those phases are even more abundant than monazite and xenotime in the parental granite, and since they are more easily dissolved during weathering (SANEMATSU; WATANABE, 2016) they play a major role in supplying the REE to the weathering system. The characteristics of the LREE fluorocarbonates such as texture, dimension and mode of occurrence suggest secondary or

hydrothermal processes upon primary minerals. In most cases, the LREE fluorocarbonates needles/rosettes occur as pseudomorphs after euhedral precursors, often filling vesicles. Indirect evidence of their secondary nature is the occurrence of a thorite core surrounded by a rim of LREE fluorocarbonates, as well as the intergrowth of fluorite and LREE fluorocarbonates (refer to Figure 69f and h), which could be explained in accordance to the equations presented by Littlejohn (1981):



The reactions require allanite as a precursor phase, but allanite was not detected in the polished sections of saprock muscovite-biotite granite (sample 25). The allanite absence could be due the low representativeness that a 4x2 cm thin section provides of a batholith-sized massif - if it still occurs in the parental rock or as relicts in the weathered samples - or an evidence that most of it was altered and replaced with secondary phases. Macambira (1983), Teixeira & Botelho (2006), Santana et al. (2015), Ward Carmen (2017) report allanite in the SDG corroborating its existence in the massif - but is more common in the biotite granite than in the muscovite-biotite granite facies. The Mocambo granitic massif studied by Vieira (2016) and the Pedra Branca granitic massif surveyed by Costa (2019) are granites related to the SDG that also belong to the Goiás Tin Province. In those, the authors also found allanite, in addition to other REE-bearing minerals. The mineral assemblage involving LREE fluorocarbonates and fluorite - and the absence of calcite - is an indication of the secondary, late-magmatic formation of those minerals in a condition of low P-T (WILLIAMS-JONES; WOOD, 1992), during a time span when the granite had already been brought to relatively low crustal levels. Titanite is another potential precursor phase for the LREE fluorocarbonates (PAN et al., 1993; PRICE et al., 1999; MIDDLETON et al., 2013), and is a common accessory in the SDG, being reported by Macambira (1983), Bilal et al. (1997), Teixeira & Botelho (2006) and Ward Carmen (2017). Titanite was found in heavy mineral concentrates reported by Santana et al. (2015), corroborating its existence in the SDG.

The τ values and absolute REE contents yield a trend of enrichment/depletion in specific horizons along the transect. La, Pr and Nd are clearly being concentrated in sample 23. Likewise is Ce, but in higher degree than the others, specially in sample 23 horizon and in the uppermost horizon. Consequently, the REE budget in leachate solutions are mostly composed by Ce, which was better recovered following step-2. As mentioned, that step was carried out with hydroxylammonium chloride - a reducing agent - suggesting that Ce is more related to phases that have higher solubility under reducing conditions. Unlike other studies such as those reviewed by Sanematsu & Watanabe (2016), the accumulation

of Ce occurs in two horizons: the uppermost one with moderate positive Ce anomaly, and in sample 23 horizon, with weak positive anomaly. Ce accumulation near surface where oxidant conditions tend to be stronger, promotes Ce^{3+} to oxidise to Ce^{4+} forming cerianite in the presence of Fe-oxides. This is well established by the studies of (MOLDOVEANU; PAPANGELAKIS, 2012; MOLDOVEANU; PAPANGELAKIS, 2013; XU et al., 2017) but the fact that it also accumulates in a lower horizon coupled with minimal recovery by step-1 (ion-exchangeable fraction), can indicate that a significant proportion of Ce is present as non ion-exchangeable nature also in lower horizons. No cerianite was found in saprock or weathered samples herein analysed. One possible explanation is that indeed there is cerianite, but the low representativeness of the resin blocks constrains the search for the mineral. A second possible explanation is that a fraction Ce in this specific weathered system is not Ce^{4+} , but Ce^{3+} and incorporated, or somehow associated, to Fe-oxides without further precipitation into cerianite. Studies have shown that Ce is not necessarily oxidised and strongly fractionated from other REE during weathering (JANOTS et al., 2015). On the other hand, samples with negative Ce anomalies can still contain significant amounts of Ce^{4+} (RAM et al., 2019). In any case, regardless the presence of Ce as either Ce^{4+} and/or Ce^{3+} , it is clearly being concentrated in the uppermost horizons, illuviated from mid-profile to accumulate in sample 23 horizon, and predominately recovered using a reducing agent (step-2).

The other LREE follow a different pattern, i.e: illuviation from upper horizons and concentration in sample 23 horizon, mostly as adsorbed species because they were mostly recovered following step-1. In this respect, the material analysed can be considered predominantly as an ion adsorption-type ore (except Ce), although the REE contents in leachate solutions are lower than those from other IAD occurrences (SANEMATSU; KON, 2013; SANEMATSU et al., 2013; WARD CARMEN, 2017; ESTRADA et al., 2019). The HREE are all depleted in overlying horizons above the parental granite. In fact, the parental granite is relatively poor in HREE minerals and this reflects in the final HREE contents in weathered material. Other HREE, specially Y, are incorporated in LREE-fluorocarbonates as impurities possibly derived from thorite and/or zircon during hydrothermal mobilization, so these minerals are ascribed to contribute to the overall HREE in the weathered system. In addition to the relatively lower contents, the HREE depletion during granite weathering can be explained in terms of their higher stability with ligands present in percolating water, under supergene conditions. Studies report that the HREE are more stable with OH^- and CO_3^{2-} complexants, and therefore more susceptible to be leached out from the profile (KLUNGNESS; BYRNE, 2000; LUO; BYRNE, 2004; AIDE; AIDE, 2012). The breakdown of fluorite and LREE fluorocarbonates could also contribute to leach out a proportion of the HREE, as they preferentially associate with F rather than the LREE (MILLERO, 1992; GRAMACCIOLI et al., 1999). The role of organic acids is still controversial in terms of which REE form the most stable complexes,

but they could also play a role in mobilizing the REE in the weathering system.

The volumetric strain parameters indicate dilation of the initial rock volume in horizons of samples 24 to 21 ($\epsilon > 0$) and volume collapse in upper horizon sample 20 ($\epsilon < 0$). The physical changes in this case are best explained in terms of mass gain/loss coupled with changes in porosity. Sample 20 horizon contraction ($\epsilon < 0$) can be explained in terms of the intense mass loss with percolating water, specially of SiO_2 , K_2O and Na_2O , which exceeds the effects of volume gain from clays and residual enrichment of Al_2O_3 , and dense Fe-oxides, Zr, Ti, Sn and Nb-phases. All the lower horizons exhibit volume dilation, explained by the increase in porosity with weathering and lower ratios of mass loss than the uppermost horizon. In addition to it, the weathering of micas can cause volume expansion and physical disturbance of minerals in the vicinity, increasing the overall porosity (GOODFELLOW et al., 2016; HAYES et al., 2019).

The kinetics of REE mobility during pedogenetic processes seems to be a balance between many physico-chemical factors as reviewed by Laveuf & Cornu (2009), but in this study we discuss this matter in three fronts, all influencing on its own way: clay amount and weathering degree; clay type and its cation exchange capacity (CEC); and point of zero charge (PZC). The correlation of clay amount and weathering degree with REE content is straightforward, i.e., the more weathered the parental granite is the more argillaceous it becomes and, as natural REE scavengers by adsorption, the clay-rich horizons tend to be potentially more REE enriched. One example is sample 25 (clay-poor), where Step-1 contribution to REE recovery is minimum compared with other clay-rich samples where the same step is notably more significant. The CEC of clay minerals found in this study increases in the order *kaolinite* < *illite* < *vermiculite* < *smectite* (LEPSCH, 2016), but since the two latter are minor constituents, the former two clays actually dictate the REE accumulation (except Ce) in the weathered profile. Both illite and kaolinite are identified in early stages of weathering, corroborating their importance in retaining the REE. Other phases such as gibbsite and goethite only appear in top samples 21 and 20, where drainage is higher and pH is more acidic. In the uppermost horizon, acidic pH, excess of Al_2O_3 and organic acids constrain the adsorption capacity of clays because more H^+ and Al^{3+} are available to compete with the REE^{3+} in neutralizing the clay's negative surface charge, but that is counterbalanced by the clay abundance and Fe,Mn-oxides (preferential hosts for Ce). The point of zero charge (PZC) of kaolinite and illite is 3.6 and 2.5 respectively (KOSMULSKI, 2009) and, as the pH of the weathered profile is above that, ranging from $\sim 4.5 - 5.5$, both kaolinite and illite are negatively charged surfaces and liable of receiving the REE as adsorbed species in all horizons. The accumulation horizon where sample 23 is located could reflect the best local conditions where the highest adsorption capacity of the REE species on clays at a less acidic pH ~ 5.3 , coupled with the highest rate of REE fluorocarbonates breakdown. Horizon 23 would be the target in case of mining operations. The Figure 72 summarizes the REE mobility model along the profile in respect to the

general features discussed.

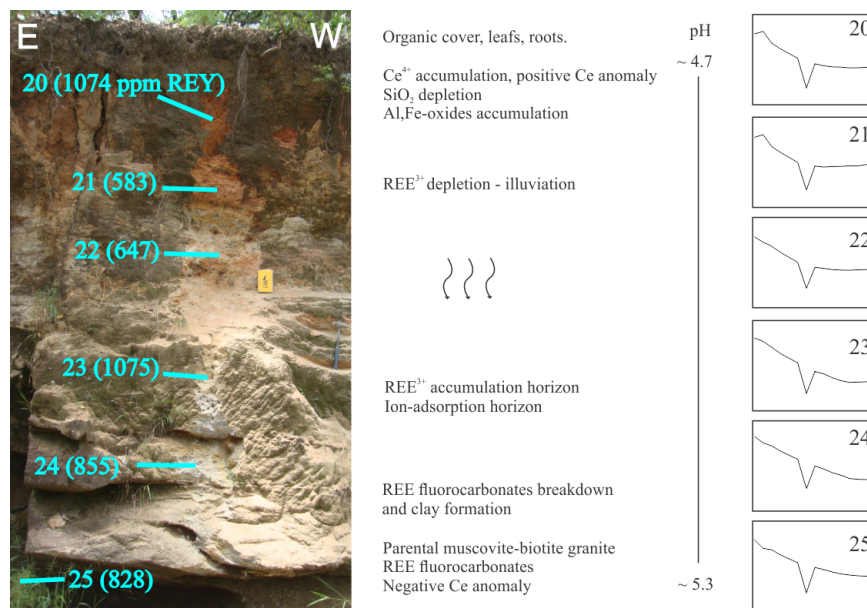


Figura 72 – Schematic model of REE mobility in the weathering profile surveyed.

