



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-CNEN

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO
DA TECNOLOGIA NUCLEAR - CDTN

Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA – USAL

ESCUELA DE DOCTORADO “STUDII SALAMANTINI”

Programa de Doctorado en Geología

Frederico Sousa Guimarães

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA, GEOCRONOLÓGICA, E DOS
FLUIDOS DAS OCORRÊNCIAS DE METAIS RAROS
(ETR, SN, BI, U E TH) NOS MACIÇOS DA MINA DE SANTA BÁRBARA,
PROVÍNCIA ESTANÍFERA DE RONDÔNIA, BRASIL**

Orientadores / Diretores:

Prof. Francisco Javier Rios (CDTN-BR)

Prof. Clemente Récio Hernández (USAL-ES)

Prof. Alexandre Raphael Cabral (UFMG-BR)

Frederico Sousa Guimarães

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA, GEOCRONOLÓGICA, E DOS
FLUIDOS DAS OCORRÊNCIAS DE METAIS RAROS
(ETR, Sn, Bi, U e Th) NOS MACIÇOS DA MINA SANTA BÁRBARA,
PROVÍNCIA ESTANÍFERA DE RONDÔNIA, BRASIL

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear como requisito final para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais;

Tese de Doutorado apresentada à *Escuela de Doctorado* da *Universidad de Salamanca* como requisito final para obtenção do título de *Doctor en Geología*.

Belo Horizonte, Minas Gerais

Junho de 2021

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a meus pais, que foram os primeiros e mais importantes responsáveis pela minha educação, seriedade e compromisso, e sem o incentivo dos quais eu jamais poderia ter seguido por esses caminhos. À Erika, pela nossa partilha dos casos de laboratório, de revisão de artigos e de experimentos fracassados; e pelo constante incentivo. À Talita, por ser forte o bastante para conseguir suportar as dificuldades e a distância, e ainda sobrar carinho e compreensão. Esses anos teriam sido bem mais difíceis sem vocês.

Aos meus orientadores, Dr. Francisco Javier Rios, Dr. Clemente Récio Hernández e Dr. Alexandre Raphael Cabral, pelo inestimável auxílio, discussões acadêmicas e dedicação.

Ao gerente geral de geologia da CSN, Henrile Meirelles, pelo interesse em viabilizar etapas de campo, publicações e parcerias. Aos colegas da ERSA/CSN: Moisés, Carlos, Roberto, Curicão, Pará, Pequeno, Alexandre, Wander, Ronaldo e todos que participaram do trabalho de campo em Rondônia, da coleta de amostras, da pescaria, e da busca de afloramentos escondidos na floresta amazônica.

Aos pós-doutorandos do LCMM do CDTN, Lucas, Lucília e Mônica, pelo enorme apoio e participação em diversas etapas do trabalho. À Anna, por não me odiar (eu acho) apesar de toda a pressão colocada sobre seu excelente trabalho. À Camila, Nilo, Tinhago, Jefferson, Ariela, Natália, Franco, Leo, e todos os demais colegas do Laboratório com os quais ao longo desses quatro anos pude compartilhar cafés, artigos e risadas. Ao Furquim, Ana Cláudia, Simone e Rodrigo por todo bom humor a disponibilidade imediata de resolver qualquer problema. A todos os demais do prédio 8, aos funcionários e professores da pós-graduação do CDTN por estes anos de companhia e aprendizado.

Aos professores com os quais estabelecemos proveitosas discussões acadêmicas, Dr. Jorge Silva Bettencourt, Dr. Herminio Nalini Jr., Dr. Kazuo Fuzikawa. Aos técnicos, analistas e professores que participaram conosco de diversas parcerias: Dr. Bernd Lehmann, Dr. Rongqing Zhang, Dr. Luis Garcia, Márcio Flores, Ramon Aranda, Dr. Tércio Pedrosa, Rafael Lopes, Breno Moreira, Dra. Gláucia Queiroga, Marco Paulo Castro, Dr. Renato Moraes, José Vinicius Martins e Dr. Ryan Mathur.

Aos amigos Gonzalo, Judit, Christian, Laura, Wendy e Brow, por me receber na Espanha como um dos seus, me levar nas *rutas de senderismo*, ir ao *mordisco*, assistir ao *Intermedio*, e me ensinar muito sobre *Educación Social*.

Aos amigos dentro e fora do CDTN, da Geologia, do CSA, do Dorotéia. A todos aqueles que me ajudaram, se preocuparam comigo ou de alguma forma estiveram presentes, ainda que em pensamento, meu mais sincero obrigado.

"THE FIRST PRINCIPLE IS THAT YOU MUST NOT FOOL YOURSELF. AND YOU ARE THE EASIEST PERSON TO FOOL."

RICHARD P. FEYNMAN

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a caracterização litológica, geoquímica, geocronológica e de fluidos relacionados aos granitos, granitos greisenizados, veios, greisens e demais ocorrências de ETR, metais raros, Sn, e seus minerais portadores, na região do Maciço Santa Bárbara na Província Estanífera de Rondônia (PER). A PER é uma província metalogenética do Cráton Amazônico cuja mineralização está hospedada numa série de suítes intrusivas graníticas evoluídas, especializadas geoquimicamente, com afinidade rapakivi, tipo-A, peraluminosos a peralcalinos. Essas suítes estão relacionadas a mineralizações de Sn com Nb, Ta, W, Be e metais base associados, além de possíveis ocorrências de elementos terras raras (ETR), Bi, U e Th. Na mais jovem dessas suítes, chamada suíte dos Granitos Últimos de Rondônia (ca. 995 Ma), a mineralização ocorre na forma de greisen acamadado, veios, stockworks, e placers associados. Para este trabalho, foram amostradas rochas na região dos maciços Santa Bárbara, Potosi, 14 de abril e Duduca, com ênfase no primeiro, onde há atualmente uma mina em atividade que explora cassiterita em aluvião e em greisen intemperizado friável. Resultados petrográficos permitem inferir similaridade microestrutural e mineralógica entre os maciços. Os maciços graníticos são compostos de microclina, albita, quartzo e mica escura. A mica primária ocorre em agregados em formas irregulares ou de coroas, e é pobre em Li-F e rica em Ti-High Field Strength Elements (HFSE). Uma variedade de mica intersticial aos grãos magmáticos é interpretada como tardi-magmática, e é rica em Li-F-Ti-HFSE. Já os greisens dos maciços consistem em rochas pobres em ETR (10 a 20% do teor dos granitos) e ricas em Li, F, Sn, Nb, Ta, formados a partir do autometassomatismo por H^+ do granito por fluidos tardi-magmáticos. Esses fluidos demonstradamente coexistem com melts de bismuto metálico. A mica do estágio greisen é rica em Li-F e pobre em Ti-HFSE, e ocorre como grossos cristais nos greisens ou como pseudomorfos de feldspatos nos granitos parcialmente greisenizados. Zonação composicional em larga escala nas micas do granito e baixo teor de HFSE na mica do greisen suportam a hipótese de que a mica é portadora e reservatório de HFSE nos granitos, podendo liberá-los durante hidrotermalismo, formando minerais-minério. Após a greisenização, o fluido encontra-se rico em K-Na-ETR devido à dissolução de feldspato e minerais de ETR, porém empobrecido em Ce devido a sua baixa solubilidade em fluidos oxidados. Esse fluido pode causar feldspatização pós-greisenização dos granitos adjacentes ao greisen, aumentando em até oito vezes seu teor de ETR com exceção do Ce. Os minerais primários de ETR no granito são monazita, xenotima e bastnäsita-Ce, enquanto o aporte tardio de ETR pelo metassomatismo forma principalmente bastnäsita-La. Embora alguns trabalhos tenham apontado um intervalo de 20 a 30 Myr entre cristalização magmática e alterações pós-magmáticas associadas à mineralização, datação U-Pb direta em cassiterita revela idades indistinguíveis da de cristalização magmática do granito, dentro da resolução temporal do método.

Abstract

This work aims to characterize the lithology, geochemistry, geochronology and the fluids related to granites, greisenized granites, greisens and other occurrences of rare earth elements (REE), rare metals and tin in the region of the Santa Bárbara massif, in the Rondônia Tin Province (RTP). The RTP is a metallogenetic province of the Amazonian Craton that includes Sn mineralizations and associated Nb, Ta, W and possible occurrences of REE, Bi, U and Th. These are hosted in a series of evolved granitic suites with rapakivi, A-type, peraluminous to peralkaline, geochemically specialized signatures. In the youngest of these suites, dubbed “Younger Granites of Rondônia” (ca. 995 Ma), mineralization occurs as bedded cupola greisen, vein, stockwork, and associated placers. For this work, samples were collected in the area of the Santa Bárbara, Potos, 14 de Abril and Duduca massifs, focusing on the first one, where cassiterite is currently mined from alluvial sands and weathered, friable greisen. Petrographic results allow inferring similarity between the fabrics and mineralogy between the massifs. Essential mineralogy of the granites in the area is quartz, microcline, albite and dark mica. Primary dark mica occurs as crown- or irregularly-shaped aggregates, which are poor in Li–F-poor and rich in Ti–High Field Strength Elements (HFSE). Another variety of mica, which is interstitial to other grains of the magmatic fabric, is Li–F–Ti–HFSE-rich and interpreted as late-magmatic. The greisen rocks in the massif consist in REE-poor (only 10–20% the REE content of granite), Li–F–Sn–Nb–Ta-rich rocks formed after metasomatic H⁺ overprint of granite due to late-magmatic fluids. These fluids have demonstrably coexisted with metallic-Bi melts. Mica formed at the greisen stage is rich in Li–F and poor in Ti–HFSE, occurring as coarse crystals in greisen, and pseudomorphs after feldspar in partially greisenized granites. A large-scale zoning in the granite mica and the low content of HFSE in greisen mica support the hypothesis that mica is a carrier and reservoir of rare metals in such granites, that can be released and form ore minerals during greisenization. After greisenization the fluid is rich in K–Na–REE due to the leaching of feldspar and REE minerals; it is however poor in Ce due to its low solubility in oxidized fluids. This fluid is responsible for causing post-greisenization feldspathization in granites neighboring greisen, which increases its REE content (except Ce) by up to eight-fold. Primary REE minerals in granite are monazite, xenotime and bastnäsite-Ce; post-greisenization intake of REE in granite due to metasomatism forms bastnäsite-La. While previous works had pointed a time span of 20–30 Myr between early magmatic crystallization of granite and late-stage mineralization-related hydrothermal alterations, direct U–Pb dating on cassiterite reveals ages which are indistinguishable from granite crystallization ages, within the temporal resolution of the methods.

Sumário

1. Introdução	11
1.1. Localização e Vias de acesso	12
2. Greisenização	13
2.1. Greisens: rochas “cozidas no próprio caldo”	13
2.1. Condições geoquímicas para formação de greisens e mineralizações associadas	15
2.2. Reações químicas da greisenização	17
3. Justificativa	20
4. Objetivos	21
5. Metodologias	22
5.1. Pesquisa Bibliográfica regional e global	22
5.2. Trabalho de campo e amostragem	22
5.3. Preparação de amostras e laminação	22
5.4. Análises de rocha total	23
5.5. Petrografia.....	23
5.6. Microsonda Eletrônica.....	23
5.7. LA-ICP-MS.....	24
5.8. Análises de isótopos estáveis e parcerias no exterior	25
6. Geologia Regional.....	28
6.1. O cráton amazônico	28
6.2. Geologia da Província Estanífera de Rondônia	29
6.2.1. Associações metamórficas do embasamento	29
6.2.2. Suítes Intrusivas.....	31
6.3. Geologia da Mina Santa Bárbara.....	34
6.3.1. Faciologia do Maciço Santa Bárbara	36
7. Geologia e Petrografia.....	37
7.1. Maciço Santa Bárbara	37
7.1.1. Fácies Serra Azul.....	37
7.1.2. Fácies Serra do Cícero	40
7.1.3. Associação de Fácies Santa Bárbara.....	40
7.1.4. Greisens.....	44
7.2. Maciço Duduca.....	44
7.2.1. Granito Preservado	44
7.2.2. Granito Greisenizado.....	49
7.2.3. Greisens.....	50
7.3. Minerais acessórios, de metais raros, e de ETR	53
8. Química mineral das Micas (artigo 1)	56
8.1. Abstract	56
8.2. Introduction	57
8.3. The Rondonia Tin Province.....	58
8.4. Study Area and Samples.....	60
8.5. Methods	64

8.6.	Whole-rock analyses	65
8.1.	Mica Chemistry.....	68
8.2.	Discussion.....	73
8.3.	Conclusions	83
8.4.	Acknowledgements.....	84
8.5.	References.....	84
9.	Datação U–Pb e elementos traço em cassiterita (artigo 2)	90
9.1.	Abstract	90
9.2.	Introduction	91
9.3.	Geological Background.....	93
9.4.	Samples and Methods.....	97
9.5.	Results	99
9.6.	Discussion.....	101
9.7.	Conclusions	103
9.8.	Acknowledgements.....	103
9.9.	References.....	104
10.	Melts de bismuto em veios de cassiterita-quartzo (artigo 3)	111
10.1.	Abstract	111
10.2.	Introduction.....	111
10.3.	Sample material and methods	112
10.4.	Results	113
10.5.	Discussion.....	115
10.6.	Conclusion	121
10.7.	Acknowledgements.....	122
10.8.	References.....	122
11.	Ocorrência de teores anômalos de ETR e anomalia de Ce em granito feldspatizado (Artigo 4)	125
11.1.	Abstract	125
11.2.	Introduction.....	125
11.3.	Geological background.....	126
11.4.	Samples and Methods.....	129
11.5.	Results	130
11.6.	Discussions	133
11.7.	Conclusions.....	140
11.8.	Referências bibliográficas.....	140
12.	Resumo Evolutivo e Paragenético.....	145
13.	Conclusões.....	148
14.	Referências.....	149

Lista de figuras

Figura 1: Localização e vias de acesso da Mina Santa Bárbara a partir de Porto Velho	12
Figura 2: Diagrama esquemático de uma intrusão granítica que sofreu greisenização.	14
Figura 3: Sequência de processos tardi- a pós-magmáticos que usualmente ocorrem em sistemas do tipo greisen.....	16
Figura 4: Relação entre elementos mineralizados em granito e o estado de oxidação.	16
Figura 5: Mapas das províncias geocronológicas do Cráton Amazônico.	29
Figura 6: Mapa geológico simplificado da Província Estanífera de Rondônia	32
Figura 7: Mapa dos principais corpos graníticos na região Mina Santa Bárbara.	35
Figura 8: Características macroscópicas da fácies Serra Azul	38
Figura 9: Características petrográfica do granito Serra Azul.....	39
Figura 10: Características do granito Serra do Cícero.	41
Figura 11: Características macroscópicas da associação de fácies Santa Bárbara.	42
Figura 12: Fotomicrografias do granito da associação de fácies Santa Bárbara.....	43
Figura 13: Greisens e veios do maciço Santa Bárbara.....	45
Figura 14: Características dos granitos preservados do maciço	47
Figura 15: Fotomicrografias dos granitos preservados do maciço Duduca.	48
Figura 16: sequência de granitos greisenizados relacionados a veio.	49
Figura 17: Fotomicrografias dos granitos greisenizados do maciço Duduca.	51
Figura 18: Greisens do maciço Duduca.	52
Figura 19: Fotomicrografias das texturas dos greisens do maciço Duduca	53
Figura 20: Minerais acessórios e suas texturas comuns.	54
Figura 21: Quadro paragenético do Maciço Santa Bárbara	147

1. Introdução

A região do Cráton Amazônico detém grandes polos de extração mineral associada a intrusões graníticas, como a Província Mineral de Carajás, a Província Estanífera do Pitinga (PEP), AM, e a Província Estanífera de Rondônia (PER), RO. Essas duas últimas, somadas, detém cerca de 95% da produção brasileira de estanho. A PER localiza-se na porção sudoeste do cráton e é responsável por 4400-7000 t/ano de metal (ANM, 2020).

O contexto geológico da PER contém diversas províncias geocronológicas com idades entre 1,8 e 1,0 Ga. que representam um multiorógeno. Notadamente, as ocorrências de estanho estão associadas a uma série de suítes intrusivas rapakivi de que se encaixaram entre 1,60 e 0,97 Ga (BETTENCOURT et al., 1999). A mineralização primária ocorre na forma de corpos tabulares de greisens nas cúpulas de granitos tipo-A evoluídos, além de veios e stockworks (BETTENCOURT et al., 2016; SPARREBERGER, 2003).

A Mina de Santa Bárbara é uma das principais e mais antigas em atividade na PER, atualmente operada pela empresa Estanho Rondônia S/A (ERSA). Embora tenha sido historicamente pioneira na lavra de rocha dura, a mina concentra a maior parte de sua exploração nas aluviões que concentraram cassiterita em depósitos *plácer*. Recentemente, as lavras na mineralização primária, em rocha friável, foram retomadas, com teores mais altos que nas aluviões.

O depósito Santa Bárbara consiste num testemunho raro de endogreisen acamadado contido, econômico e preservado, sobre o qual SPARREBERGER (2003) produziu um completo e detalhado trabalho, principalmente do ponto de vista da petrogênese e da metalogênese do estanho. Além do maciço Santa Bárbara, existem também outros corpos graníticos na área da mina que, por questões de exploração, são menos conhecidos que o corpo principal, e carecem de estudos. Além disso, hoje em dia torna-se necessário o escrutínio dos granitos evoluídos sob outro paradigma, já que a evolução das tecnologias e modificações nos mercados mundiais transformaram os Elementos Terras Raras (ETR) e o lítio (Li) em importantes recursos estratégicos. Os greisens, sabe-se hoje, tem potencial reconhecido como fontes não-tradicionais desses recursos estratégicos, tanto no cenário nacional quanto internacional –e.g. SANTANA (2013); HE et al. (2017), JANDOVÁ; DVOŘÁK; VU (2010). Além disso, esses litotipos também abrigam sabidamente ocorrências de outros metais, como Nb, Ta, W e até Bi, U, Th e outros. Alguns desses já são explorados em greisens como subprodutos da extração de cassiterita.

É sob essa óptica que se fundamentam as bases para este trabalho.

1.1. Localização e Vias de acesso

A Mina Santa Bárbara é acessível através no município de Itapuã do Oeste (RO), a 115 km a sudeste de Porto Velho (RO), a partir da BR-364 (Figura 1). A partir de Itapuã do Oeste, percorre-se por cerca de a RO-452 por cerca de 10 km até a entrada da FLONA Jamari e depois mais cerca de 7 km até a mina, que é disposta sobre o maciço Santa Bárbara. Os demais maciços na vizinhança (Duduca, Serra da Onça, Serra dos Macacos, Potosi, Serra dos Bois) são acessíveis através de percursos de carro seguidos de incursões na floresta.

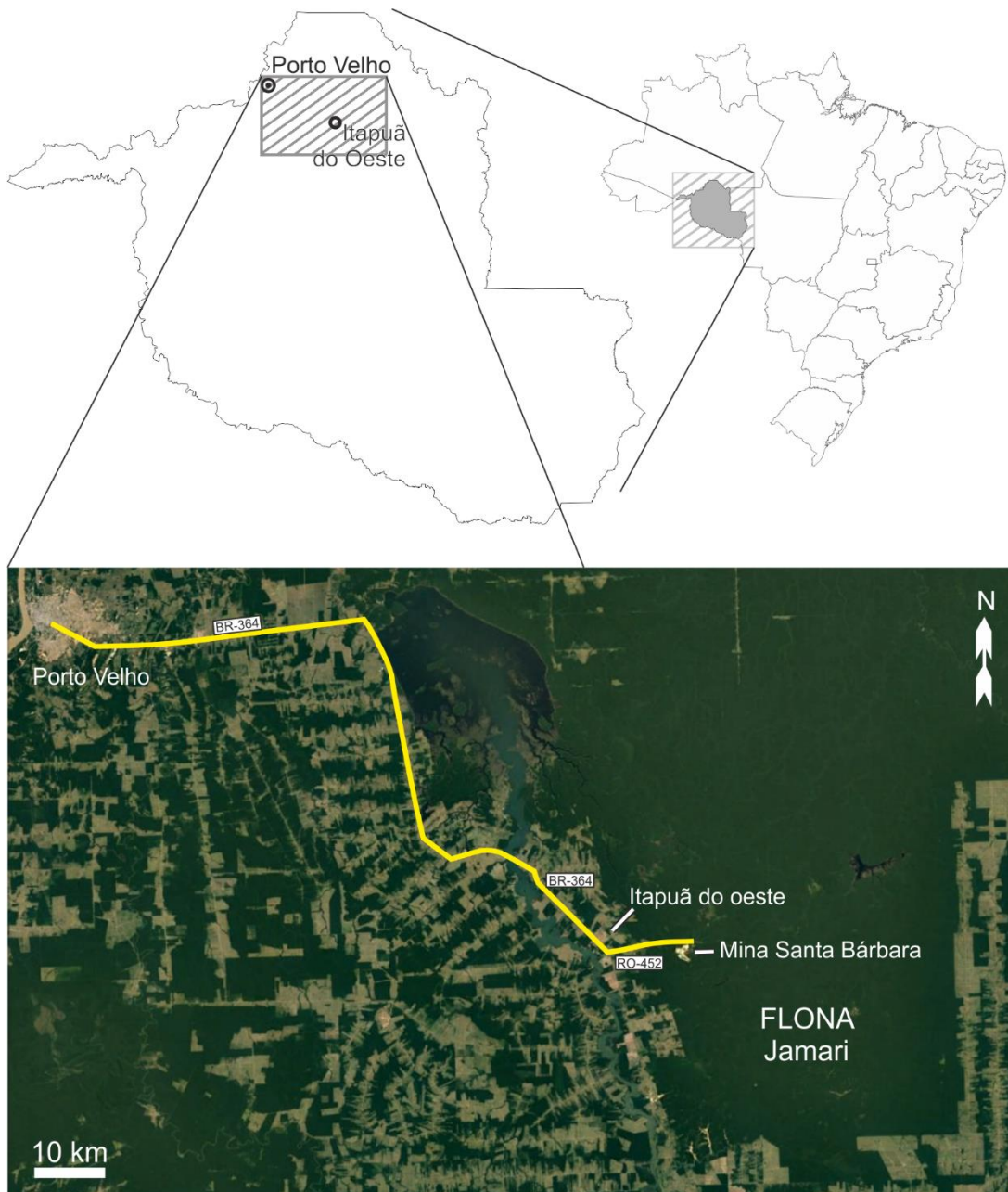


Figura 1: Localização e vias de acesso da Mina Santa Bárbara a partir de Porto Velho

2. Greisenização

2.1. Greisens: rochas “cozidas no próprio caldo”

À medida que um magma granítico se resfria e cristaliza, o *melt* residual se torna progressivamente enriquecido em voláteis e elementos que são incompatíveis com os sólidos que estão se formando. Assumindo um sistema fechado, esses elementos serão essencialmente elementos presentes no magma original que deu origem ao corpo em formação. Eventualmente, esses fluidos e voláteis se tornaram imiscíveis no magma, marcando a transição ígnea-hidrotermal, que é gradativa (LEHMANN, 2020). Os fluidos tenderão a se distribuir nos interstícios dos grãos em formação e a migrar para cima dentro do corpo granítico conforme a porosidade do sistema evolui, com a progressão da cristalização (LEHMANN, 2020; POLLARD; TAYLOR, 1986). Dependendo dos elementos envolvidos e de suas fugacidades, a interação desses fluidos com o material rochoso em formação lá presente pode induzir um autometassomatismo no próprio material. Nas palavras de Pirajno, (2009), a rocha “cozinha no próprio caldo”. Durante esse processo, podem ocorrer diversos ciclos de alteração, motivados principalmente pela mudança das atividades de F, Na⁺, K⁺ e H⁺ (PIRAJNO, 2009; POLLARD, 1983). Dessa forma, porções superiores do corpo acumulem maior concentração de fluidos progressivamente mais ricos em F, B, Li, Sn, W, U, Mo, Be e Bi, o que desenvolve uma alteração proeminentemente zonada, com as mais tardias ocorrendo mais no topo do corpo granítico (POLLARD, 1983; POLLARD; PICHAVANT; CHAROY, 1987).

Num primeiro momento, ainda no estágio magmático, essa alteração tipicamente envolve um álcali-metassomatismo. Por exemplo, a presença de flúor no sistema desloca o equilíbrio de K–Na no fluido de forma a favorecer a decomposição da albita e formação da microclina (microclinização ou K-feldspatização), aumentando a quantidade de sódio no fluido. Posteriormente, com o fluido agora bastante enriquecido em Na atingindo porções mais superiores do corpo, é comum a ocorrência de albitização. Mais acima, com a diminuição da razão álcalis/H⁺ no fluido, e progressivo aumento de no teor de F, ocorre a greisenização, que é tipicamente um estágio de H⁺-metassomatismo (PIRAJNO, 2009).

Esse metassomatismo afeta o granito principalmente pela substituição do feldspato e da mica original de proveniência magmática por quartzo, mica litinífera (‘zinnwaldita’, ver discussão abaixo) e uma paragênese específica contendo fluorita (CaF₂), a depender do teor de Ca, criolita (Na₃AlF₆), a depender do teor de álcalis –como em Pitinga, ver COSTI et al. (2005)– e topázio (Al₂SiO₄(OH, F)₂), a depender do teor de Al –como em Rondônia. Sendo assim forma-se em geral na cúpula do sistema (Figura 2) uma rocha similar ao granito, porém sem feldspato (endogreisen), tipicamente um mica-quartzo greisen ou um topázio-mica-quartzo greisen (PIRAJNO, 2009). Por se comportarem como

sistemas geológicos praticamente fechados, os endogreisens – e por extensão, o greisen Santa Bárbara (SPARREBERGER, 2003); – são verdadeiros laboratórios geológicos para o estudo de evolução fluidal e interações fluido-rocha.

Ao atingir as bordas do corpo, os fluidos hidrotermais podem proporcionar mudanças nas encaixantes que tipicamente dependem da química dessas rochas, similarmente ao skarnitos e hornfels, chamados exogreisens (Figura 2), cuja paragênese depende do tipo de rocha metassomatizada (Tabela 1).

Alguns greisens envolvem fluidos com altas concentrações de boro e mais baixas concentrações de flúor (POLLARD; PICHAVANT; CHAROY, 1987). Devido ao baixo teor de flúor e lítio, é mais rara a ocorrência de topázio, fluorita e Li-mica. Nesses sistemas, a turmalina é o principal mineral decorrente da greisenização, e ela costuma ser encontrada em grandes agregados maciços. O alto teor de boro favorece solubilidade de maior quantidade de água (LEHMANN, 2020), que ao sofrer exsolução a partir do magma, gera grande pressão hidráulica, o que favorece a mineralização na forma de brechas, veios e stockwork, em oposição à tendência a formar cúpulas mineralizadas maciças nos F-greisen (POLLARD; PICHAVANT; CHAROY, 1987).

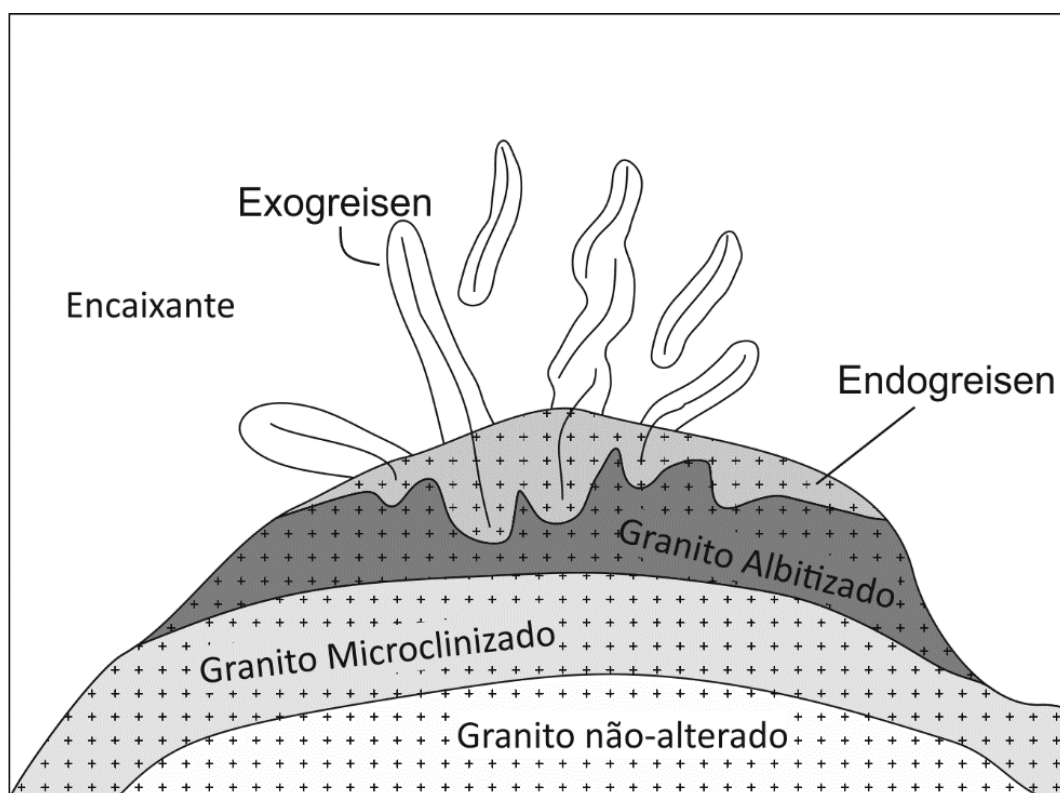


Figura 2: Diagrama esquemático de uma intrusão granítica que sofreu metassomatismo potássico, sódico e greisenização, mostrando o zoneamento resultante do processo até a formação de endogreisen e possível abertura do sistema para percolação dos fluidos greisenizantes na encaixante, produzindo exogreisens.

Tabela 1: relação da rocha encaixante precursora com a assembleia mineral produzida no caso de formação de exogreisen (PIRAJNO, 2009)

Rocha Precursora	Assembleia exogreisen
Plagioclásio granito	Clorita, fluorita, quartzo, Li-Fe siderofilita
Biotita-pertita granito	Clorita, siderofilita-protolitionita, quartzo
Biotita granito albitizado	Sericita, fluorita, siderofilita-protolitionita, quartzo, criolita
Albitito	Fluorita, criolita, siderofilita-zinnwaldita-lepidolita, topázio, montmorillonita
Microclinito	Li-siderofilita-protolitionita, clorita, quartzo, caulinita

Posteriormente à greisenização, álcalis e sílica que foram removidos da rocha para o fluido (principalmente pela desestabilização dos feldspatos) podem ocasionar novas etapas de albitização, microclinizacão, silicificacão, argilizacão, dentre outras (PIRAJNO, 2009; POLLARD, 1983). A seqüência de alteracões hidrotermais decorrentes de fluidos altamente especializados pode ser resumida como consta na Figura 3.

A ocorrênciade greisens é bastante distribuída pelo mundo, com exemplos econômicos na África do Sul (fase félsica do Bushveld), Alemanha (Sn, Erzgebirge), Inglaterra (Sn-W, Cornualha), Portugal (Sn-W, Panasqueira), Bolívia (Sn-W-Bi-Ag-Pb-Zn, Bolivian Tin Belt, Potosi), Tasmânia (Sn-Zn-Pb-Sb-F, TFBS), Canadá (Sn-W-U, East Kemptville), Namíbia (Sn-W, Brandberg West Greisen), Rússia (Mo-W-W-Be-Bi, Kalguta Greisen) e Brasil (Sn-Nb-Ta, Províncias Estaníferas do Pitinga, Goiás e Rondônia) (AHLFELD; SCHNEIDER-SCHERBINA, 1964; BETTENCOURT et al., 2016; DALL’AGNOL et al., 1999; HALTER; WILLIAMS-JONES; KONTAK, 1996; LEHMANN, 1990; PIRAJNO, 2009; SANTANA, 2013; STEMPROK, 1987). Podem ocorrer tanto em contextos intracratônicos (como nos exemplos brasileiros), como em ambientes relacionados a orogênese (em geral em contextos tardi a pós-orogênicos).

2.1. Condições geoquímicas para formação de greisens e mineralizações associadas

A greisenização é um processo associado a magmas ditos “geoquimicamente especializados”, termo usado para se referir a magmas muito fracionados, ricos em voláteis e em alguns elementos metálicos incompatíveis raros supracitados, com afinidade geoquímica bem específica (LEHMANN, 2020; PIRAJNO, 2009).

A cristalização fracionada e diferenciação magmática têm um papel claro no enriquecimento da fase fluida em metais incompatíveis e voláteis. Embora alguns autores (e.g. LEHMANN, 1982) advoguem que esses processos já seriam suficientes para especializar o magma, outros (e.g. POLLARD, 1983) defendem que seria necessária uma “herança geoquímica”, ou seja, que o magma deveria ser proveniente da fusão parcial de rochas já naturalmente portadoras de teores anômalos desses

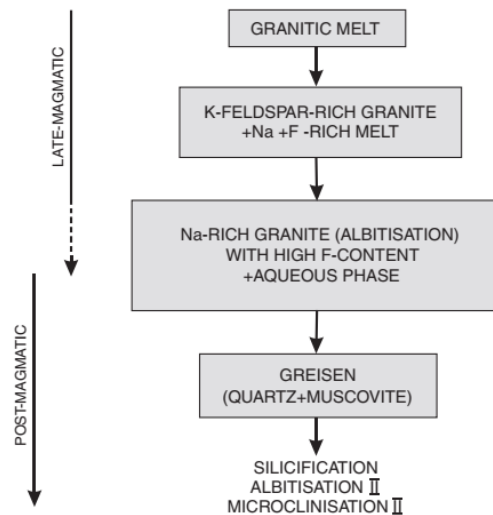


Figura 3: Sequência de processos tardi- a pós-magmáticos que usualmente ocorrem em sistemas do tipo greisen (PIRAJNO, 2009; modificado de POLLARD, 1983).