4.5.10 Conclusions

The overall features observed in the SDG enable it to be compared with other important granite-related REE mineralizations, but also presents some contrasts, specially regarding the Ce behaviour and dominance in leachate solutions. The studied weathering profile exhibits REE enrichment when compared with the parental granite, but the weakly adsorbed REE, or the ion-exchangeable fraction, is somewhat lower than other deposits worldwide and is not in the same level of economic potential. Kaolinite and illite are the major clays, acting as depository for the adsorbed REE ions. The leaching experiments proved to be specially suitable for the recovery of Ce, specially following step-2, associated with Fe-oxides. SEM analysis attested the existence of REE fluorocarbonates as the main REE suppliers during the granite weathering. Two levels of the profile were found to concentrate the REE: the uppermost horizon, dominated by Ce and the mid-profile sample 23, being regarded as the accumulation zone for the illuviated REE from horizons above. Ce is the main species in both, suggesting that it can occur in both Ce^{4+} state - associated with Fe-oxides - and Ce^{3+} - illuviated with soil solutions to the accumulation horizon. The fine-grained muscovite-biotite granite, and the coarse-grained biotite granite from Serra Verde deposit, are only two facies of the SDG. Given its batholith dimensions and multiple facies, more research in others areas within the massif could add in the understanding of the overall genetic models for weathering-related REE mineralization in granites.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. SEM analyses carried out in the Microanalysis and Microscopy lab - DEGEO/EM - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

5 Conclusões

O trabalho permitiu concluir que o granito da Serra do Encosto tem características que permitem considerá-lo como uma fonte de ETR. Já o perfil analisado no granito da Serra Dourada mostrou-se interessante em termos de recuperação de ETR, mas especialmente com relação ao Ce, que é dominante. Entretanto, a facies analisada é de ocorrência restrita às bordas do maciço e o perfil contendo o saprólito mineralizado não é volumoso. Comparando o perfil estudado na Serra Dourada com as ocorrências da Serra do Encosto, este último tem maior potencial em termos de teores, mineralogia de ETR e volume de material mineralizado.

As técnicas adotadas mostraram-se adequadas ao estudo proposto. Muitos minerais de ETR puderam ser identificados e estudados com detalhe apropriado aos objetivos do trabalho. O mapeamento das facies que compõem a Serra do Encosto pode futuramente ser feito em maior detalhe, para avaliar a continuidade lateral das ocorrências. Sobre a continuidade vertical, trabalhos com sondagens deverão ser utilizados. Entretanto, dentro das limitações desta pesquisa, o mapeamento superficial mostrou-se uma boa ferramenta para uma primeira aproximação e determinação das áreas dentro do maciço mais interessantes para aprofundamento da prospeção. Em um eventual caso em que seja possível a realização de um furo exploratório pioneiro, este poderia ser feito nos campos com ocorrência de laterita, passando por todos os níveis de saprólito até a rocha sã. Das facies estudadas, o granito vermelho-róseo equigranular/porfírico é a mais abundante e enriquecida em minerais de ETR, sendo o alvo preferencial. Trabalhos futuros poderiam envolver testes de extração sequencial e reações de troca iônica em amostras enriquecidas em ETR do granito da Serra do Encosto, para verificação mais detalhada do quanto os ETR podem ser recuperados. Análises de química mineral mais detalhada também podem ser úteis para a determinação mais precisa de algumas fases minerais, principalmente aquelas do grupo dos fluorocarbonatos de ETR.

Os teores de ETR observados no granito da Serra do Encosto são significativos, comparáveis a outras ocorrências e depósitos tipo adsorção iônica importantes. Embora os ETRP sejam mais valorizados que os ETRL, o fato de o granito da Serra do Encosto ser mais enriquecido nestes últimos não o invalida como potencial fonte daqueles elementos de maneira geral para a sociedade moderna. Finalmente, entende-se que este trabalho pôde, dentro das limitações do autor, contribuir minimamente que seja com a caracterização de mais um corpo granítico com importantes teores de ETR e mineralogia correlata. É tão somente mais um pequeno passo dado no sentido do estudo e da valorização dos recursos naturais do Brasil.

Bibliografia

ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. CETEM, 1994. Citado na página 33.

AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. *ISRN Soil Science*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2012, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 52, 125 e 157.

ALLÈGRE, C.; DAM, D. K. van. *From stone to star: A view of modern geology*. [S.l.]: Harvard University Press CT, 1992. Citado na página 35.

ANAND, R. R.; PAINE, M. Regolith geology of the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for exploration. *Australian Journal of Earth Sciences*, Taylor & Francis, v. 49, n. 1, p. 3–162, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 129.

AUBERT, D.; STILLE, P.; PROBST, A. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 65, n. 3, p. 387–406, 2001. Citado na página 45.

BAO, Z.; ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 519–535, 2008. Citado 7 vezes nas páginas 12, 44, 45, 46, 48, 49 e 133.

BARBOSA, O. et al. Projeto Brasília-Goiás. *Ministério das Minas e Energia (MME), Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), Prospec SA*, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 132 e 136.

BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of petrology*, Oxford University Press, v. 37, n. 3, p. 521–552, 1996. Citado 5 vezes nas páginas 50, 71, 123, 126 e 128.

BILAL, E. et al. Geochemistry of two Proterozoic A-type granites of Goiás state, Brazil: possible links with rapakivi series. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, v. 69, p. 349–365, 1997. Citado 6 vezes nas páginas 132, 135, 137, 139, 140 e 156.

BINGHUI, C.; SHOUJUN, Y. The Geological and Geochemical Characteristics of Late Yanshanian Granites in Renju-Huangshe Area, Pingyuan, Guangdong. *Journal of Zhongshan University*, p. 130–133, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T. Rare earths and the balance problem. *Journal of Sustainable Metallurgy*, Springer, v. 1, n. 1, p. 29–38, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 27.

BINNEMANS, K. et al. Rare earths and the balance problem: how to deal with changing markets? *Journal of Sustainable Metallurgy*, Springer, v. 4, n. 1, p. 126–146, 2018. Citado na página 89.

BLENCH, T. The Steenkampskraal rare earths and thorium project in South Africa. In: *Thorium and Rare Earths Conference. The Southern Africa Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town*. [S.l.: s.n.], 2010. p. 45–58. Citado na página 37.

- BOULANGÉ, B.; COLIN, F. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry*, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 701–711, 1994. Citado na página 45.
- BOYNTON, W. V. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In: HENDERSON, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1984, (Developments in Geochemistry, v. 2). p. 63–114. Citado 8 vezes nas páginas 13, 18, 69, 80, 81, 94, 141 e 153.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. *The nature and properties of soils*. 11. ed. [S.l.]: Prentice Hall, Inc, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 54.
- BRASÍLIA-GOIÁS, P. Relatório final. o. *Barbosa et all. Petrópolts, DNPM/PROSPEC*, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 90.
- BRAUN, J.-J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990. Citado na página 129.
- BRIMHALL, G. H.; DIETRICH, W. E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 51, n. 3, p. 567–587, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 153 e 154.
- BRITANNICA, E. "Mandarin language". 2014. Disponível em: <<https://www.britannica.com/topic/Mandarin-language>>. Citado na página 45.
- BROOKINS, D. G. Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one bar pressure. *Geochemical Journal*, GEOCHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, v. 17, n. 5, p. 223–229, 1983. Citado na página 51.
- CAMERON, A. G. Abundances of the elements in the solar system. *Space Science Reviews*, Springer, v. 15, n. 1, p. 121–146, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 35.
- CANTRELL, K. J.; BYRNE, R. H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 51, n. 3, p. 597–605, 1987. Citado na página 51.
- CATLOS, E. J. Versatile monazite: resolving geological records and solving challenges in materials science: Generalizations about monazite: Implications for geochronologic studies. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 98, n. 5-6, p. 819–832, 2013. Citado na página 123.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, Mineralogical Association of Canada, v. 8, n. 5, p. 333–340, 2012. Citado 11 vezes nas páginas 25, 26, 28, 33, 34, 37, 38, 39, 40, 48 e 89.
- CHENGYU, W.; DIANHAO, H.; ZHONGXUN, G. REE Geochemistry in the Weathered Crust of Granites, Longnan Area, Jiangxi Province. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, Geological Publishing House, v. 3, n. 2, p. 193–209, 1990. Citado 4 vezes nas páginas 12, 46, 49 e 51.
- CHI, R.; TIAN, J. *Weathered crust elution-deposited rare earth ores*. [S.l.]: Nova Science Publishers, Inc., 2008. Citado 8 vezes nas páginas 12, 28, 43, 46, 47, 89, 132 e 133.

- CONDIE, K. C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical geology*, Elsevier, v. 104, n. 1-4, p. 1–37, 1993. Citado na página 85.
- CONDIE, K. C.; DENGATE, J.; CULLERS, R. L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 59, n. 2, p. 279–294, 1995. Citado na página 45.
- COPPIN, F. et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, Elsevier, v. 182, n. 1, p. 57–68, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 53.
- COSTA, N. O. d. *Mineralogia, geoquímica e potencial econômico de ocorrências de terras raras do maciço granítico Pedra Branca, Goiás*. Tese (Tese de doutorado) — Universidade de Brasília, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 87, 122 e 156.
- COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. Citado na página 33.
- DARDENNE, M. A. The Brasília fold belt. In: DARDENNE, M. et al. (Ed.). *Tectonic Evolution of South America*. [S.l.]: CPRM - Rio de Janeiro, 2000. v. 1. Citado 3 vezes nas páginas 91, 92 e 135.
- DENG-HONG, W. et al. Progress, problems and research orientation of ion-adsorption type rare earth resources. *Rock and Mineral Analysis*, Rock and Mineral Analysis, v. 32, n. 5, p. 796–802, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 12, 43, 44, 45 e 46.
- DENG, Z. Characteristics and genesis of the Datian HREE granite, southern Jiangxi. *Journal of Guilin College of Geology*, v. 8, p. 39–48, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.
- DIAN, T. X. L. M. Y. Slope slide in in-situ leaching of ionic type rare-earth ore and its countermeasures. 2000. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 48.
- DIANHAO, H.; CHENGYU, W.; JIUZHU, H. REE geochemistry and mineralization characteristics of the Zudong and Guanxi granites, Jiangxi Province. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 139–157, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 12, 46 e 49.
- DUDDY, L. R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, Elsevier, v. 30, n. 4, p. 363–381, 1980. Citado na página 45.
- EADE, K. E.; FAHRIG, W. F. *Regional, lithological, and temporal variation in the abundances of some trace elements in the Canadian Shield*. [S.l.]: Department of Energy, Mines and Resources, 1973. v. 72. Citado na página 85.
- ESTRADE, G. et al. REE concentration processes in ion adsorption deposits: Evidence from the Ambohimirahavavy alkaline complex in Madagascar. *Ore Geology Reviews*, Elsevier, v. 112, p. 103027, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 133, 152 e 157.
- FERRIS, A.; JEPSON, W. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 51, n. 2, p. 245–259, 1975. Citado na página 53.