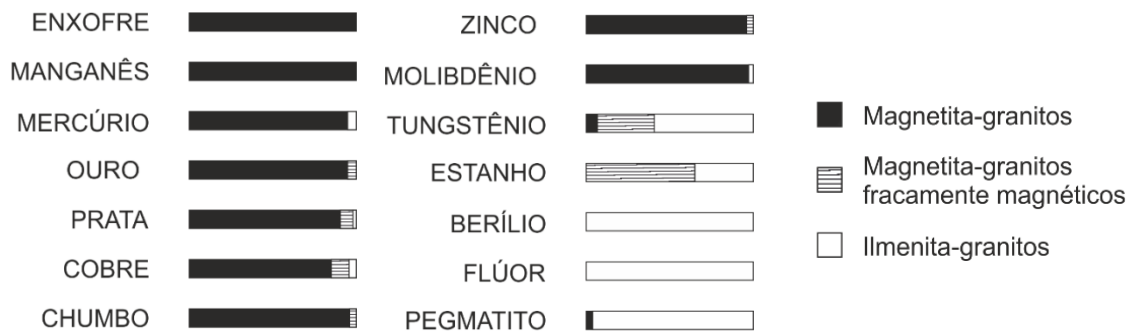


Figura 4: relação entre elementos mineralizados em granito e o estado de oxidação desses granitos, medido baseado nos teores de ilmenita e magnetita. Adaptado de ISHIHARA (1981).

elementos, que seriam então herdados. Sendo assim, a fonte do magma pode ser, também, um fator importante para a greisenização. Um dos argumentos que suportam a ideia de herança geoquímica é o conceito de sobreposição temporal ou *étagement temporel* (ROUTHIER, 1967).

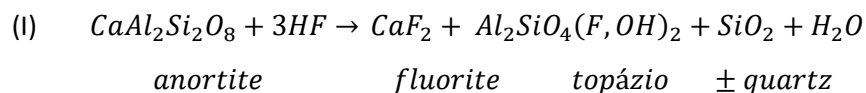
Outros fatores geoquímicos também controlam a greisenização e as mineralizações associadas com granitos. ISHIHARA (1981) demonstrou haver uma grande correlação, para os granitos japoneses, no estado de oxidação deles com as mineralizações associadas (Figura 4). A série dos magnetita-

granitos, do tipo I, oxidados, tende a desenvolver mineralizações de ouro, prata, cobre, chumbo, zinco e molibdênio; enquanto os ilmenita-granitos, em geral do tipo S, reduzidos, tende a desenvolver mineralizações de tungstênio, estanho, berílio, flúor e depósitos pegmatíticos. Essa é uma afinidade que tende a se manter em granitos de todo o mundo.

No caso do estanho, a explicação para essa afinidade diz respeito a como a compatibilidade do elemento varia de acordo com seu estado de oxidação. Em magmas oxidados, com altas razões Fe^{+3}/Fe^{+2} , o Sn assume valência 4+, com a qual se torna relativamente compatível com minerais substituindo o Ti^{+4} ou Fe^{+3} . Sendo assim, ele é incorporado nos minerais formadores de rocha como titanita, magnetita, anfibólios e biotita. Em magmas com baixos teores de Fe^{+3}/Fe^{+2} , portanto reduzidos, a forma preferencial seria Sn^{+2} , bastante incompatível, que por consequência se acumula progressivamente no fluido, sendo responsável pela especialização geoquímica do fluido (PIRAJNO, 2009). Sendo a cassiterita um mineral de Sn^{+4} , um aumento da fO_2 atua de forma a favorecer a precipitação de cassiterita (HALTER; WILLIAMS-JONES; KONTAK, 1996; PIRAJNO, 2009). Detalhes acerca das reações que ocorrem durante a greisenização e fatores que favorecem a decomposição e formação dos minerais serão discutidos em seções posteriores.

2.2. Reações químicas da greisenização

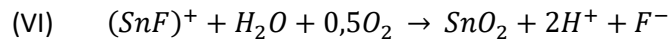
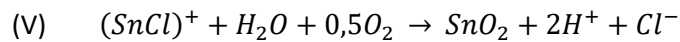
A reação mais marcante da greisenização é a decomposição dos feldspatos. Todas as variedades de feldspatos são afetadas, principalmente devido ao aumento da atividade de Cl^- , F^- e H^+ no fluido e a grande perda de álcalis sofrida durante os estágios anteriores de albitização e microclinização. As reações de desestabilização envolvem principalmente a perda de álcalis e/ ou cálcio dos feldspatos. No caso dos feldspatos cálcicos, forma-se prontamente fluorita e topázio caso haja flúor suficiente no fluido pela reação:



Outros silicatos cálcicos podem passar por reação similar, e.g. anfibólios e titanita (BURT, 1981). A formação de quartzo pode ser imediata, ou pode haver migração da sílica no meio aquoso, a depender de sua solubilidade nas condições termodinâmicas do sistema em questão.

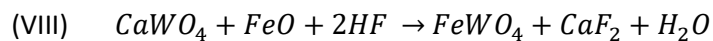
Para os demais feldspatos a reação é similar porém Na e K liberados podem se solubilizar no fluido (principalmente na presença de Cl^-) ou, principalmente no caso do K, participar do próximo estágio de reação, a formação de mica litinífera. A formação de mica se dá inicialmente pela substituição pseudomórfica dos feldspatos e das micas ígneas originais após sua desestabilização. Com o progresso da greisenização o caráter pseudomórfico pode ser perdido e as texturas reestabilizadas. A

similar (EUGSTER, 1985; HEINRICH, 1990; PIRAJNO, 2009). Isso pode ser representado por uma de duas reações (HALTER; WILLIAMS-JONES; KONTAK, 1996):



Observando as reações I a IV é possível perceber que todas elas consomem H^+ , HCl ou HF e portanto, deslocam o equilíbrio da reação no sentido de produzir cassiterita.

A adição de outros elementos no sistema também pode favorecer ou desfavorecer o desempenho de algumas reações. Por exemplo, o tungstênio é um elemento comumente concentrado em greisens estaníferos (ISHIHARA, 1981; PIRAJNO, 2009) e um de seus principais minerais-minérios é a scheelita ($CaWO_4$). Altos teores de flúor ou altas razões Fe/Ca, ambas situações comuns em greisens, favorecem a desestabilização da scheelita com formação de wolframita e fluorita (BURT, 1981):



Essa reação, por sua vez, também consome HF e conseqüentemente também motiva precipitação de cassiterita. A consequência dessa situação descrita é que a greisenização é um processo que lentamente enriquece o fluido de metais raros a partir da destruição dos minerais que originalmente os portavam (micas e feldspatos), ao mesmo tempo que esse fluido caminha progressivamente em direção às condições físico-químicas que forçam a precipitação desses metais.

3. Justificativa

A demanda global por ETR e metais raros (Nb, Ta, W, Li) tem sido crescente e fortemente motivada nos últimos anos pelos avanços tecnológicos. A oferta desses elementos constitui fator crítico para quase todas as indústrias de alta tecnologia, já que são componentes essenciais de circuitos eletrônicos de computadores e smartphones, lâmpadas, lentes, catalizadores, ímãs, dopantes em cerâmicos, aditivos para ligas metálicas leves, além de baterias e lasers. Apresentam participação na indústria médica, como componentes de tubos de raios-X, contrastes para ressonância magnética, detectores de PET-scans e outros. Além disso, o aceno global no sentido de energias renováveis, como eólica e solar, indica um aumento ainda maior na demanda de ETRs e Li nas próximas décadas.

O maior interesse na produção de Li mundial está nos pegmatitos litíferos com espodumênio e petalita, porém estudos tem sido feitos no sentido de aproveitamento do Li da zinnwaldita de greisens como subproduto da produção de estanho (JANDOVÁ; DVOŘÁK; VU, 2010). Já produção de ETRs passou por 3 grandes fases. A primeira fase, da década de 50 a meados da década de 60, representou a exploração nos depósitos de placer em areias monazíticas, durante a qual Índia e Brasil foram os maiores produtores. Na segunda fase, os EUA ganharam espaço através da exploração de Mountain Pass. Desde meados da década de 80, a China cresceu em produção atingindo praticamente o monopólio desses recursos já desde a década de 90, e restringiu a compra deles através de cotas de importação. Dessa forma, diversos países como Canadá, Austrália e EUA sinalizaram retomar o desenvolvimento da exploração, extração e beneficiamento dos ETR.

Nesse sentido, o Brasil conta atualmente com a segunda maior reserva de ETR do mundo (CPRM, 2015) e inclui reservas potenciais em rochas alcalinas e carbonatíticas, como Araxá, Catalão, Morro do Ferro e Pitinga. A maior parte dessas reservas, assim como no mundo, é composta de ETR leves, que são menos críticos e possuem menor valor agregado. Trabalhos na Província Estanífera de Rondônia e de Goiás-Tocantins já apontam presença de minerais de ETR e enriquecimento em ETR e ítrio nas rochas primárias (e.g.: FRANKE, 1990; SANTANA, 2013; SANTANA; WALL; BOTELHO, 2015b; SPARREBERGER, 2003; TEIXEIRA; BOTELHO, 2006). Além disso, alguns trabalhos realizados no Brasil e no mundo em granitos evoluídos detectaram um grande potencial dessas rochas como precursores de saprolitos portadores de argilas iônicas com ETR adsorvido – notadamente os pesados, cuja demanda é mais crítica (HE et al., 2017; SANTANA; WALL; BOTELHO, 2015a; WANG et al., 2015; ZAPATA; BOTELHO, 2018).

Nessa linha, os maciços de granitos evoluídos localizados na Província Estanífera de Rondônia despontam como promissores para o estudo de minerais de ETR e já figuram no Informe de Recursos Minerais Estratégicos da CPRM como “Depósitos ou Ocorrências conhecidos” de ETR.

4. Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo caracterizar as ocorrências de metais raros, ETR, U e Th com respeito a sua localização, mineralogia, química, microestruturas e litologia hospedeira procurando-se determinar paragénese e processos de formação dessas ocorrências. Dessa forma, é importante definir as etapas da evolução granítica nas quais eles se formaram, e ainda esclarecer quais eram as condições físico-químicas prevalentes nessas etapas. Finalmente, pretende-se estabelecer associações entre essas etapas e os processos de mineralização em estanho.

A abrangência desse trabalho inclui principalmente o maciço Santa Bárbara, mas também foram amostrados outros alvos como Duduca, Potosi, Serra dos Bois, Serra dos Macacos e Serra da Onça. Dentro do contexto desse objetivo geral, serão desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- Descrição, identificação e química mineral dos minerais de –ou portadores de– Sn, W, Li, Nb, Ta, ETR, Bi, U e Th, determinação do seu modo de ocorrência e das fácies que os contém, buscando estabelecer suas origens, condições de formação e paragénese;
- Detalhamento da química mineral das variedades de mica através de quantificação *in situ* de elementos traço e metais raros; estabelecimento de correlações entre os dados de microquímica mineral das micas com a evolução dos granitos e as ocorrências de Sn–ETR–Metais raros–U–Th;
- Discriminação da composição isotópica das micas litíferas e da cassiterita, a fim de estabelecer relações genéticas e de proveniência do magma e dos fluidos envolvidos, bem como documentar a temperatura do fluido durante a transição magmático-hidrotermal. Para este objetivo, as parcerias desenvolvidas com laboratórios europeus, particularmente com o laboratório de geologia isotópica da rede NUCLEUS, na Universidad de Salamanca, motivando a realização de estágio Sanduíche em regime de cotutela.
- Estudar as relações entre Sn e Bi, documentada em vários greisens, incluindo as relações entre melts e fluidos mineralizadores.
- Aquisição de dados de elementos traço e geocronológicos em cassiterita com o intuito de obter diversos parâmetros, como: (a) proveniência, no caso da cassiterita placer; e (b) idade da mineralização –que pode ser comparada com as idades dos maciços graníticos a fim de retrair a cronologia dos eventos.
- Identificação e estudo de fácies magmáticas ou hidrotermais enriquecidas em ETR e possíveis candidatos para prospecção desses elementos; estudos da distribuição química e mineralógica dos ETR e proposição de possíveis gênese para essas fácies.

5. Metodologias

5.1. Pesquisa Bibliográfica regional e global

Como parte da elaboração deste projeto de tese e das disciplinas cursadas no CDTN, foram consultados artigos, teses, dissertações, relatórios e mapas referentes ao cráton Amazônico e à Província Estanífera de Rondônia, com foco especial na suíte Granitos Últimos de Rondônia e no maciço Santa Bárbara, sobre greisens estaníferos no estado de Goiás, Portugal (Panasqueira), Alemanha (Erzgebirge) e China (Piaotang, Gaosong), e ainda sobre evolução e diferenciação de granitos mineralizados a estanho e greisens. A partir da pesquisa bibliográfica foram elaborados textos ou seminários sobre o tema, que hoje integram as seções de revisão deste trabalho.

5.2. Trabalho de campo e amostragem

Uma campanha de campo de 20 dias foi realizada na PER com o objetivo de fazer um reconhecimento do minério atualmente explotado, as litologias aflorantes na Mina Santa Bárbara e nos corpos adjacentes. Foram coletadas amostras, registradas fotos e descreveu-se estruturas e feições presentes. Dois testemunhos obtidos em sondagens na Serra dos Macacos foram recuperados e descritos durante o campo. Uma parcela de cada furo (cerca de 5 metros) foi selecionada e amostrada. Foram 48 pontos de superfície e coletadas 100 amostras, além dos testemunhos.

5.3. Preparação de amostras e laminação

Para separação mineral de grãos de mica e cassiterita, a britagem foi feita em britador de mandíbulas de aço e a moagem em moinho de disco vertical de tungstênio. O peneiramento foi feito em peneiras de nylon. O processo de separação mineral que consistiu na esteira magnética e separador magnético Frantz, capaz de produzir uma alíquota quase 100% pura de mica, para análises isotópicas de deutério e oxigênio. A separação da fração não-magnética por líquido denso (bromofórmio ou tetrabrometano) concentra topázio, fluorita e nióbio-tantalatos, dos quais a cassiterita pode ser facilmente diferenciada utilizando a lupa. A cassiterita foi catada para elaboração de seções polidas. Outra parte foi enviada para análises de isótopos de estanho. Todas essas etapas foram realizadas no CDTN e na Universidad de Salamanca pelo doutorando e equipe do laboratório. A elaboração das seções polidas foi feita na Universidade Técnica de Clausthal (TU-Clausthal), por terceiros.

Lâminas delgadas polidas e espessas bipolidas foram preparadas para petrografia, petrografia de inclusões fluidas e análises de química mineral. Algumas foram feitas por laminadores terceirizados,

enquanto outras foram elaboradas no próprio CDTN pelo doutorando e demais membros do laboratório. Um total de 56 lâminas e seções polidas foram elaboradas.

5.4. Análises de rocha total

Análises de rocha total foram feitas no Bureau Veritas Minerals Vancouver e custeadas pelo colega e coautor Prof. Dr. Bernd Lehmann da TU-Clausthal. Óxidos de elementos maiores e elementos traço foram determinados via ICP-ES e ICP-MS respectivamente, depois de fusão com borato de lítio. Elementos calcófilos e outros metais traço (Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se) foram determinados via ICP-ES/MS depois de dissolução em água régia. Rubídio foi determinado via ICP-MS no CDTN, após dissolução multiácida, já que os teores de Rb ultrapassaram o limite máximo de quantificação da metodologia utilizada no BV Minerals.

5.5. Petrografia

A petrografia de luz transmitida e refletida foi executada no CDTN, no Laboratório de Inclusões Fluidas e Metalogênese. O registro fotomicrográfico foi feito utilizando microscópio Leica e o software LAS. A petrografia convencional foi auxiliada por microscopia eletrônica de varredura, que foi feita com um microscópio Carl Zeiss Sigma VP field-emission, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do CDTN.

5.6. Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica consiste num equipamento similar ao microscópio eletrônico de varredura, no sentido que opera a partir da emissão de um feixe de elétrons acelerado com tensão de alguns quilovolts que é incidido sobre a amostra após passar por uma série de lentes eletrônicas. Quando a amostra interage com o feixe, uma série de fenômenos físicos decorre, como a emissão de elétrons retroespalhados e secundários, que são usados no imageamento; catodoluminescência, com aplicações em geocronologia, e também, a emissão de raios-X característicos. Este último fenômeno é o que concerne a microsonda, que é equipada com detectores de raios-X. Como cada elemento emite em frequências ligeiramente diferentes e em intensidade proporcional à sua concentração na amostra, sua contagem permite determinar semi-quantitativa (EDS) e quantitativamente (WDS) os elementos químicos presentes na amostra e suas concentrações (POTTS et al., 2012).

A colimação do feixe de elétrons em uma área muito reduzida (tipicamente, alguns microns de diâmetro) permite análises minerais praticamente pontuais, permitindo estudo da variação interna da química dos minerais e a identificação de espécimes muito reduzidos ou pouco diagnósticos ao microscópio óptico. Os limites de quantificação de microsondas eletrônicas está tipicamente na

faixa de 0,1 a 0,5%, embora calibrações específicas e condições adequadas sejam capazes de reduzir esses valores até 100 ppm ou menos.

Os minerais aqui analisados em microsonda foram mica, minerais de ETR e minerais de bismuto. As análises em mica foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Centro de Microscopia da UFMG, em microsonda Jeol JXA-8900. Condições de operação, elementos analisados, materiais de referência e tempos de análise encontram-se expostos no artigo sobre química mineral da mica (capítulo 8).

As análises em minerais de ETR foram realizadas no mesmo equipamento, a 20 kV e 25 nA, com feixe de largura de cerca de 5 microns. Os elementos analisados foram (com padrões, linhas analisadas e tempos de contagem no pico entre parênteses): F (CaF₂, K α , 10 s), Cl (clorapatita, K α , 20 s) P₂O₅ (LuPO₄, K α , 10 s), SO₃ (BaSO₄, K α , 10 s), SiO₂ (SiO₂, K α , 10 s), CaO (apatita, K α , 10 s), BaO (BaSO₄, L α , 10 s), SrO (estroncianita, L α , 20 s), MgO (MgO, K α , 10 s), MnO (MnO, K α , 20 s), FeO (magnetita, K α , 10 s), Al₂O₃ (Al₂O₃, K α , 10 s), PbO (crocoíta, M α , 20 s), TiO₂, (TiO₂, K α , 20 s), ThO₂ (ThSiO₄, M α , 20 s), UO₂ (UO₂, M α , 20 s), La₂O₃ (LaPO₄, L α , 20 s), Ce₂O₃ (CePO₄, L α , 30 s), Pr₂O₃ (PrPO₄, L β , 20 s), Nd₂O₃ (NdPO₄, L α , 10 s), Sm₂O₃ (Ca-Al-silicato sintético, L α , 20 s), Dy₂O₃ (DyPO₄, L β , 20 s), Y₂O₃ (YPO₄, L α , 20 s), Ho₂O₃ (Ca-Al-silicato sintético, L β , 20 s), Er₂O₃ (ErPO₄, L α , 20 s), Yb₂O₃ (YbPO₄, L α , 10 s), Lu₂O₃ (LuPO₄, M α , 10 s). Tempos de contagem de background foram metade do valor do tempo de contagem no pico.

As análises de minerais de bismuto foram realizadas na UFOP, no Laboratório de Microscopia e Microanálises usando um aparelho JEOL JXA-8230 Superprobe. Condições de operação, elementos analisados, materiais de referência e tempos de análise encontram-se expostos no artigo sobre química mineral da mica (capítulo 10).

5.7. LA-ICP-MS

O ICP-MS é um equipamento de espectrometria de massas (MS) cuja análise é realizada sobre material ionizado –i.e., plasma– produzido a partir de indução eletromagnética (ICP). A amostra, após transformada em plasma, é conduzida até o espectrômetro que utiliza uma dentre várias metodologias de separação de isótopos, em geral baseando-se na razão massa/carga dos íons (LONGERICH; DIEGOR, 2001) e após separados os íons incidem sobre um detector, que pode ser único ou multicoletor. Os mecanismos mais comuns de separação são quadruplo, setor magnético e tempo-de-vôo. A utilização de um feixe de laser permite a introdução direta de amostras sólidas através da ablação (LA), e permite análises em lâmina de minerais individuais com resolução espacial de algumas dezenas de micrômetros (JACKSON, 2001). Embora seja menos espacialmente resolvida que as análises de microsonda, a técnica permite quantificação isotópica com limites de detecção

de partes por milhão (ppm), ou sob certas condições e com as calibrações apropriadas, partes por bilhão (ppb).

Para aplicação da técnica, são necessários dois procedimentos de calibração: O primeiro deles é um padrão externo, conhecido, homogêneo e certificado, e que contenha os elementos que se quer analisar na amostra. O segundo deles é uma forma de padronização interna, ou seja, é preciso ao menos um elemento da amostra analisada, preferencialmente um com distribuição homogênea e presente em quantidades maiores, tenha sua concentração previamente conhecida. Além disso, é comum a utilização de amostras ou padrões conhecidos e certificados, analisados seguindo a mesma calibração da amostra, como controles de qualidade para atestar a confiabilidade das análises.

Foram feitas análises de LA-ICP-MS em mica para quantificação de elementos traço e lítio, bem como em cassiterita para determinação de elementos traço e cálculo de idades U–Pb.

As análises de LA-ICP-MS em mica foram feitas no Laboratório de Química do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, usando um Laser Nd:YAG New Wave UP-213 acoplado a um Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS. Condições analíticas, isótopos analisados, tempo de integral, materiais de referência, controle de qualidade e padrões de correção encontram-se disponíveis no artigo sobre química mineral de micas (capítulo 8).

As análises de LA-ICP-MS em cassiterita foram feitas pelo colega e coautor Prof. Dr. Rongqing Zhang, da Universidade de Nanjing (China), no State Key Laboratory for Mineral Deposits Research. O sistema instrumental consiste num ICP-MS ThermoFischer iCAP Qc acoplado a um laser ArF ASI RESolution LR 193 nm. Condições analíticas, isótopos analisados, tempo de integral, materiais de referência, controle de qualidade e padrões de correção encontram-se disponíveis no artigo sobre datação de cassiterita (capítulo 9).

5.8. Análises de isótopos estáveis e parcerias no exterior

Isótopos são átomos de um mesmo elemento, porém com massas ligeiramente diferentes entre si. Apesar de serem quimicamente muito similares entre si, processos relacionados a cinética química podem ocorrer a taxas ligeiramente diferentes devido à pequena diferença de massa. Isso resulta em isótopos diferentes apresentarem coeficientes de partição também ligeiramente diferentes entre si, dependendo do processo envolvido, de sua taxa de ocorrência, temperatura, dentre outros. Daí derivam duas consequências:

(1) repositórios e fontes geológicas diferentes –e.g. crosta, manto, oceanos, atmosfera– fornecerão materiais com abundâncias isotópicas relativas diferentes, ou seja, fontes diferentes possuem assinaturas isotópicas diferentes;

(2) duas amostras de material, ainda que provenientes de uma mesma fonte, se submetidas a diferentes processos geológicos operando a diferentes temperaturas, terão abundâncias isotópicas relativas ligeiramente diferentes entre si, ou seja, processos geológicos diferentes fracionam isótopos de forma diferente.

As análises isotópicas buscam observar pequenas diferenças na abundância de isótopos e relacionar essas diferenças a parâmetros geológicos. Por esse motivo, são ferramentas geologicamente imprescindíveis na determinação da proveniência dos materiais geológicos, sejam sólidos ou fluidos; na reconstrução dos processos geológicos pelos quais esse material passou e nas condições físico-químicas dominantes durante esse processo; no esclarecimento de possíveis misturas de materiais de fontes com assinaturas isotópicas diferentes, dentre outras aplicações.

As análises geológicas de isótopos estáveis abrangem uma série de sistemas isotópicos diferentes, que podem ser analisados sob diversos equipamentos analíticos dependendo do tipo de material, do tipo de análise a ser executada e do tipo de informação que se espera obter. Tipicamente, as análises mais comuns envolvem O, H, S e C, devido a serem frequentes na maioria das classes minerais conhecidas, em fluidos mineralizantes das mais diversas origens, e na suas geralmente conhecidas relações de dependência entre fracionamento e temperatura. No entanto, diversas técnicas isotópicas menos usuais podem prover informações geológicas úteis, como Sr, Fe, Mo, Zn, Cu, B, Sn e até mesmo gases nobres.

Neste trabalho, alíquotas de mica, quartzo e cassiterita foram enviadas para análise isotópica de deutério e oxigênio (em mica); e oxigênio (em cassiterita e quartzo); no laboratório de geologia isotópica da Universidade de Salamanca (Espanha), da rede Nucleus, e nos laboratórios de geologia isotópica do SUERC (Escócia). Amostras de cassiterita foram enviadas para análises de isótopos de estanho no laboratório de geologia isotópica da Juniata College (Estados Unidos).

Análises de isótopos de O permitem determinar a temperatura de formação dos cristais baseado no fracionamento isotópico relativo entre dois minerais em equilíbrio (ALDERTON, 1989); em conjunção com análises de deutério, permite estimativas sobre proveniência fluidal.

As análises de isótopos de Sn tem como principal finalidade até o momento as análises forenses (e.g. YAMAZAKI et al., 2013), embora alguns trabalhos mais recentes tenham começado a abordar a questão dos isótopos de estanho como reflexo da proveniência e evolução magmática (e.g. BADULLOVICH et al., 2017). Por exemplo, a cristalização de óxidos de Fe-Ti, como ilmenita, em condições de disponibilidade de Sn^{+4} no melt, reduz o $\delta^{112}\text{Sn}$ da fase líquida, ocasionando em fracionamento isotópico. Se o Sn estiver disponível como Sn^{+2} , durante a cristalização de ilmenita, esse fracionamento não ocorreria.

Essas análises seriam feitas pelos respectivos laboratórios através de parcerias estabelecidas pelo aluno e orientadores, fazendo parte do estágio Sanduíche realizado pelo aluno na Universidad de Salamanca (USAL) e do acordo de cooperação entre o CDTN e a USAL. O financiamento para análises isotópicas seria em parte custeado pelo colega e coautor Prof. Dr. Bernd Lehmann. O restante dos custos analíticos seria custeado pelos próprios laboratórios em regime de parceria acadêmica ou por verbas nacionais destinadas para custeio de análises.

Devido à alta demanda dos laboratórios envolvidos, dificuldades na obtenção de financiamento próprio nacional no custeio das análises isotópicas e por fim às restrições devido à pandemia de COVID-19, não será possível, neste momento, apresentar resultados e interpretações isotópicas significativas.

6. Geologia Regional

6.1. O cráton amazônico

A área de estudo inclui-se no contexto do cráton amazônico, que se localiza na porção norte do continente sul americano, particularmente na porção sudoeste do cráton. A partir dos trabalhos pioneiros de SUSZCZYNSKI (1970) e AMARAL (1974) e mapeamentos geológicos regionais sucessivos de ISOTTA *et al.* (1978), LEAL *et al.* (1978), LITHERLAND *et al.* (1986), estabeleceu-se que o cráton é dividido pela bacia Amazônica em dois escudos (o escudo das Guianas e o escudo Guaporé/Brasil Central), mas suas principais feições estruturais tem direção aproximada NNW-SSE e apresentam boa continuidade entre as metades norte e sul. Posteriormente, dados cronológicos permitiram a divisão do cráton em seis províncias geocronológicas subparalelas (Figura 5a) consistindo em uma série de faixas móveis que se sucederam, via de regra, de NE para SW, estabelecendo arcos magmáticos continentais (TASSINARI, 1996; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). Essas províncias registram uma extensa e variada história geológica que se inicia no arqueano e segue ao neoproterozóico (CORDANI *et al.*, 1979), atingindo a estabilidade tectônica por volta de 1.0 Ga (TASSINARI *et al.*, 2000). A compartimentação das províncias foi feita baseando-se principalmente na idade dos terrenos metamórficos de cada região que se agrupam de forma coerente ao serem obtidas por diferentes métodos e em diferentes litologias (TASSINARI *et al.*, 2000), e tem sido refinada ao longo dos anos (CORDANI *et al.*, 1979; SANTOS *et al.*, 2008; SCANDOLARA *et al.*, 2013a; TASSINARI, 1996; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). Neste trabalho, foi adotada uma adaptação do autor (Figura 5), baseada principalmente nos limites estabelecidos por TASSINARI & MACAMBIRA (1999) e SANTOS (2008).

A Província Amazônica Central (PAC) representa terrenos arqueanos e abriga a Província Mineral dos Carajás, a mais importante província metalogenética no Brasil. A Província Maroni-Itacaiúnas (PMI) consiste em paleomicrocontinentes arqueanos amalgamados por orogenias paleoproterozóicas (TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). Entre o paleoproterozoico superior e o mesoproterozoico inferior, o bloco contendo a PMI e a PAC foi acrescido de terrenos juvenis que representam crosta continental e sucessivos arcos magmáticos gerados por eventos de subducção e colisão continental (BETTENCOURT *et al.*, 1999; TASSINARI, 1996; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). Esses terrenos formam as províncias Ventuari-Tapajós (PVT) e Rio Negro- Juruena (PRNJ), além de parte da Província Rondoniana-San Ignacio (PRSI). O restante da PRSI e a Província Sunsás (PS) formaram-se após retrabalhamentos neoproterozóicos da crosta continental preexistente (BETTENCOURT *et al.*, 1999, 2010; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999).

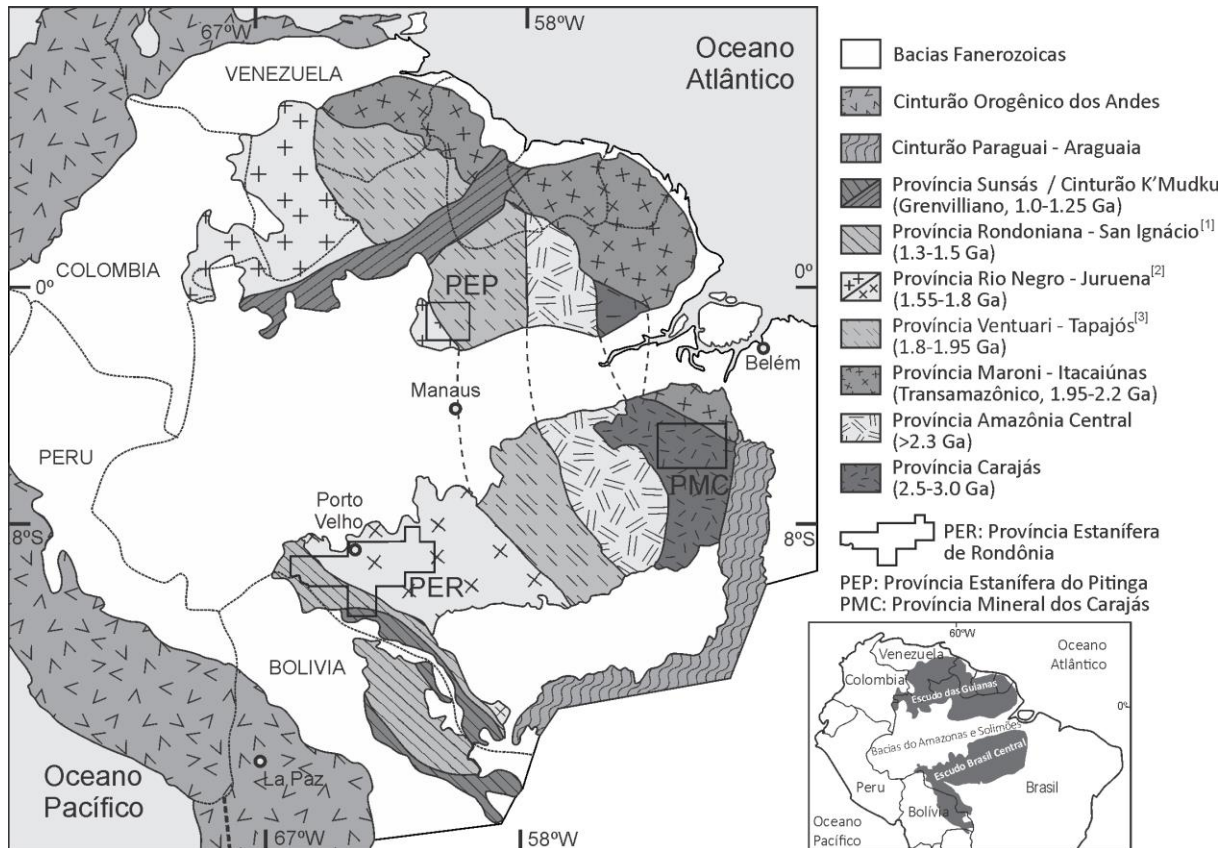


Figura 5: Mapas das províncias geocronológicas do Cráton Amazônico. Simplificado e adaptado de TASSINARI & MACAMBIRA (1999) e SANTOS (2008).

Cada província pode abrigar um ou múltiplos eventos orogênicos o que leva a uma divisão das províncias em terrenos ou orógenos – termo usado *lato sensu* na bibliografia da área (e.g. BETTENCOURT et al., 1999; PAYOLLA et al., 2002; SPARREBERGER et al., 2002; TASSINARI et al., 2000; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999).

A porção sudoeste do cráton, que contém a Província Estanífera de Rondônia, abrange principalmente a PRNJ e subordinadamente a PRSI (Figura 5) De fato, nesta região, a borda entre essas duas províncias não é brusca, e sim estende-se ao longo de uma larga faixa de cisalhamento relacionado à orogenia Rondoniana.

6.2. Geologia da Província Estanífera de Rondônia

6.2.1. Associações metamórficas do embasamento

O embasamento da PER e adjacências é constituído principalmente por rochas PRNJ cujo metamorfismo atingiu grau anfíbolito a granulito. A unidade dominante é o Complexo Jamari, constituída de gnaisses ortoderivados, charnoquitos, granulitos, anfíbolitos e granitos de anatexia (ISOTTA et al., 1978). As rochas ortoderivadas são interpretadas como metaplutônicas devido a feições como presença de enclaves; e as mais antigas apresentam química condizente com as de

suítes cálcio-alcálicas, enquanto as mais novas são condizentes com suítes intra-placa tipo-A (PAYOLLA et al., 2002; SCANDOLARA et al., 2013a). Sendo assim, a evolução do terreno Jamari é interpretada como resultante do metamorfismo de grau anfibolito alto a granulito (750 – 800°C, 7 – 8 kbar) de um arco magmático relacionado a subducção e posteriormente continental (SCANDOLARA et al., 2013a).