- FILHO, P. C. d. S.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 37, p. 753–760, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 11, 26, 33, 37 e 38.
- FRASCA, A. A. S.; RIBEIRO, P. S. E. Carta geológico-geofísica: Folha SD-22-XD-III-Palmeirópolis. CPRM, 2017. Citado na página 57.
- FROST, B. R. et al. A geochemical classification for granitic rocks. *Journal of petrology*, Oxford University Press, v. 42, n. 11, p. 2033–2048, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 13, 75 e 76.
- GADOLIN, J. *Undersökning af en svart tung stenart ifrån Ytterby stembrott i Roslagen*. [S.l.: s.n.], 1794. Citado na página 33.
- GALUSKIN, E. V. et al. Morphology, composition and structure of low-temperature P 4/nnc high-fluorine vesuvianite whiskers from Polar Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, Mineralogical Association of Canada, v. 41, n. 4, p. 843–856, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 68.
- GAO, S. et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et cosmochimica acta*, Elsevier, v. 62, n. 11, p. 1959–1975, 1998. Citado na página 85.
- GOODFELLOW, B. W. et al. The chemical, mechanical, and hydrological evolution of weathering granitoid. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, Wiley Online Library, v. 121, n. 8, p. 1410–1435, 2016. Citado na página 158.
- GOSEN, B. S. V. et al. Rare-earth elements. *Critical mineral resources of the United States — Economic and environmental geology and prospects for future supply*, U.S. Geological Survey, Professional Paper 1802, p. 01–031, 2017. Citado na página 40.
- GRAMACCIOLI, C. M.; DIELLA, V.; DEMARTIN, F. The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons; some examples in minerals. *European Journal of Mineralogy*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Science Publishers, v. 11, n. 6, p. 983–992, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 157.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 35.
- HARLAVAN, Y.; EREL, Y. The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 66, n. 5, p. 837–848, 2002. Citado na página 127.
- HASUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M. D. Geocronologia do centro-oeste brasileiro. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, v. 19, n. 1, p. 5–26, 2019. Citado na página 139.
- HAXEL, G.; HEDRICK, J.; ORRIS, G. *Rare earth elements: critical resources for high technology*. [S.l.]: US Department of the Interior, US Geological Survey, 2002. v. 87. Citado 3 vezes nas páginas 11, 35 e 36.
- HAYES, J. L. et al. Porosity production in weathered rock: Where volumetric strain dominates over chemical mass loss. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 5, n. 9, p. eaao0834, 2019. Citado na página 158.

- HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: *Developments in geochemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1984. v. 2, p. 1–32. Citado 4 vezes nas páginas 33, 36, 39 e 40.
- HERRMANN, A. Yttrium and lanthanides. *Handbook of geochemistry*, Springer Berlin, v. 2, n. 39, p. 57–71, 1970. Citado na página 39.
- HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. REE Mineralogy and Resources. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, v. 49, p. 129–291, 2016. Citado 20 vezes nas páginas 11, 12, 19, 28, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53 e 55.
- HUANG, W. Geochemical characteristics of the Laishi REE deposits in Xinfeng County, Guangdong Province. *Geology of Nonferrous Metals of Guangdong Province*, v. 2, p. 26–37, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 12, 49 e 127.
- ISHIHARA, S. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. *Mining Geology*, The Society of Resource Geology, v. 27, n. 145, p. 293–305, 1977. Citado na página 48.
- ISHIHARA, S. et al. REE Abundance and REE Minerals in Granitic Rocks in the Nanling Range, Jiangxi Province, Southern China, and Generation of the REE-rich Weathered Crust Deposits. *Resource Geology*, Wiley Online Library, v. 58, n. 4, p. 355–372, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 12, 45 e 49.
- JANOTS, E. et al. Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge. *Geochimica et cosmochimica acta*, Elsevier, v. 153, p. 134–148, 2015. Citado na página 157.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 408, p. 1339–1343, 2006. Citado na página 28.
- KLUNGNESS, G. D.; BYRNE, R. H. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 99–107, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 125 e 157.
- KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 337, n. 2, p. 439–448, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 158.
- KOSMULSKI, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 353, n. 1, p. 1–15, 2011. Citado na página 55.
- KYNICKY, J.; SMITH, M. P.; XU, C. Diversity of rare earth deposits: the key example of China. *Elements*, Mineralogical Association of Canada, v. 8, n. 5, p. 361–367, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 133.
- LATRUBESSE, E. *Geomorfologia do estado de Goiás e Distrito Federal*. [S.l.]: Secretaria de Indústria e Comércio de Goiás, 2006. Citado na página 30.

- LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, Elsevier, v. 154, n. 1-2, p. 1–12, 2009. Citado na página 158.
- LEPSCH, I. F. *19 lições de Pedologia*. [S.l.]: Oficina de Textos, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 12, 53, 54 e 158.
- LI, Y. H. M.; ZHAO, W. W.; ZHOU, M.-F. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: an integrated genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, Elsevier, v. 148, p. 65–95, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.
- LITTLEJOHN, A. *Alteration products of accessory allanite in radioactive granites from the Canadian Shield*. [S.l.], 1981. Citado 4 vezes nas páginas 50, 96, 124 e 156.
- LIU, X.; BYRNE, R. H. Comprehensive Investigation of Yttrium and Rare Earth Element Complexation by Carbonate Ions Using ICP-Mass Spectrometry. *Journal of Solution Chemistry*, Springer, v. 27, n. 9, p. 803–815, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- LUO, Y.-R.; BYRNE, R. H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 68, n. 4, p. 691–699, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 125 e 157.
- MA, C.; EGGLETON, R. A. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay minerals*, Springer, v. 47, n. 2, p. 174–180, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 12, 53 e 54.
- MACAMBIRA, M. J. B. *Ambiente geológico e mineralizações associadas ao granito Serra Dourada (extremidade meridional)-Goiás*. Dissertação (Dissertação de mestrado) — University of Pará, 1983. Citado 8 vezes nas páginas 57, 95, 132, 136, 138, 139, 156 e 187.
- MACKINTOSH, R. et al. *Nucleus: A trip into the Heart of Matter*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2002. Citado na página 35.
- MARIANO, A. N.; JR, A. M. Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, Mineralogical Association of Canada, v. 8, n. 5, p. 369–376, 2012. Citado na página 149.
- MARINI, O. et al. *Projeto Serra Dourada. Relatório Final*. [S.l.], 1974. v. 1, n. 7, 188 p. Citado 4 vezes nas páginas 65, 92, 132 e 136.
- MARINI, O.; BOTELHO, N. A província de granitos estaníferos de Goiás. *Brazilian Journal of Geology*, v. 16, n. 1, p. 119–131, 1986. Citado 5 vezes nas páginas 31, 57, 92, 132 e 136.
- MARINI, O. et al. As faixas de dobramentos Brasília, Uruaçu e Paraguai-Araguaia e o maciço mediano de Goiás. *Geologia do Brasil*, DNPM Brasília, p. 251–303, 1984. Citado na página 135.
- MARINI, O. J.; BOTELHO, N. F.; ROSSI, P. Elementos Terra Raras em granitóides da Província Estanífera de Goiás. *Brazilian Journal of Geology*, v. 22, n. 2, p. 61–72, 1992. Citado 7 vezes nas páginas 57, 87, 92, 132, 136, 137 e 139.

- MARINI, O. J. et al. Contribuição à geologia do pré-cambriano da porção central de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 7, n. 4, p. 304–324, 1977. Citado 3 vezes nas páginas 92, 132 e 136.
- MARQUES, G. C. *Geologia dos grupos Araí e Serra da Mesa e seu embasamento no sul do Tocantins*. Tese (Dissertação de mestrado) — Universidade de Brasília, 2011. Citado na página 135.
- MENTANI, T. et al. So-called “ion-adsorption type” REE deposits found in weathered crust of ilmenite-series granite in northern Vietnam. In: *2010 GSA Denver Annual Meeting*. [S.l.: s.n.], 2010. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 133.
- MIDDLETON, A. W. et al. Accessory phases from the Soultz monzogranite, Soultz-sous-Forêts, France: implications for titanite destabilisation and differential REE, Y and Th mobility in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, Elsevier, v. 335, p. 105–117, 2013. Citado na página 156.
- MILLERO, F. J. Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 56, n. 8, p. 3123–3132, 1992. Citado na página 157.
- MINERAL, C. *Serra Verde anuncia nova rota tecnológica e redução da pegada ambiental em Minaçu*. 2020. Last accessed 14 December 2021. Disponível em: <<https://www.conexaomineral.com.br/noticia/1738/serra-verde-anuncia-nova-rota-tecnologica-e-reducao-da-pegada-ambiental-em-minacu.html>>. Citado na página 131.
- MINERAL, C. *Mineração Serra Verde já tem compradores para sua produção de concentrado de terras raras*. 2021. Last accessed 14 December 2021. Disponível em: <<https://www.conexaomineral.com.br/noticia/2027/mineracao-serra-verde-ja-tem-compradores-para-sua-producao-de-concentrado-de-terras-raras.html#>>. Citado na página 131.
- MIRANDA, A. C. R. *Caracterização da mineralização de estanho e índio do Maciço Sucuri, província estanífera de Goiás*. Dissertação (Dissertação de mestrado) — Universidade de Brasília, 2018. Citado na página 87.
- MIYASHIRO, A. Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *Amer. Jour. Sci.*, v. 274, p. 321–355, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 76.
- MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy*, Elsevier, v. 117, p. 71–78, 2012. Citado na página 157.
- MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy*, Elsevier, v. 131, p. 158–166, 2013. Citado na página 157.
- MONTOYA, A. M. Z. *Caracterização mineralógica, geoquímica e potencial econômico de ocorrências de terras raras do maciço granítico Serra do Mendes, Goiás*. 2017. Citado na página 87.

- MURAKAMI, H.; ISHIHARA, S. REE mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and the southern Jiangxi Province, China. *Resource Geology*, Blackwell Publishing Asia, v. 58, n. 4, 2008. Citado na página 45.
- NESBITT, H.; YOUNG, G. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *nature*, Nature Publishing Group, v. 299, n. 5885, p. 715–717, 1982. Citado na página 72.
- NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, v. 279, p. 206–210, 1979. Citado na página 45.
- NETO, J. M. d. R. Geocronologia dos granitos da região centro-oeste. p. 13, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 137 e 138.
- NETO, J. M. d. R. *Evolução geotectônica da bacia do alto Tocantins, Goiás*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 137 e 138.
- NEUMANN, H.; JENSEN, B. B.; BRUNFELT, A. O. Distribution patterns of rare earth elements in minerals. *Rev. nor. geológ*, v. 50, p. 357–373, 1966. Citado na página 40.
- NEVES, B. B. de B.; NETO, M. d. C. C.; FUCK, R. A. From Rodinia to Western Gondwana: an approach to the Brasiliano-Pan African cycle and orogenic collage. *Episodes*, International Union of Geological Sciences, v. 22, p. 155–166, 1999. Citado na página 135.
- OELKERS, E. H.; VALSAMI-JONES, E.; RONCAL-HERRERO, T. Phosphate mineral reactivity: from global cycles to sustainable development. *Mineralogical Magazine*, Cambridge University Press, v. 72, n. 1, p. 337–340, 2008. Citado na página 50.
- OVERSTREET, W. C. *The geologic occurrence of monazite*. [S.l.], 1967. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 37.
- PADRONES, J. T.; IMAI, A.; TAKAHASHI, R. Geochemical behavior of rare earth elements in weathered granitic rocks in Northern Palawan, Philippines. *Resource Geology*, Wiley Online Library, v. 67, n. 3, p. 231–253, 2017. Citado na página 133.
- PAN, Y.; FLEET, M. E.; MACRAE, N. D. Late alteration in titanite (CaTiSiO₅): redistribution and remobilization of rare earth elements and implications for U/Pb and Th/Pb geochronology and nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 57, n. 2, p. 355–367, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 156.
- PEACOCK, M. A. Classification of igneous rock series. *The Journal of Geology*, University of Chicago Press, v. 39, n. 1, p. 54–67, 1931. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 76.
- PECCERILLO, A.; TAYLOR, S. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contributions to mineralogy and petrology*, Springer, v. 58, n. 1, p. 63–81, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 141.
- PIMENTEL, M. et al. The basement of the Brasília fold belt and the Goiás magmatic arc. *Tectonic Evolution of South America*, In-Fólio Produção Editorial, Rio de Janeiro, Brazil, v. 31, p. 195–229, 2000. Citado na página 91.

- PIMENTEL, M. M. et al. U-Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental-type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Research*, Elsevier, v. 52, n. 3-4, p. 321–335, 1991. Citado na página 138.
- POLO, H. J. d. O.; DIENER, F. S. Geologia e recursos minerais da Folha Mata Azul. Escala 1:100.000. CPRM, 2017. Citado 9 vezes nas páginas 14, 57, 65, 87, 88, 92, 132, 139 e 140.
- PRICE, J. D. et al. Experimental study of titanite-fluorite equilibria in the A-type Mount Scott Granite: Implications for assessing F contents of felsic magma. *Geology*, Geological Society of America, v. 27, n. 10, p. 951–954, 1999. Citado na página 156.
- QIAN, D.; ZHANG, S.; WANG, Z. *The discovery history of mineral deposits of China (Jiangxi Province)*. [S.l.]: Geological Publishing House, Beijing, 1996. Citado na página 45.
- QUEIROZ, H. d. A.; BOTELHO, N. F. The Mata Azul pegmatitic field, Tocantins/Goiás, central Brazil: geology, genesis and mineralization. *Brazilian Journal of Geology*, SciELO Brasil, v. 48, n. 3, p. 435–456, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 77.
- RADAMBRASIL, P. Folha SD.22 Goiás. *Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetacao, uso potencial da terra*. Rio de Janeiro: Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Fundação Mineral, Rio de Janeiro, Brasil, 1981. Citado 8 vezes nas páginas 11, 30, 31, 32, 92, 132, 136 e 139.
- RAM, R. et al. Characterisation of a rare earth element-and zirconium-bearing ion-adsorption clay deposit in Madagascar. *Chemical Geology*, Elsevier, v. 522, p. 93–107, 2019. Citado na página 157.
- RAURET, G. et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 57–61, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 134.
- RENMIN, H. et al. Comparison between REE granite and W-Sn granite in the Nanling region, South China, and their mineralizations. *Acta Petrologica Sinica*, SCIENCE PRESS 16 DONGHUANGCHENGGEN NORTH ST, BEIJING 100717, PEOPLES R CHINA, v. 23, n. 10, p. 2321–2328, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.
- REY, C. et al. 1.11 bioactive calcium phosphate compounds: Physical chemistry. *Comprehensive biomaterials II*, Elsevier, p. 244–290, 2017. Citado na página 54.
- RIDLEY, W. I. Elements: Incompatible. In: _____. *Geochemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998. p. 210–211. ISBN 978-1-4020-4496-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8_102>. Citado na página 36.
- ROSSI, P.; ANDRADE, G.; COCHERIE, A. The 1.58 Ga A-type granite of Serra da Mesa (GO): an example of NYF fertile granite pegmatite. *Cong. Bras. Geol*, v. 37, p. 389–390, 1992. Citado na página 138.
- RUAN, C.; GUOCAI, Z. Rare earth partitioning on granitoid weathering in southern China. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 8, n. 4, p. 693–699, 1998. Citado na página 45.

- RUDNICK, R. et al. Composition of the continental crust. *The crust*, v. 3, p. 1–64, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 19, 35 e 85.
- SANEMATSU, K. Rare earth element deposits and prospective areas in South-East Asia. In: *Conference proceedings, PACRIM 2015 Congress*. [S.l.]: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2015. p. 671–678. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 44 e 63.
- SANEMATSU, K.; KON, Y. Geochemical characteristics determined by multiple extraction from ion-adsorption type REE ores in Dingnan County of Jiangxi Province, south China. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, v. 64, p. 313–330, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 12, 45, 55, 152 e 157.
- SANEMATSU, K.; KON, Y.; IMAI, A. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences*, Elsevier, v. 111, p. 14–30, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 55.
- SANEMATSU, K. et al. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. *Mineralium Deposita*, Springer, v. 48, n. 4, p. 437–451, 2013. Citado 8 vezes nas páginas 45, 55, 60, 61, 133, 134, 152 e 157.
- SANEMATSU, K. et al. Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, v. 60, n. 11-12, p. 527–558, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 133.
- SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. Characteristics and genesis of ion-adsorption type deposits. *Reviews in Economic Geology*, 2016. Citado 13 vezes nas páginas 19, 43, 45, 46, 49, 51, 85, 86, 94, 127, 133, 155 e 156.
- SANTANA, I. V. *Mineralogical and geochemical characterization of rare earth element occurrences in the Serra Dourada granite, Goiás/Tocantins, Brazil*. Dissertação (Dissertação de mestrado) — University of Brasília, 2013. Citado na página 132.
- SANTANA, I. V.; WALL, F.; BOTELHO, N. F. Occurrence and behavior of monazite-(Ce) and xenotime-(Y) in detrital and saprolitic environments related to the Serra Dourada granite, Goiás/Tocantins State, Brazil: Potential for REE deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, Elsevier, v. 155, p. 1–13, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 132, 137, 139, 154 e 156.
- SERRA, O. A.; LIMA, J. F. de; FILHO, P. C. de S. A luz e as terras raras. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 242–266, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 34.
- SHAND, S. J. *Eruptive rocks: their genesis, composition, classification, and their relation to ore deposits with a chapter on meteorites*. [S.l.], 1943. Citado 6 vezes nas páginas 13, 18, 76, 93, 140 e 141.
- SHAW, D. et al. An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian Shield. *Canadian Journal of Earth Sciences*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 4, n. 5, p. 829–853, 1967. Citado na página 85.
- SHAW, D. M.; DOSTAL, J.; KEAYS, R. R. Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 73–83, 1976. Citado na página 85.

- SILVA, S. d.; SANTANA, N.; PELEGRINI, J. Caracterização Climática do Estado de Goiás. *Secretaria de Indústria e Comércio, Superintendência de geologia e Mineração-Goiás, Goiânia*, 2006. Citado na página 32.
- STEPANOV, A. et al. The key role of mica during igneous concentration of tantalum. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Springer, v. 167, n. 6, p. 1–8, 2014. Citado na página 125.
- SURVEY, U. G. Mineral commodity summaries 2015. p. 196, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 37.
- SURVEY, U. G. *Mineral commodity summaries 2022*. [S.l.], 2022. 202 p. Citado na página 26.
- TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Pub., Palo Alto, CA, 1985. Citado na página 85.
- TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of geophysics*, Wiley Online Library, v. 33, n. 2, p. 241–265, 1995. Citado na página 85.
- TEIXEIRA, L. M. *Caracterização de Minerais Portadores de Terras Raras e sua Aplicação à Petrologia e Geocronologia de Granitos das Subprovíncias Tocantins e Paranã - Goiás*. Tese (Doutorado) — University of Brasília, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 57, 137 e 139.
- TEIXEIRA, L. M.; BOTELHO, N. F. Comportamento geoquímico de ETR durante evolução magmática e alteração hidrotermal de granitos: exemplos da província estanífera de Goiás. *Brazilian Journal of Geology*, v. 36, n. 4, p. 679–691, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 132, 137, 139 e 156.
- THOMAS, R. et al. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 286, n. 3, p. 423–429, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 134.
- ULBRICH, H. H.; VLACH, S. R.; JANASI, V. A. O mapeamento faciológico em rochas ígneas plutônicas. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 31, n. 2, p. 163–172, 2001. Citado na página 71.
- URBAIN, G. Un nouvel élément: le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac. *Compt Rendus*, v. 145, p. 759–762, 1907. Citado na página 34.
- URE, A. et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International journal of environmental analytical chemistry*, Taylor & Francis, v. 51, n. 1-4, p. 135–151, 1993. Citado na página 134.
- VALERIANO, C. et al. Tectonic evolution of the Brasília Belt, Central Brazil, and early assembly of Gondwana. *Geological Society, London, Special Publications*, Geological Society of London, v. 294, n. 1, p. 197–210, 2008. Citado na página 135.

- VIEIRA, C. C. *Caracterização mineralógica, geoquímica e potencial econômico de ocorrências de terras raras do Maciço Granítico Mocambo, Goiás*. Dissertação (Dissertação de mestrado) — Universidade de Brasília, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 87, 122 e 156.
- VLACH, S. R.; GUALDA, G. A. Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*, Elsevier, v. 97, n. 1-2, p. 98–121, 2007. Citado na página 124.
- WARD CARMEN, P. Controls on the enrichment of the Serra Verde rare earth deposit, Brazil. Imperial College London, 2017. Citado 15 vezes nas páginas 14, 18, 88, 90, 125, 129, 132, 133, 137, 139, 140, 152, 154, 156 e 157.
- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995. Citado na página 85.
- WEEKS, M. E.; LIND, S. Discovery of the elements. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 50, n. 3, p. 286–286, 1946. Citado na página 33.
- WERNICK, E. *Rochas magmáticas conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica*. [S.l.]: UNESP, 2004. Citado na página 95.
- WERTS, M. H. Making sense of lanthanide luminescence. *Science progress*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 88, n. 2, p. 101–131, 2005. Citado na página 33.
- WHALEN, J. B.; CURRIE, K. L.; CHAPPELL, B. W. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to mineralogy and petrology*, Springer, v. 95, n. 4, p. 407–419, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 79 e 94.
- WILLIAMS-JONES, A. E.; WOOD, S. A. A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 56, n. 2, p. 725–738, 1992. Citado na página 156.
- WINTER, J. D. *Principles of igneous and metamorphic petrology*. [S.l.]: Pearson education Harlow, UK, 2014. v. 2. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 94.
- WÖHLER, F. Über das Beryllium und Yttrium. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 89, n. 8, p. 577–582, 1828. Citado na página 33.
- WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, Elsevier, v. 88, n. 1-2, p. 99–125, 1990. Citado na página 52.
- WU, C. et al. Trace element geochemistry and genetic implication for highly evolved granitic rocks from South China. *Resour. Geol.*, v. 16, p. 9–24, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.
- WU, C.; YUAN, Z.; BAI, G. Rare earth deposits in China. In: JONES, A. P.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T. (Ed.). *Rare Earth Minerals: chemistry, origin and ore deposits*. [S.l.]: Mineralogical Society Series, 1996. v. 7, p. 281–310. Citado na página 45.
- XIE, Y. et al. Rare earth element deposits in China. 2016. Citado na página 45.

- XU, C. et al. Origin of heavy rare earth mineralization in South China. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2017. Citado na página 157.
- YANG, D.-h.; XIAO, G.-m. Regional metallogenic regularities of the ion adsorption type of rare-earth deposits in Guangdong province. *Geology and Resources*, Geology and Resources, v. 20, n. 6, p. 462–468, 2011. Citado na página 46.
- YANG, X. J. et al. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*, Elsevier, v. 8, p. 131–136, 2013. Citado na página 45.
- YUAN, Z. et al. *Metallogenic regularity of rare earth deposits in China*. [S.l.]: Beijing: Geological Publishing House (in Chinese), 2013. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 44.
- YUEQING, Y.; ZONGSHENG, H.; ZHANMING, L. Geological characteristics of mineralization of rare earth deposits of the ion-adsorption type and their prospecting direction. *Bulletin of Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences*, v. 2, n. 1, p. 102–1, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.
- ZARAIISKY, G. P.; KORZHINSKAYA, V.; KOTOVA, N. Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite–tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. *Mineralogy and Petrology*, Springer, v. 99, n. 3, p. 287–300, 2010. Citado na página 126.
- ZHANG, Z. A study on weathering crust ion adsorption type REE deposits, south China. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, v. 5, p. 57–71, 1990. Citado 5 vezes nas páginas 12, 45, 46, 49 e 51.
- ZHANG, Z. et al. Novel solution injection technology for in-situ leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ores. *Hydrometallurgy*, Elsevier, v. 164, p. 248–256, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 48.
- ZHONGMN, Y. et al. The distribution of trace elements in granitoids in the Nanling Region of China. *Chinese journal of geochemistry*, Springer, v. 12, n. 3, p. 193–205, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 49.