PAYOLLA et al. (2002) definiu cinco associações litológicas predominantes no embasamento da PER: A associação Gnaiss Tonalítico (1750 Ma.) e a associação Granulito Enderbitico (ou gnaiss enderbitico de SCANDOLARA et al., 2013a; 1730 Ma.) têm afinidade cálcio alcalina relacionada a margens continentais ativas, caráter metaluminoso e de médio a alto potássio. A primeira aflora na região central da PER, contendo granada-gnaiss, gnaiss migmatítico bandado e gnaiss cinza com enclaves de anfibolito. São as rochas encaixantes dos Granitos Últimos de Rondônia. A segunda aflora no sul da PER, próximo a Ariquemes, e contém gnaiss enderbitico de fácies granulito verde a cinza, homogênea a bandada, fraca a fortemente foliada, com faixas rompidas de granulito máfico interpretadas como intrusões anfibolíticas deformadas.

A associação Paragneiss corresponde a metamorfismo e anatexia em fácies anfibolito alto a granulito de sedimentos cujas fontes teriam idades entre 1670 Ma e 1808 Ma e portanto poderiam indicar retrabalhamento da PVT e da própria PRNJ (TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). As rochas consistem em leucogneisses, augen gnaisses e migmatitos peraluminosos intrudidos por diques máficos (PAYOLLA et al., 2002).

A associação Augen Gnaiss Granítico a Charnoquítico (1570 a 1530 Ma) é temporalmente relacionada à suíte Serra da Providência (BETTENCOURT et al., 1999). Três litotipos integram a associação: granitos rosados, charnoquitos e granitos acinzentados, com ou sem megacristais. Esses megacristais por vezes exibem texturas rapakivi. Por último, a associação granulito charnoquítico e gnaiss granítico fino (1430 a 1420 Ma) inclui rochas metamórficas de fácies anfibolito a granulito, bandadas, quartzo-feldspáticas que afloram no sul da PER. Xenólitos suportam a hipótese de a associação ser ortoderivada. Essas duas últimas associações possuem potássio alto a ultra-alto, são metaluminosas e enriquecidas em ferro. Apresentam assinatura tipo-A e intra-placa (PAYOLLA et al., 2002).

SCANDOLARA et al (2013a), ao definirem as rochas do complexo Jamari, descreveram litotipos muito similares às duas primeiras associações de PAYOLLA et al. (2002), porém definiu também outras associações que não são imediatamente correlacionáveis às cinco originais. São elas:

Gnaiss granodiorítico bandado, branco a cinza claro, com plagioclásio, K-feldspato localmente pertítico, quartzo, hornblenda, biotita, opacos, clinopiroxênio, apatita, magnetita e ilmenita. Gnaiss

charnoenderbitico bandado, cinza escuro, médio a grosso, contendo ortopiroxênio, plagioclásio, hornblenda, biotita, granada, clinopiroxênio, K-feldspato, ilmenita e magnetita; com abundantes enclaves de diorito fino. Dioritos (ou anfibolitos) com plagioclásio, clinopiroxênio e hornblenda, com biotita, óxidos de Fe-Ti, carbonatos e granada minoritários.

6.2.2. Suítes Intrusivas

A porção sudoeste do cráton amazônico apresenta uma série de intrusões graníticas com idades que ocupam todo o mesoproterozóico, de ca. 1600 Ma a ca. 980 Ma (ISOTTA et al., 1978; LEAL et al., 1978)(Figura 6). Essas intrusões se encaixaram nas rochas da PRNJ e PRSI, tem predominantemente caráter subalcalino metaluminoso a peraluminoso, afinidade intraplaca e do tipo A. As idades em que se posicionaram são, em sua maioria, aproximadamente contemporâneas aos evento orogênicos da região (BETTENCOURT et al., 1999; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). São por isso interpretados, ao menos em parte, como representantes do magmatismo rapakivi intraplaca tardio relacionado aos estágios orogênicos extensionais de seus respectivos orógenos (BETTENCOURT et al., 1999), sejam pré-colisionais (i.e. rifte) ou pós-colisionais (BETTENCOURT et al., 2010).

Embora a presença de granitos rapakivi no sudeste do cráton amazônico já tivesse sido documentada, foi a partir dos trabalhos de ISOTTA et al. (1978) que se reconheceu uma ampla ocorrência de granitos anorogênicos rapakivi na PER. A partir daí foram delimitadas suítes magmáticas, culminando no trabalho de BETTENCOURT et al. (1999) que estabeleceu um total de sete (Figura 6). Uma oitava suíte, chamada Rio Crespo, foi definida por PAYOLLA et al. (2001) e BETTENCOURT et al. (2006), temporalmente posicionada entre a Suíte Serra da Providência e a Suíte Santo Antônio, é composta de gnaiss granítico fino e corresponde a magmatismo intraplaca tipo A em estágio rifte pré-evento Rondoniano-San Ignacio (BETTENCOURT et al., 2010).

A suíte Serra da Providência (1606-1532 Ma.) está relacionada ao regime orogênico Rio Negro-Juruena e inclui o batólito Serra da Providência, a sudeste da PER, descrito por LEAL et al. (1978) e diversos corpos satélite, como o maciço União (1532 Ma.) e o charnoquito Ouro Preto (ca. 1560 Ma.). Litologicamente inclui granitos, gabronoritos, charnoquitos e mangeritos. Os granitos constituem 4 fácies que incluem tanto monzogranitos como sienogranitos equigranulares a porfiríticos, são ferroan, cálcio-alcalinos a alcalino-calcicos e apresentam alto Nb, Ta, REE, Rb, com afinidade tipo A, levemente oxidados e portadores de magnetita (SCANDOLARA et al., 2013b). O intervalo de tempo do posicionamento da suíte foi relativamente longo comparado com as demais que a sucederam (BETTENCOURT et al., 1999).

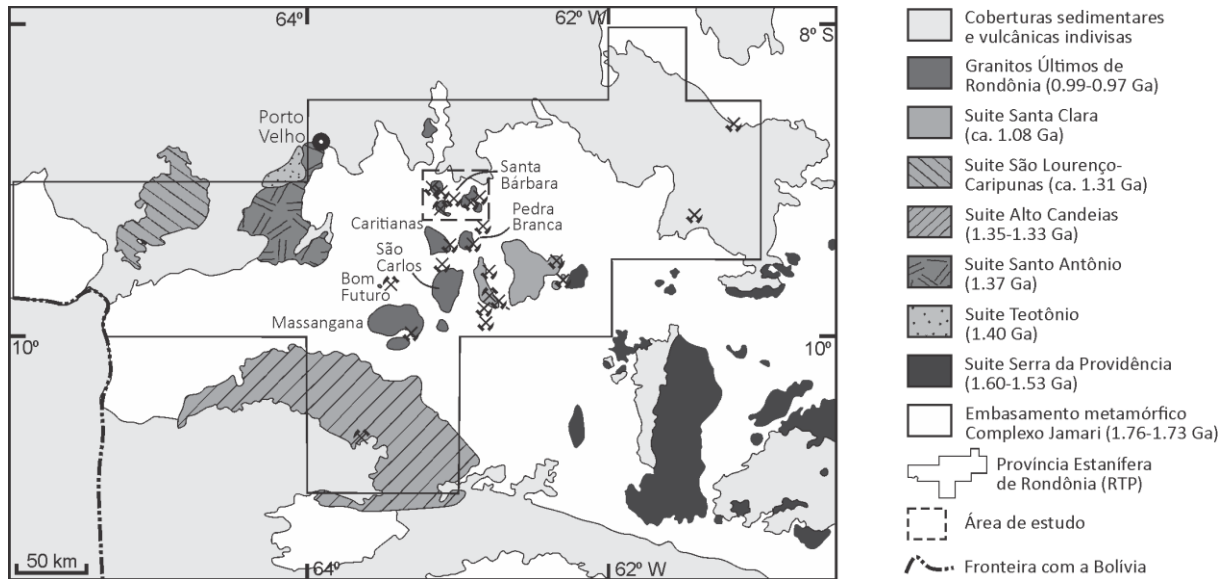


Figura 6: Mapa geológico simplificado da Província Estanífera de Rondônia destacando as suítes intrusivas e as principais atividades minerais; modificado de BETTENCOURT et al. (2016)

As suítes Santo Antônio e Teotônio (1406 e 1387 Ma. respectivamente) correspondem a duas suítes de um mesmo episódio magmático e compõem, juntas, o maciço Santo Antônio (ISOTTA et al., 1978; LEAL et al., 1978; PAYOLLA, 1994), a noroeste da PER. Estão associadas ao desenvolvimento do estágio rifte da PRSI (BETTENCOURT et al., 2010). As duas suítes se distinguem por termos petrológicos e geoquímicos que permitem afirmar que não possuem relação magmática (BETTENCOURT et al., 1999). Relações de campo permitem sugerir uma idade mais antiga para a suíte Teotônio, embora suas idades geocronológicas sobreponham-se dentro do erro. A suíte Santo Antônio contém mormente biotita monzogranitos e sienogranitos seriados a localmente porfiríticos e biotita monzogranitos equigranulares, e minoritariamente hornblenda biotita quartzo monzonito finos, e diques de monzogranitos, monzodioritos e diabásio sin-plutonismo (PAYOLLA, 1994). A suíte Teotônio é minoritária no batólito e é composta principalmente por álcali-feldspato granito grosso maciço, álcali-feldspato granito médio bandado e quartzo álcali-feldspato sienito rosa de granulação grossa a média.

A suíte Alto Candeias presumidamente intruiu ao longo de um período de tempo relativamente curto devido à pequena variação de idades encontradas em análises geocronológicas (1346 a 1338 Ma., BETTENCOURT et al., 1999; 1357 a 1336 Ma., SANTOS JR., 2015). Foi inicialmente descrita por LOBATO et al. (1967) e posteriormente por LEAL et al. (1978), ISOTTA et al. (1978), BETTENCOURT et al. (1999) e BETTENCOURT et al. (2010), ocorrendo na porção sudoeste da PER. Largamente composta de granitos e piterlitos porfiríticos médio a grossos e subordinadamente charnoquitos, sienitos, aplitos e granitos equigranulares médio a finos. Originalmente a mineralização foi atribuída como sendo relacionada ao posicionamento tardio dos Granitos últimos de Rondônia, mas

recentemente interpretou-se que o evento mineralizador foi contemporâneo ao evento que deu origem à suíte São Lourenço-Caripunas.

A suíte São Lourenço-Caripunas (ca. 1310 Ma.) consiste em variedades comuns de granitos rapakivi, como piterlitos e wiborgitos com fácies porfiriticas e equigranulares associadas e félsicas subvulcânicas. Aflora em corpos na região de São Lourenço (ISOTTA et al., 1978; LEAL et al., 1978) e Caripunas (BETTENCOURT; KAEDEI, 1984). Corresponde a um estágio pós-colisional do desenvolvimento da PRNJ (BETTENCOURT et al., 2010).

A suíte Santa Clara originalmente integrava o que KLOOSTERMAN (1968) chamou de Younger Granites of Rondônia (Granitos Últimos de Rondônia), no centro-leste da PER. Porém depois mostrou-se que ela se tratava de duas suítes diferentes separadas química, petrológica e cronologicamente (BETTENCOURT et al., 1999). Sendo assim manteve-se a suíte dos Granitos Últimos de Rondônia (995-975 Ma), e foi definida a suíte Santa Clara (ca. 1080 Ma), na qual foram incluídos os corpos Santa Clara, Oriente Velho, Oriente Novo e Manteiga. A suíte Santa Clara apresenta uma subsuíte com afinidade alcalina e outra com afinidade subalcalina. A primeira contém álcali-feldspato sienitos, microsienitos e microgranitos, microgranitos peralcalinos e feldspato quartzo porfiritos. A segunda contém predominantemente quartzo monzonitos, monzogranitos e sienogranitos porfíricos grossos e em menor quantidade sienogranito equigranular, mica-litinífera albita granitos e álcali-feldspato granitos (BETTENCOURT et al., 1999; LEITE JÚNIOR, 2002).

Por último, a suíte Granitos Últimos de Rondônia foi, como supracitado, definida por KLOOSTERMAN (1968), mas desde então alguns dos corpos associados foram reclassificados para a suíte Santa Clara. Permaneceram na suíte os corpos São Carlos, Pedra Branca, Massangana, Santa Bárbara, Bom Futuro, Duduca e Potosi. Também apresenta duas subsuítes, na qual a dominante é caracteristicamente subsolvus, subalcalina, contendo sienogranitos e álcali-feldspato granitos porfíricos a equigranulares, sienogranitos equigranulares e subordinadamente topázio mica-litinífera albita granito e topázio quartzo feldspato porfiritos. A suíte alcalina, minoritária, é composta de álcali-feldspato sienito, microsienito e microgranito e feldspato quartzo porfiritos. Relações de campo mostram que a suíte alcalina é a mais jovem (BETTENCOURT et al., 1999).

As três últimas suítes são aquelas consideradas de maior importância do ponto de vista de mineralizações polimetálicas (Sn + W + Nb + Ta ± Be ± metais base), embora ocorrências minerais de cassiterita existam em quase todas as suítes (AMORIM, 1999; BETTENCOURT et al., 2016; CASTRO, 2016; ISOTTA et al., 1978; SANTOS JR., 2015) (Figura 6).

6.3. Geologia da Mina Santa Bárbara

A Mina Santa Bárbara é uma mina de Sn (Nb, Ta) atualmente em atividade operada pela ERSA, cuja atividade encontra-se atualmente restrita ao maciço Santa Bárbara e mineralizações associadas. Alguns alvos próximos, como Serra da Onça, Duduca, 14 de abril, Potosi também já foram explorados economicamente e estudados academicamente no passado, ainda que em menor intensidade (Figura 7).

As rochas aflorantes na região estudada são essencialmente granitos da suíte Granitos Últimos de Rondônia, seus greisens associados e o embasamento gnáissico da Província Rio Negro-Juruena. No maciço Santa Bárbara, os afloramentos ocorrem na forma de lajedos expostos, pequenos morros, e ainda como cortes abertos durante a atividade minerária. Nos corpos mais distantes, os afloramentos se dão essencialmente na forma de lajedos aproximadamente planos ou de morros de pequena altitude mas grande proeminência. Os afloramentos são marcados pela ausência de vegetação, sendo possível mapear a maioria deles por imagens de satélites ou fotos aéreas.

Durante épocas de exploração de rocha dura, as sondagens permitiam a obtenção de uma malha de amostras a diversas profundidades e com comparativamente menos intemperismo, resultando em alguns trabalhos que descreveram com detalhe a faciologia dos corpos –e.g.: o exogreisen de Potosi (YOKOI et al., 1987), o endogreisen taboquinha e o granito Santa Bárbara hospedeiro (FRANKE, 1990; SPARREBERGER, 2003; SPARREBERGER et al., 2002).

Nos tempos recentes, no entanto, a abordagem mineral envolvia a exploração das aluviões adjacentes ao greisen taboquinha, devido à maior facilidade e menor custo relacionado ao desmonte e separação do material. O processo de beneficiamento na mina é exclusivamente físico, consistindo na desagregação e deslamagem do minério, que é inserido em colunas espirais que fracionam os minerais por densidade. Sendo assim, columbita-tantalita, que também possuem densidades elevadas, também são separadas e são subprodutos da mina.

Recentemente, a exploração foi retomada nas fácies mais friáveis do greisen, aproveitando-se das porções friáveis dele. Em algumas dessas porções, alguns minerais de bismuto, como a bismutinina, foram detectados nos concentrados, e a operação estuda formas de melhor aproveitá-lo.

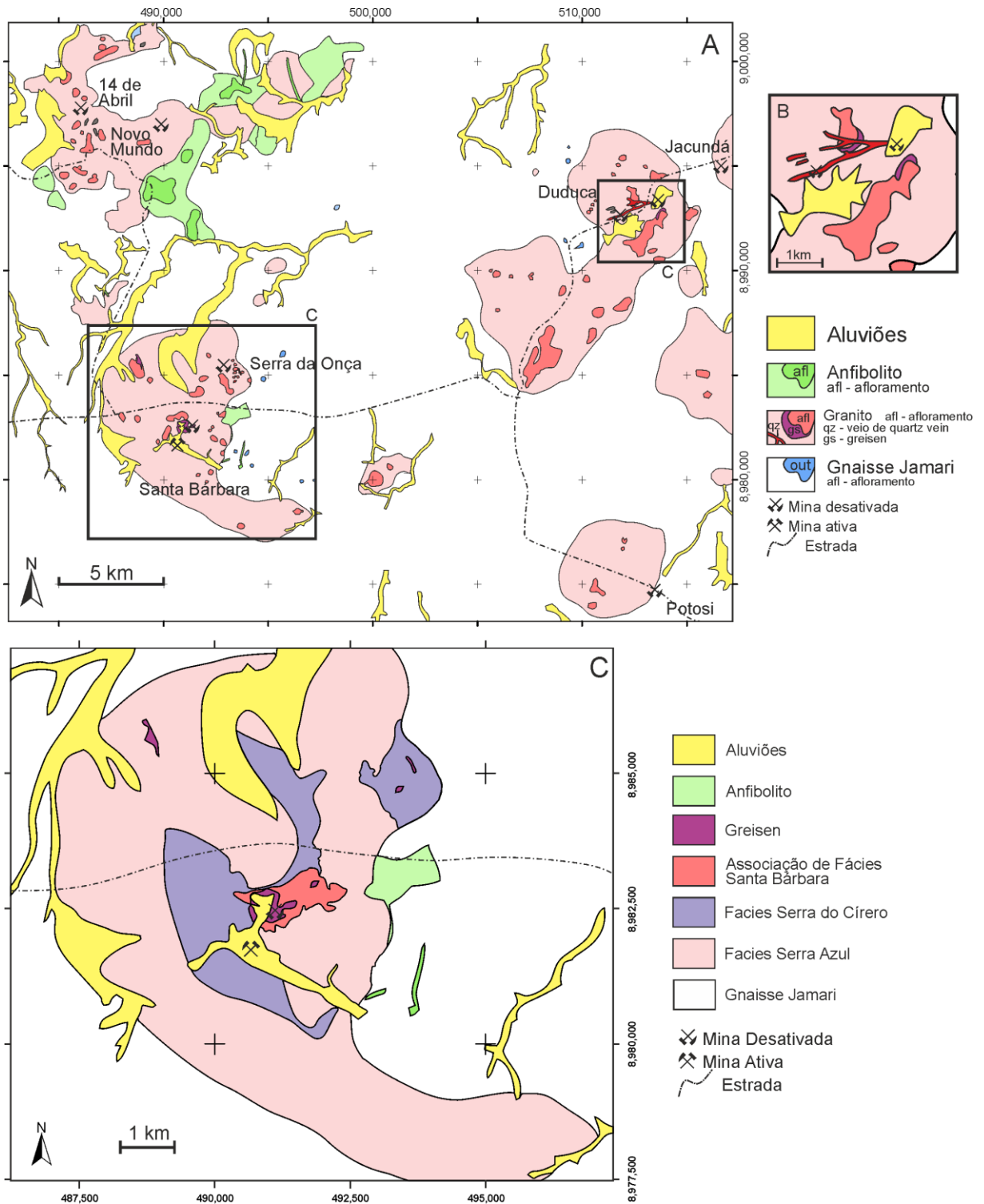


Figura 7: Mapa dos principais corpos graníticos na região Mina Santa Bárbara. (A) Mapa geológico e de afloramentos destacando a Mina Santa Bárbara e operações minerais passadas. Baseado em dados cedidos pela ERSA. (B) Detalhe dos corpos e veios na região do maciço Duduca. (C) Mapa faciológico do maciço Santa Bárbara, modificado de SPARREBERGER (2003) e BETTENCOURT et al. (2005)

6.3.1. Faciologia do Maciço Santa Bárbara

A faciologia do Maciço Santa Bárbara (Figura 7C) foi definida por FRANKE (1990) e posteriormente expandida e refinada por SPARRENBURGER (2003).

A fácies Serra Azul, com grande abrangência areal, ocorre nas porções mais externas do maciço. Trata-se de um biotita granito rosa, médio, equigranular e homogêneo, gradando para mais grosso e inequigranular com pórfiros de feldspato potássico à medida que se afasta para a borda do corpo. Composta de microclina pertítica, albita-oligoclásio, duas gerações de quartzo, mica e como acessórios topázio, monazita, zircão e fluorita.

A fácies Serra do Cícero é a fácies imediatamente adjacente à associação de fácies Santa Bárbara, se trata de sienogranito com mineralogia similar à da fácies Serra Azul e coloração rosada. Distingue-se das demais fácies por apresentar distinta e bem marcada textura porfirítica e ser metaluminoso – os granitos das demais fácies são fracamente peraluminosos. Os megacristais podem ser de microclina subédrica a anédrica, pertítica ou mesopertítica, às vezes ovoides e sobrecrescidos por plagioclásio.

Por último, associação de fácies Santa Bárbara contém duas fácies: as fácies Santa Bárbara fina e média. A fácies média é rosada e contém megacristais de feldspato em menor quantidade que a fácies Serra do Cícero. Cassiterita é um mineral acessório. A fácies fina está estreitamente ligada à mineralização, é mais homogênea e equigranular, pode ser localmente microporfirítica. Tem cor rosada a branca e a mica possui inclusões de columbita-tantalita e minerais de ETR.

Modalmente a associação de fácies Santa Bárbara e a fácies Serra Azul correspondem a álcali-feldspato granitos. Relações de contato permite estabelecer contemporaneidade entre elas.

Segundo Franke (1990), os eventos tardi a pós-magmáticos de alteração e metassomatismo estão registrados em texturas de albitização, microclinização, silicificação e greisenização que ocorrem em todas as fácies magmáticas do complexo granítico. Segundo Sparrenberger (2003), os hidrotermalitos produzidos pela greisenização pervasiva e albitização estão restritas à área do pit da mina, sendo a primeira manifestada como topázio siderofilita quartzo greisen cinza, médio a fino, sub-horizontal tabular gradando a granito greisenizado; e a segunda como granito albitizado salmão.

Além da greisenização pervasiva e da albitização, que pertencem ao estágio tardi-magmático/transicional, ainda são registradas uma segunda fase de greisenização, na forma de stockworks; uma primeira fase de silicificação, durante a qual se formaram veios de quartzo e cassiterita; uma etapa de muscovitização, registrada pela presença de veios de greisen verde, uma segunda etapa de silicificação, na qual ocorrem os veios de quartzo estéreis, e por último, a formação de stockwork argiloso/caulinítico num estágio de argilização (SPARRENBURGER, 2003).

7. Geologia e Petrografia

7.1. Maciço Santa Bárbara

7.1.1. Fácies Serra Azul

O granito da fácies Serra Azul apresenta coloração rosa claro a quase branco, ficando fortemente alaranjado onde muito intemperizado. É predominantemente equigranular, com algumas porções porfiríticas, e a granulação varia de fina a grossa em escala de afloramento (Figura 8A, B). Os afloramentos em geral são cortados por duas famílias de diaclases subverticais (Figura 8C): a primeira tem orientação consistentemente N-S, e a segunda tem azimute aproximado E-W, porém com expressiva variação (Figura 8D). Essas diaclases podem conter preenchimento, seja na forma de veios (em geral de quartzo com ou sem presença de mica) (Figura 8E) ou de injeções graníticas com granulação contrastante com a da rocha original (Figura 8F).

Petrograficamente consiste em K-feldspato, quartzo, mica e albita (Figura 9A). O K-feldspato ocorre como grandes cristais, às vezes ovoides, xenomórficos, pertíticos a mesopertíticos, às vezes com geminação de Carlsbad, com diversas inclusões de elementos da matriz. O K-feldspato registra em suas texturas os eventos de albitização e de microclinização (Figura 9B-D), através de sobrecrecimentos de K-feldspatos e coroas trocadas, além de formação de albita a partir das pertitas.

A albita ocorre nas pertitas; como grãos individuais ripiformes euédricos a subédricos, às vezes incluso no K-feldspato; e como albita secundária nas texturas de albitização. Apresenta geminação polissintética e forte sericitização.

A mica é esverdeada, castanha ou levemente dourada e apresenta forte pleocroísmo, chegando próximo ao incolor; com cor de interferência de segunda ordem. Comumente ocorre como grãos anédricos posicionados nos interstícios dos grãos da matriz (Figura 9E), mas também pode ocorrer como grandes agregados de palhetas de mica em várias orientações, dispostos como uma “coroa” (Figura 9F). Em ambos os casos a mica apresenta inclusões de opaco como rutilo e ilmenita, mas as coroas dispõem uma gama de inclusões variadas: zircão, fluorita, topázio, nióbio-tantalatos e minerais de ETR (ver seção 7.3) são alguns desses exemplos. Esses minerais também estão presentes na matriz, mas são muito menos frequentes. O zircão incluso nas micas apresenta a distinta característica de possuir cor de interferência branco a amarela, de primeira ordem, diferentemente do menos abundante zircão da matriz, cuja cor de interferência é tradicionalmente de segunda ordem.

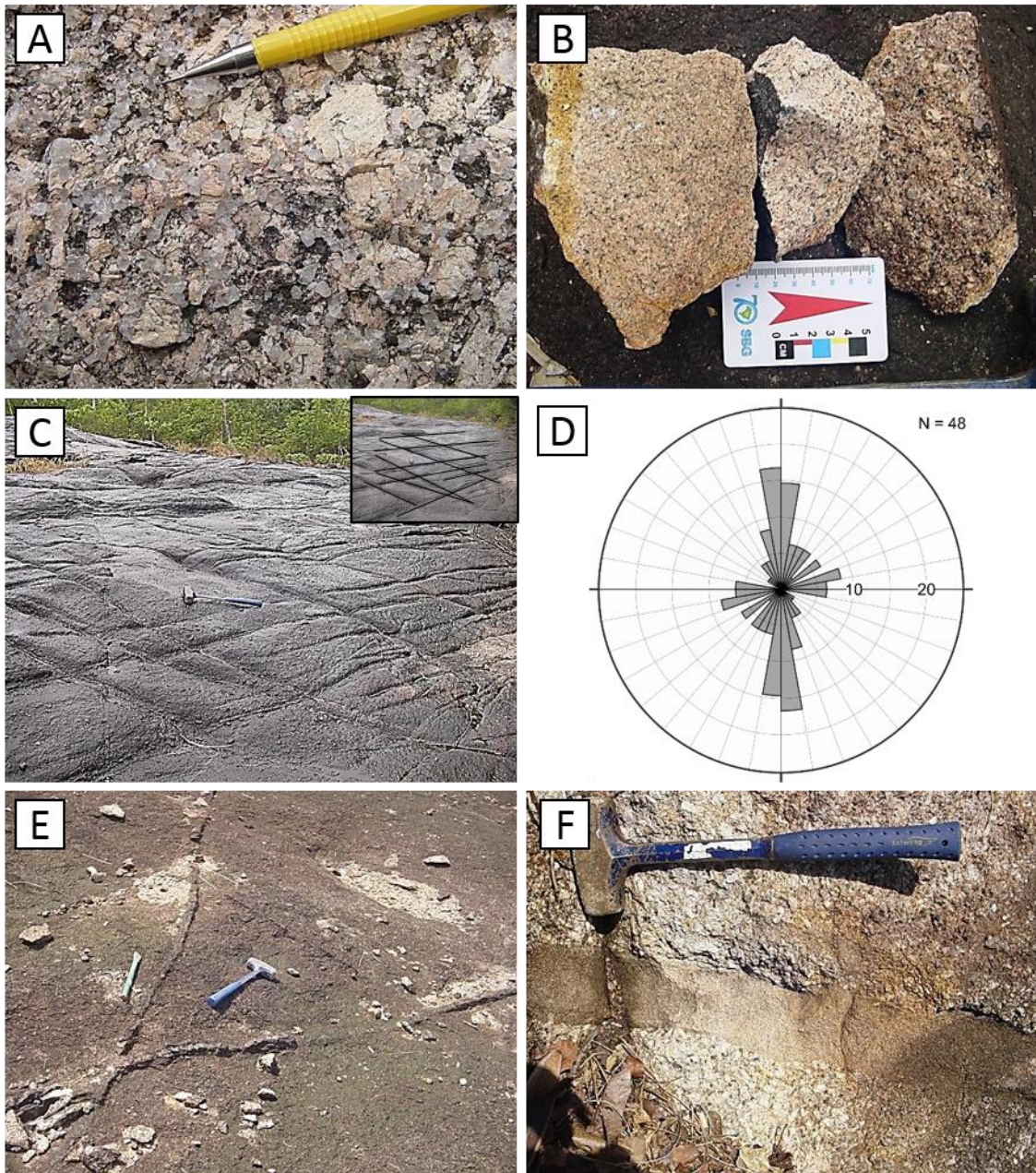


Figura 8: Características macroscópicas da fácies Serra Azul **A**: textura macroscópica do granito. **B**: granulação seriada em amostras de um mesmo afloramento. **C e D**: Fotografia e estereograma mostrando as duas principais famílias de diaclases presentes. **E**: ocorrência de veios de quartzo acompanhando as diaclases. **F**: injeção de granito fino acompanhando as diaclases.

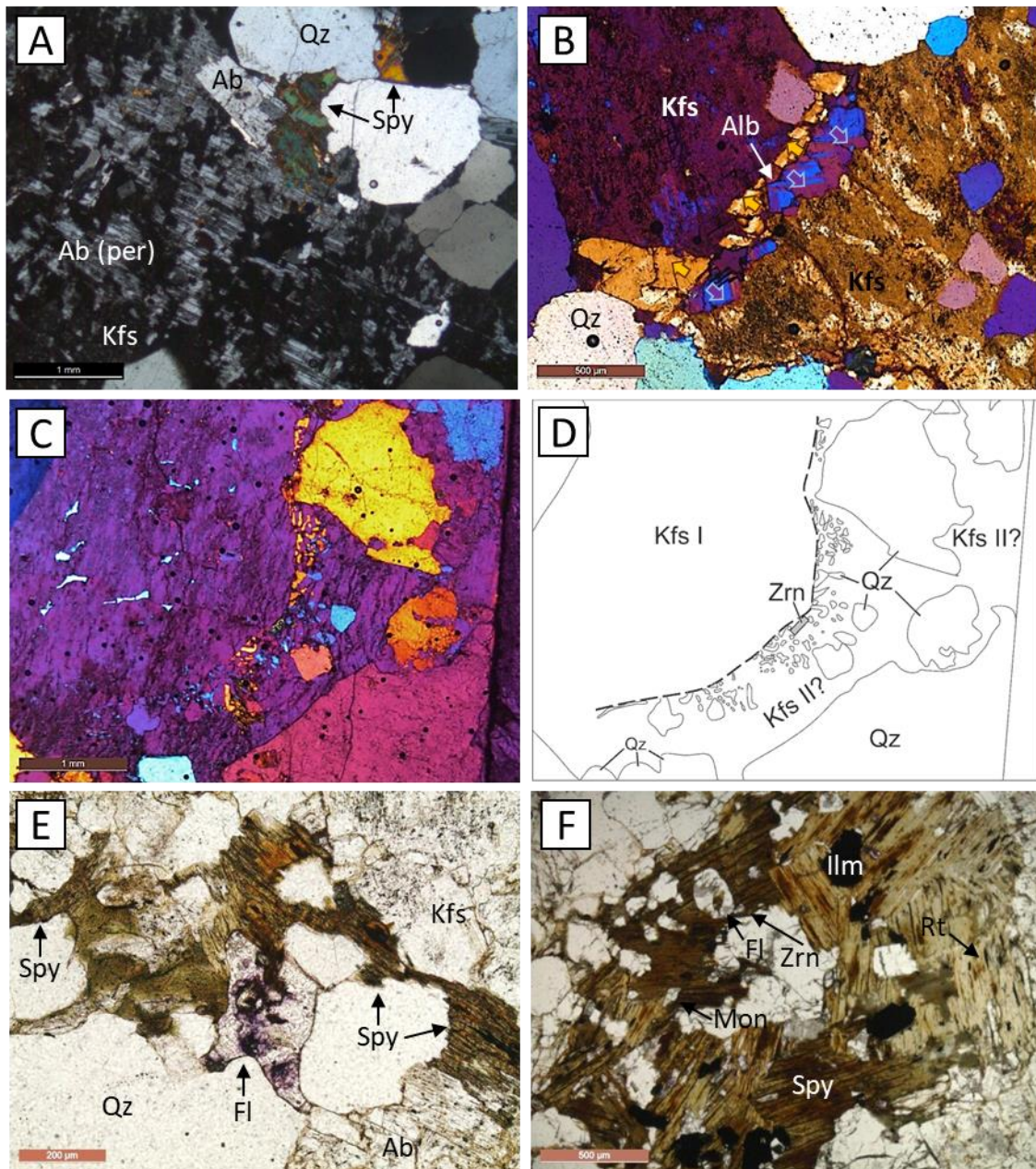


Figura 9: Características petrográfica do granito Serra Azul. **A:** Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis paralelos, representativa da mineralogia essencial da rocha, constituída de K-feldspato perítico, plagioclásio, quartzo e siderofilita. **B:** Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis cruzados e placa acessória inserida; de uma textura de coroas trocadas, indicativa de albitização. As setas grossas indicam a textura. **C e D:** Fotomicrografia, luz transmitida, nicóis cruzados e placa acessória inserida; e diagrama de possível textura de K-feldspatização. **E:** Fotomicrografia de luz transmitida e nicóis paralelos de siderofilita intersticial aos grãos da matriz e em contato com fluorita. **F:** Fotomicrografia de luz transmitida e nicóis paralelos de coroa de siderofilita cloritizada com inclusões de fluorita, rutilo, ilmenita, zircão e monazita. Ab = albita; Fl = fluorita; Kfs = K-feldspato; Spy = siderofilita; Rt = Rutilo; Ilm = ilmenita; Zrn = zircão, Qz = quartzo.

7.1.2. Fácies Serra do Cícero

O granito da fácies Serra do Cícero ocorrem nas proximidades da associação de fácies Santa Bárbara é marcado pela sua coloração rosada a alaranjada e proeminente característica inequigranular porfirítica (Figura 10A-B), com alguns megacristais com vários cm de diâmetro. Embora a granulação seja variável em escala de afloramento, em geral apresenta pórfiros (>5mm) imersos numa matriz fina (ca. 200 μm). K-feldspato é o pórfiro mais comum, e contém diversas inclusões do material da matriz, porém quartzo (Figura 10C) e minoritariamente plagioclásio também podem ocorrer.

A rocha consiste essencialmente de quartzo, K-feldspato, plagioclásio e mica. O K-feldspato é presente como grossos grãos anédricos mas levemente ovóides, pertíticos a mesoperíticos, com inclusões de quartzo, mica e plagioclásio. Apresentam aspecto “turvo”, com baixa transparência.

A mica apresenta cores que variam do verde ao marrom e é pleocróica. O pleocroísmo às vezes chega próximo ao incolor. As porções verdes mais intensas acusam ocorrência de cloritização. Essas porções não costumam ser pleocróicas. A mica varia bastante em tamanho mas apresenta formatos sempre irregulares, interdigitados, como que preenchendo espaços entre grãos da matriz (Figura 10D). Apresenta-se com inclusões de minerais como rutilo e ilmenita.

O plagioclásio comumente apresenta em amostras de mão coloração esverdeada, que é decorrente da sua substituição por mica clara, que ocorre do centro para as bordas (Figura 10E-F). Assim como nas demais fácies, nos contatos entre grãos adjacentes de K-feldspato por vezes se observa crescimento de albita secundária em textura de coroas trocadas (Figura 10E-F).

7.1.3. Associação de Fácies Santa Bárbara

A Associação de Fácies Santa Bárbara consiste em granitos finos a médios, relativamente equigranulares, podendo localmente ser microporfiríticos, com baixo teor de pórfiros, com cor cinza, branca, ou levemente rosada (Figura 11A-B).

Afloramentos dessa associação apresentam-se afetados por diversos processos tardios que se manifestam, principalmente, na forma de venulações e veios. Diversas diaclases subverticais estão presentes, com mesmas orientações que as presentes na Fácies Serra Azul. Algumas são cerradas, outras são preenchidas por injeções de granito ou ainda por veios de quartzo-topázio-siderofilita. Nestes veios, siderofilita ocorre na borda e o interior é preenchido por quartzo e topázio (Figura 11B-C) (ver item 7.1.4).

Vênulas de material caulínico de cor branca também são presentes e cortam os veios de quartzo (Figura 11B). São predominantemente sub-horizontais, embora alguns sejam inclinados.

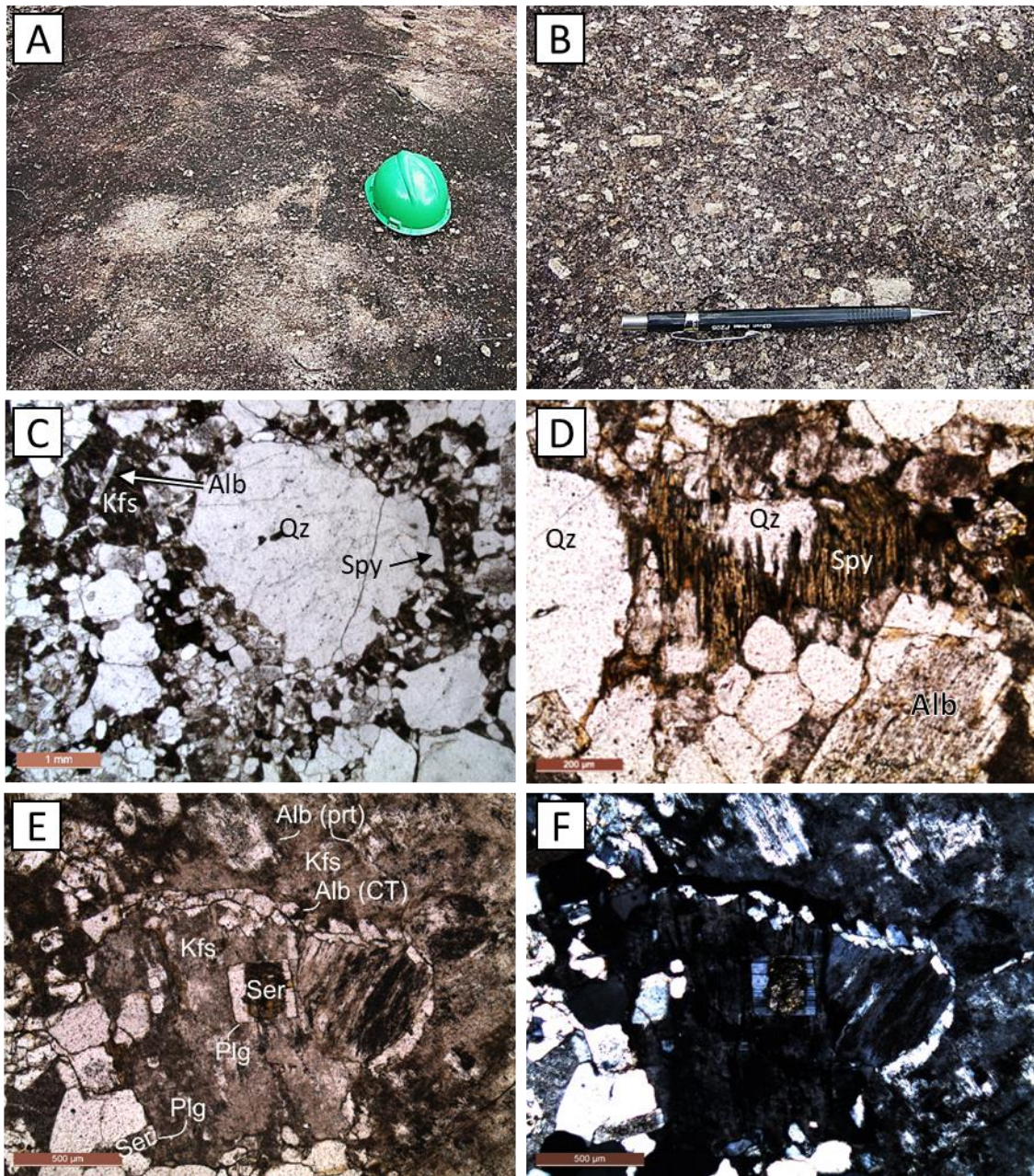


Figura 10: Características do granito Serra do Cícero. **A-B:** fotografia mostrando variações no caráter marcadamente porfirítico. **C:** Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis paralelos, de pórfiro de quartzo. **D:** Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis paralelos, de siderofilita intersticial. **E-F:** Fotomicrografia de luz transmitida em nicóis paralelos e cruzados da mineralogia essencial da rocha: plagioclásio, K-feldspato, quartzo e siderofilita (não mostrada, ver item D). Destaca-se também sericitização das ripas de plagioclásio atuando do centro para a borda. Alb = albita (CT = coroas trocadas, prt = pertita); Kfs = K-feldspato; Plg = plagioclásio; Ser = sericita; Spy = siderofilita; Qz = quartzo.

Os minerais essenciais são K-feldspato, albita, quartzo e mica (Figura 11, Figura 12A-E). O K-feldspato ocorre como grãos grossos, anédricos, pertíticos, ligeiramente ovoides, com aspecto turvo (Figura 12B). Em alguns grãos as pertitas são bem desenvolvidas, chegando a haver predomínio de albita sobre microclina, que pode representar uma textura de albitização, assim como as coroas trocadas nos contatos entre grãos de microclina (Figura 12C). A albita ocorre como pertita, nas texturas de albitização, como grãos subédricos ou euédricos, ripiformes, com geminação polissintética (Figura 12A-C). O quartzo é granular de granulação relativamente variável.

A siderofilita apresenta cor marrom com pleocroísmo a bege ou quase incolor, com cor de interferência de segunda ordem. Frequentemente apresenta manchas ou “*patches*” de mica clara, não-pleocróica em seu interior (Figura 12D), com cor de interferência mais baixa, chegando a laranja ou cinza primeira ordem em algumas ocasiões. A mica pode ocorrer em granulação mais fina, em geral em posicionamento intersticial aos demais grãos da matriz (Figura 12D), mas também ocorre em grandes agregados com cristais em direções variadas, as vezes sobre ou intercrescidas (Figura 12E).

Diversas inclusões, como de zircão, ilmenita, rutilo, niobio-tantalatos, cassiterita e minerais de ETR ocorrem principalmente contidos na siderofilita, especialmente naquelas que ocorrem como agregados (Figura 12E). Cassiterita isolada ou associada a columbita também ocorre (Figura 12B e F respectivamente).

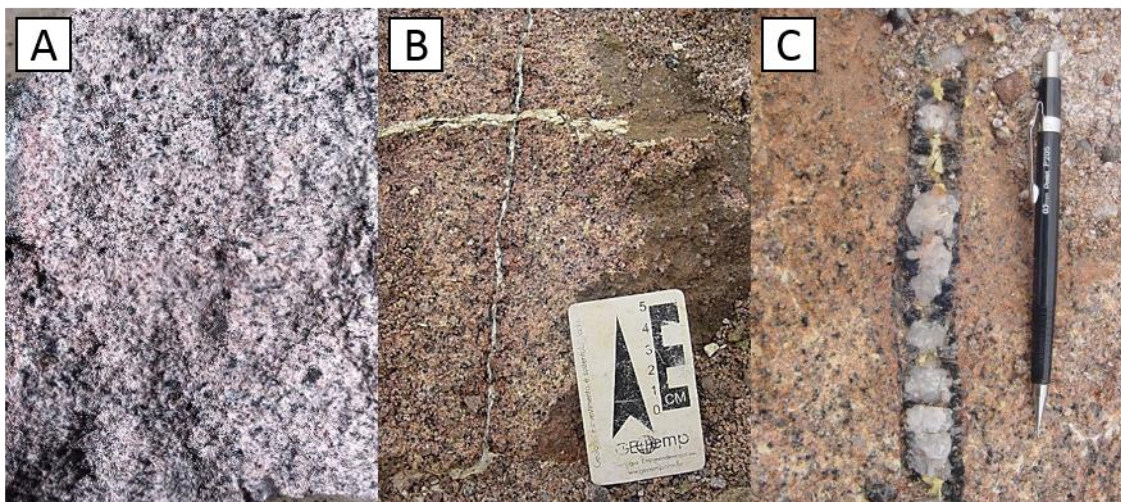


Figura 11: Características macroscópicas da associação de fácies Santa Bárbara. Nas três imagens observa-se a textura macroscópica da rocha. **B:** Fino veio de quartzo com borda de siderofilita (vertical) cortado por fino veio caulínítico (horizontal). **C:** veio de quartzo com borda de siderofilita.

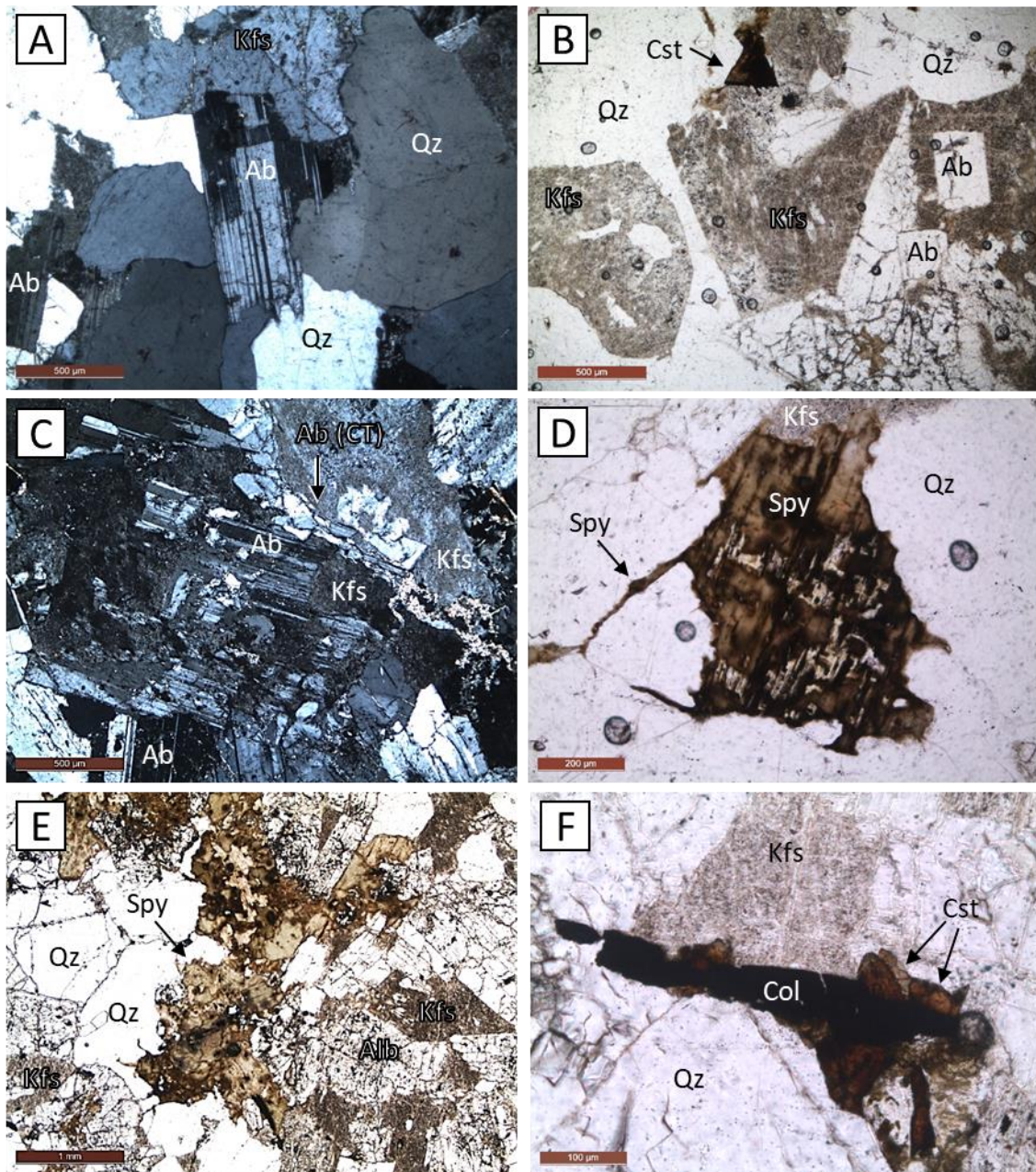


Figura 12: Fotomicrografias das características do granito da associação de fácies Santa Bárbara. **A-B:** Luz transmitida, nicóis cruzados e paralelos respectivamente, mostrando a textura típica da rocha, com ripas de albita, grãos irregulares de K-feldspato e quartzo. **C:** Luz transmitida, nicóis cruzados, de grãos de K-feldspato mesoperitíticos com coroas trocadas (CT). Nicóis cruzados. **D:** Luz transmitida, nicóis paralelos, de siderofilita com proeminente característica intergranular e manchas de cor clara sem pleocroísmo. **E:** Luz transmitida, nicóis paralelos, de agregados irregulares de siderofilita. **F:** Luz transmitida, nicóis paralelos, de grãos piramidais de cassiterita sobrecrecendo columbita. Ab = albita; Col = columbita; Cst = cassiterita; Kfs = Kfeldspato; Spy = siderofilita; Qz = quartzo.

7.1.4. Greisens

Os greisens do maciço Santa Bárbara apresentam duas ocorrências principais: a associada a veios e a maciça tabular. As duas variedades de greisens são similares, exceto pela forma de ocorrência.

Os greisens relacionados a veios consistem em halos de greisenização no granito representada pela redução total ou parcial no teor de feldspatos e aumento no de siderofilita e quartzo, principalmente, presente ao redor de determinados veios (Figura 13A-B). Correspondem aos supracitados veios verticais de quartzo e siderofilita, em que a siderofilita se posiciona na parede do veio (Figura 11B-C, Figura 13C). Podem ou não conter cassiterita (Figura 13C-D), e o halo de greisenização é mais frequente naqueles que a contém. À medida que se distancia do veio a greisenização perde intensidade até que a rocha assumo seu caráter granítico original, o que pode variar de 1 até 10cm de distância do veio. O principal hospedeiro dessa ocorrência é a associação de fácies Santa Bárbara.

Já o greisen tabular ocorre na cúpula granítica. Devido a este fato, aparece a profundidades menores que o granito, e por isso está fortemente intemperizado. Dessa forma, exposições preservadas *in situ* do greisen tabular não foram amostradas. Foram descritos afloramentos de greisens intemperizado, que adquirem coloração castanha (Figura 13E) e blocos de greisen livres de intemperismo (Figura 13F). Consistem em rochas de coloração branca a cinza, isotrópica, com predomínio de quartzo, siderofilita, topázio e alguma fluorita, com ou sem cassiterita (Figura 13G). O greisen intemperizado adquire a cor pelo intemperismo da siderofilita, mica rica em ferro.

7.2. Maciço Duduca

7.2.1. Granito Preservado

O granito preservado é a ocorrência arealmente dominante dos granitos amostrados no maciço. Consiste em granitos relativamente homogêneos, com alguma variação gradual de granulometria em escala de afloramento, tipicamente equigranulares e localmente porfiríticos (Figura 14A-B). Suas cores predominantes são branca, laranja a rosa, em tons coloridos mais fortes onde intemperizado. Os afloramentos são extensos, identificáveis em fotos aéreas e imagens de satélite como clareiras na vegetação (Figura 14C).

Os afloramentos podem ser cortados por duas famílias de diaclases subverticais (Figura 14D) cujas direções são aproximadamente similares aos do maciço Santa Bárbara (Figura 14E). Algumas delas apresentam preenchimento, formando veios de quartzo, veios de quartzo e siderofilita, ou injeções de granito mais fino ou mais grosso que a encaixante (Figura 14F). Os veios de quartzo e siderofilita

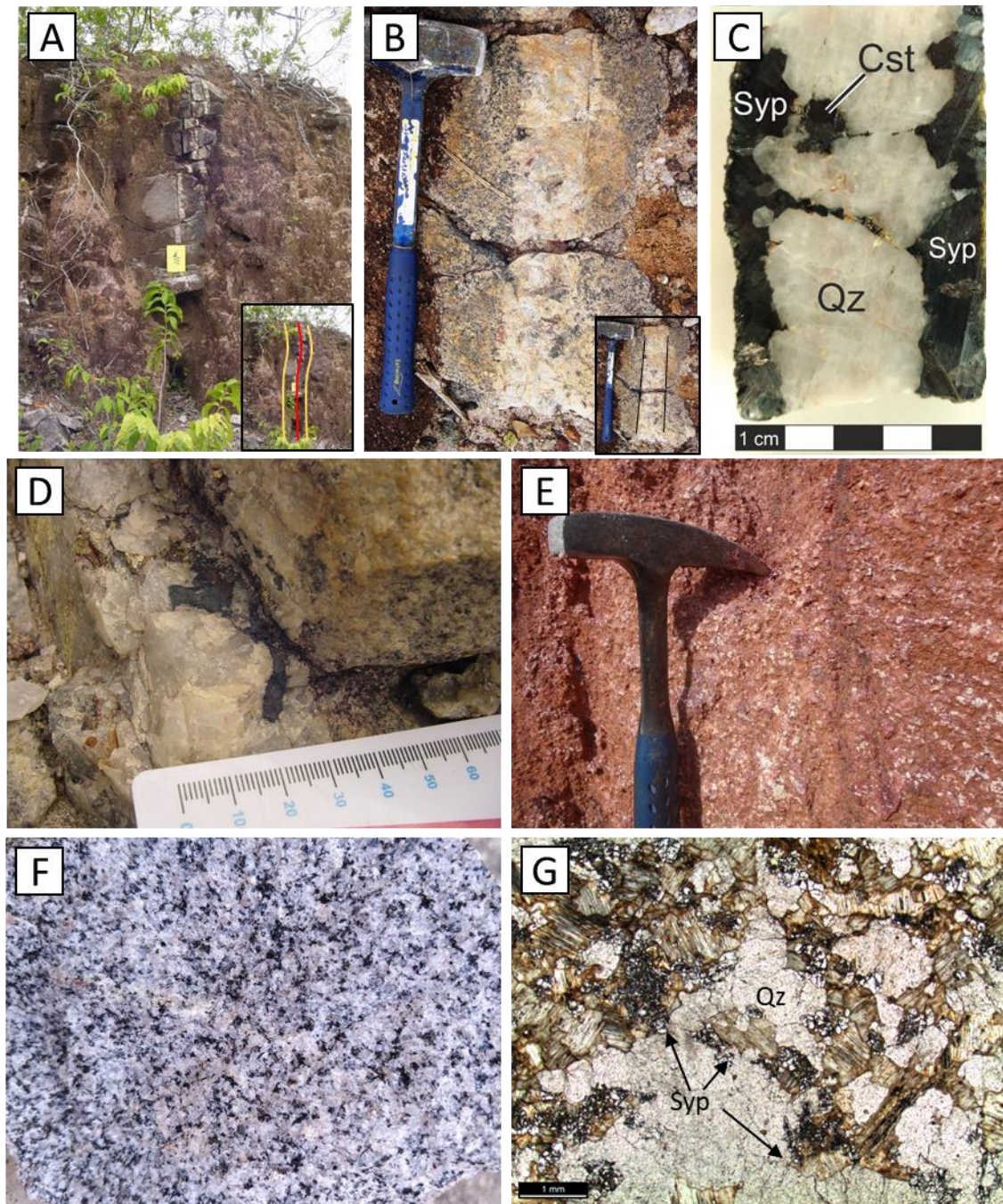


Figura 13: Greisens e veios do maciço Santa Bárbara. **A:** Veio de Quartzo + Siderofilita + Cassiterita (em vermelho no inserto) com halo de greisenização (em amarelo no inserto). **B:** Veio de quartzo com halo de greisenização. **C:** Veio de quartzo, siderofilita e cassiterita. **D:** Veio de quartzo e cassiterita. **E:** Greisen inteperizado. **F:** Greisen preservado. **G:** Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis paralelos, mostrando a textura do greisen preservado. Syp = siderofilita. Qz = quartzo.

podem apresentar borda de quartzo com parte central de mica, ou o contrário –i.e. borda de mica e parte interior de quartzo. Nos arredores de alguns veios, os granitos apresentam texturas de greisenização, principalmente nos afloramentos geograficamente próximos dos greisens. Essas ocasiões serão discutidas em seção posterior (7.2.2).

Mineralogicamente consistem em granitos com K-feldspato perítico, plagioclásio, quartzo e siderofilita (Figura 15A-B). Minerais acessórios incluem topázio, cassiterita, zircão, rutilo, niobio-tantalatos e minerais de ETR.

O K-feldspato costuma consistir os grãos de maior tamanho, tanto nas porções porfíricas quanto nas não-porfíricas. São em geral xenomórficos a hipidiomórficos, aproximadamente ovoides, com contatos bem irregulares devido ao formato dos grãos adjacentes. Podem ser geminados segundo a lei de Carlsbad, suas pertitas variam de muito proeminentes (mesopertitas) a quase ausentes (Figura 15C-D). Em lâmina, o K-feldspato sempre apresenta aspecto “sujo” ou “turvo” (Figura 15A-D). O plagioclásio apresenta usualmente tamanhos menores que o K-feldspato e uma tendência maior a ser idiomórfico ou hipidiomórfico, formando ripas bem definidas. O plagioclásio ocorre também nas pertitas ou como ripas inclusas na mica, quartzo ou K-feldspato. Quando o granito está intemperizado, o plagioclásio pode apresentar forte sericitização, que em geral progride do núcleo para a borda.

O quartzo é xenomórfico e apresenta tamanhos variados. Nos granitos porfíricos ou inequigranulares, pode compor os pórfiros. De um modo geral seus contatos são irregulares, às vezes lobados. Alguns grãos apresentam extinção ondulante.

A siderofilita é pouco abundante quando comparada com os minerais anteriormente citados. Sua cor pode variar de marrom a verde e o pleocroísmo é forte, variando até quase incolor em alguns casos. Sua principal ocorrência é como preenchimento intersticial dos demais grãos da matriz, o que resulta em formatos e tamanhos muito irregulares (Figura 15E). Há também uma importante ocorrência como agregados de mica grossa, alinhada em diversas direções, às vezes formando “coroas” (Figura 15F). Esses agregados apresentam em seu interior topázio, fluorita, zircão, quartzo, rutilo, ilmenita, columbita e minerais de ETR. Algumas palhetas de mica apresentam cores mais intensas nas bordas e ao longo dos traços de clivagem, tendo cores mais moderadas no interior.

Cassiterita tem ocorrência restrita e rara como mineral acessório, ocorrendo como pequenos grãos intersticiais (ver mais em seção específica).

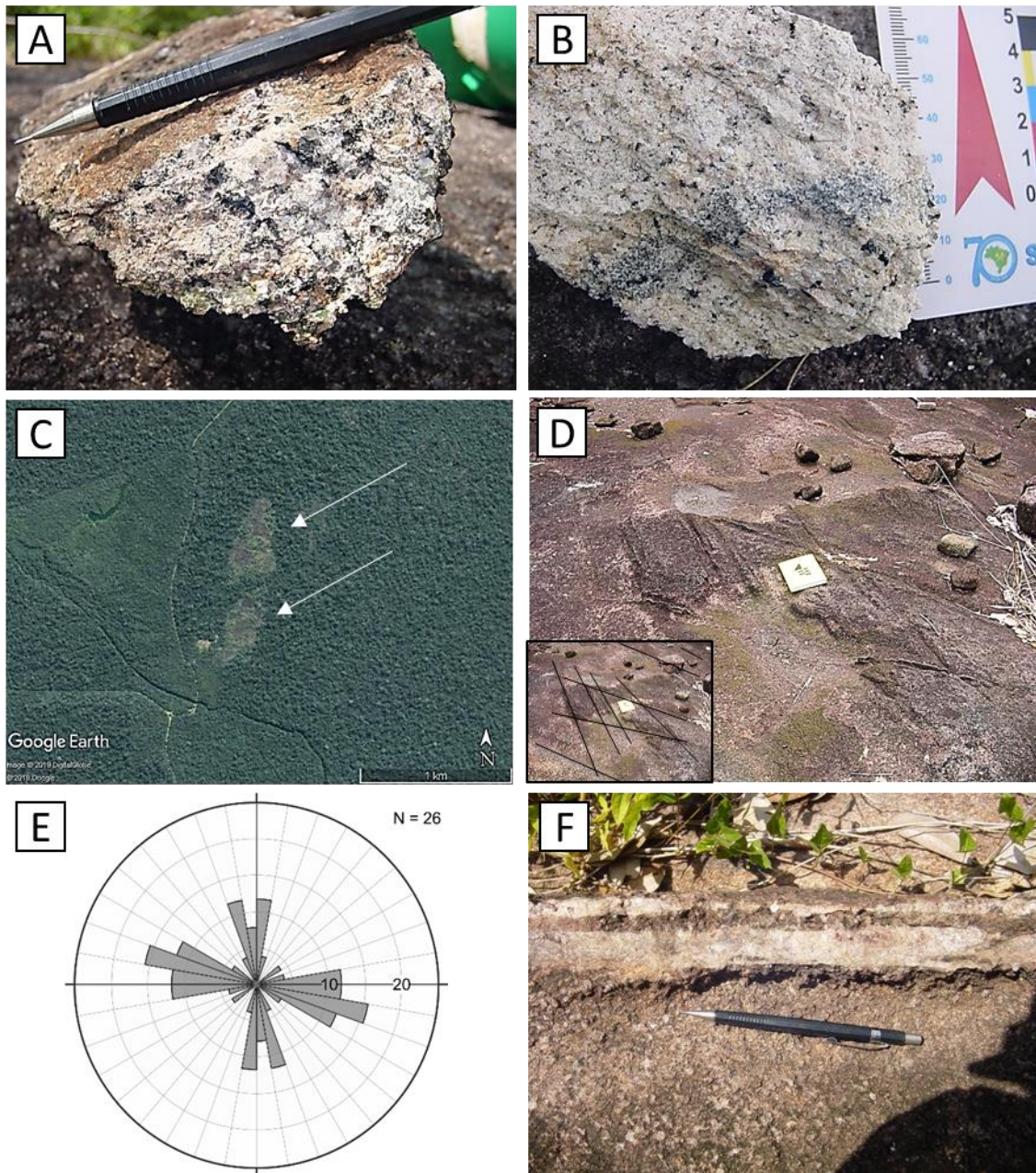


Figura 14: Características dos granitos preservados do maciço Duduca. **A-B**: Característica típica da rocha, em granulação média e fina respectivamente. **C**: Imagem de satélite mostrando a presença de clareiras (setas) que demarca a presença de afloramentos. **D**: As duas famílias de diaclases observadas nos afloramentos. **E**: Estereograma das duas famílias de diaclases. **F**: diaclase preenchida por injeção de granito fino.

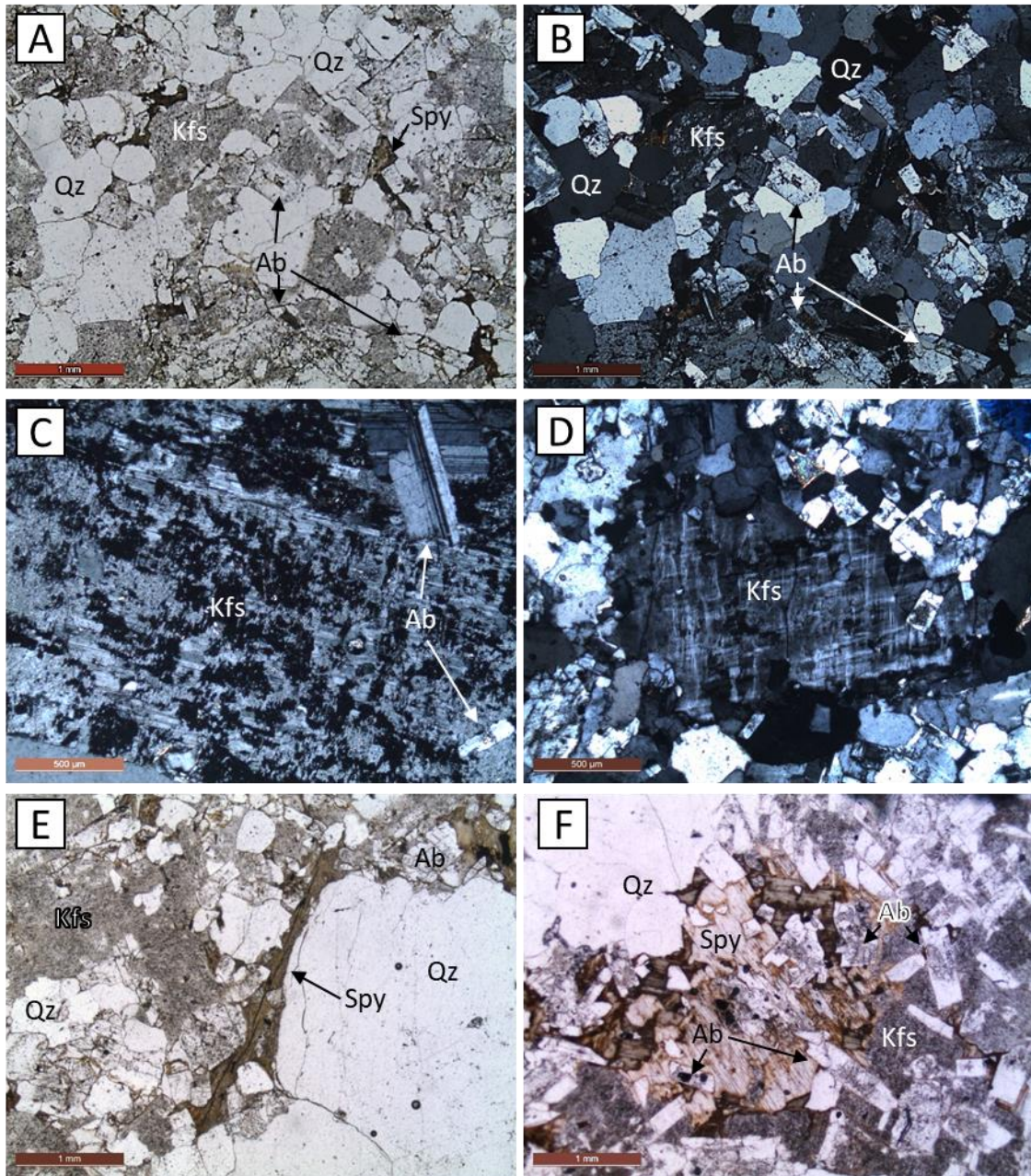


Figura 15: Fotomicrografias dos granitos preservados do maciço Duda. **A-B:** Textura típica dos granitos, com mineralogia essencial quartzo, albita, K-feldspato e siderofilita. Luz transmitida, nicóis paralelos e cruzados respectivamente. **C-D:** K-feldspato mesopertítico e sem pertita, respectivamente. Luz transmitida, nicóis cruzados. **E-F:** Duas variedades de ocorrência de siderofilita, variedade intergranular e como agregados em coroa, respectivamente. Luz transmitida, nicóis paralelos. Ab = albita. Lfs = K-feldspato; Spy = siderofilita; Qz = quartzo.

7.2.2. Granito Greisenizado

A ocorrência dos granitos greisenizados está comumente relacionada à proximidade espacial aos corpos mapeados de greisen, e ocorre como halos centimétricos a decacentimétricos ao redor dos veios de quartzo ou de quartzo e siderofilita, com ou sem cassiterita e topázio associados.

A olho nu se identifica os granitos greisenizados como rochas com textura similar a granítica, com reduzido teor de feldspato e alto teor de mica, com grãos de feldspato mosqueados ou preenchidos por mica (Figura 16 A-B). Essas feições são gradacionais: apresentam-se mais proeminentes na porção mais proximal dos halos e vão se atenuando até ocorrer a prevalência do granito preservado na porção distal. A intensidade e extensão em que estas características ocorrem variam de veio para veio, podendo em alguns ocorrer, na porção mais proximal, greisens pleno, com total ausência de feldspato (Figura 16C, ver item 7.2.3).