Apêndices

APÊNDICE A – Dados brutos (ICP-MS)
dos testes de extração sequencial - Granito
Serra Dourada

*(Raw data of sequential leaching results - Serra
Dourada Granite)*

Tabela 15 – Dados brutos referentes à extração sequencial. Valores em ppb, sem considerar o fator de diluição de 95x. **Etapa 1** (vide Seção 3.2.3).

Amostra	Código do laboratório	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	In(ISTD)		In(ISTD)		In(ISTD)	
																	[No Gas]	Recup. (%)	[He]	Recup. (%)	[No Gas]	Recup. (%)
Padrão	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Padrão	1,6 ppb	1,434	1,420	1,443	1,423	1,381	1,431	1,445	1,443	1,445	1,438	1,439	1,453	1,431	1,466	1,401	103,42	104,55	104,55	104,55	100,86	100,86
Padrão	8 ppb	7,675	7,676	7,658	7,515	7,535	7,642	7,749	7,735	7,769	7,754	7,779	7,804	7,813	7,859	7,524	93,88	99,39	99,39	99,39	94,19	94,19
Padrão	40 ppb	40,225	40,340	40,312	39,769	39,412	40,208	40,720	40,653	40,814	40,737	41,065	40,691	40,850	41,186	39,391	96,62	95,56	95,56	95,56	96,02	96,02
Padrão	200 ppb	201,77	200,76	200,56	198,62	196,04	199,98	202,34	199,31	201,08	198,67	202,01	199,36	201,80	203,72	197,40	101,17	100,75	100,75	100,75	95,89	95,89
Padrão	1000 ppb	999,64	999,83	999,88	1000,29	1000,82	999,99	999,50	1000,11	999,75	1000,24	999,56	1000,10	999,61	999,21	1000,55	105,29	105,38	105,38	105,38	95,60	95,60
Padrão	8 ppb	7,510	7,442	7,437	7,282	7,245	7,414	7,479	7,447	7,457	7,478	7,484	7,500	7,441	7,599	7,333	108,18	111,31	111,31	111,31	98,62	98,62
wash	wash	0,007	0,005	0,006	0,009	0,007	0,006	0,004	0,005	0,006	0,004	0,001	0,004	0,007	0,004	0,014	105,66	104,01	104,01	104,01	96,22	96,22
9	C08150219	312,248	221,518	53,930	180,580	30,109	2,352	30,838	4,214	22,072	3,755	8,845	1,007	5,493	0,734	105,604	85,45	88,88	88,88	81,34	81,34	
9	C08150218	318,306	228,302	55,439	185,418	30,897	2,432	31,721	4,293	22,700	3,866	9,050	1,042	5,706	0,756	108,263	88,53	83,53	83,53	77,98	77,98	
9	C08150217	317,456	229,371	55,480	185,790	30,990	2,414	31,804	4,306	22,694	3,840	9,051	1,036	5,691	0,740	108,296	83,37	83,39	83,39	81,98	81,98	
9	C08150216	320,244	229,652	55,735	186,036	31,126	2,439	31,735	4,315	22,610	3,852	9,003	1,028	5,609	0,738	111,071	87,35	84,46	84,46	85,48	85,48	
10	C08150222	1070,426	133,182	229,429	819,342	150,619	11,794	149,042	21,306	117,665	20,722	51,594	6,298	35,541	5,061	529,281	84,59	89,32	89,32	85,36	85,36	
10	C08150223	1078,461	134,904	232,759	827,481	153,273	11,932	149,973	21,493	118,494	20,876	52,056	6,325	36,016	5,108	535,387	87,65	91,07	91,07	79,60	79,60	
10	C08150221	1091,179	134,853	232,170	829,061	153,246	11,954	150,877	21,621	118,744	21,028	52,373	6,375	36,454	5,091	535,838	89,29	86,14	86,14	82,17	82,17	
10	C08150220	1139,456	141,199	243,227	868,638	160,311	12,502	157,671	22,688	124,793	22,029	54,830	6,708	38,195	5,371	560,633	73,85	81,72	81,72	83,90	83,90	
11	C08150226	678,722	365,120	153,931	562,188	110,046	9,490	112,659	17,058	95,946	16,851	42,447	5,293	31,301	4,444	440,854	102,20	108,73	108,73	101,84	101,84	
11	C08150227	685,655	365,119	156,158	569,413	111,135	9,593	113,185	17,075	96,009	16,898	42,418	5,328	31,275	4,471	446,784	99,05	108,90	108,90	96,14	96,14	
11	C08150224	708,025	381,164	159,996	587,671	114,897	9,945	118,589	17,865	100,086	17,668	44,611	5,588	33,059	4,692	449,444	87,02	97,65	97,65	89,14	89,14	
11	C08150225	707,692	380,242	160,961	586,502	115,243	9,933	117,892	17,826	100,646	17,658	44,380	5,552	32,808	4,694	455,876	94,83	105,83	105,83	94,30	94,30	
12	C08150230	903,252	453,504	201,199	729,443	137,722	11,891	132,922	19,597	108,613	18,888	47,032	5,892	34,703	4,938	498,367	105,46	118,00	118,00	102,26	102,26	
12	C08150231	900,335	453,184	201,107	728,943	137,818	11,910	133,140	19,637	108,989	18,987	47,387	5,887	34,887	4,953	501,746	105,04	115,62	115,62	100,02	100,02	
12	C08150229	959,455	482,169	212,780	772,692	145,431	12,624	141,022	20,734	115,604	20,052	49,903	6,262	37,084	5,242	526,937	101,10	105,41	105,41	98,84	98,84	
12	C08150228	1001,324	502,476	221,037	800,040	151,232	13,128	145,946	21,602	119,569	20,798	52,105	6,488	38,418	5,471	545,468	96,77	103,62	103,62	93,11	93,11	
20	C08150235	1205,899	526,749	230,544	744,176	109,490	3,970	85,972	11,591	61,668	10,695	26,795	3,216	17,473	2,357	319,865	103,33	117,35	117,35	100,32	100,32	
20	C08150232	1247,959	554,833	236,331	766,243	113,043	4,094	88,642	11,949	63,814	11,123	27,745	3,336	18,218	2,445	326,886	105,07	113,52	113,52	93,50	93,50	
20	C08150234	1258,504	549,970	240,190	776,144	114,055	4,113	89,702	12,045	64,227	11,189	28,017	3,363	18,249	2,440	332,249	103,71	111,08	111,08	95,42	95,42	
20	C08150233	1303,594	569,638	247,264	801,667	118,006	4,232	92,668	12,437	66,070	11,492	28,787	3,469	18,815	2,529	340,683	103,88	111,37	111,37	97,83	97,83	
21	C08150237	651,442	195,269	126,697	404,986	57,326	1,945	43,590	5,718	30,399	5,286	13,079	1,557	8,511	1,117	155,775	97,07	109,76	109,76	93,34	93,34	
21	C08150238	656,080	193,475	127,486	406,159	57,365	1,954	43,625	5,711	30,349	5,282	13,135	1,570	8,486	1,136	156,809	100,81	116,24	116,24	106,05	106,05	
21	C08150236	662,309	194,051	127,651	407,814	57,904	1,974	43,888	5,744	30,522	5,313	13,263	1,585	8,541	1,160	158,150	103,19	114,82	114,82	87,87	87,87	
21	C08150239	679,535	203,922	132,280	424,554	60,363	2,063	45,513	5,974	31,772	5,504	13,739	1,636	8,872	1,189	163,101	103,95	114,81	114,81	100,58	100,58	