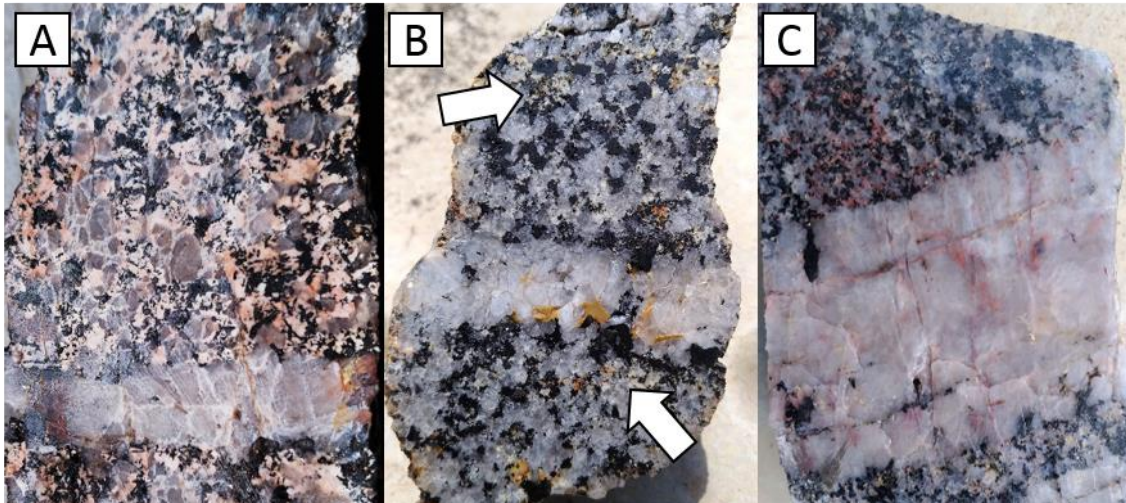


Figura 16: sequência de granitos greisenizados relacionados a veio. De **A a C** as amostras exibem progressiva diminuição no teor de feldspato e aumento no de quartzo e mica. Na figura **A**, há ainda expressivo teor de feldspato. Na figura **B**, apenas alguns relictos são observados (em branco, indicado pelas setas grossas). Em **C**, não há qualquer feldspato.

Petrograficamente, observa-se que de um modo geral os granitos greisenizados preservam a textura granítica. O maior teor de mica se dá devido a agregados de palhetas euédricas a subédricas de siderofilita que ocorrem como manchas esporádicas dentro dos grãos de feldspatos, sejam de albita ou microclina (Figura 17A-B). Em certas porções, o plagioclásio é ausente ou quase totalmente ausente, e agregados ripiformes de mica são observados na matriz da rocha, bem como espalhados como manchas dentro da microclina (Figura 17C-D). Nos agregados maiores e ripiformes, observa-se na porção central dos agregados um conjunto de grãos de outros minerais, como fluorita, topázio, quartzo e zircão, dentre outros (Figura 17D).

Em outras porções, o teor de feldspato é ainda menor; o plagioclásio é total ou quase totalmente ausente a microclina apresenta-se em baixos teores. A siderofilita é o mineral dominante da rocha e apresenta contatos reativos com a microclina, substituindo-a a partir das bordas (Figura 17E-F). Frequentemente, a siderofilita apresenta em seu interior manchas de mica de cor mais clara, não pleocróica, e com cor de interferência mais baixa (Figura 17E-F).

Os minerais acessórios são fluorita, zircão, topázio, columbita, rutilo, minerais de ETR e cassiterita, sendo a cassiterita rara e não mais abundante que nos granitos não-greisenizados. Esses minerais ocorrem preferencialmente como inclusões na mica, embora columbita também ocorra em cristais grossos tabulares na matriz da rocha. O rutilo pode ocorrer em duas formas, ambas inclusas na mica: como grãos grossos com cor escura ou ainda como pequenos grãos alongados dispostos ao longo das clivagens da mica. Nesse último caso, são mais claros e apresentam tons esverdeados/azulados.

7.2.3. Greisens

Os greisens são observados em dois tipos de ocorrência principais: a primeira é como corpos mapeáveis de greisen aflorantes, presumivelmente greisens de cúpula granítica; enquanto a segunda é associada a veios.

Nesse segundo caso, têm ocorrência similar aos granitos greisenizados, ou seja, ocorre ao redor de veios de quartzo e quartzo com siderofilita que cortam afloramentos graníticos próximos aos corpos mapeados de greisens (Figura 16C). Distinguem-se dos granitos greisenizados por exibirem total ausência de feldspato e conteúdos maiores de mica.

Os corpos mapeados de greisen não apresentam exposições muito extensas. Em geral, a vegetação é presente e densa nos afloramentos de greisen, ao contrário das clareiras que ocorrem nos lajedos graníticos (Figura 18A-B). São expostos na forma matacões, alguns rolados, alguns aflorantes, decimétricos a decamétricos. A rocha é homogênea, maciça e isotrópica, contendo mica escura e quartzo em proporções variáveis, resultando em rochas de coloração clara a escura (Figura 18C-E). Os afloramentos apresentam forte intemperismo, tornando a rocha friável. Por vezes, o intemperismo se manifesta na rocha com cores de alteração castanho escuro (Figura 18E).

Petrograficamente consistem essencialmente em mica e quartzo (Figura 19). Topázio, cassiterita, columbita, fluorita e minerais de ETR ocorrem como acessórios. O quartzo pode ser anédrico granular, como no granito; ou prismático subédrico a euédrico, envolto por cristal de quartzo

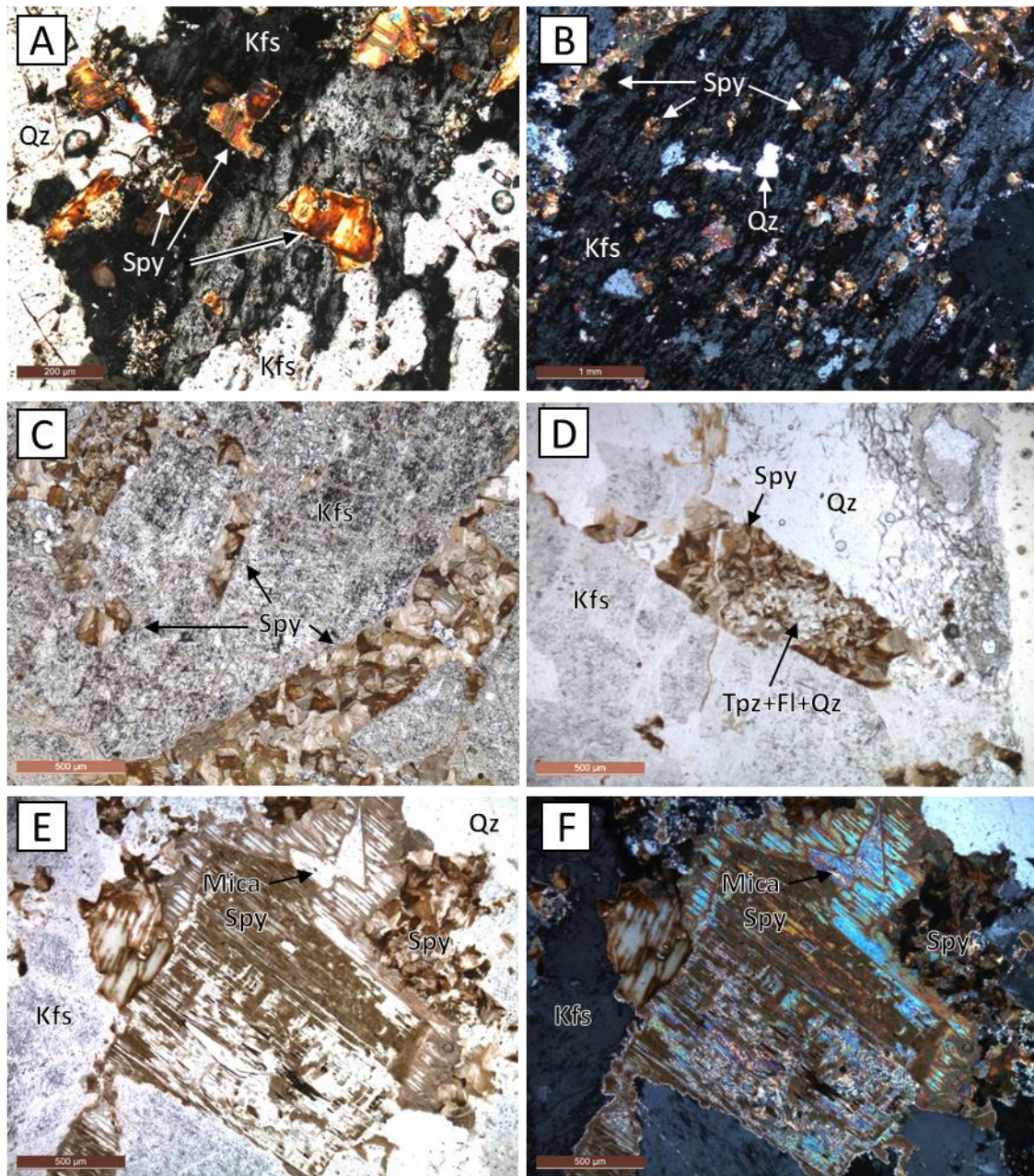


Figura 17: Fotomicrografias dos granitos greisenizados do maciço Dudaçu. **A-B**: K-feldspato mosqueado de siderofilita. Luz transmitida, nicóis cruzados. Duas diferentes magnificações. **C-D**: Agregados de siderofilita em ripas, incluídos em K-feldspato e em meio a matriz, respectivamente. No centro do agregado mostrado em D há agregados granulares de topázio, fluorita e quartzo. Luz transmitida, nicóis paralelos. **E-F**: Agregado de siderofilita com presença de mica incolor. Luz transmitida, nicóis paralelos e cruzados respectivamente. Kfs = K-feldspato; Fl = fluorita; Spy = siderofilita; Tpz = topázio; Qz = quartzo.

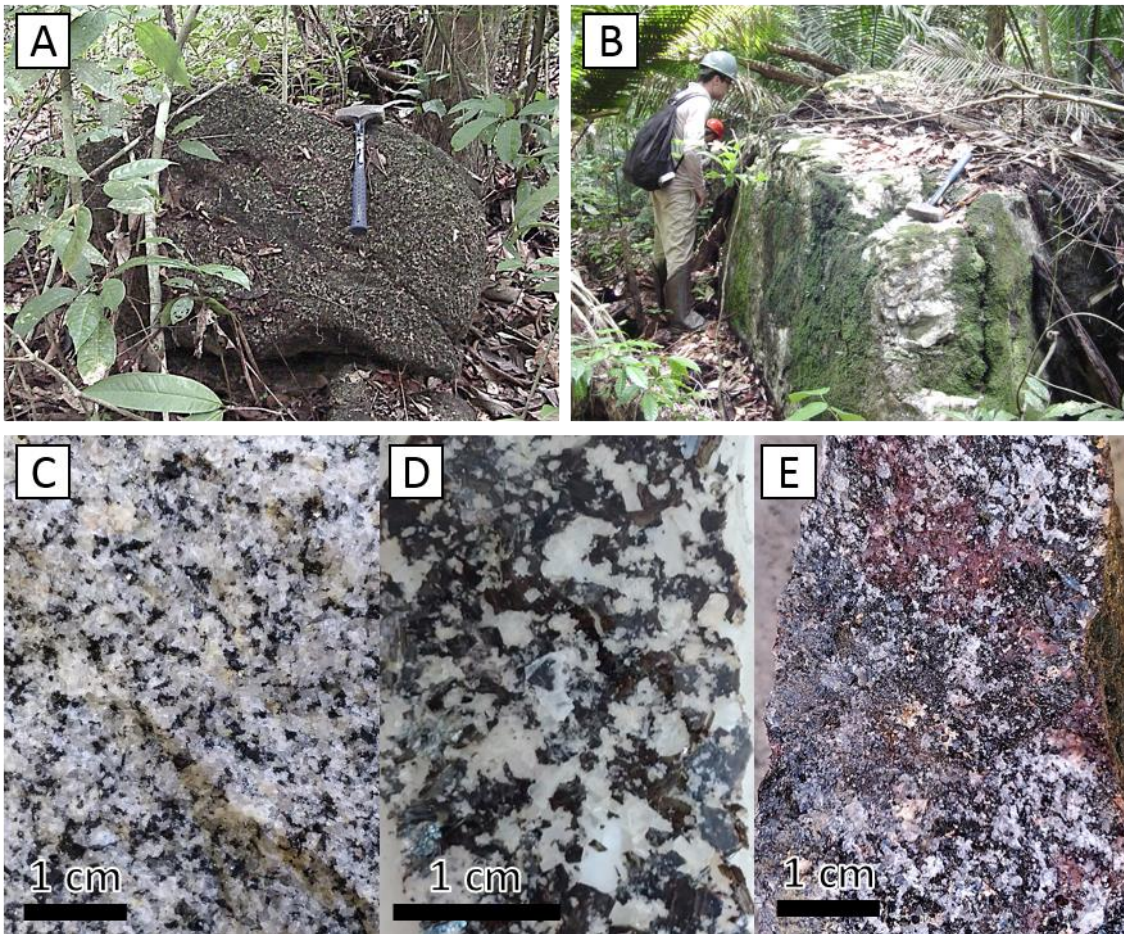


Figura 18: Greisens do maciço Duda. **A-B:** Afloramento de greisens na forma de matacões em meio a mata, alguns aflorantes, alguns rolados. **C-E:** Fotografia de detalhe da textura dos greisens, em teor crescente de siderofilita. Na imagem E, observa-se alteração castanha da siderofilita, muito comum nos greisens intemperizados.

anédrico ou mica (Figura 19A). A mica não é orientada preferencialmente e a textura geral é tipicamente granular (Figura 19A-D).

Os greisens com maior teor de mica foram também aqueles em que se observou maior teor de cassiterita e minerais de ETR. A cassiterita ocorre em geral dentro da mica, sem acompanhar sua direção de clivagem, em formas prismáticas curtas, em geral geminadas ou agregadas (ver seção específica sobre caracterização da cassiterita).

Columbita ocorre em abundância em cristais tabulares grossos, e outros nióbio-tantalatos podem ocorrer eventualmente. Topázio é em geral anédrico e de difícil distinção do quartzo, devido a suas características ópticas muito similares. Dessa forma, é possível que o teor de topázio seja super ou subestimado. A fluorita ocorre em cristais anédricos grossos ou euédricos mais finos.

As porções mais intemperizadas, com cor castanha em amostra de mão, mostram intemperismo da mica formando óxidos de ferro e justificando a cor avermelhada (Figura 19D).

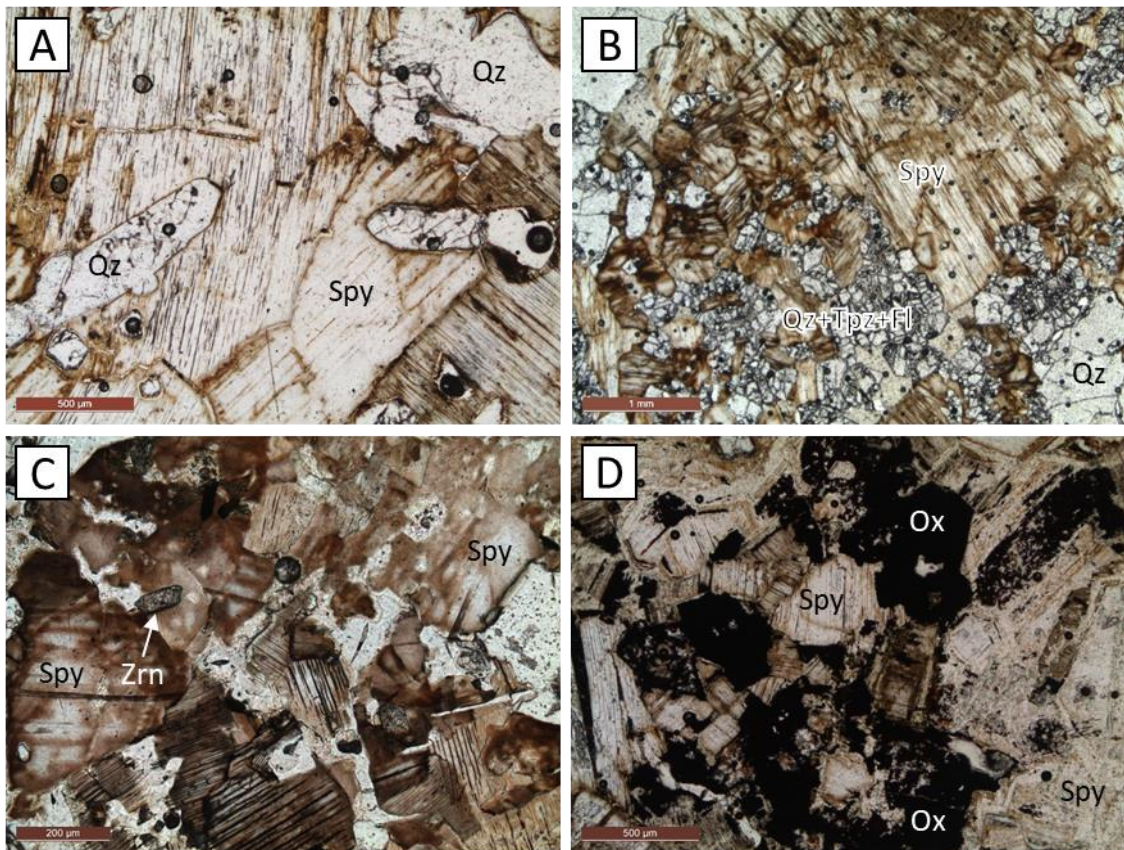


Figura 19: Fotomicrografias em luz transmitida e nicóis paralelos das texturas dos greisens do maciço Dudaçu com diferentes proporções de siderofilita e tamanho de grão. **A:** Cristais prismáticos de quartzo inclusos na siderofilita. **B:** Agregados granulares de topázio e fluorita em meio à siderofilita. **C:** Greisen com predominância de mica. **D:** Intemperismo da siderofilita produzindo óxidos de ferro, relacionado às cores de alteração castanhas observadas na petrografia macroscópica (Figura 18E). Fl = fluorita; Ox = agregados finos de oxihidróxidos de ferro finos; Qz = quartzo; Spy = siderofilita; Tpz = topázio; Zrn = zircão.

7.3. Minerais acessórios, de metais raros, e de ETR

Os principais minerais acessórios observados nas rochas foram topázio, fluorita, rutilo, ilmenita, columbita, zircão, cassiterita e minerais de ETR.

Como mostrado em seções anteriores, os minerais acessórios dos granitos e greisens raramente ocorrem dispersos na matriz da rocha, sendo sua forma principal de ocorrência como inclusões dentro da siderofilita, particularmente dos agregados micáceos. Esses agregados podem ser ripiformes (Figura 17C-D), em forma de coroas, (Figura 9F, Figura 15F) ou ainda sem geometria específica (Figura 12E, Figura 17E-F). Nos casos raros em que ocorrem minerais na matriz da rocha, ele costuma ter ocorrência diferente de quando é observado incluso na mica. Por exemplo, a fluorita dispersa na matriz é anédrica, pode apresentar coloração roxa e apresenta as 3 direções de clivagens proeminentes (Figura 9E). Já a fluorita inclusa na mica é incolor, tem hábito cúbico ou ovalado, e suas clivagens mostram-se mais sutis (Figura 9F). No caso do zircão, os grãos encontrados na matriz apresentam cor de interferência de segunda ordem (Figura 20A), como típico do mineral,

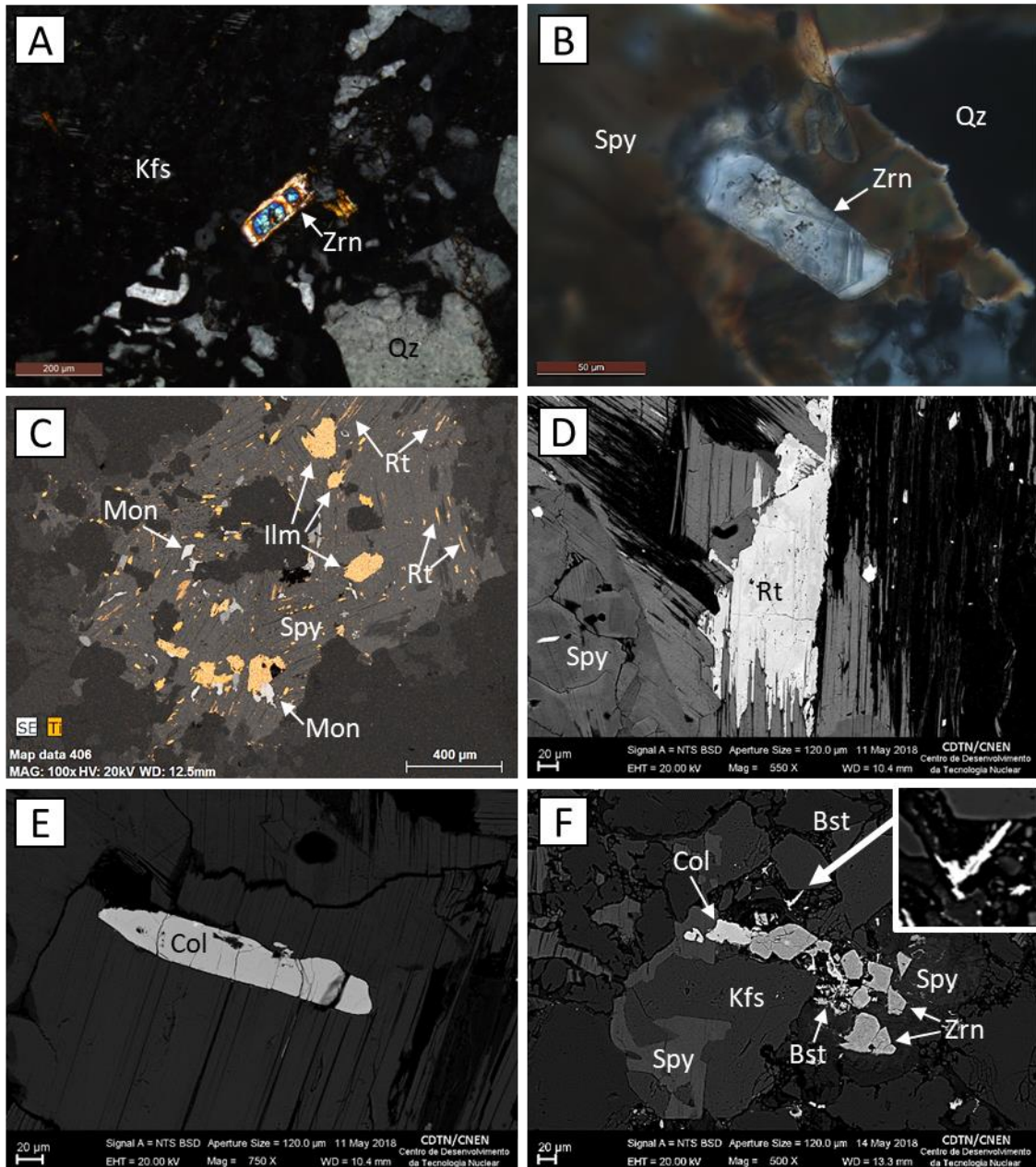


Figura 20: Minerais acessórios e suas texturas comuns. **A:** Fotomicrografia em luz transmitida e nicóis cruzados de zircão posicionado na matriz da rocha com cor de interferência de segunda ordem. **B:** Fotomicrografia em luz transmitida e nicóis cruzados de zircão incluído em agregado de siderofilita com cor de interferência de primeira ordem. **C:** Imagem BSE de agregado de mica com inclusões. Em laranja se resalta o sinal EDS do titânio, mostrando pequenas inclusões aciculares de rutilo acompanhando as clivagens da siderofilita. **D:** Imagem BSE de rutilo interdigitado a agregado de siderofilita. **E:** Imagem BSE de columbita tabular incluída em agregado de siderofilita. **F:** Imagem BSE de ocorrência simultânea de zircão, bastnäsite e columbita incluídos na siderofilita. No inserto, uma ampliação da bastnäsite. Bst = bastnäsite; Col = columbita; Ilm = ilmenita; Kfs = K-feldspato; Mon = monazita; Qz = Quartzo; Rt = Rutile; Spy = siderofilita; Zrn = zircão;

enquanto que os inclusos na mica apresentam, anormalmente, cor de interferência branco a amarelo de primeira ordem (Figura 20B).

Rutilo e ilmenita são observados quase que exclusivamente inclusos na mica, e particularmente o rutilo tende a ter cristais alinhados na direção da clivagem de seu hospedeiro (Figura 20C). Em alguns casos o rutilo apresenta-se em textura interdigitada com a mica hospedeira (Figura 20D). Columbita ocorre em hábitos tabulares (Figura 20E) e pode estar associada à cassiterita (Figura 12F). A cassiterita será descrita em seção posterior específica.

Topázio apresenta difícil distinção ao microscópio, devido a suas características ópticas similares ao quartzo, mas é facilmente identificado no MEV. Fluorita e topázio costumam ocorrer associados entre si como aglomerados inclusões no centro dos agregados ripiformes (Figura 17D). De um modo geral, os minerais acessórios que ocorrem como inclusões dentro da mica ocorrem espacialmente associados entre si, incluindo os de ETR (Figura 20F).

Os minerais de ETR são descritos com mais profundidade em capítulo específico (ver item 11).

8. Química mineral das Micas (artigo 1)

Este capítulo consiste em um artigo publicado pela revista *Geochemistry - Chemie der Erde*.

Lithium-mica composition as pathfinder and recorder of Grenvillian-age greisenization, Rondonia Tin Province, Brazil

Frederico Sousa Guimarães^{1,2,*}, Anna Luiza Rocha de Oliveira³, Lucas Eustáquio Dias Amorim³, Francisco Javier Rios³, Bernd Lehmann⁴, Clemente Récio Hernández⁵, Renato Moraes⁶

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Av. Antonio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, 30270-901, Brazil

² Programa de Doctorado em Geología. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos, s/n, 37008, Salamanca, Spain

³ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, UFMG Campus, Pampulha. 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

⁴ Mineral Resources, Technical University of Clausthal, Adolph-Roemer-Str. 2a. 38678, Clausthal-Zellerfeld, Germany

⁵ Petrology and Geochemistry, Geology Department, Salamanca University. Pza. de los Caídos, S/N, E-37008 Salamanca, Spain

⁶ Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562, São Paulo, SP, 05508-080, Brasil

*Corresponding author. <https://orcid.org/0000-0001-9328-6180>. Email: fsg@cdtn.br / fredsgguimaraes@gmail.com

8.1. Abstract

The tin-greises of the Rondonia Tin Province, Brazil, are related with the intrusion of a 995-975 Ma evolved rapakivi granite suite interpreted as post-collisional with respect to the Grenvillian orogeny during assembly of Rodinia. Lithium-iron mica ('zinnwaldite') is the main mineral in late- to post-magmatic and ore stages of such greisens, and has the potential of being a recorder of the mineralization processes. We provide bulk rock geochemistry of granite, greisen, and greisenized granite, coupled with in-situ major and trace element analyses in mica. Trace element and Li contents in mica were assessed via LA-ICP-MS analysis to avoid interference from ore-mineral inclusions. There is a large-scale zoning (hundreds of meters) of the composition of magmatic mica within the massif. Within 200 m of greisen zones, the mica composition in granite becomes similar to hydrothermal greisen mica, i.e. mica composition is suggested as a proximity indicator for greisen. Mica records the evolution of the system from magmatic to hydrothermal. Early-magmatic mica is Li, Rb and F poor and Mg, Ti and Fe rich, as opposed to greisen mica. Rare metals (e.g. Sn, Ta, W) display complex behavior, as their content in mica increases from magmatic to transitional stages, but decreases from transitional to ore (greisen and vein) stages. This can be explained by a complex interaction between enrichment of metals in the fluid, crystallization order of HFSE-bearing minerals,

a decrease in the acceptance of HFSE in mica due to Ti depletion, and a change in the system from melt-dominated to fluid-dominated. Depletion of rare metals in mica can be an important factor for mineralization, since binding these metals to silicates reduces the amount of ore minerals. In granite, up to 86% of Sn is bound to mica, while in greisen, up to 95% of it is available to form cassiterite. Niobium behaves differently than other rare metals, likely due to its very high initial partition coefficient in mica and its lower solubility in fluids when compared to Sn and Ta. As such, changes in the Nb/Sn ratio in mica can be used as a proxy for the rock/fluid ratios. Mica pseudomorphs after feldspar in greisenized granite have anomalously high Sr contents inherited from their albite precursor.

Keywords: Greisen; Zinnwaldite; Lithium; Tin; Cassiterite; Pathfinders; Rare metals; Rare earth elements; Rondonia Tin Province

8.2. Introduction

Greisens are coarse-grained mica-quartz rocks that result from the hydrothermal alteration of granite and/or its country rocks by an evolved F- or B-rich fluid (Lehmann, 2020; Pollard et al., 1987; Shcherba, 1970). Greisens are economically important as hosts of rare metal deposits, containing a metal assemblage of Sn-W-Nb-Ta-Li-Cs-Be (Pollard and Taylor, 1986).

Most of the tin production in Brazil is from greisens and their derived placers in the Pitinga Tin Province and Rondonia Tin Province, both in the Amazonian Craton, northern Brazil (Bettencourt et al., 2005; DNPM, 2014). In Rondonia, the Grenvillian-age Santa Bárbara deposit is known for being a confined endogreisen (Bettencourt et al., 2016; Sparrenberger, 2003; Sparrenberger et al., 2002).

An endogreisen occurs when the greisenized rock is the source granite itself (Pirajno, 1982; Wright and Kwak, 1989). The main endogreisenization reactions involve decomposition of feldspar and formation of quartz, mica, fluorite, topaz, and apatite (Pollard, 1983; Shcherba, 1970).

Greisen mica can span a wide compositional range, but the non-IMA name “zinnwaldite” is often used for dark, lithian, trioctahedral mica near the polyolithionite-siderophyllite join (Rieder et al., 1999). Greisen mica hosts a large variety of greisen-related elements, e.g. Li, Rb, F, Sn, W and Nb, and it has been suggested as a non-conventional source for lithium carbonate due to the increasing importance of Li as a resource (Jandová et al., 2010). Since the chemistry of greisen mica likely responds to changes in fluid composition, its major and trace element contents are an important proxy for understanding the evolution of granites, magmatic fractionation, and magmatic-to-hydrothermal transition (Borges et al., 2003; Breiter et al., 2019, 2017; Codeço et al., 2020; Johan et al., 2012; Legros et al., 2018, 2016; Lowell and Ahl, 2000).

Mineral chemistry analyses of Li-mica are analytically challenging due to low specific X-ray energy of Li for wavelength-dispersive electron microprobe analysis (Hovington et al., 2016); and mineral inclusions in mica concentrate bulk analysis (Rieder, 1970; Stone et al., 1997). A series of estimates of Li based on the content of other elements have been suggested (e.g. the Si, Mg, Rb and F-based estimates of Tindle and Webb, 1990; Tischendorf et al., 1997), and widely used in the literature (Borges et al., 2003; Colombo et al., 2010; Legros et al., 2018; Li et al., 2015; Lowell and Ahl, 2000; Nascimento and Souza, 2017; Sparrenberger, 2003). These provide good approximations, but rely on previous knowledge about the mica chemistry, sometimes provide contradictory results, and are prone to large errors (Breiter et al., 2017; Legros et al., 2018, 2016; Thiergärtner, 2010; Xie et al., 2015).

More recently, Li-mica mineral chemistry has been assessed via LA-ICP-MS (Breiter et al., 2019, 2017; Codeço et al., 2020; Johan et al., 2012; Legros et al., 2018, 2016), which has shown to be adequate in assessing both Li and trace elements in mica while avoiding some of the problems of competing techniques. However, such data is not available for the Brazilian tin greisens, for which only microprobe or concentrate chemical analyses are available (e.g. Borges et al., 2003; Lowell and Ahl, 2000).

In this work, we present whole-rock analyses coupled with EPMA and LA-ICP-MS data of mica from the Santa Bárbara region in the Rondonia Tin Province. We observed texturally and compositionally different generations of mica from diverse stages of evolution of the ore system and recorded the changes in composition between them. A discussion of the implications of these changes for tin mineralization is presented. The composition of granitic mica is investigated as a proxy for distance to greisen, and its potential as prospective and exploratory tool is evaluated.

8.3. The Rondonia Tin Province

The Rondonia Tin Province (RTP) is the second largest Sn province in Brazil. The province is in the southwestern Amazonian Craton, which is composed of a succession of SW-verging, subparallel accretionary belts (Fig. 1A), with ages spanning from the Archean to the Neoproterozoic (Santos et al., 2008; Scandola et al., 2013; Tassinari et al., 2000; Tassinari and Macambira, 1999). The emplacement of Sn-bearing rocks of the RTP occurred repeatedly during the development of the Rio Negro – Juruena, Rondonian – San Ignacio and Sunsás geochronological provinces, which spans from the Paleoproterozoic to the Neoproterozoic (Bettencourt et al., 1999; Tassinari et al., 2000).

The Rio Negro – Juruena is a 1.80-to-1.55-Ga province, often divided into the northern Rio Negro and southern Rondonia – Juruena provinces (Fig. 1A). It consists mainly of orthoderived, amphibolite-to-granulite facies metamorphic rocks, charnockites, granulites, amphibolites and anatectic granites

(Isotta et al., 1978). The tectonic context of the province has been interpreted either as a subduction-related magmatic arc, accreted island arcs or a continental collision belt (see Bettencourt et al., 1999 and references therein for discussion).

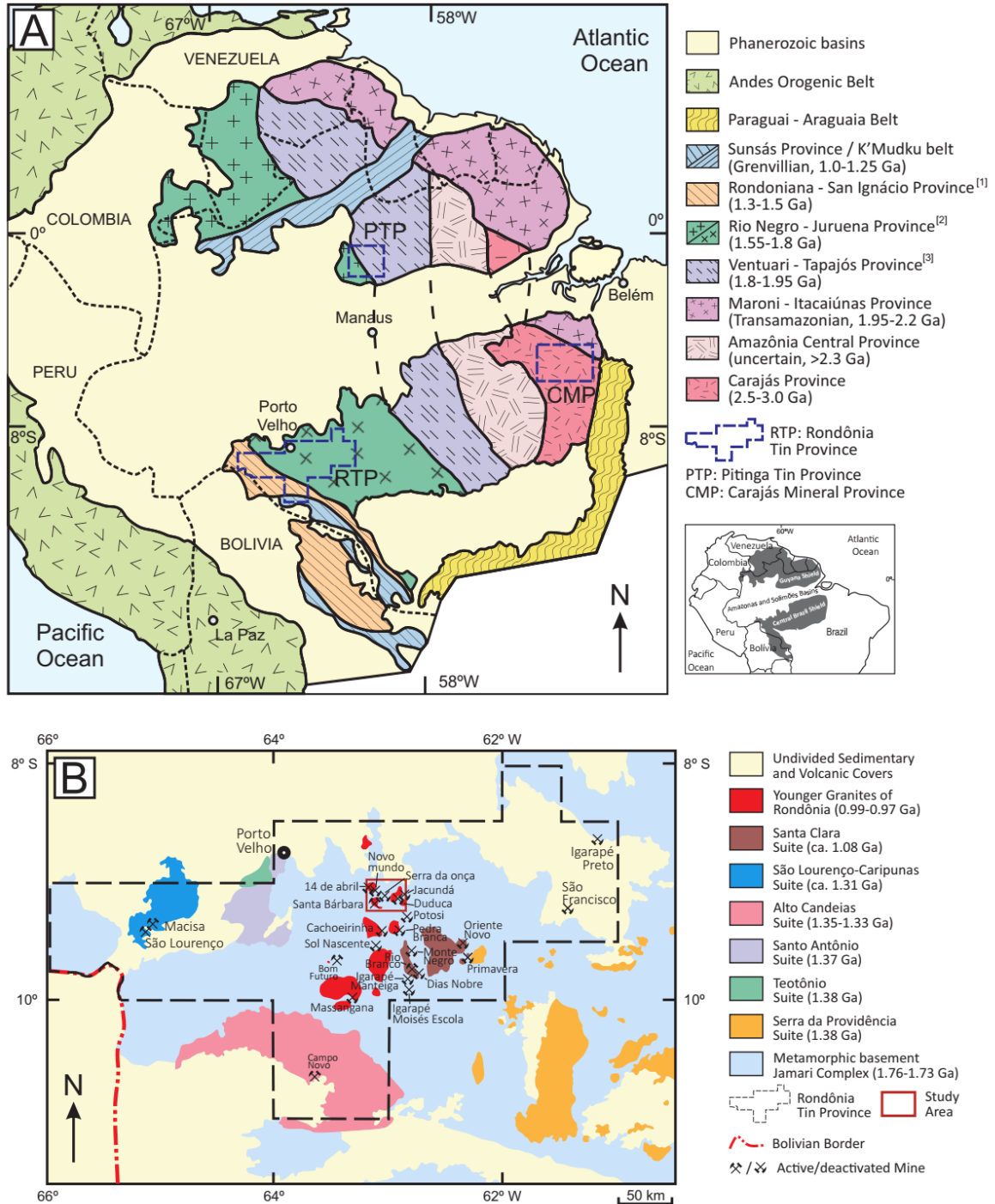


Fig. 1. (A): Tectono-structural map of the Amazonian Craton and location of the Rondonia Tin Province. Modified from Santos (2008), Tassinari & Macambira (1999). (B): Geological map of the Rondonia Tin Province. According to Santos et al. (2008): [1]: Part of the 1.45-1.10 Ga Sunsás Province. [2]: Divided into Rio Negro (north) and Rondônia-Jurueña (south) provinces. [3]: Alternatively interpreted as a 2.03-1.88 Ga province (Tapajós-Parima Province)(Santos et al., 2008).

The Rondonian – San Ignacio and Sunsás provinces are formed by the reworking of the Rio Negro – Juruena crust as a continental orogenic belt (Tassinari, 1996). The 1.3 – 1.5 Ga Rondonian – San Ignacio province consists of amphibolite to granulite facies granite-gneiss-migmatitic-granulitic terranes accreted to the west of the Rio Negro – Juruena province. The Sunsás belt consists of metasedimentary and metavolcano-sedimentary rocks of Grenvillian (1.20 to 0.95 Ga) age (Bettencourt et al., 1999; Cawood and Pisarevsky, 2017; Tassinari and Macambira, 1999).

The Sn-bearing granitoids intruded in the 1.78-1.63 Ga Jamari and Roosevelt – Juruena metamorphic complexes (Scandolaro et al., 2013) as at least seven intrusive suites with ages of 1606-975 Ma (Fig. 1B, Bettencourt, 2006; Bettencourt et al., 1999; Payolla et al., 2001). These suites display geochemical signatures of subalkaline, metaluminous to peraluminous, evolved rapakivi suites (Bettencourt et al., 2010, 1999; Tassinari and Macambira, 1999).

There are Sn + W, Nb ± Ta, Be, Zn, Cu, Pb and topaz occurrences related to all seven suites (Amorim, 1999; Bettencourt et al., 2016; Isotta et al., 1978; Santos Jr., 2015), but the three youngest suites are the most economically important: São Lourenço-Caripunas suite (ca. 1310 Ma.), Santa Clara suite (ca. 1080 Ma.) and Younger Granites of Rondonia (YGR, 995-975 Ma) (Bettencourt et al., 1999). The last two suites correspond to the intracratonic magmatism of the Sunsás orogeny (Bettencourt et al., 2016), which is the Amazonian manifestation of the Grenvillian orogeny during the assembly of Rodinia (Cawood and Pisarevsky, 2017).

Tin mineralization in the RTP is related to late- to post-magmatic hydrothermal processes, particularly albitization, silicification and greisenization (Bettencourt et al., 2005; Sparrenberger, 2003). Mineralization styles can vary from tabular and cupola greisens (Santa Bárbara deposit), to greisen or pegmatite pods and pockets (Bom Futuro deposit) and even stockwork, lode and disseminated occurrences (Oriente Novo deposit) (Bettencourt et al., 2016). Greisenization at the Santa Bárbara deposit is mostly confined to the host granite – i.e. an endogreisen, which offers one of the best opportunities to study fluid evolution and interaction closest to its origin (Pollard et al., 1988).

8.4. Study Area and Samples

The study area of this work is the Santa Bárbara mine region, which includes the Santa Bárbara massif and a few other neighboring granitic bodies, such as the Duduca, 14 de Abril, Potosi and Jacundá massifs (Fig. 2). Mining at the Santa Bárbara mine is done mostly on alluvial sediments and on weathered greisen rock of the Santa Bárbara massif.

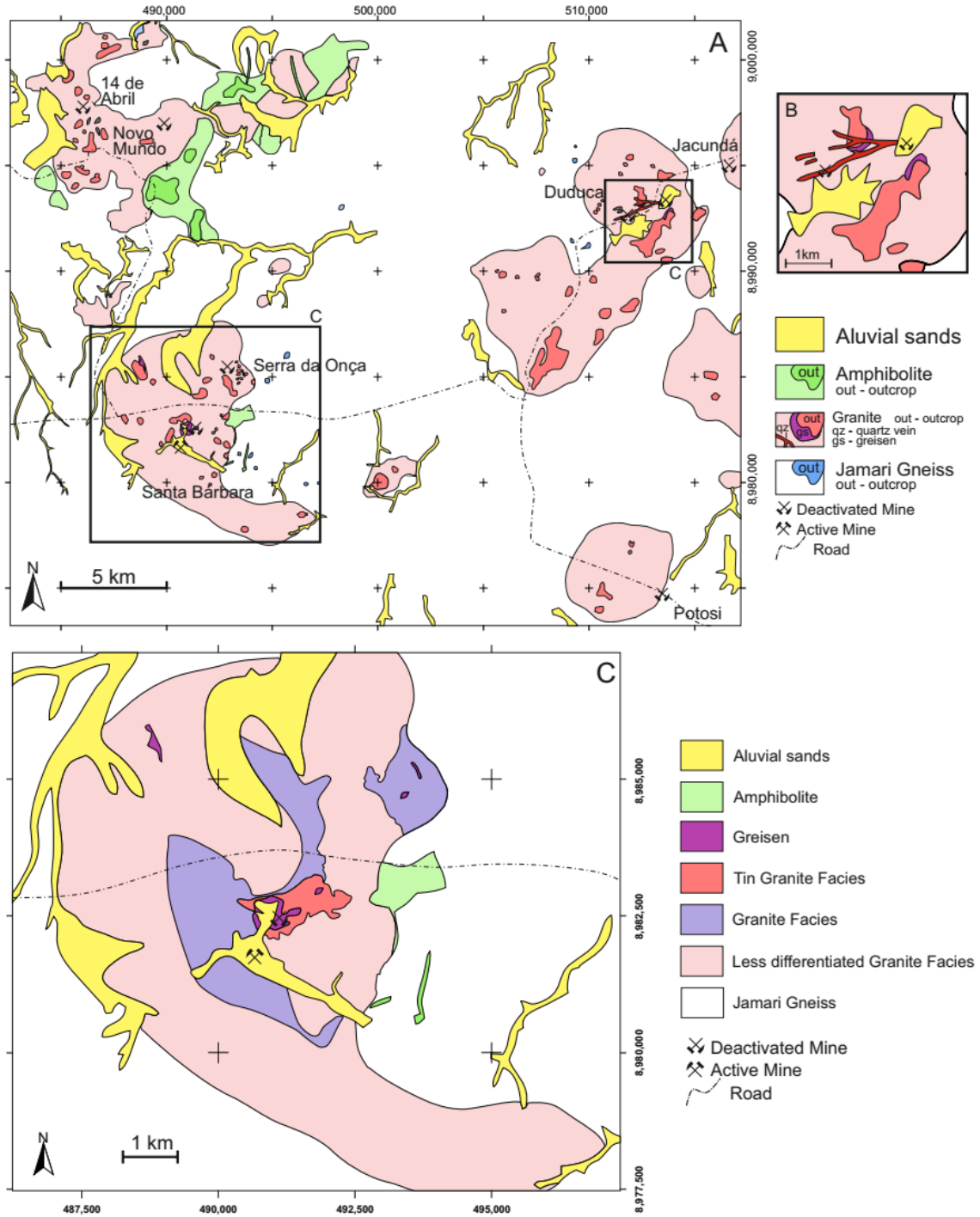


Fig. 2: Lithological map of the study area with previous and current operations named on the map. The area corresponds roughly to the red rectangle in Fig. 1A. (B) and (C) are details of the inserts in (A).

The Santa Barbara massif consists of three porphyritic subsolvus granite facies (Fig. 2C): an early, less differentiated metaluminous syenogranite with $\text{TiO}_2 > 0.01$ wt%, $\text{Sr} > 25$ ppm and $\text{Zr} > 250$ ppm; 993 ± 5 Ma U–Pb monazite TIMS age; a peraluminous syenogranite with $\text{TiO}_2 \approx 0.01$ wt%, $\text{Sr} \approx 15$ ppm, and $\text{Zr} \approx 200$ ppm, 989 ± 13 Ma U–Pb monazite TIMS; and a central albite-microcline tin-granite with $\text{TiO}_2 < 0.01$ wt%, $\text{Sr} < 15$ ppm and $\text{Zr} < 200$ ppm, 978 ± 13 Ma U–Pb SHRIMP (Bettencourt et al., 2005; Sparrenberger, 2003; Sparrenberger et al., 2002). Errors are given as 2σ . A particular feature of these rocks is the elevated fluorine content of 0.95 ± 0.29 wt% F ($n = 16$) (Sparrenberger, 2003).

The rocks collected for the present work are samples from outcrops in the Santa Bárbara and Duduca massifs, and include granites and greisens which were selected as the least weathered possible. Several granitic samples show signs of greisenization reactions and are dubbed greisenized granite.

- Granite samples are pink, orange or white, equigranular to inequigranular, sometimes porphyritic, and can grade from fine- to coarse-grained at the outcrop scale (Fig. 3A). Mineralogy consists of K-feldspar, plagioclase, quartz and dark mica. K-feldspar forms perthitic, xenomorphic, sometimes ovoid grains, up to a few centimeters across, that rarely are Carlsbad-twinned. Plagioclase is close to albite composition, smaller in size than K-feldspar (up to 1 cm across), and very often idiomorphic to hipidiomorphic, in slab-like crystals. Quartz occurs in various sizes and is xenomorphic. Mica is mostly interstitial to matrix grains (Fig. 3B). Accessory minerals are topaz, fluorite, zircon, rutile, ilmenite, columbite, REE minerals, such as monazite and bastnäsite and, rarely, cassiterite. Accessory minerals are found almost exclusively as minute inclusions in mica grains. Sometimes, mica occurs as garland- or crown-shaped poikilitic aggregates that contain inclusions of accessory (e.g. zircon, fluorite, and monazite) and matrix minerals (e.g. quartz and feldspars; Fig. 3C), particularly in the granite outcrops more distal to the greisen. In the more proximal parts, granites sometimes show textures indicative of albitization and K-feldspathization, such as swapped-rim texture. Two families of subvertical diaclasses crosscut almost all outcrops. Such diaclasses sometimes show quartz veinlets, quartz + dark mica veins, or aplites.
- Greisen are grey to black, coarse-grained, granular, homogeneous, massive, isotropic rocks containing essentially dark mica and quartz in varying proportions (Fig. 3D-E). Greisen can be distinguished by their complete or almost complete absence of feldspar. Quartz can be xenomorphic or prismatic. Mica occurs as flakes with no preferential orientation, millimeters to centimeters across. Topaz, cassiterite, columbite, fluorite and REE minerals occur as accessories (Fig. 3E). Cassiterite is the most abundant ore mineral. It is found either bordering mica crystals or partially included in them. Crystals have short prismatic forms, which often appear in aggregates or twins, hundreds of micrometers across (Fig. 3F). Other accessory minerals occur disseminated

in the matrix or as inclusions in mica. Columbite occurs as coarse, tabular crystals, as do other Nb-tantalates. Fluorite can occur as coarse anhedral grains or euhedral, finer crystals.

- Greisenized granite occurs as halos around greisens and around quartz + dark mica ± cassiterite veins that crosscut the granite (Fig. 3G). Greisenized granite is not completely feldspar-free as greisens are, but has higher mica and quartz content than non-altered granite. Feldspars in greisenized granite are 'spotted' – i.e. they have been partially replaced by medium-grained dark mica aggregates, resulting in mica specks or spots (Fig. 3G) and slabs of mica pseudomorphic after albite (Fig. 3H). The core of these slabs often contains a paragenesis of quartz + topaz + fluorite. Columbite occurs in coarse, tabular crystals and is more abundant than cassiterite (Fig. 3I).

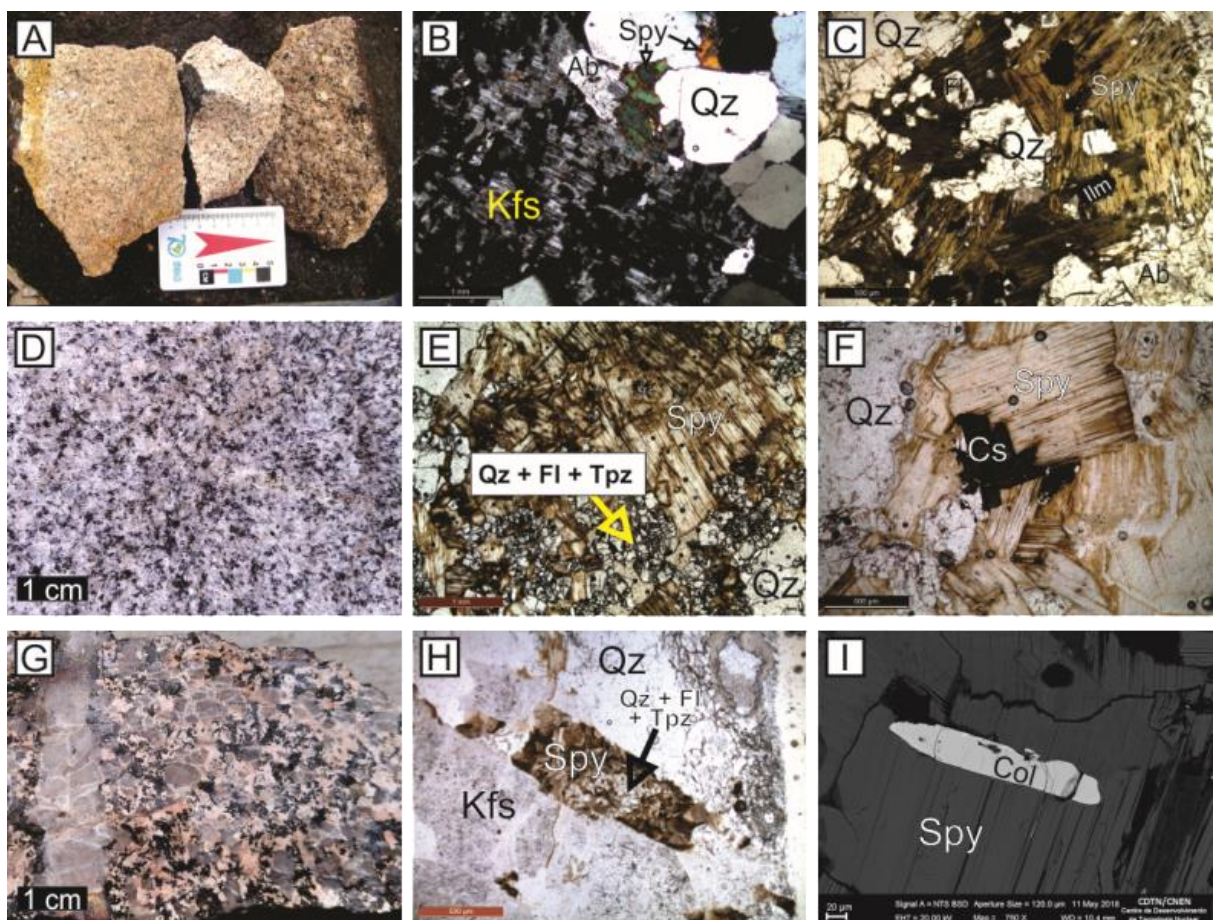


Fig. 3: Petrographic overview of the samples studied. (A), (D) and (G): Hand specimens. (B), (C), (E), (F) and (H): Photomicrographs in transmitted light. (B) with crossed polars, all others in plane light. (I): BSE image. (A): Granite sample of the outcrop 013. (B): Typical mineralogy and texture in granites of outcrop 006 (C) Garland-like poikilitic mica aggregates found in early, less differentiated granites, such as sample 013A. (D): Greisen (sample 007E). (E) Typical mineralogy and texture in greisens (sample 007E). (F): Twinned intergrown cassiterite crystals in greisen mica, sample 029BM. (G) Greisenized granite surrounding quartz-mica vein. (H) slab-like aggregates of mica with fluorite, quartz and topaz (center), found in greisenized granites (sample 030B). (I) Columbite crystal included in mica in greisenized granites (sample 030B). Abbreviations: Ab – Albite. Col – Columbite. Cs – Cassiterite. Fl – Fluorite. Ilm – Ilmenite. Kfs – K-feldspar. Spy – Siderophyllite. Tpz – Topaz. Qz – Quartz.

8.5. Methods

A total of 34 samples were cut into polished thin sections for optical and SEM petrography and for microanalysis.

Whole-rock analyses were performed at Bureau Veritas Minerals Vancouver. Major oxides were determined via ICP-ES and most trace elements (i.e. Be, Co, Cs, Sc, Ni, Ba, Ga, Cs, Hf, Nb, Tb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr and REE) via ICP-MS, after lithium-borate fusion. Chalcophile and other trace metals (viz. Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se) were determined via ICP-ES/MS after aqua regia dissolution. Lithium content was determined via ICP-ES after sodium peroxide fusion. Rubidium was determined through ICP-MS at the Nuclear Technology Development Center, Brazil, after multiacid dissolution.

Major elements in mica were analyzed with the JEOL JXA-8900 electron microprobe at the Microanalyses Laboratory of the Microscopy Center in UFMG, Belo Horizonte, Brazil. Operating conditions were 15 kV accelerating voltage, a current of 20 nA, and a fully focused beam. The following elements were analyzed, with standards, lines and counting times in parenthesis: Na (jadeite, $K\alpha$, 10s), Si (jadeite, $K\alpha$, 10s), Ba ($BaSO_4$, $L\alpha$, 10s), Cl (chlorapatite, $K\alpha$, 20s), Al (jadeite, $K\alpha$, 10s), Rb (RbAs, $L\alpha$, 30s), Ti (rutile, $K\alpha$, 30s), K (sanidine, $K\alpha$, 20s), F (fluorite, $K\alpha$, 60s), Mn (rodonite, $K\alpha$, 20s), Ca (fluorite, $K\alpha$, 20s), Mg (MgO , $K\alpha$, 20s), Fe ($FeAs_2$, $K\alpha$, 20s), Cs (pollucite, $L\alpha$, 30s), Zn (ZnS , $K\alpha$, 10s) and P (chlorapatite, $K\alpha$, 10s). Background count times were half the peak time, except for fluorine, in which background count is equal to peak time.

Trace elements and lithium in mica were analyzed via LA-ICP-MS in the Chemistry Lab, NAP-Geoanalítica, of the Geosciences Institute at USP, São Paulo, Brazil. A Nd:YAG New Wave UP-213 laser was used, with a spot diameter of 40 μm , rate of 15 Hz, and an optimal fluence between 3 and 4 J/cm^2 . The ablated material was carried to the coupled Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS. A 60-second background reading time preceded 60 second of data acquisition. Acquisition was made in raster (line-scan) mode, at a 2 $\mu m/s$ speed. The placement of the line scan was chosen in a way to be as close as possible to the matching EPMA spot, while also avoiding inclusions and chemical zoning.

The chemical homogeneity of the ablated volume can be attested by the 'flatness' of the corresponding cps profile. If chemical homogeneity of the ablated volume cannot be attested, it means that equivalence between EPMA and LA-ICP-MS analysis cannot be assumed.

In about 10% of the analyses, ablated inclusions produced visible cps peaks in the corresponding element, which were dealt with accordingly, either by discarding the sample or by excluding the peak from the integration.

Analyzed isotopes in LA-ICP-MS (with integration times and average detection limits in parenthesis) were: ^7Li (16,7 ms, 1.3 ppm), ^{27}Al (16,7 ms, 1.2 ppm), ^{29}Si (16,7 ms, 720 ppm), ^{45}Sc (25 ms, 0.25 ppm), ^{46}Ti (16,7 ms, 4.2 ppm), ^{49}Ti (16,7 ms, 3.4 ppm), ^{69}Ga (16,7 ms, 0.13 ppm), ^{72}Ge (16,7 ms, 1.4 ppm), ^{85}Rb (16,7 ms, 0.2 ppm), ^{88}Sr (16,7 ms, 0.08 ppm), ^{93}Nb (16,7 ms, 0.07 ppm), ^{115}In (25 ms, 0.09 ppm), ^{118}Sn (16,7 ms, 0.97 ppm), ^{119}La (16,7 ms, 0.07 ppm), ^{140}Ce (16,7 ms, 0.07 ppm), ^{141}Pr (16,7 ms, 0.06 ppm), ^{143}Nd (16,7 ms, 0.50 ppm), ^{147}Sm (16,7 ms, 0.42 ppm), ^{151}Eu (25 ms, 0.12 ppm), ^{157}Gd (25 ms, 0.38 ppm), ^{159}Tb (25 ms, 0.06 ppm), ^{161}Dy (25 ms, 0.34 ppm), ^{165}Ho (25 ms, 0.06 ppm), ^{166}Er (25 ms, 0.19 ppm), ^{169}Tm (25 ms, 0.06 ppm), ^{173}Yb (25 ms, 0.38 ppm), ^{175}Lu (25 ms, 0.06), ^{181}Ta (16,7 ms, 0.06), ^{182}W (16,7 ms, 0.3 ppm) and ^{205}Tl (25 ms, 0.11 ppm). The software Sillis was used to convert the obtained cps profiles into ppm data (Guillong et al., 2008) by using NIST-610 as a reference material. Aluminum-27 was used to correct for equipment drift and also as an internal standard to correct for differences between ablation behavior of samples and NIST-610. Additionally, NIST-612 and BHVO-2 standards were analyzed before and after sessions to assess analytical quality. Analyzed values on reference materials were within a 20% deviation of the certified values for all elements.

Unless stated otherwise, the notation ppm – parts per million – refers to mass/mass proportions, i.e. is equivalent to $\mu\text{g/g}$. Mica apfu formulas were calculated based on 22 total charges using the software Mica+ (Yavuz, 2003a, 2003b), from EPMA and the Li content obtained via LA-ICP-MS. For crystals not analyzed via ICP-MS, the Li content was estimated based on EPMA fluorine analysis, as per the equation of Tischendorf et al. (1997). For details, see discussion.

8.6. Whole-rock analyses

Eight least weathered samples of granite, greisenized granite and greisen were chosen for whole-rock analysis. One of the greisenized granite samples (006A) shows only incipient signs of greisenization, while the other (030B) shows macroscopically visible replacement of plagioclase by mica (i.e. spotted feldspar, see Fig. 3G). The granitic sample 030D corresponds to fresh, non-greisenized granite from the same outcrop as the strongly greisenized sample 030B. The three greisen samples can be ranked from the lowest mica content (029BF), intermediate mica content (007E) to the highest mica content (029BM).

Whole rock analyses are compiled in Table 1. When plotted in classification diagrams (Dall'Agnol and de Oliveira, 2007; Frost et al., 2001; Whalen et al., 1987), the granite samples show an A-type, peraluminous, alkali-rich, ferroan chemical signature (Fig. 4A-D). The $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ ratio is close to 1 for all samples. The A/CNK index – i.e. molar $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ – is >1 and since $\text{CaO} \approx 0$ for all samples, A/CNK index is nearly identical to the A/NK index. Ratios of K/Na are between 1.5 and 2. Many of the diagrams, created for igneous rocks, are inadequate for classification of metasomatic

Table 1: Whole rock content and alumina indexes for the analyzed samples. LOI: Loss on ignition. TOT/C: Total carbon. TOT/S: Total sulfur

Sample Type	013A Granite	019A Granite	030D Granite	006A Gr. Gr.	030B Gr. Gr.	007E Greisen	029BF Greisen	029BM Greisen
wt%								
SiO ₂	73.63	74.32	75.09	75.3	74.53	71.79	85.53	63.76
Al ₂ O ₃	12.82	12.55	12.66	13.06	13.24	16.22	5.3	13.6
Fe ₂ O ₃ (t)	2.75	2.64	2.27	2.12	3.94	6.59	5.41	13.07
MgO	0.08	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.04
CaO	0.40	0.75	0.73	0.24	0.02	0.02	0.06	0.02
Na ₂ O	2.91	3.12	3.07	2.71	0.08	0.05	0.03	0.07
K ₂ O	5.78	5.22	4.77	4.65	6.41	2.96	2.14	6.08
TiO ₂	0.21	0.12	0.07	0.04	0.04	0.01	0.04	0.16
P ₂ O ₅	0.07	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02
MnO	0.06	0.11	0.07	0.09	0.22	0.39	0.28	0.68
Cr ₂ O ₃	0.006	0.015	0.008	0.005	0.006	0.002	0.005	0.003
Li ₂ O	0.007	0.017	0.037	0.086	0.215	0.243	0.307	1.036
LOI	1.0	0.9	1.0	1.1	1.3	1.8	1.0	2.0
TOT/C	0.05	0.03	0.03	0.06	0.03	0.02	0.03	0.05
TOT/S	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sum	99.78	99.79	99.83	99.32	99.87	99.83	99.87	99.46
A/CNK	1.12	1.09	1.16	1.35	1.87	4.91	2.19	2.03
A/NK	1.16	1.16	1.24	1.38	1.87	4.94	2.24	2.03
ppm								
Ba	395	101	42	22	53	20	13	19
Sc	6	4	5	5	6	12	7	27
Be	8	10	7	8	3	5	3	21
Co	1.3	1.9	1.4	0.9	1.4	1.2	1.5	1.1
Cs	4.1	3.6	9.2	8.9	33.6	23.6	34.8	94.5
Ga	27.5	29.6	31.3	38.5	38.4	51.4	28.4	76.3
Hf	12.9	10.8	8.5	7.7	6.4	4.0	6.1	6.4
Nb	74.0	97.9	93.1	109.7	121.1	64.4	83.9	314
Rb	286	227	658	610	1275	1441	933	3429
Sn	15	13	20	520	41	263	102	2443
Sr	39.8	15.5	9.3	6.4	2.4	3.1	1.2	0.6
Ta	4.8	6.9	14.4	21.4	18.7	45	13.3	63.1
Th	48.5	55.8	49.6	56.9	46.7	10.7	28.3	18.4
U	8.8	15.8	14.7	24.1	4.9	9.6	4.0	3.7
V	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8
W	4.3	4.7	21.7	25.2	7.8	176.7	46.8	53.2
Zr	405	274	166	113	93.9	26.5	88.9	84.1
La	129	130.2	77.6	1155	28.2	13.6	12.4	9.8
Ce	246	252	152.6	354	88	15.4	43.2	32.5
Pr	27.2	28.42	19.62	320	7.25	3.56	3.93	3.03
Nd	90.1	92.7	67.5	1059	21.3	10.4	11.7	10.2
Sm	15.6	18.3	14.7	247	4.38	2.50	3.08	3.46
Eu	1.39	0.7	0.33	3.31	0.06	0.09	0.03	0.03
Gd	13.3	18.2	14.9	187	3.78	2.53	2.54	3.34
Tb	2.31	3.46	2.89	30.6	0.99	0.5	0.66	0.96
Dy	14.7	23.2	21.1	160	7.78	3.39	4.84	6.82
Y	98.1	167	150	610	25.1	20.7	13.9	9.6
Ho	3.23	5.35	4.69	26.1	1.69	0.81	1.06	1.35
Er	10.7	18.2	16.3	72.8	6.19	2.96	3.87	4.49
Tm	1.71	3.05	2.72	11.1	1.16	0.56	0.72	0.81
Yb	11.9	20.7	18.8	74.4	8.68	4.48	5.76	5.77
Lu	1.80	3.11	2.83	9.58	1.26	0.68	0.86	0.78
Mo	6.6	10.0	6.8	2.1	3.9	10.8	15.5	2.2
Cu	20.6	6.8	5.0	34.3	6.0	13.5	8.0	5.2
Pb	23.9	36.2	32.9	47.4	11.8	28.2	11.9	4.8
Zn	62	63	99	97	113	253	200	567
Ni	3.6	7.4	4.8	2.9	4.7	3.6	4.5	1.9
As	0.8	1.5	1.4	<0.5	0.9	<0.5	1.2	0.7
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	0.6	0.2	0.6	0.7	0.3	0.2	0.8	0.2
Bi	0.5	<0.1	3.8	2.3	0.5	78.2	8	56.6
Ag	0.2	<0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	<0.1
Au (ppb)	3.9	6.1	7.2	0.5	22.1	12.4	3.4	4.6
Hg	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	0.2	0.3	0.8	1.5	3.5	5.3	4.1	11.2
Se	<0.5	<0.5	<0.5	2.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

Gr. Gr.: greisenized granite. A/CNK = molar Al₂O₃ / (CaO+Na₂O+K₂O). A/CN = molar Al₂O₃ / (CaO+Na₂O)

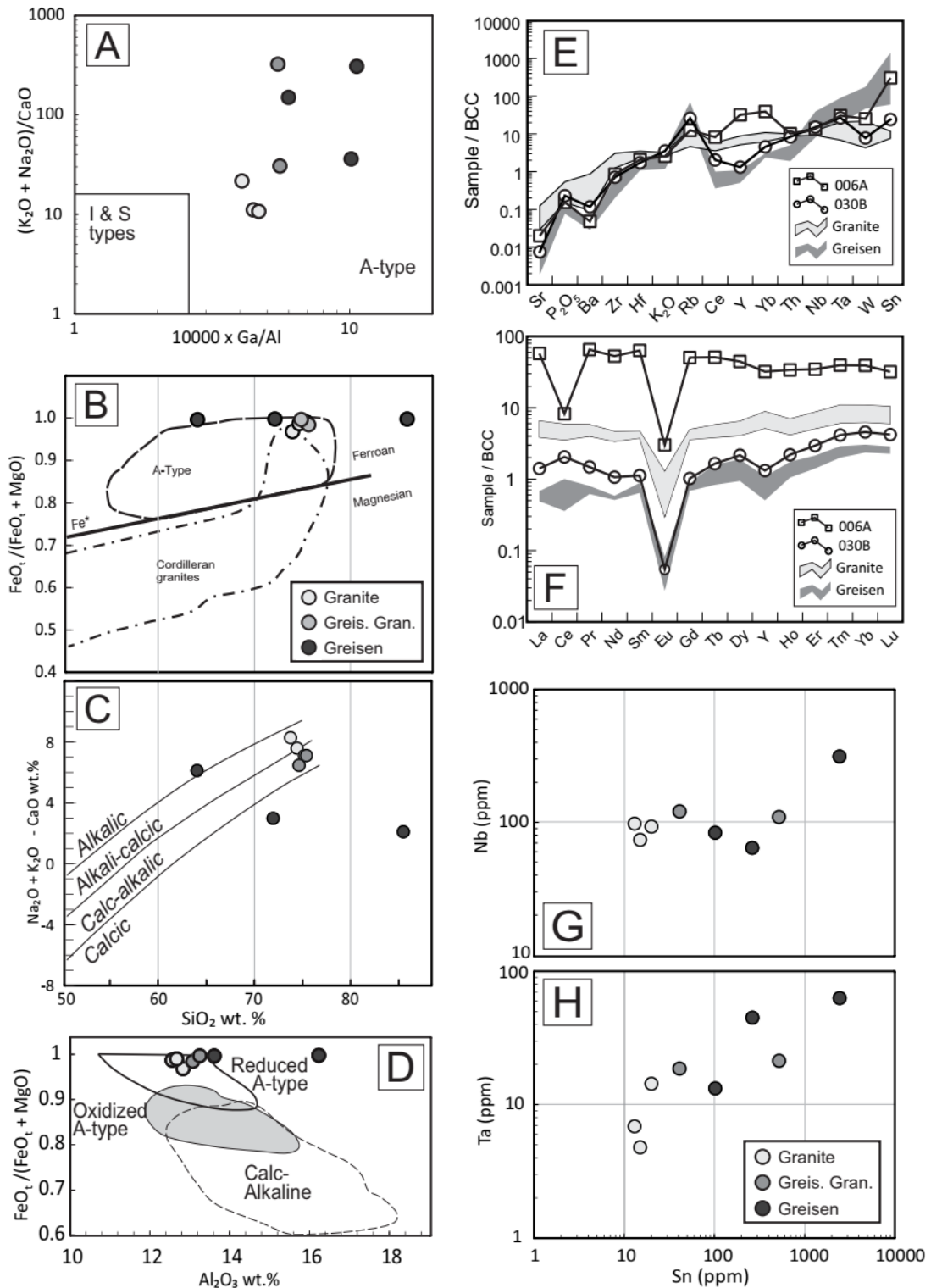


Fig. 4: Whole-rock composition and classification diagrams. (A): A-type / I&S-type differentiation diagram from Whalen et al. (1987). (B) Ferroan/Magnesian classification diagram (Frost et al., 2001). (C) MALI vs. silica diagram (Frost et al., 2001). (D) Reduced A-type and oxidized A-type classification diagram (Dall'Agnol and de Oliveira, 2007). (E) Trace-element spidergram with abundances normalized to Bulk Continental Crust of Rudnick and Gao (Rudnick and Gao, 2003). (F) REE normalized to Bulk Continental Crust (Rudnick and Gao, 2003). (G) and (H): Rare metal contents in ppm. Samples 006A and 030B are greisenized granite. Note: diagrams A-D are constructed for acid magmatic rocks. Therefore, they cannot be used to classify metassomatic rocks, like greisens. Greisen and greisenized samples are plotted on the classification diagrams as a way of showing chemical changes brought by greisenization, not for classificatory purposes.

rocks, e.g. greisens. Greisen samples are plotted in those diagrams only to provide a chemical comparison between them and granite (Fig. 4A-C).