Tabela 15 - continuação da página anterior

Amostra	Código do laboratório	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	In(ISTD) [No Gas]	In(ISTD) [He]	In(ISTD) [HEHe]
22	C08150241	785,210	168,066	150,812	475,450	65,398	2,239	46,804	6,051	31,717	5,470	13,558	1,587	8,509	1,136	162,264	107,01	124,01	106,23
22	C08150242	812,862	174,075	155,669	491,999	67,563	2,316	48,628	6,234	32,691	5,621	13,928	1,642	8,733	1,181	167,724	91,42	119,65	104,48
22	C08150240	835,722	178,791	160,052	507,216	69,393	2,355	50,001	6,450	33,840	5,803	14,334	1,697	9,087	1,227	172,072	107,01	115,81	104,74
22	C08150243	848,872	182,406	163,557	517,421	70,944	2,449	51,348	6,610	34,587	5,968	14,673	1,733	9,277	1,240	175,744	98,61	113,79	100,97
23	C08150247	713,114	248,063	133,574	418,202	59,653	1,957	43,729	5,846	30,224	4,976	11,878	1,367	7,291	0,934	154,734	107,46	123,14	105,82
23	C08150246	721,188	251,644	135,479	422,185	60,212	1,952	44,211	5,905	30,523	5,049	12,008	1,383	7,358	0,941	156,444	108,78	119,27	104,84
23	C08150245	731,501	255,418	137,307	428,193	61,361	2,002	44,858	6,025	30,857	5,123	12,188	1,401	7,501	0,959	159,489	107,05	115,51	103,47
23	C08150244	738,567	256,995	138,082	431,661	61,672	1,995	45,125	6,041	31,177	5,165	12,296	1,416	7,504	0,969	160,453	110,47	120,13	100,71
24	C08150249	917,771	251,368	180,739	597,999	93,669	3,155	73,932	9,757	50,622	8,555	20,674	2,402	12,967	1,739	258,448	100,10	129,64	108,83
24	C08150251	919,105	256,545	182,036	602,842	94,831	3,153	74,789	9,827	51,020	8,620	20,869	2,433	13,012	1,729	259,450	112,71	125,95	112,20
24	C08150250	950,303	262,123	188,028	621,205	97,431	3,275	77,551	10,181	52,780	8,908	21,615	2,519	13,422	1,817	267,580	86,53	121,20	101,86
24	C08150248	977,155	269,331	192,068	637,693	99,756	3,361	78,884	10,425	53,775	9,094	22,141	2,539	13,803	1,843	275,685	104,12	117,42	103,88
25	C08150254	283,976	252,154	47,568	170,475	31,730	1,121	41,662	6,740	44,039	9,606	27,782	3,731	21,828	3,303	399,536	104,80	121,97	108,53
25	C08150255	287,092	253,400	47,983	172,399	31,867	1,138	41,873	6,774	44,545	9,642	28,031	3,749	22,132	3,317	405,848	92,75	123,72	102,58
25	C08150253	289,351	256,073	48,351	173,726	32,182	1,159	42,368	6,834	44,951	9,732	28,180	3,787	22,267	3,342	407,480	98,50	120,16	103,44
25	C08150252	299,169	265,500	50,111	180,073	32,866	1,188	43,710	7,089	46,407	10,048	29,142	3,913	22,942	3,415	415,328	111,58	118,21	101,67
26	C08150258	76,618	101,268	13,813	44,976	7,854	1,196	6,908	1,036	6,169	1,142	3,117	0,415	2,630	0,350	30,661	96,27	112,64	105,87
26	C08150257	79,353	104,207	14,232	46,330	8,096	1,225	7,171	1,075	6,378	1,173	3,218	0,436	2,745	0,362	31,734	88,17	101,78	91,84
26	C08150259	79,542	104,788	14,259	46,516	8,139	1,240	7,172	1,090	6,363	1,173	3,197	0,428	2,734	0,362	31,726	100,82	106,23	94,95
26	C08150256	79,736	105,031	14,333	47,073	8,192	1,236	7,317	1,093	6,505	1,198	3,264	0,441	2,782	0,369	32,653	100,09	117,49	103,98
27	C08150262	209,350	279,718	42,327	144,309	25,673	4,859	22,647	3,247	19,134	3,688	10,419	1,394	8,480	1,198	109,329	102,29	117,73	103,16
27	C08150260	210,635	281,696	42,484	145,489	25,733	4,890	22,686	3,272	19,171	3,700	10,382	1,401	8,396	1,196	109,353	101,87	117,99	100,52
27	C08150263	211,175	282,153	42,662	145,796	25,707	4,910	22,852	3,273	19,349	3,725	10,398	1,408	8,492	1,196	110,301	102,25	117,47	93,99
27	C08150261	218,406	291,607	44,110	150,721	26,643	5,097	23,681	3,408	19,933	3,866	10,820	1,470	8,833	1,251	113,733	101,03	116,19	100,27
28	C08150265	266,299	251,640	57,442	203,238	37,951	10,183	33,315	4,672	26,734	5,102	14,212	1,949	11,806	1,679	147,919	105,93	124,36	103,85
28	C08150264	270,455	257,075	58,881	207,545	38,574	10,367	34,010	4,756	27,244	5,157	14,448	1,986	12,032	1,701	149,601	103,80	118,68	99,84
28	C08150266	275,207	261,296	59,654	211,001	39,286	10,583	34,579	4,848	27,690	5,277	14,791	2,013	12,232	1,747	153,479	105,64	119,44	105,38
28	C08150267	284,368	275,739	61,442	218,008	40,640	10,939	35,683	5,018	28,621	5,418	15,222	2,066	12,724	1,808	157,860	105,30	113,55	95,47
Padrão	8 ppb	7,701	7,626	7,584	7,500	7,451	7,635	7,631	7,627	7,751	7,696	7,767	7,706	7,677	7,779	7,297	104,98	111,82	93,53
wash	wash	0,065	0,018	0,004	0,050	0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,035	108,19	113,85	96,49
wash	wash	0,082	0,024	0,007	0,062	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,048	109,58	113,97	116,19
Padrão	8 ppb	7,616	7,508	7,478	7,393	7,312	7,496	7,495	7,438	7,521	7,560	7,638	7,536	7,538	7,639	7,289	113,14	129,81	112,18
Padrão	8 ppb	7,723	7,609	7,564	7,531	7,454	7,576	7,499	7,402	7,492	7,573	7,528	7,542	7,512	7,596	7,504	105,76	128,17	110,04
Padrão	8 ppb	7,832	7,742	7,698	7,603	7,486	7,726	7,668	7,607	7,707	7,752	7,790	7,739	7,735	7,765	7,581	96,88	111,91	93,61
Padrão	8 ppb	7,908	7,773	7,716	7,607	7,483	7,742	7,646	7,572	7,743	7,743	7,743	7,708	7,675	7,762	7,628	106,52	123,07	104,26

Tabela 15 - continuação da página anterior

Amostra	Código do laboratório	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	In(ISTD) [No Gas]	In(ISTD) [He]	In(ISTD) [HEHe]
Padrão	8 ppb	7,871	7,772	7,745	7,684	7,530	7,764	7,762	7,718	7,794	7,798	7,826	7,780	7,773	7,886	7,570	104,92	107,30	89,88
wash	wash	0,159	0,066	0,022	0,114	0,007	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,047	109,15	110,04	105,81
wash	wash	0,208	0,083	0,029	0,128	0,005	<0,000	0,003	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,060	101,09	122,86	102,61
wash	wash	0,225	0,061	0,031	0,122	0,009	<0,000	0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,044	98,43	128,16	111,71
wash	wash	0,083	0,020	0,004	0,043	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,012	107,35	128,50	113,86
wash	wash	0,188	0,071	0,024	0,109	0,004	<0,000	0,002	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,072	113,26	132,23	112,33
wash	wash	0,150	0,055	0,015	0,088	0,005	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,051	90,41	117,44	92,44
wash	wash	0,098	0,037	0,008	0,050	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,026	123,32	133,50	111,40
wash	wash	0,155	0,077	0,020	0,090	0,003	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,060	118,17	136,92	113,15
wash	wash	0,539	0,284	0,092	0,354	0,045	<0,000	0,028	<0,000	0,022	<0,000	0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,149	105,20	119,09	101,73
Branco	C08150276	0,849	0,495	0,192	0,697	0,108	<0,000	0,070	<0,000	0,047	<0,000	0,011	<0,000	0,006	<0,000	0,253	97,51	112,63	97,53
Branco	C08150277	0,967	0,288	0,220	0,789	0,126	<0,000	0,086	<0,000	0,047	<0,000	0,005	<0,000	<0,000	<0,000	0,210	99,93	113,98	100,80

Tabela 16 – Dados brutos referentes à extração sequencial. Valores em ppb, sem considerar o fator de diluição de 95x. **Etapa 2** (vide Seção 3.2.3).

Amostra	Código do laboratório	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	In(ISTD)		In(ISTD)		In(ISTD)	
																	[No Gas]	Recup. (%)	[He]	Recup. (%)	[No Gas]	Recup. (%)
Padrão	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Padrão	1.6 ppb	1,509	1,506	1,509	1,504	1,495	1,546	1,534	1,530	1,539	1,532	1,570	1,547	1,553	1,560	1,483	97,19	99,20	99,20	99,20	99,78	92,02
Padrão	8 ppb	7,579	7,511	7,563	7,427	7,592	7,642	7,781	7,693	7,786	7,696	7,776	7,705	7,794	7,808	7,481	98,72	99,78	99,78	99,78	99,78	92,02
Padrão	40 ppb	42,248	41,993	42,351	41,653	41,902	42,731	42,501	42,605	43,011	42,618	43,302	42,760	43,158	43,288	41,376	90,58	96,42	96,42	96,42	96,42	87,16
Padrão	200 ppb	206,079	205,691	207,220	204,775	205,070	207,692	210,103	205,847	208,479	205,128	209,799	207,361	208,655	208,586	202,256	86,04	85,51	85,51	85,51	85,51	84,58
Padrão	1000 ppb	998,698	998,786	998,466	998,984	998,913	998,355	997,881	998,729	998,186	998,872	997,910	998,420	998,144	998,153	999,498	89,05	92,63	92,63	92,63	92,63	88,18
Padrão	8 ppb	8,259	8,142	8,220	8,114	8,043	8,183	8,180	8,158	8,220	8,160	8,209	8,127	8,221	8,281	8,143	89,27	86,92	86,92	86,92	86,92	84,07
wash		0,081	0,045	0,021	0,057	0,021	0,009	0,017	0,005	0,016	0,009	0,011	0,011	0,011	0,011	0,041	95,86	103,27	103,27	103,27	103,27	87,30
9	C08150384	93,283	708,141	25,661	97,516	21,435	1,657	18,862	2,763	14,838	2,458	6,197	0,811	4,952	0,676	49,383	84,07	87,39	87,39	87,39	87,39	92,27
9	C08150386	99,304	752,329	27,308	103,251	22,580	1,756	20,154	2,927	15,854	2,623	6,539	0,851	5,224	0,686	52,047	84,05	88,01	88,01	88,01	88,01	90,31
9	C08150385	103,059	767,639	28,233	106,234	23,185	1,809	20,843	3,053	16,382	2,706	6,762	0,876	5,361	0,725	53,941	83,37	86,51	86,51	86,51	86,51	83,62
9	C08150383	103,621	772,846	28,362	107,449	23,670	1,823	21,091	3,069	16,490	2,729	6,821	0,891	5,526	0,731	54,262	70,19	80,99	80,99	80,99	80,99	82,98
10	C08150387	102,861	159,703	23,787	84,352	16,113	1,182	14,299	2,137	12,205	2,129	5,685	0,759	5,063	0,706	50,468	92,67	92,39	92,39	92,39	92,39	89,11
10	C08150389	107,023	165,649	24,648	87,226	16,749	1,219	14,702	2,227	12,658	2,196	5,818	0,800	5,269	0,723	52,485	83,49	82,99	82,99	82,99	82,99	79,74
10	C08150390	108,574	167,270	24,821	88,062	16,873	1,232	14,947	2,210	12,686	2,234	5,888	0,807	5,273	0,740	53,183	85,83	86,74	86,74	86,74	86,74	81,92
10	C08150388	109,552	170,716	25,349	88,956	17,211	1,252	15,360	2,263	12,991	2,260	5,992	0,816	5,392	0,752	54,247	71,87	84,75	84,75	84,75	84,75	82,60
11	C08150391	77,219	276,518	18,663	69,744	14,272	1,164	12,617	1,795	10,049	1,705	4,415	0,585	3,894	0,519	37,697	82,50	86,16	86,16	86,16	86,16	80,17
11	C08150394	77,678	278,417	18,981	70,790	14,372	1,186	12,784	1,835	10,322	1,730	4,522	0,588	3,950	0,535	38,844	76,72	76,23	76,23	76,23	76,23	75,16
11	C08150393	78,180	284,358	19,231	71,935	14,761	1,220	13,093	1,882	10,493	1,765	4,611	0,612	4,088	0,545	39,408	77,84	79,43	79,43	79,43	79,43	78,76
11	C08150392	79,439	285,534	19,346	72,468	14,697	1,231	13,010	1,885	10,541	1,793	4,619	0,614	4,067	0,541	39,276	78,91	80,92	80,92	80,92	80,92	80,41
12	C08150398	32,948	203,134	7,416	26,616	5,343	0,437	5,090	0,734	4,225	0,704	1,832	0,233	1,541	0,194	17,518	67,17	84,98	84,98	84,98	84,98	81,46
12	C08150396	33,128	206,700	7,491	26,887	5,339	0,443	5,031	0,738	4,253	0,698	1,831	0,232	1,545	0,195	17,540	81,66	82,82	82,82	82,82	82,82	82,65
12	C08150397	35,596	218,475	8,009	28,508	5,660	0,490	5,429	0,794	4,560	0,761	1,975	0,245	1,638	0,206	18,678	77,56	74,43	74,43	74,43	74,43	73,62
12	C08150395	37,230	226,824	8,325	29,997	6,045	0,508	5,672	0,822	4,697	0,796	2,072	0,259	1,743	0,215	19,826	77,10	72,00	72,00	72,00	72,00	70,21
20	C08150402	154,826	4339,982	42,125	145,318	26,720	0,965	22,227	2,844	15,399	2,600	6,933	0,930	5,934	0,765	59,650	80,43	86,55	86,55	86,55	86,55	75,04
20	C08150399	153,685	4347,305	41,702	143,859	26,375	0,929	22,146	2,813	15,167	2,551	6,844	0,921	5,879	0,748	58,720	80,88	82,12	82,12	82,12	82,12	77,91
20	C08150401	158,214	4392,063	43,121	149,650	27,690	0,990	22,900	2,940	15,836	2,665	7,175	0,959	6,176	0,778	60,866	77,15	81,22	81,22	81,22	81,22	77,86
20	C08150400	169,746	4679,078	46,397	160,882	29,734	1,075	24,532	3,164	16,959	2,889	7,688	1,033	6,615	0,849	65,646	74,43	79,55	79,55	79,55	79,55	76,19
21	C08150403	196,350	3007,052	42,129	137,043	22,297	0,524	18,025	2,202	11,038	1,748	4,199	0,491	2,846	0,329	41,117	74,27	78,31	78,31	78,31	78,31	78,79
21	C08150406	187,961	3033,925	40,386	131,466	21,281	0,505	17,281	2,088	10,582	1,666	3,999	0,476	2,765	0,325	39,613	71,15	73,88	73,88	73,88	73,88	67,65
21	C08150405	193,413	3070,464	41,779	135,311	21,892	0,532	17,793	2,184	10,939	1,721	4,175	0,484	2,837	0,335	40,878	70,15	73,58	73,58	73,58	73,58	66,97
21	C08150404	193,874	3086,385	41,932	137,037	22,201	0,521	18,102	2,175	11,022	1,739	4,162	0,493	2,867	0,330	41,072	71,03	75,70	75,70	75,70	75,70	69,08

Tabela 16 - continuação da página anterior

Amostra	Código do laboratório	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	In(ISTD) [No Gas]	In(ISTD) [He]	In(ISTD) [HEHe]
22	C08150408	301,128	2329,842	65,112	199,890	31,565	0,948	20,664	2,618	12,785	1,939	4,765	0,580	3,520	0,414	46,748	70,37	75,24	72,40
22	C08150409	306,622	2371,551	66,294	206,170	32,706	0,985	20,983	2,626	13,015	1,972	4,771	0,570	3,541	0,419	47,579	68,83	76,26	72,19
22	C08150407	317,038	2428,988	67,458	209,018	33,027	0,987	21,595	2,729	13,457	2,021	4,956	0,602	3,672	0,432	48,990	69,57	70,83	68,51
22	C08150410	322,556	2487,209	68,962	214,156	33,658	1,015	21,899	2,756	13,625	2,063	4,989	0,614	3,706	0,442	49,309	71,13	70,17	66,31
23	C08150411	772,769	4584,527	132,380	406,328	65,873	1,940	44,180	5,598	26,811	3,817	8,567	0,971	5,644	0,618	99,941	71,26	75,26	72,01
23	C08150412	780,894	4586,368	132,310	406,126	66,133	1,937	44,090	5,630	26,650	3,804	8,478	0,969	5,601	0,605	100,839	72,64	75,65	71,68
23	C08150413	810,762	4700,419	136,904	421,727	68,242	2,016	45,425	5,808	27,717	3,942	8,784	0,994	5,768	0,639	104,759	75,35	77,15	72,28
23	C08150414	857,219	4930,129	142,285	438,350	71,657	2,075	46,890	6,041	28,650	4,068	9,150	1,026	5,993	0,649	108,706	64,99	71,33	66,21
24	C08150417	749,056	3047,367	121,734	397,531	67,259	1,976	51,596	6,705	32,404	4,759	10,574	1,192	6,835	0,804	131,085	73,33	78,74	72,25
24	C08150418	749,164	3081,390	121,162	395,996	67,175	1,949	51,289	6,634	32,229	4,732	10,497	1,190	6,900	0,803	130,981	75,94	76,58	70,41
24	C08150415	777,832	3165,011	128,544	420,055	71,631	2,081	54,012	6,997	33,839	5,035	11,135	1,251	7,247	0,849	137,841	70,15	76,61	68,89
24	C08150416	804,741	3268,135	132,651	431,527	73,402	2,154	55,775	7,276	35,134	5,151	11,523	1,293	7,402	0,886	141,853	68,95	72,80	71,55
25	C08150420	1115,645	1486,114	160,283	535,944	91,006	2,353	76,223	9,894	49,718	7,764	18,443	2,221	13,340	1,780	307,426	71,22	74,60	69,72
25	C08150422	1138,026	1513,624	159,721	534,332	90,358	2,340	76,619	10,494	52,676	8,335	20,048	2,445	14,832	2,008	335,201	67,91	74,16	70,23
25	C08150419	1141,942	1528,508	164,537	554,009	93,796	2,441	79,619	10,494	51,670	8,028	19,034	2,288	13,800	1,854	316,061	67,67	69,37	61,10
25	C08150421	1159,458	1554,246	164,752	553,546	93,706	2,424	78,576	10,225	51,377	8,028	19,034	2,288	13,800	1,854	316,061	67,67	69,37	61,10
26	C08150425	16,943	30,021	3,743	13,202	2,778	0,381	2,201	0,328	1,997	0,351	1,018	0,141	1,049	0,133	7,895	66,40	64,06	58,47
26	C08150424	16,818	29,914	3,746	13,183	2,758	0,380	2,195	0,314	2,014	0,351	1,025	0,142	1,088	0,126	8,214	62,03	63,99	57,74
26	C08150423	16,890	30,104	3,770	13,378	2,805	0,376	2,209	0,322	1,978	0,351	1,039	0,141	1,056	0,129	7,999	62,67	68,06	62,93
26	C08150426	18,071	30,783	3,985	14,161	2,885	0,399	2,291	0,332	2,088	0,357	1,086	0,146	1,106	0,136	8,294	64,34	64,32	61,98
27	C08150429	29,007	38,568	4,427	14,758	2,795	0,509	2,273	0,327	2,077	0,394	1,213	0,175	1,340	0,172	10,550	58,95	68,59	66,66
27	C08150430	29,264	38,867	4,455	14,728	2,768	0,505	2,291	0,318	2,066	0,386	1,187	0,174	1,299	0,172	10,424	66,64	71,05	65,74
27	C08150428	29,942	39,515	4,513	14,953	2,851	0,496	2,295	0,337	2,112	0,396	1,228	0,178	1,341	0,172	10,541	63,57	64,66	59,26
27	C08150427	31,693	43,185	4,926	16,386	3,127	0,560	2,524	0,368	2,298	0,434	1,342	0,200	1,450	0,194	11,620	63,36	65,39	62,21
28	C08150432	32,997	758,762	5,231	16,834	3,204	0,814	3,049	0,388	2,321	0,429	1,316	0,193	1,487	0,192	11,330	66,16	67,73	59,74
28	C08150434	33,432	791,175	5,234	16,988	3,192	0,817	3,008	0,391	2,334	0,426	1,328	0,197	1,437	0,198	11,423	60,88	69,80	62,23
28	C08150431	43,985	793,079	6,031	18,769	3,462	0,886	3,280	0,421	2,522	0,462	1,401	0,210	1,577	0,213	12,291	65,06	67,48	60,16
28	C08150433	35,592	815,881	5,606	17,925	3,330	0,862	3,245	0,415	2,501	0,458	1,423	0,206	1,552	0,207	11,974	64,44	64,29	58,72
Padrão	8 ppb	7,635	7,546	7,553	7,391	7,385	7,384	7,362	7,228	7,321	7,287	7,369	7,232	7,243	7,257	7,767	65,51	71,99	64,38
Padrão	8 ppb	7,608	7,460	7,493	7,433	7,459	7,561	7,538	7,471	7,533	7,502	7,583	7,469	7,541	7,549	7,489	78,63	86,90	79,78
Padrão	8 ppb	8,151	8,272	8,009	7,861	7,833	7,964	7,895	7,738	7,920	7,807	7,884	7,796	7,828	7,847	8,213	72,73	76,97	65,89
Padrão	8 ppb	8,311	8,277	8,235	8,115	8,206	8,258	8,170	8,113	8,175	8,091	8,203	8,049	8,183	8,229	8,283	81,04	82,38	70,91
Padrão	8 ppb	8,740	8,638	8,552	8,351	8,283	8,471	8,359	8,198	8,314	8,165	8,266	8,160	8,260	8,245	8,902	56,16	60,17	52,86
wash	wash	0,115	0,134	0,017	0,073	0,014	<0,000	0,010	<0,000	0,006	<0,000	0,001	<0,000	<0,000	<0,000	0,038	79,22	78,49	80,91
wash	wash	0,074	0,055	0,005	0,043	0,003	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,023	78,85	85,76	78,34

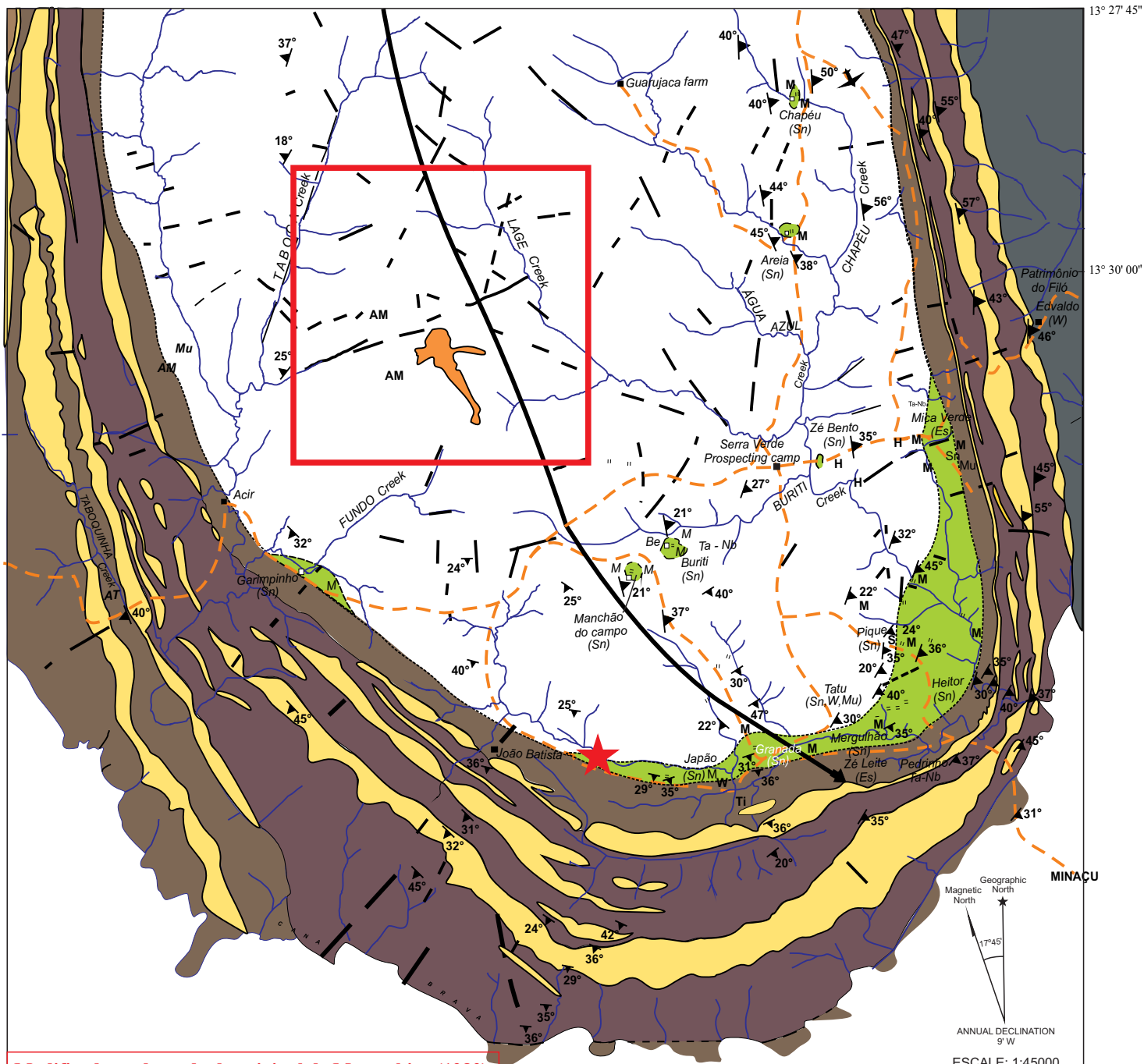
Tabela 16 - continuação da página anterior