The trace-element spidergram normalized to the continental crust (Fig. 4E) shows that granite has higher contents in most trace elements, viz. Ba, Zr, Hf, Sr, Th and REE, while greisen has higher contents of Rb, Sn, W and Ta. Niobium contents are comparable.

Rare earth element profiles, normalized to the continental crust (Fig. 4F), show a flat seagull pattern. Granites tend to be slightly richer in REE than greisen. Greisenized granite sample 030B lies between granite and greisen, but total REE content on sample 006A reaches 4300 ppm. This is likely related to the large number of accessory REE-bearing inclusions on mica.

All samples have negative Eu anomalies, and the greisen samples have a negative Y anomaly.

Rare metal contents tends to correlate positively between themselves and increase from granite to greisen, reaching up to 2400 ppm Sn. Niobium behaves differently, having nearly constant content in all rock types, between 74 and 121 ppm Nb. Only one sample, 029BM, has an anomalous content of 314 ppm Nb (Fig. 4G-H).

8.1. Mica Chemistry

Analyzed mica is divided in two major groups: trioctahedral and dioctahedral micas. Dioctahedral mica in the Santa Barbara area is muscovite (Fig. 5A) and ferroan-muscovite ('phengite') with low F and Li content. Compositional intervals are 0.1-1.6 wt% F (0.02-0.35 F apfu); 0-0.8 wt% Li₂O (0-0.21 Li apfu), 41.9-50.8 wt% SiO₂ (3.0-3.4 Si apfu), 23.8-39.4 wt% Al₂O₃ (0.58-0.99 Al^{IV} apfu, 1.32-2.05 Al^{VI} apfu), 1.2-9.86 wt% FeO (0.07-0.57 Fe apfu), 0-0.15 wt% TiO₂ (0-0.01 Ti apfu), 0-0.4 wt% MnO (0-0.04 Mn apfu), 0-1.7 wt% MgO (0-0.17 Mg apfu), 7.5-10.5 wt% K₂O (0.6-0.9 K apfu), 0-0.3 wt% Na₂O (0-0.03 Na pafu), 0.0-0.05 wt% Rb₂O (0-0.002 Rb apfu) (see Table 2 for details).

Trioctahedral mica in the Santa Barbara area varies from siderophyllite to more F- rich lithian-siderophyllite (Fig. 5A-B). The ranges of composition are: 33.6-44.6 wt% SiO₂ (2.7-3.2 Si apfu), 16.3-23.5 wt% Al₂O₃ (0.8-1.3 Al^{IV} apfu, 0.36-1.06 Al^{VI} apfu), 14.4-31.1 wt% FeO (0.9-2.1 Fe apfu), 0-3.9 wt% TiO₂ (0-0.24 Ti apfu), 0.3-1.8 wt% MnO (0.02-0.12 Mn apfu), 7.9-10.4 wt% K₂O (0.81-0.98 K apfu), 0-0.3 wt% Na₂O (0-0.04 Na pafu), 0 a 0.67 wt% Rb₂O (0-0.03 Rb apfu), 0.5-4.6 wt% F (0.1-1.0 F apfu), 0.2-2.2 wt% Li₂O (0.05-0.63 Li apfu). Magnesium contents are typically below 0.6 wt% MgO (0-0.07 Mg apfu), but a few granitic samples reach up to 1.8 wt% (up to 0.2 Mg apfu) (for details refer to Table 2).

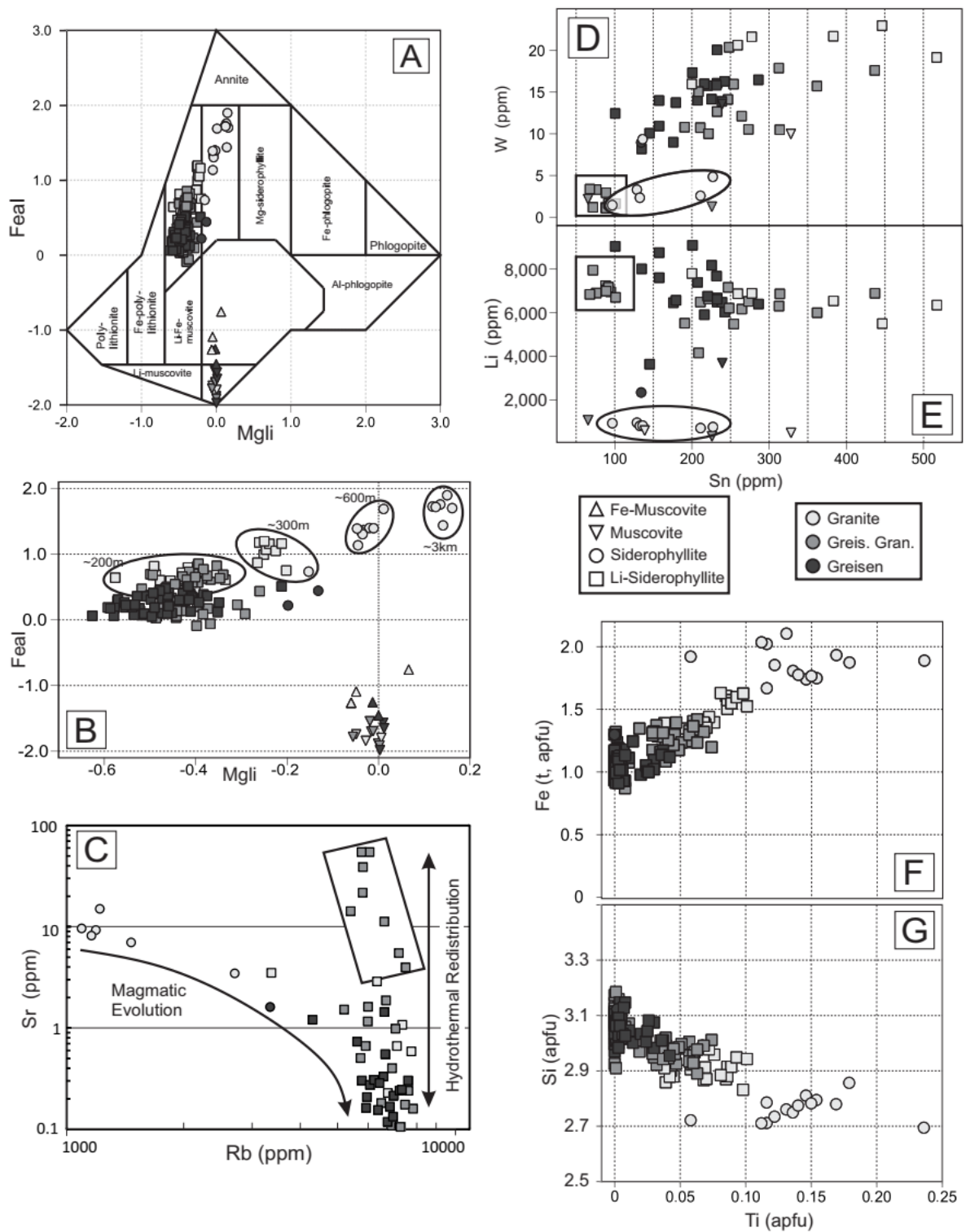


Fig. 5: Compositional diagrams of micas. (A) Mgli versus Feal classification diagram of Tischendorf et al. (2004). (B): Detail of the diagram (A), with different scales. Ellipses show mica samples belonging to the same outcrop. (C): Plot of Rb versus Sr. Rectangle corresponds to slab-like mica aggregates (see text). (D) and (E): Sn versus W and Sn versus Li diagrams. Rectangle marks slab-like greisenized granite mica and ellipses mark garland-like granite mica (see text). (F) and (G): Ti versus Fe (t) and Ti versus Si respectively.

Table 2: Representative EPMA analyses in oxide weight % and APFU estimates of di and trioctahedral mica of different settings.

Outcrop Type IMA #	013		018		026		006		027		030		006		029B		029A		
	Ga	S	I	Fe-M	I	I	I	I	I	M	I	P	P	Gs	Gs	Gs	Gs	Gs	
Al ₂ O ₃	16.85	16.25	19.36	23.84	19.30	20.38	20.88	21.80	34.03	21.51	21.60	21.61	21.76	21.97	32.87	21.65	21.49	21.23	21.69
SiO ₂	34.75	36.04	35.53	50.75	38.30	39.23	40.67	43.02	48.92	40.67	42.48	44.46	40.99	40.85	48.71	41.81	43.37	42.08	42.95
TiO ₂	2.81	3.00	2.38	0.07	1.51	1.07	0.89	<0.03	<0.03	1.32	<0.03	0.06	<0.03	<0.03	4.09	17.54	0.09	0.55	<0.03
FeO	28.90	28.27	27.19	9.86	23.62	21.87	19.16	17.33	2.91	19.35	16.58	15.72	19.08	19.06	4.09	17.54	16.83	16.74	16.71
MnO	0.34	0.34	0.48	<0.03	0.77	1.06	1.13	0.86	0.04	0.86	1.36	0.97	1.07	1.16	<0.03	1.16	1.18	0.97	1.09
MgO	1.67	1.80	0.62	1.73	0.42	0.14	0.10	0.07	0.07	0.06	<0.01	<0.01	0.03	0.04	0.14	0.03	0.10	0.02	0.02
ZnO	0.18	<0.07	0.09	<0.07	0.14	0.17	0.13	0.13	0.11	0.11	0.11	0.14	0.11	0.24	0.08	0.23	0.19	<0.07	<0.07
Li ₂ O (M)	0.20	0.16	N.A.	5.01	1.44	1.71	2.12	N.A.	0.07	0.90	1.48	1.72	1.66	1.73	1.99	1.89	N.A.	N.A.	N.A.
Li ₂ O (Si)	0.42	0.79	0.65	5.01	1.44	1.71	2.12	2.79	4.49	2.12	2.64	3.21	2.21	2.17	4.43	2.45	2.90	2.52	2.77
Li ₂ O (F)	0.12	0.16	0.38	0.40	0.98	1.22	1.61	1.86	<0.02	1.14	1.09	1.72	1.44	1.81	N.A.	1.90	1.86	1.60	2.05
CaO	<0.02	0.03	<0.02	0.37	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	0.03	0.03	<0.02	<0.02	0.04	<0.02
Na ₂ O	0.09	0.16	0.24	0.09	0.17	0.19	0.12	0.06	0.08	0.10	0.13	0.10	0.14	0.18	0.04	0.16	0.19	0.13	0.15
K ₂ O	9.40	9.39	9.47	9.99	9.74	9.59	9.93	10.14	9.61	10.03	9.88	10.05	9.87	9.95	10.27	9.93	9.90	9.87	10.32
BaO	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	0.19	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
Rb ₂ O	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.17	0.21	0.24	0.10	<0.03	0.19	0.17	0.24	0.23	0.15	<0.03	0.35	0.29	0.26	0.14
Cs ₂ O	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.03	<0.02	0.03	0.04	0.05	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
F	0.78	0.94	1.59	1.64	2.83	3.24	3.83	4.19	<0.25	3.11	3.03	4.00	3.59	4.12	<0.25	4.24	4.19	3.82	4.45
Cl	0.75	0.81	0.39	0.01	0.03	0.02	0.05	<0.01	<0.01	0.07	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01	<0.01
OH*	6.02	5.92	5.64	6.93	4.90	4.68	4.26	4.18	8.42	4.83	5.04	4.38	4.47	4.09	8.36	4.07	4.17	4.32	3.96
Total %	99.42	99.75	99.95	101.72	99.41	99.61	99.40	99.88	100.33	99.44	98.28	99.75	99.56	99.93	100.87	99.92	100.10	98.07	99.80
apfu	1.22	1.143	1.225	0.577	1.085	1.071	1.014	0.927	0.781	0.988	0.899	0.841	0.986	1.029	0.772	0.994	0.905	0.925	0.937
Al(IV)	2.78	2.857	2.775	3.423	2.915	2.929	2.986	3.073	3.219	3.012	3.101	3.159	3.014	2.971	3.228	3.006	3.095	3.075	3.063
Al(VI)	0.368	0.375	0.558	1.318	0.647	0.723	0.793	0.909	1.858	0.89	0.959	0.969	0.9	0.854	1.795	0.84	0.903	0.904	0.887
Ti	0.169	0.179	0.14	0.004	0.086	0.06	0.049	B.D.L.	B.D.L.	0.074	B.D.L.	0.003	B.D.L.	B.D.L.	0.024	0.024	0.005	0.03	B.D.L.
Fe (I)	1.933	1.874	1.776	0.556	1.504	1.366	1.177	1.035	0.16	1.199	1.012	0.934	1.173	1.159	0.227	1.055	1.005	1.023	0.997
Mn	0.023	0.023	0.032	B.D.L.	0.05	0.067	0.07	0.052	0.002	0.054	0.084	0.058	0.067	0.071	B.D.L.	0.071	0.071	0.06	0.066
Mg	0.199	0.213	0.072	0.174	0.048	0.016	0.011	0.007	0.007	0.007	B.D.L.	B.D.L.	0.003	0.004	0.014	0.003	0.003	0.011	0.002
Zn	0.011	B.D.L.	0.005	B.D.L.	0.008	0.009	0.007	B.D.L.	0.005	B.D.L.	0.006	0.007	0.006	0.013	0.004	0.012	0.01	B.D.L.	B.D.L.
Li**	0.064	0.052	0.119	0.108	0.299	0.398	0.474	0.535	0.019	0.266	0.432	0.488	0.412	0.504	0.003	0.573	0.526	0.470	0.589
M-site	2.756	2.716	2.697	2.160	2.634	2.630	2.574	2.538	2.046	2.490	2.487	2.452	2.555	2.592	2.039	2.566	2.513	2.498	2.541
Ca	B.D.L.	0.003	B.D.L.	0.027	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	0.01	0.018	0.002	0.02	0.002	0.002	0.022	0.026	0.003	B.D.L.
Na	0.014	0.025	0.036	0.012	0.025	0.028	0.017	0.008	0.01	0.014	0.018	0.014	0.02	0.025	0.005	0.022	0.026	0.018	0.021
K	0.959	0.95	0.944	0.86	0.946	0.914	0.93	0.924	0.807	0.948	0.92	0.911	0.926	0.923	0.868	0.911	0.901	0.92	0.939
Ba	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	0.005	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.
Rb	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	0.008	0.01	0.011	0.005	B.D.L.	0.009	0.008	0.011	0.011	0.007	B.D.L.	0.016	0.013	0.012	0.006
Cs	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	0.001	0.001	0.001	B.D.L.	0.001	0.001	0.002	B.D.L.	0.002	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.	B.D.L.
I-site	0.973	0.978	0.98	0.899	0.98	0.952	0.959	0.937	0.818	0.972	0.948	0.938	0.962	0.957	0.88	0.949	0.94	0.953	0.966
F	0.197	0.236	0.393	0.35	0.682	0.765	0.89	0.947	B.D.L.	0.729	0.7	0.899	0.835	0.948	B.D.L.	0.965	0.946	0.883	1.004
Cl	0.102	0.109	0.052	B.D.L.	0.004	0.003	0.006	B.D.L.	B.D.L.	0.009	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	B.D.L.	B.D.L.
OH*	1.701	1.655	1.555	1.649	1.315	1.232	1.104	1.053	1.955	1.262	1.298	1.098	1.161	1.049	1.956	1.033	1.051	1.115	0.996
mgli	0.135	0.161	-0.047	0.066	-0.251	-0.383	-0.463	-0.527	-0.012	-0.26	-0.432	-0.487	-0.409	-0.499	0.01	-0.57	-0.523	-0.459	-0.587
feal	1.757	1.701	1.39	-0.757	0.993	0.77	0.503	0.178	-1.696	0.436	0.137	0.027	0.34	0.377	-1.568	0.309	0.177	0.209	0.176

Totals corrected for F, Cl and OH equivalence. N.A.: Not analyzed. B.D.L.: Below detection limit.

Li₂O (M): content measured via LA-ICP-MS. Li₂O (Si): Content estimated by the equation $Li_2O = 0.177 * F^{1.642}$ of Tischendorf *et al.* (1997). For explanation see text.

Li₂O (F): Content estimated by the equation $Li_2O = 0.287 * SiO_2 - 9.552$ of Tindle and Webb (1990)

* estimated based on full A-site occupancy. ** calculated based on Li₂O (M) if available and Li₂O (F) elsewhere.

IMA: IMA name. S: Siderophyllite. Li-S: Lithian siderophyllite. M: Muscovite. Fe-M: Ferroan Muscovite.

Type: textural type. Gl: Garland. I: Interstitial. P: Pseudomorphs. Gs: Greisen

Di-octahedral mica occurs as late replacement of mica and feldspar, and is not texturally related to greisenization or to greisen-related minerals. It is likely due to a late event of muscovitization identified in the literature (Bettencourt et al., 2005; Sparrenberger, 2003). In this work, attention will be focused henceforth on the trioctahedral mica.

Trioctahedral mica displays a negative Sr versus Rb correlation (Fig. 5C). Rare-metal contents are positively correlated, while Sn and Li are negatively correlated (Fig. 5D-E). Titanium correlates with Fe and Mg and inversely correlates with Si and Al (e.g. Fig. 5F-G).

Granitic mica grades from Ti-, Mg- and Fe-rich siderophyllite, at distances greater than 600m of the greisen; to Li- and F-rich lithian-siderophyllite, at distances of smaller than 200 m of the greisen. This defines a zoning of the granite mica composition within the massif, based on the distance to the greisen (Fig. 5B).

Tin and other rare-metal contents are generally lower in greisen mica than in granite mica (Table 3). Bulk crust-normalized mica REE spidergrams show profiles with a marked negative Eu anomaly on all samples (Fig. 6).

Trace and rare-earth element content allows subdividing mica from granite into two groups (Table 3). In granites, mica in poikilitic, garland-shaped aggregates (Fig. 3C) is texturally and chemically different from interstitial mica (Fig. 3B). When compared to interstitial granite mica, these aggregates are very poor in Li, Rb and F (see Table 3, average 0.2 wt.% Li₂O, 0.15 wt.% F and 1470 ppm Rb) and poor in Sn and W (see Fig. 5D-E, average 155 and 24 ppm respectively), but enriched in Ti and REE, particularly Yttrium (average 2% wt. TiO₂, 500 ppm TREE, 190 ppm Y). Garland mica show relatively flat REE profiles with no Ce anomaly and positive Y anomaly, in contrast to interstitial mica (Fig. 6A).

Mica in greisenized granite also occurs in two different chemical and textural groups (see Table 3). One population is texturally and chemically similar to granitic interstitial mica. A second population consists of slab-like aggregates of mica crystals (Fig. 3H), that shows very low Sn, Nb, Ta, W (see Fig. 5D-E; average 85, 21, 4 and 2 ppm, respectively), Ge and Sc and unusually high Sr (see Fig. 5C, average of 21 ppm, with up to 54 ppm Sr).

Table 3: Representative LA-ICP-MS analyses and estimates of Li content in mica samples, in ppm

Type Sample	Granite			Greisenized granite						Greisen						
	Garland		Interstitial	Interstitial		Interstitial		Slab-like		Interstitial		Slab-like		Interstitial		Slab-like
	7	8	3	7	8	9	10	15	1	9	2	12	4.1	15	12	21.1
IMA*	S	S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S	Li-S
Li	928	756	6349	6166	5999	4156	6960	7951	6903	3638	7680	8011	8174	9212	9096	8756
Al	89175	85999	109074	107856	107274	113837	116007	114366	114313	110238	115160	116271	114525	114578	116853	113731
Si	168106	153666	187106	202753	184381	174259	212205	267961	247015	168598	208056	201620	198967	202276	212028	201679
Ti	12254	12632	3493	5267	1981	2733	28	35	44	344	205	31	62	638	487	534
Tl	13357	13870	3747	5714	2253	3082	32	35	41	387	218	31	71	667	520	564
Ga	126	127	167	142	143	138	154	138	145	135	132	152	128	116	124	126
Ge	12	11	11	9	9	8	5	3	4	4	5	4	5	5	5	5
Rb	1464	1217	7069	7153	7779	5171	5946	5731	5781	4293	6318	6559	5891	7415	7181	6906
Sr	6.99	15.02	0.66	5.48	0.16	1.52	1.16	54.68	38.77	1.20	0.15	1.44	0.16	<0.07	0.24	0.13
Nb	560	553	336	542	240	328	21	11	26	57	129	38	69	95	102	95
In	1.48	2.37	3.36	5.55	6.14	3.04	0.55	0.59	0.82	3.56	3.03	2.90	2.63	4.33	4.00	3.49
Sn	97	227	517	265	362	209	95	72	76	145	232	135	226	202	201	157
Ta	18	17	71	77	133	56	3	2	5	12	54	7	14	12	14	12
W	1	5	19	12	16	15	1	1	3	10	16	8	14	22	17	14
Tl	7	7	27	23	23	17	26	25	26	12	18	20	18	23	23	22
Sc	95	84	85	58	56	59	22	16	18	28	40	38	33	49	34	31
Y	187.02	235.40	0.08	35.26	24.88	20.44	2.35	5.38	11.42	27.83	0.67	2.65	0.83	<0.06	0.07	<0.08
La	58.83	71.75	<0.04	25.25	15.78	16.43	20.19	29.36	18.09	90.50	2.96	18.15	2.78	<0.08	<0.07	<0.09
Ce	93.89	120.03	<0.07	5.06	2.37	45.85	30.35	38.10	64.99	22.34	0.78	4.82	0.72	<0.04	0.14	<0.10
Pr	11.54	15.33	<0.04	6.07	3.81	2.11	2.44	3.36	4.32	23.10	0.81	5.22	0.91	<0.07	<0.06	<0.08
Nd	45.6	61.9	<0.5	22.1	14.6	5.6	4.9	6.8	10.8	80.0	3.6	16.7	2.4	<0.6	<0.3	<0.7
Sm	12.1	15.1	<0.4	5.2	3.5	2.2	<0.5	1.0	2.2	16.5	0.4	3.3	0.6	<0.4	<0.4	<0.5
Eu	1.1	1.3	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Gd	16.1	18.8	<0.3	5.1	4.2	3.2	0.4	0.9	1.5	8.5	<0.4	1.2	<0.4	<0.4	<0.2	<0.5
Tb	2.31	3.13	<0.05	1.01	0.76	1.16	0.08	0.12	0.31	1.21	0.07	0.17	<0.06	<0.07	<0.07	<0.07
Dy	15.5	21.4	<0.2	6.9	5.5	9.8	<0.3	0.8	2.1	7.7	<0.3	1.1	<0.4	<0.4	<0.2	<0.3
Yb	11.2	15.0	<0.3	5.0	4.5	7.3	<0.3	7951	2.2	5.1	<0.3	0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5
Ho	3.37	4.78	<0.05	1.42	1.16	2.00	0.08	114366	0.38	1.34	<0.06	0.17	<0.06	<0.05	<0.06	<0.11
Er	10.3	15.3	<0.05	4.4	3.5	6.3	<0.1	267961	1.2	4.3	<0.1	0.3	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2
Tm	1.64	2.33	<0.05	0.68	0.61	1.07	<0.04	35	0.20	0.70	<0.05	0.08	<0.06	<0.07	<0.06	<0.05
Lu	1.71	2.28	<0.04	0.73	0.65	0.72	<0.05	35	0.27	0.77	<0.05	0.08	<0.06	<0.05	<0.06	<0.08

*IMA classification name. S: Siderophyllite. Li-S: Lithian siderophyllite. M: Muscovite. Fe-M: Ferroan Muscovite.

8.2. Discussion

8.2.1. Changes in rock chemistry and mineralogy

Normative essential mineralogical content of samples was calculated based on whole-rock analyses and mica composition. The calculation is based on allocating the most predictable elements to the observed essential mineralogy. As such, accessory minerals contents are not calculated.

The Na₂O and CaO contents were assigned to albite and anorthite. Iron content was ascribed to mica, in the proportion obtained via mica chemistry for that sample. After determining plagioclase and mica content, remaining K₂O was attributed to K-feldspar. The remaining excess alumina was interpreted as coming from topaz, and excess silica after that, from quartz. The estimated mineralogical results are coherent with petrographical observations and visual modal estimations, and are presented in Table 4.

The mineral abundances (in wt. %) of the granite samples are 9-11 % mica, 52-57 % feldspar, <1 % topaz and 33-37 % quartz. In greisenized samples, these contents are 9-19 % mica, 28-47 % feldspar, 4-7 % topaz and 40-46 % quartz. In greisen samples, the calculated mica and quartz contents are larger (33-65 % and 35-72 %, respectively), topaz may reach up to 15 % and feldspar is absent (<1%). These observations are in line with visual and microscopic estimates.

The samples 030B and 030D provide insights into the greisenization process. The two samples come from the same outcrop, but 030B was collected from the first few cm of a greisenization halo along a mica–quartz–cassiterite vein (Fig. 3G). Sample 030D was collected several meters from the vein, and shows no chemical or textural sign of greisenization. Sample 030D is compositionally and mineralogically very similar to fresh granite samples 013A and 019A, with an estimated plagioclase content of 30 %, which in 030B is <1 % (Table 4). This is paired with an increase in the content of quartz (from 37 to 46 %), mica (from 11 to 19 %), and topaz (from <1 to 7 %). K-feldspar content is similar. This suggests that the metasomatic reactions consumed plagioclase more readily than K-feldspar, which is in line with literature (Stemprok, 1987).

The Rb/Sr ratio of granites is 50-500 times higher than the crustal values (Fig. 7, Table 1). The hydrothermal overprint increases this ratio even further to 5000-50000 the crustal values. This is because Rb content is controlled by mica, and Sr content by feldspar (Fig. 7A, Table 4). Rare metals content in whole-rock, especially Sn, W and Ta, increases during the process. Niobium content does not change significantly between rock types, except for one greisen sample with >300 ppm Nb (Fig. 4G-H).

Table 4: Mineralogical content from samples, in wt. % and some chemical parameters. Calculations were based on whole-rock analyses and proofed via petrographical observations. For explanation, see text.

	Quartz	Mica	Topaz	Anorthite	Albite	Ab + An	K-feldspar	Feldspar (t)	Nb/Ta	Zr/Hf	Y/Ho	
013A	Granite	33	9	<1	2	25	27	30	57	15.4	31.4	30.4
019A	Granite	34	9	<1	4	27	30	27	57	14.2	25.3	31.6
030D	Granite	37	11	<1	4	26	30	22	52	6.5	19.5	32.0
006A	Gr. Gr.	40	9	4	1	23	24	22	47	5.1	14.6	23.3
030B	Gr. Gr.	46	19	7	<1	1	<1	27	28	5.0	14.7	14.9
007E	Greisen	51	33	15	<1	<1	<1	<1	<1	1.4	6.6	25.6
029BF	Greisen	72	28	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6.3	14.6	13.1
029BM	Greisen	35	65	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.0	13.1	7.1

Gr. Gr.: greisenized granite.

The Nb/Ta, Zr/Hf, Th/U, Y/Ho ratios for the less differentiated granite samples are close to crustal averages (Rudnick and Gao, 2003). Magmatic differentiation and hydrothermal overprint produce large discrepancies from crustal values (Fig. 7B, Table 1). This non-charge and radius controlled behavior is typical of fluid-rich settings (Bau, 1996). Between sample 030D and its greisenized variant, 030B, the Nb/Ta ratios are nearly identical (6.46 and 6.47 respectively), but the Rb/Sr ratio has changed from 75 to 417, the Zr/Hf ratio has changed from 19 to 15, and the Y/Ho ratio has changed from 32 to 15.

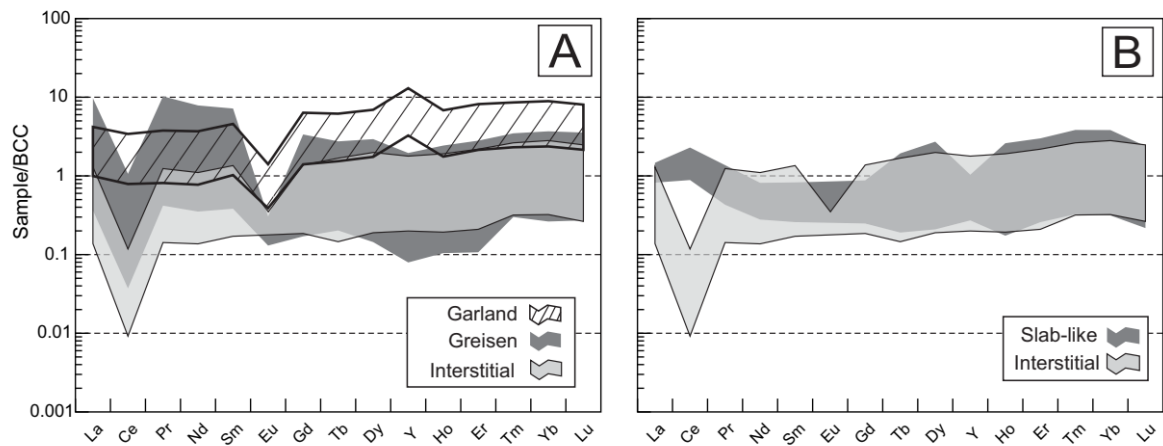


Fig. 6: REE profiles of mica from different settings, normalized to the bulk continental crust (Rudnick and Gao, 2003).

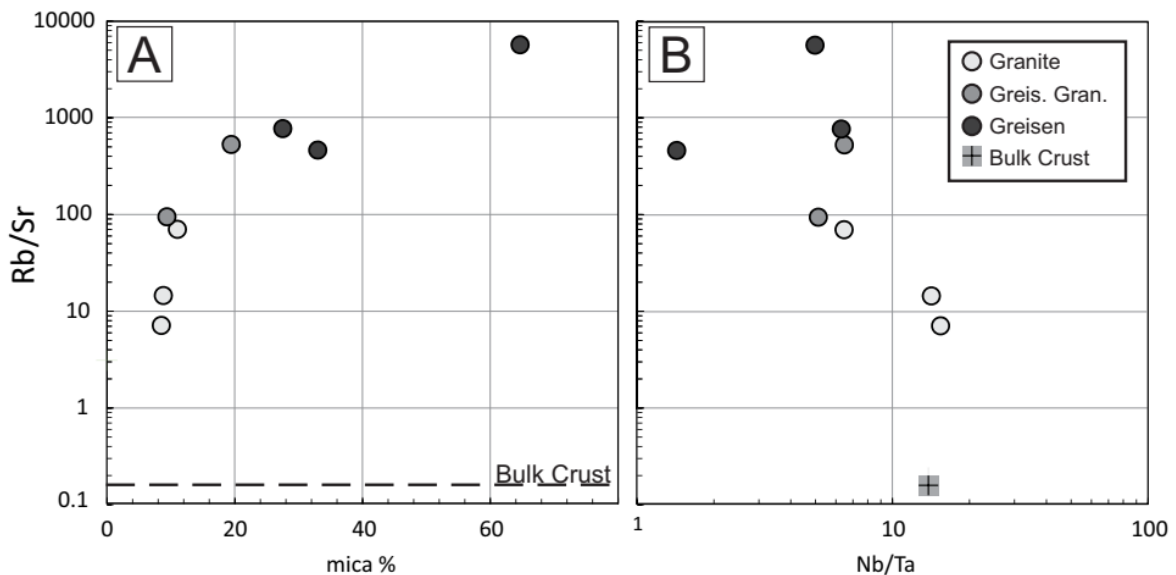


Fig. 7: (A) Whole-rock Rb/Sr ratio vs percentage of mica in the rock, in weight. The dashed line corresponds to the Rb/Sr ratio of the bulk continental crust (Rudnick and Gao, 2003). (B) Whole-rock Rb/Sr versus Nb/Ta ratios of the samples compared to the bulk continental crust (Rudnick and Gao, 2003).

8.2.2. Lithium estimates vs. lithium analyses in mica

Lithium is an analytically challenging element in minerals, due to its low molar mass and low specific X-ray energy, and cannot be routinely quantified via electron probe microanalysis, one of the most widespread techniques for non-destructive in-situ microanalysis for mineral chemistry (Hovington et al., 2016). While wet-chemistry can quantify Li, bulk analysis does not account for overgrowths, intergrowths, inclusions, zoning, and presence of multiple generations of the same mineral. Moreover, it is not possible to calculate Li from formula stoichiometry because of the complex substitution mechanisms in mica and presence of vacancies.