Amostra	Código do laboratório	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	In(ISTD) [No Gas]	In(ISTD) [He]	In(ISTD) [HEHe]
wash	wash	0,092	0,337	0,008	0,054	0,003	<0,000	0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,013	83,39	90,35	82,53
wash	wash	0,090	0,306	0,008	0,062	0,005	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,026	81,20	84,47	76,91
wash	wash	0,196	0,942	0,031	0,122	0,013	<0,000	0,007	<0,000	0,001	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,040	76,13	83,51	75,11
wash	wash	0,174	0,788	0,027	0,112	0,009	<0,000	0,009	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,041	74,66	80,06	69,19
wash	wash	0,201	0,524	0,026	0,124	0,018	<0,000	0,013	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,059	67,05	70,87	63,14
wash	wash	0,228	0,596	0,033	0,148	0,019	<0,000	0,013	<0,000	0,004	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,074	74,81	72,86	63,11
wash	wash	0,169	0,447	0,022	0,104	0,010	<0,000	0,008	<0,000	0,002	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,045	65,32	69,83	60,91
wash	wash	0,175	0,463	0,025	0,105	0,009	<0,000	0,006	<0,000	0,004	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,053	67,72	76,30	65,83
wash	wash	0,210	0,763	0,032	0,133	0,017	<0,000	0,013	<0,000	0,001	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,065	69,34	75,01	63,80
Padrão	8 ppb	8,032	8,041	7,855	7,689	7,730	7,719	7,606	7,480	7,573	7,488	7,543	7,400	7,374	7,522	8,388	67,22	72,16	58,64
Branco	C08150443	0,210	1,868	0,035	0,172	0,027	<0,000	0,008	<0,000	0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	0,040	59,91	66,17	61,56
Branco	C08150444	0,055	0,251	<0,000	0,021	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	65,25	71,30	62,53

APÊNDICE B – Mapa geológico da área
estudada - porção sul do Granito Serra
Dourada e imediações, Goiás/Tocantins,
Brasil Central

Modificado e adaptado do original de [Macambira \(1983\)](#)

*(Geological map of the studied area - southern Serra
Dourada Granite and vicinity, Goiás/Tocantins
States, Central Brazil)*

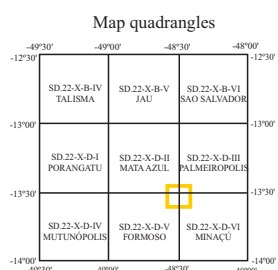


Modificado e adaptado do original de Macambira (1983)

- Laterite cover
- Gray carbonatic phyllite
- Endo- and exo-greisen; partially greisenized rocks
- Serra Dourada Granite - medium-grained biotite granite, equigranular, oriented mafic minerals. Locally, muscovite-biotite granite (*M*) and amphibole-biotite granite (*H*)
- Quartzite - massive or micaceous, locally conglomeratic, distinct bedding
- Quartz-muscovite schist (interbedded with thin quartzite and biotite-muscovite schist layers)
- Biotite-muscovite-quartz schist bearing garnet, kyanite and staurolite; exhibits thin layers of feldspathic schist

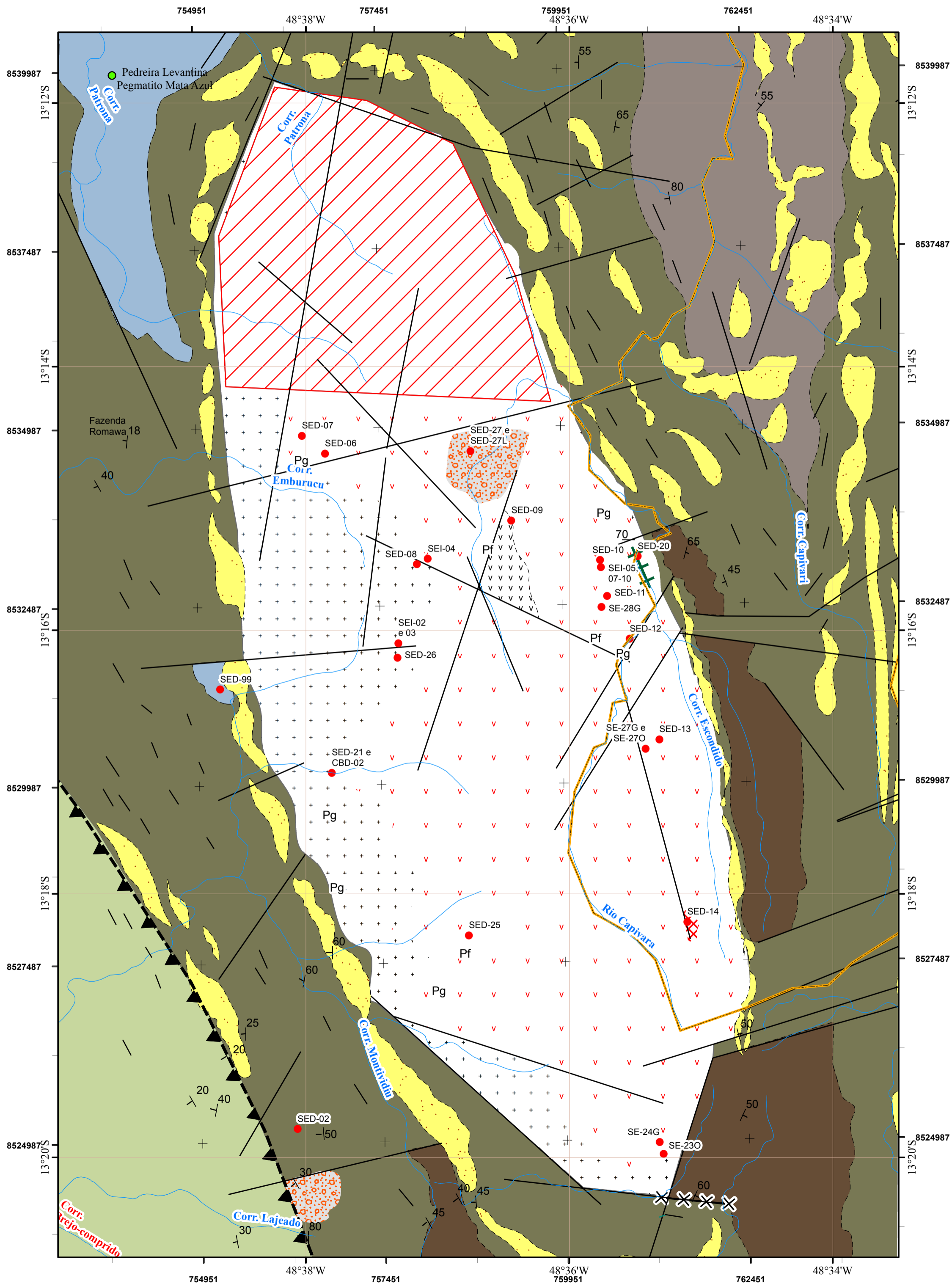
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

- Mineral Occurrence
- Sn - cassiterite
 - Ta-Nb - tantalite-columbite
 - Be - beryl
 - Es - emerald
 - At - thermal water
 - W - wolframite
 - S - sulphides
 - Am - aquamarine
 - Mu - muscovite



APÊNDICE C – Mapa geológico da área
estudada - Granito Serra do Encosto e
imediações, Goiás/Tocantins, Brasil Central

*(Geological map of the studied area - Serra do
Encosto granite, Goiás/Tocantins States, Central
Brazil)*



Cenozóico

Coberturas detrito-lateríticas, laterita ferruginosa

Neoproterozóico

Suíte Mata Azul - pegmatito de muscovita granito, portador de turmalina.

Sequência metavulcanossedimentar de Mara Rosa (Unidade 2) - "bt-granada xisto, bt-ms xisto, bt-ms-estaurolita xisto, bt-ms-sillimanita xisto, ms quartzito, intercalados em leitos decimétricos a decamétricos. Ocorrem intercalações de corpos tabulares de anfibolitos e clorita-talco xisto com sulfetos." (Polo & Diener, 2017)

Mesoproterozóico

Maciço Granítico Serra do Encosto - Subprovincia Estanífera Rio Tocantins

Biotita granito equigranular róseo, granulação grosseira, localmente portador de muscovita (M), hornblenda (H) e granada. Variedades pegmatíticas (Pg) e porfíricas (Pf) são frequentes; intensidade da foliação variável.

Muscovita biotita granito equigranular branco, granulação grosseira. Foliação menos pronunciada que a observada na facies vermelha.

Hornblenda-biotita granito branco porfírico, matriz de granulação média a fina, bem foliado. Fenocristais de feldspato branco escassos, dimensões médias de 5 cm, bem orientados.

Biotita sienogranito vermelho, granulação média a grossa, bem foliado.

Mesoproterozóico

Grupo Serra da Mesa

Unidade metapsamopelítica - quartzo xisto, clorita-muscovita xisto de granulação fina a média. Localmente intercalada com camadas de quartzito. Coloração vermelho pálido a esbranquiçado. Biotita xisto (bt), granulação ligeiramente mais grosseira, bem avermelhado.

Unidade metapsamítica - quartzo xisto, gradualmente mais quartzoso próximo às cristas de quartzito. Interação com lentes e camadas de quartzito puro, sacaroidal. Coloração vermelho pálido a esbranquiçado.

Quartzito maciço e/ou sacaroidal com ou sem muscovita; distinto acamamento

Convenções cartográficas

- Pontos de amostragem
- Limite interestadual - Goiás/Tocantins
- Alinhamentos fotointerpretados e delimitação de estruturas em geral,
- Drenagens
- Falha inversa
- "Biotita gnaiss" (SiO₂ ~ 60 wt%)
- Contato geológico inferido / fotointerpretado
- Zona de cisalhamento indiscriminada
- Área com baixa densidade de informações

APÊNDICE C MAPA GEOLÓGICO - SERRA DO ENCOSTO

0 2,5 5 Km

ESCALA 1:45.000
Sistema de referência - SIRGAS 2000

2022