Greisen mica – often called zinnwaldite – is Li-rich, sometimes reaching up to a few wt% Li. Some authors (e.g. Tindle and Webb, 1990; Tischendorf et al., 1999, 1997) have observed an empirical correlation between Li and other elements – such as Si, Mg, Rb and F – in mica from various geological settings. These papers have proposed empirical mathematical curves that allow estimating Li content from the content of these elements.

The Si-based estimations for trioctahedral Mg-poor mica are often used by some workers as a method for determining Li concentration in greisen-mica both worldwide (e.g. Colombo et al., 2010; Legros et al., 2018; Li et al., 2015) and in Brazil (Borges et al., 2003), including in the RTP (Lowell and Ahl, 2000; Nascimento and Souza, 2017; Sparrenberger, 2003). However, works that coupled LA-ICP-MS and EPMA have reported differences between in-situ Li analyses and Si-based estimates of Li content using the Tindle & Webb (1990) equation or that from Tischendorf *et al.* (1997) (e.g. Breiter et al., 2017; Thiergärtner, 2010; Xie et al., 2015), or results that are inconsistent with current knowledge about mica miscibility (e.g. Legros et al., 2018, 2016). In the present work, the Si-based estimation has systematically overestimated Li content by nearly 20 % when compared to the LA-ICP-MS data (Fig. 8A).

One of the theoretical explanations for the empirically-observed positive correlation between Si and Li is based on the annite-trilithionite substitution (Rieder et al., 1999). It consists in the exchange of $3\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$ in the octahedral site, whose charge-deficiency is compensated by the coupled substitution of $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$ in the tetrahedral site. A perfectly trioctahedral mica would therefore incorporate Li by addition of Si^{4+} to the tetrahedral site (Fig. 8C). The mica analyzed in this work is not perfectly trioctahedral, due to the presence of vacancies (Fig. 8C-D).

Vacancies can be present in the mica structure as a result of the substitution annite-muscovite: $3\text{R}^{+2} \leftrightarrow 2\text{Al}^{+3} + \square$. The siderophyllite-muscovite substitution is more complex and involves $2\text{R}^{+2} \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + \square$ substitution in the octahedral site, charge-balanced by the coupled substitution of $\text{Al}^{+3} \leftrightarrow \text{Si}^{+4}$ in the tetrahedral site.

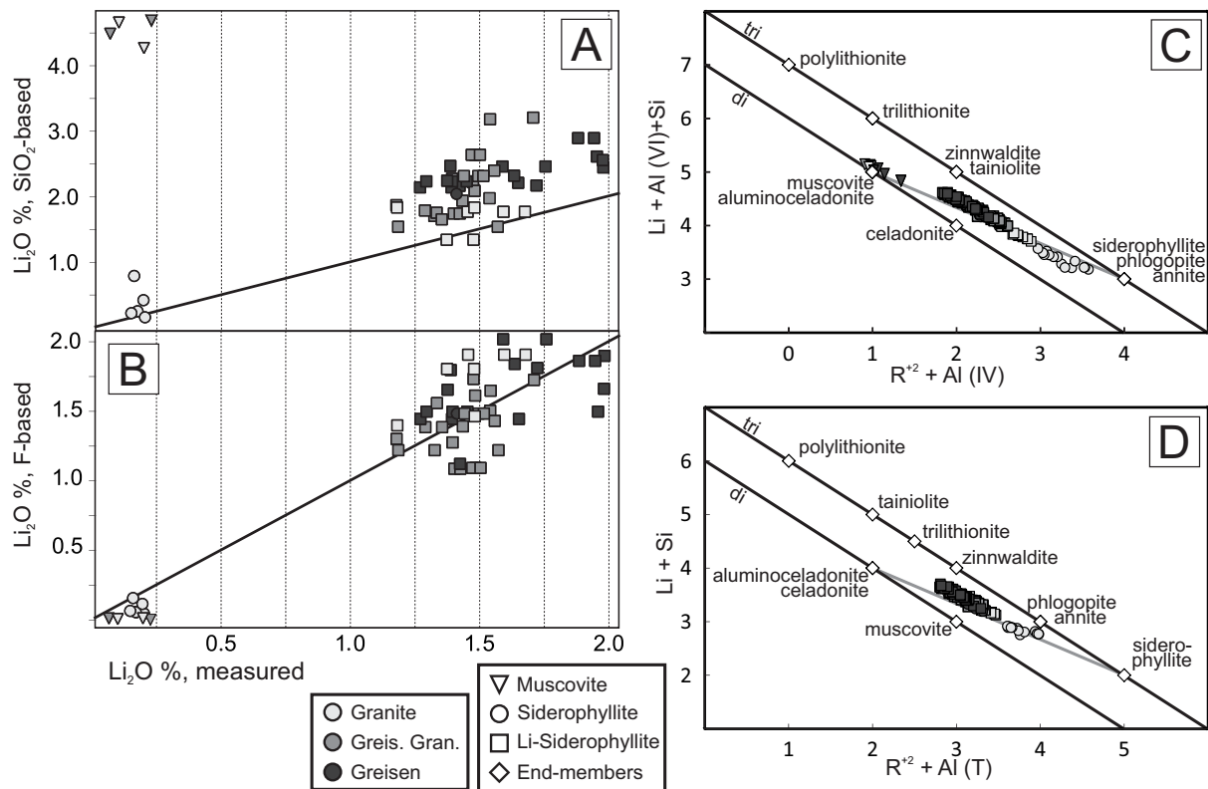


Fig. 8: (A): Comparison between mica Li₂O content measured by LA-ICP-MS versus Li₂O content estimated through the equation $\text{Li}_2\text{O} = 0.287 \cdot \text{SiO}_2 - 9.552$ (Tischendorf et al., 1997). The line represents 1:1 ratio i.e., if the estimate and the measurement were identical. (B): Comparison between mica Li₂O content measured by LA-ICP-MS versus Li₂O content estimated through the equation $\text{Li}_2\text{O} = 0.177 \cdot \text{F}^{1.642}$ (Tindle and Webb, 1990). The line represents 1:1 ratio i.e., if the estimate and the measurement were identical. (C) and (D): apfu plots of $\text{R}^{2+} + \text{Al (IV)} \times \text{Li} + \text{Al (VI)} + \text{Si}$ and $\text{R}^{2+} + \text{Al (total)} \times \text{Li} + \text{Si}$, respectively. The upper line corresponds to trioctahedral mica and the lower one to dioctahedral mica. Note the direction of the substitutions annite – trilithionite and siderophyllite – muscovite.

Therefore, lithian-siderophyllite mica has two mechanisms that increase Si content: one via the addition of Li (annite-trilithionite) and the other via addition of vacancies (siderophyllite-muscovite). This is one hypothesis of why Si-based Li estimates are prone to overestimation: the equation cannot differentiate Si added due to incorporation of Li from Si and due to vacancies in the octahedral site.

For the mica analyzed here, the F-based estimate for trioctahedral mica of Tischendorf et al. (1997) produced much more consistent values than the Si-based ones, with a distribution centered around the 1:1 line (Fig. 8B). The empirically observed Li-F correlation is not explained by any crystallographic argument, and is most likely the result of geochemical affinities and partition coefficients of these two elements in evolved-granite settings and in greisen-related fluids.

8.2.3. Evolution of the mica composition

Greisen systems transition gradually from magmatic to hydrothermal (Lehmann, 2020). In the Santa Bárbara area, early-stage mica is richer in compatible M cations like Fe, Mg and Ti, and trace

elements like Sr, Nb, Ge and Sc, while late-stage mica is richer in incompatible elements such as Li, Rb and F (Fig. 9A-B, see early-magmatic and late-stage elements in Table 5). The Nb/Sn ratio in mica also decreases from the early magmatic to late- and post-magmatic stages (Fig. 9D).

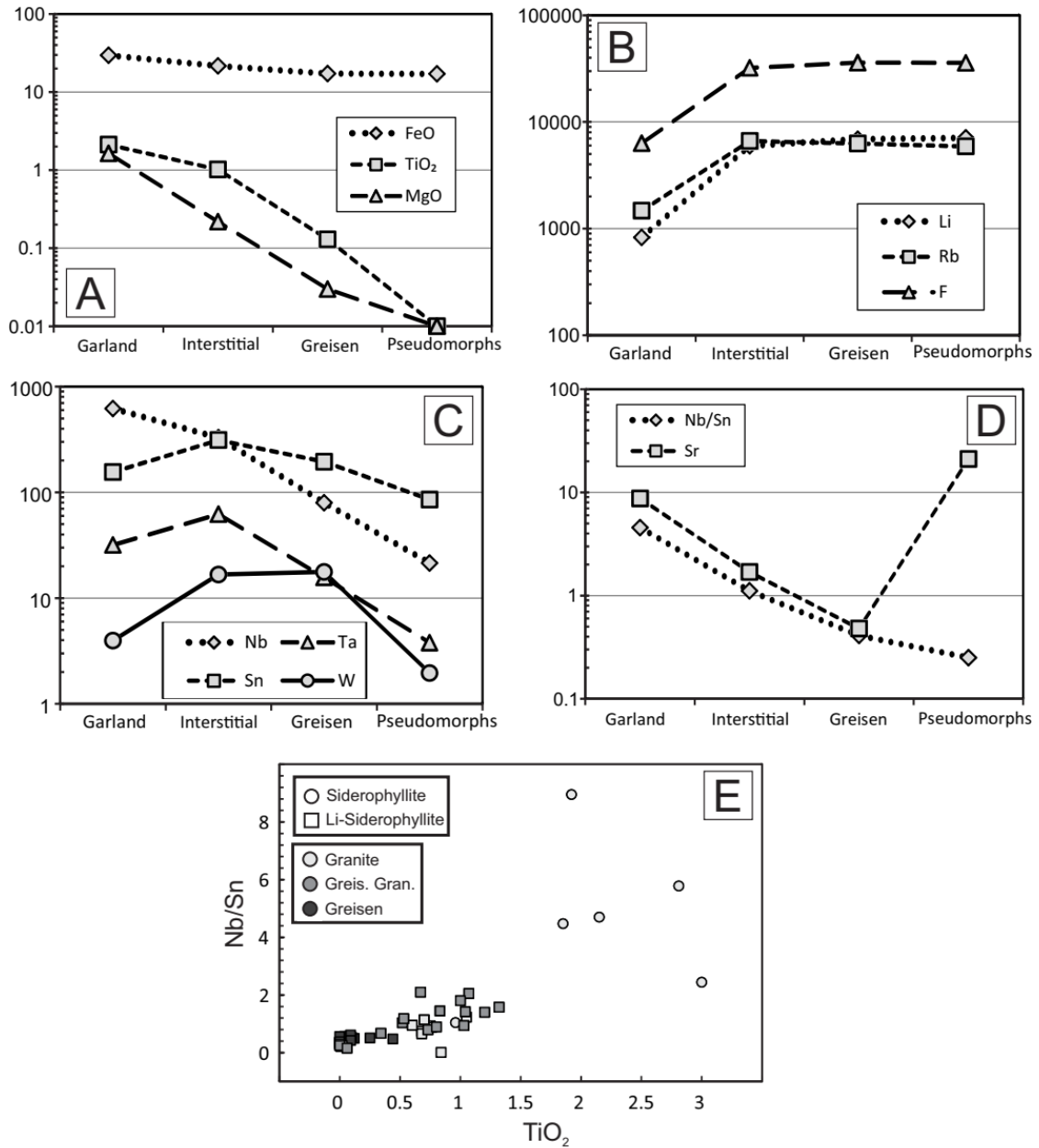


Fig. 9: Average mica compositional trends over different settings. (A) FeO, TiO₂ and MgO. (B) Li, Rb, F (C) Rare metals. (D) Nb/Sn ratio and Sr content. Values are in ppm except for (A), which is in weight %. (E) Nb/Sn ratio versus TiO₂ content in mica samples.

Table 5: Trends of behavior of elements based on setting of mica occurrence. Values are averages of textural types from one or more samples. Early-magmatic, transitional and late stage- elements refer to elements which are enriched in mica formed at that stage.

Type	Early magmatic-stage							Transitional-stage					Late-stage		
	FeO	TiO ₂	MgO	Nb	Ge	Sc	Nb/Sn	Sr	Ta	Sn	W	Li	Rb	F	
Granite aggregates	Garland	29.5	2.12	1.64	619	14	92	4.5	9	32	155	4	827	1471	6300
	Interstitial	23.38	1.43	0.32	306	9	73	0.9	1.5	58	345	19	5776	6423	28700
Greisenized granite aggregates	Interstitial	19.50	0.54	0.10	354	9	61	1.3	2	68	273	14	6187	6860	36000
	Slab-like	17.10	<0.01	<0.01	21	4	20	0.25	21	4	85	2	7091	5899	35800
Greisen	Greisen	17.27	0.13	0.03	80	5	36	0.4	0.5	16	195	18	6889	6273	36000

Oxides are shown in weight %. Elements are shown in ppm.

This produces a spatial zoning of the composition of mica within the massif at the hundred-meter scale (Fig. 5B), with later granite facies, closer to the greisen, hosting magmatic mica compositionally similar to greisen mica. This type of zoning is also found in tin granites elsewhere, such as in the Erzgebirge (Breiter et al., 2019). Garland mica, which occurs in the earliest granite facies, is the earliest mica to form and has the largest contents of these early-stage elements and the lowest contents of late-stage elements (Fig. 9, Table 5). It crystallized in a purely magmatic setting over other previously formed minerals, which forms the poikilitic aggregates (Fig. 3C).

Interstitial micas in granites and greisenized granites are very similar to each other with respect to major and trace element content and can be interpreted as cogenetic (Table 5). Their interstitial texture and higher content of Li, F and Rb when compared to garland mica (average 5780, 6420 and 28700 ppm, respectively) suggests their late-magmatic/transitional-stage crystallization on the interstices between phenocrysts and matrix. Since the transitional stage is a continuous process, the composition of mica is between the composition of garland and greisen mica for most elements (Fig. 9, Table 5). The contents of Sn, Ta and W, however, are higher in interstitial mica than in both the early-stage mica and the late-stage mica (see 'transitional stage' elements in Fig. 9). This variety also shows negative Ce anomaly and on average 10 times lower total REE content than garland mica, being overall more similar to the greisen mica pattern (Fig. 6).

In the metasomatic stage, the fluid is very rich in incompatible elements and, largely due to the elevated activities of H^+ and F^- , greisenization reactions occur (Pollard, 1983; Pollard et al., 1987). These reactions form Li-F-rich, Fe-Ti-rare-metal-poor mica during dissolution of feldspar and previously formed mica (greisen-mica in Table 5 and Fig. 9). Since this previous mica is rich in rare metals, alteration to rare-metal-poor greisen mica provides metals to the fluid, which can then form specific oxide minerals (Eugster, 1985; Shcherba, 1970; Taylor, 1979), which tend to occur spatially associated with greisen mica (e.g. cassiterite and columbite, Fig. 3F, I).

In the greisens, hydrothermal overprint is enough to completely destroy feldspar and reequilibrate textures and compositions of mica (Fig. 5, Table 2, Table 3). In the partially greisenized granites, some original igneous textures and compositions are preserved and superimposed by the greisenization textures. This is evidenced by remaining feldspar partially replaced by mica, producing 'spotted feldspars' (Fig. 3G) and slab-like aggregates (Fig. 3H).

It is suggested that these spots and slabs are the product of pseudomorphic substitution of previously existing albite feldspar. The cores of those slabs contain the paragenesis of quartz + topaz + fluorite (Fig. 3H), which are the expected products of greisenization of an anorthite component (Burt, 1981; Schwartz and Surjono, 1990).

The pseudomorphic mica is chemically very different from interstitial mica that coexists in the same rock (Table 5, Fig. 9). The former has the lowest contents of ‘early stage’ elements such as Ti (<0.01 wt%), Mg (<0.01 wt%), Nb (average 21 ppm) and Sc (average 20 ppm; Table 5; Fig. 9) among all varieties, suggesting late formation by an evolved greisenizing fluid.

An exception is Sr: its content in mica decreases from the early-stage to the greisen stage, but pseudomorphic mica replacements have very high Sr content (Fig. 9D, Table 5, avg. 21 ppm Sr). This is also evidence of replacement over a substrate that was previously Sr-rich, such as albite feldspar.

8.2.4. Rare metal content in mica

Mica is often considered a rare-metal (Sn, Nb, Ta, W) repository in evolved granites (Eugster, 1985; Pirajno, 2009 and references therein; Shcherba, 1970). Previous works have attempted to quantify the rare metal content in mica from the Brazilian tin greisens, but only microprobe or concentrate analyses are available (e.g. Borges et al., 2003; Lowell and Ahl, 2000). Mica in the Santa Bárbara rocks was shown to host inclusions of Ti, Nb, Ta, F, Sn and REE minerals (Fig. 3C, F, I), which would compromise bulk analyses of those elements.

Older works on greisen mica – that relied solely on concentrate wet chemistry – tend to report rare metal contents in mica that are positively correlated to rare metal contents in whole rock (e.g. Shcherba, 1970) or to “greisen-related” elements such as Li, Rb and F (du Bray, 1994; Stone et al., 1988). Some of these works attribute problems during determination of Nb or Sn content in mica to the presence of inclusions of columbite and cassiterite (e.g. see Rieder, 1970; Stone et al., 1997).

In this work, we have observed magmatic and transitional stage mica that has higher rare metals content than greisen mica (Fig. 9). While it seems at first counterintuitive that rare metals content in mica is lower in more evolved rock facies, a similar behavior has been predicted or recorded in Sn-ore-related Li-mica by several authors (e.g. Breiter et al., 2019, 2017; Johan et al., 2012; Legros et al., 2018; Pirajno, 2009 and references therein). General agreement in these works is that greisen mica is sometimes poor in rare metals because, in the greisen, those metals are partitioned to oxide phases – e.g. wolframite, scheelite, cassiterite and columbite. This partitioning can be a key factor in determining ore grade, since rare metals bound to mica decrease the amount of ore minerals (Fig. 10). The causes of this partitioning, however, are disputed.

Some authors have argued that this is a matter of crystallization order: early crystallizing mica can incorporate metals from the fluid, while mica formed at a later stage would be metal-poor since most metals would have already been sequestered by oxides (Breiter et al., 2019). It should be noted that there are also arguments that suggest that formation of Li–F-mica generally precedes oxide

formation. High fugacities of F^- , Li^+ and HF and low pH favors solubility of Sn, Nb and Ta (Eadington, 1983; Heinrich, 1990; Linnen, 1998; Patterson et al., 1981), so before the formation of Li-F minerals, these metals tend to be dissolved. It is suggested by these authors that the oxides would form after mica consumes the Li and F and the pH is neutralized by the destruction of feldspar. This also explains why cassiterite and columbite-tantalite are spatially related to Li-F-mica.

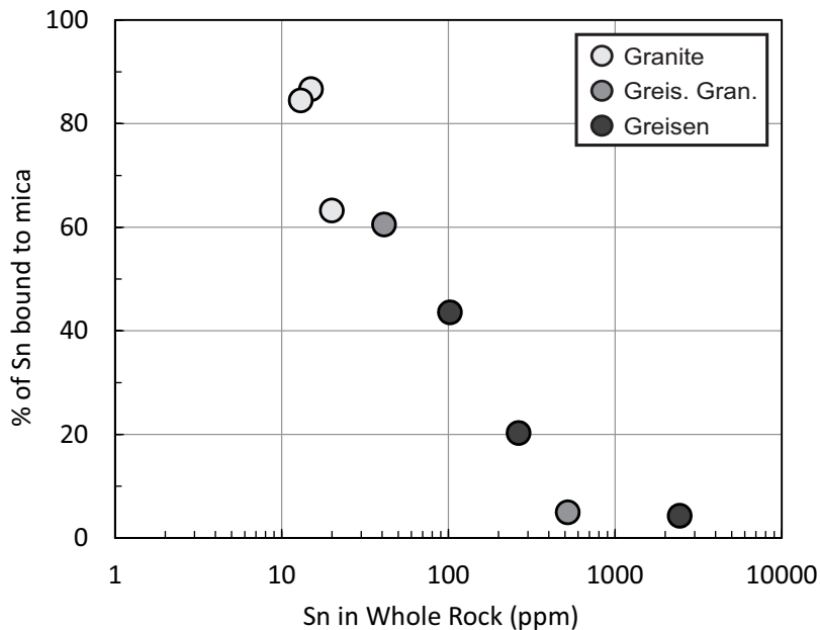


Fig. 10: Tin content in the rock in ppm vs. the percentage of that tin which is bound in silicates (mica).

Other authors argue that in Li-poor, Ti-rich biotites – i.e. annite and siderophyllite – large-radius, high-charge ions like Nb, Ta, W and Sn can be more easily accommodated into the mineral structure. As the mica gets richer in Li and poorer in Fe and Ti, i.e. ‘zinnwaldite’, these metals are less accepted into the mica structure and then form oxides (Johan et al., 2012). A decrease in temperature can also reduce acceptance of larger ions. Therefore, rare metal acceptance in mica structure reduces as the system evolves from magmatic to hydrothermal.

These arguments would also explain why, for some elements – viz. Ta, Sn, W – there is an initial rise in content during the evolution of the system and then a sharp drop in later stages (Fig. 9C, transitional-stage elements of Table 5). There is a dispute going on between the increasing rare-metal content in the melt/fluid – evidenced by increasing rare metal content in whole-rock (Fig. 4H) – and the decreasing mineral/liquid partition coefficient of these elements. We propose that, initially, the buildup of these metals increases their content in mica as well, but as the content of Ti drops and Li rises, less rare metal can be incorporated.

The Nb content in mica decreases from magmatic to hydrothermal stages (Fig. 9C). This is likely due to the higher mica/fluid partition coefficient and lower solubility of Nb in fluids and melts when compared to other rare metals (Codeço et al., 2020; Linnen, 1998). Other authors have also reported

early-stage magmatic mica of tin granites to be enriched in Nb but depleted in Sn and W (Legros et al., 2018; Wu et al., 2017).

Early-magmatic garland mica has no Ce anomaly, while interstitial and greisen mica shows a negative Ce anomaly. Slab-like pseudomorphs show a positive Ce anomaly (Fig. 6). Since Ce is a redox-sensitive REE (Tostevin et al., 2016), this could be evidence of changes in oxidation state of the fluid during such processes.

Changes in oxidation state are generally considered an important factor in formation of tin deposits, as they preferably form in reduced ilmenite-series granite (Ishihara, 1981). Due to theoretical (e.g. Heinrich, 1990; Jackson and Helgeson, 1985) and experimental works (e.g. Eugster, 1985; Kovalenko et al., 1986), it is generally thought that a reduced magma keeps Sn in the divalent state, which partitions to the fluid phases complexed with Cl^- , F^- , or OH^- (Eadington, 1983; Lehmann, 1990 and references therein; Patterson et al., 1981 and references therein), as opposed to tetravalent tin, which gets bound in early-forming silicates. Later, an increase in the oxygen fugacity of the system favors Sn^{+2} -to- Sn^{+4} oxidation and cassiterite precipitation (Eugster, 1985; Halter et al., 1996; Heinrich, 1990).

8.3. Conclusions

The evolution of the greisenization process is well recorded in confined endogreisens such as the Santa Bárbara deposit of the Rondonia Tin Province. The unaltered rocks consist of an A-type-affinity, post-orogenic granite suite. The primary tin mineralization occurs in mica–quartz–cassiterite veins that crosscut the granite and in greisens.

The magmatic-hydrothermal transition is recorded in trioctahedral mica, whose composition grades from magmatic siderophyllite in granite to a Li-, Rb- and F-rich, Fe-, Ti-, Sr- and rare metal poor hydrothermal lithian siderophyllite in greisen. Rare metal content in mica follows a complex pattern which depends on rare metal content of the fluid – which increases from magmatic to hydrothermal setting– and acceptance of these metals in the mica structure – which decreases due to enrichment in Li and depletion in Ti. The Nb/Sn ratio of micas is suggested as a tracer of fluid/rock ratios and therefore a pathfinder of greisenization. This is likely due to higher solubility of Sn when compared to Nb, and to the high partition coefficient of Nb in mica.

Changes in the sign of the Ce anomaly between early-magmatic, transitional and hydrothermal mica could result from changing oxidation states of the system (Fig. 6). Change in oxidation state and increase in pH are considered as at least partially responsible for cassiterite precipitation in greisen systems.

Garland aggregate mica is the earliest to form. Its niobium content is high due to its low solubility and very high mica/fluid partition coefficient for that element.

Greisenized granites record an intermediate stage between unaltered granite and greisen: Plagioclase is more vulnerable to greisenization and is consumed first, leading to formation of spotted-feldspar mica, which is poor in rare metals and rich in Sr. Therefore, in greisenized granites, two mica generations can be distinguished: the late-magmatic mica; and mica pseudomorphs after feldspar. Greisen rock on the other hand shows a single mica generation, due to reequilibration of textures and compositions of any preexisting igneous mica.

Major element contents in granitic mica are dependent on the spatial proximity to greisen and therefore it is suggested that they can be used as a possible proximity indicator for greisens at the hundred-meter scale.

8.4. Acknowledgements

We gratefully acknowledge ERSA (Estanho Rondônia SA) and CSN Mineração SA, particularly chief exploration geologist Henrile Meireles, for permission to access the Santa Bárbara Mine area and financial support to fieldworks. We thank the colleagues at ERSA that took part in the fieldwork and our fellow researchers Tércio Assunção Pedrosa and Rafael Lopes for the BSE images. We acknowledge the analysts at the Microanalyses Laboratory at the Microscopy Center of the Federal University of Minas Gerais, Marcio Flores and Luiz Garcia; the analyst at the Chemistry Lab of the Geosciences Institute at the University of São Paulo, José Vinicius Martins. We would like to thank the editor and two anonymous reviewers for the constructive comments and revisions that have greatly improved the original manuscript.

This work was supported by CNPq (Project numbers 424909/2016-2 and 304270/2018-0), FAPEMIG (Project number PPM 00357-17), FINEP/REDETEC (number 2715-09), Capes (PDSE scholarship code 001) and CDTN/CNEN (project 614-26 and scholarships) and is part of an ongoing PhD work at CDTN/CNEN.

8.5. References

- Amorim, J.L., 1999. Recursos Minerais, in: Scandola, J. (Ed.), *Geologia e Recursos Minerais Do Estado de Rondônia*. CPRM, Brasília, pp. 67–76.
- Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems : evidence from Y / Ho , Zr / Hf , and lanthanide tetrad effect 323–333.
- Bettencourt, J.S., 2006. SHRIMP-RG U-Pb Zircon Geochronology of Gneiss from the Rio Crespo Intrusive Suite, SW Amazonian Craton, Rondônia, Brazil: New insights about Protolith crystallization and metamorphic ages, in: *South*

American Symposium on Isotope Geology. pp. 49–52.

- Bettencourt, J.S., Juliani, C., Xavier, R.P., Monteiro, L.V.S., Bastos, A.C., Klein, E.L., Assis, R.R., Barbosa, W., Jr, L., Moreto, C.P.N., Marcello, C., Fernandes, D., Paulo, V., 2016. Metallogenic systems associated with granitoid magmatism in the Amazonian Craton : An overview of the present level of understanding and exploration significance *Journal of South American Earth Sciences Metallogenic systems associated with granitoid m. J. South Am. Earth Sci.* 68, 22–49. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.11.014>
- Bettencourt, J.S., Leite, W.B., Goraieb, C.L., Sparrenberger, I., Bello, R.M.S., Payolla, B.L., 2005. Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics. *Lithos* 80, 363–386. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.060>
- Bettencourt, J.S., Leite, W.B., Ruiz, A.S., Matos, R., Payolla, B.L., Tosdal, R.M., 2010. The Rondonian-San Ignacio Province in the SW Amazonian Craton: An overview. *J. South Am. Earth Sci.* 29, 28–46. <https://doi.org/10.1093/ojls/gqi036>
- Bettencourt, J.S., Tosdal, R.M., Leite, W.B., Payolla, B.L., 1999. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondonia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil-I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications. *Precambrian Res.* 95, 41–67. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(98\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(98)00126-0)
- Borges, R.M.K., Dall’agnol, R., Costi, H.T., 2003. Geologia, Petrografia E Química Mineral Das Micas Dos Greisens Estaníferos Associados Ao Pluton Água Boa, Pitinga (Am). *Rev. Bras. Geociências* 33, 51–62. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.20033315162>
- Breiter, K., Hložková, M., Korblová, Z., Galiová, M.V., 2019. Diversity of lithium mica compositions in mineralized granite–greisen system: Cínovec Li-Sn-W deposit, Erzgebirge. *Ore Geol. Rev.* 106, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.01.013>
- Breiter, K., Vaňková, M., Galiová, M.V., Korblová, Z., Kanický, V., 2017. Lithium and trace-element concentrations in trioctahedral micas from granites of different geochemical types measured via laser ablation ICP-MS. *Mineral. Mag.* 81, 15–33. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.137>
- Burt, M., 1981. Acidity-Salinity Diagrams – Application to Greisen and Porphyry Deposits. *Econ. Geol.* 76, 832–843.
- Cawood, P.A., Pisarevsky, S.A., 2017. Laurentia-Baltica-Amaozonia relations during Rodinia assembly. *Precambrian Res.* 292, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.01.031>
- Codeço, M.S., Weis, P., Trumbull, R.B., Van Hinsberg, V., Pinto, F., Lecumberri-Sanchez, P., Schleicher, A.M., 2020. The imprint of hydrothermal fluids on trace-element contents in white mica and tourmaline from the Panasqueira W–Sn–Cu deposit, Portugal. *Miner. Depos.* <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00984-8>
- Colombo, F., Lira, R., Dorais, M.J., 2010. Mineralogy and crystal chemistry of micas from the A-type El Portezuelo Granite and related pegmatites, Catamarca (NW Argentina). *J. Geosci.* 55, 43–56. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.058>
- Dall’Agnol, R., de Oliveira, D.C., 2007. Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajás, Brazil: Implications for classification and petrogenesis of A-type granites. *Lithos* 93, 215–233. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.065>
- DNPM, 2014. Estanho, Sumário Mineral - Mineral Summary (in Portuguese). Brasília.
- Eadington, P.J., 1983. A fluid inclusion investigation of ore formation in a tin- mineralized granite, New England, New South Wales. *Econ. Geol.* 78, 1204–1221. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.78.6.1204>
- Eugster, H.P., 1985. Granites and hydrothermal ore deposits: a geochemical framework. *Mineral. Mag.* 49, 7–23.

<https://doi.org/10.1180/minmag.1985.049.350.02>

- Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D., 2001. A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* 42, 2033–2048. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.11.2033>
- Guillong, M., Meier, D.L., Allan, M.M., Heinrich, C.A., Yardley, B.W.D., 2008. SILLS: a Matlab-based program for the reduction of Laser Ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions., in: *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Vancouver, B.C., p. 348.
- Halter, W.E., Williams-Jones, A.E., Kontak, D.J., 1996. The role of greisenization in cassiterite precipitation at the East Kemptville tin deposit, Nova Scotia. *Econ. Geol.* 91, 368–385. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.2.368>
- Heinrich, C.A., 1990. The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten) ore deposition. *Econ. Geol.* 85, 457–481. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.3.457>
- Hovington, P., Timoshevskii, V., Burgess, S., Demers, H., Statham, P., Gauvin, R., Zaghbi, K., 2016. Can we detect Li K X-ray in lithium compounds using energy dispersive spectroscopy? *Scanning* 38, 571–578. <https://doi.org/10.1002/sca.21302>
- Ishihara, S., 1981. The granitoid Series and Mineralization. *Econ. Geol.* 75th Anniv, 458–484. <https://doi.org/10.1590/S1516-18462008000300012>
- Isotta, C.A.L., Carneiro, J.M., Kato, H.T., Barros, R.J.L., 1978. Projeto Província Estanífera de Rondônia. Porto Velho.
- Jackson, K.J., Helgeson, H.C., 1985. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1–22. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90187-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90187-5)
- Jandová, J., Dvořák, P., Vu, H., 2010. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li₂CO₃. *Hydrometallurgy* 103, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.010>
- Johan, Z., Strnad, L., Johan, V., 2012. Evolution of the Cínovec (Zinnwald) Granite Cupola, Czech Republic: Composition of feldspars and micas, a clue to the Origin of W, Sn mineralization. *Can. Mineral.* 50, 1131–1148. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.4.1131>
- Kovalenko, N.I., Ryzhenko, B., Barsukov, V.L., Klintsova, A.P., Velyukhanova, T.K., Volynets, M.P., Kitayeva, L.P., 1986. The solubility of cassiterite in HCl and HCl + NaCl (KCl) solutions at 500°C and 1000 atm under fixed redox conditions. *Geochem. Int.* 23, 1–16.
- Legros, H., Marignac, C., Mercadier, J., Cuney, M., Richard, A., Wang, R.C., Charles, N., Lespinasse, M.Y., 2016. Detailed paragenesis and Li-mica compositions as recorders of the magmatic-hydrothermal evolution of the Maoping W-Sn deposit (Jiangxi, China). *Lithos* 264, 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.08.022>
- Legros, H., Marignac, C., Tabary, T., Mercadier, J., Richard, A., Cuney, M., Wang, R.C., Charles, N., Lespinasse, M.Y., 2018. The ore-forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry. *Am. Mineral.* 103, 39–54. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6196>
- Lehmann, B., 2020. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos* 105756. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105756>
- Lehmann, B., 1990. *Metallogeny of Tin*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/bfb0010922>
- Li, J., Huang, X.L., He, P.L., Li, W.X., Yu, Y., Chen, L. li, 2015. In situ analyses of micas in the Yashan granite, South China:

- Constraints on magmatic and hydrothermal evolutions of W and Ta-Nb bearing granites. *Ore Geol. Rev.* 65, 793–810. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.028>
- Linnen, R.L., 1998. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li + F: Constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites. *Econ. Geol.* 93, 1013–1025. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.93.7.1013>
- Lowell, G.R., Ahl, M., 2000. Chemistry of dark zinnwaldite from bom futuro tin mine, Rondônia, Brazil. *Mineral. Mag.* 64, 699–709. <https://doi.org/10.1180/002646100549553>
- Nascimento, T.M.F. do, Souza, V. da S., 2017. Mineralogy, stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$) and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology studies on the hydrothermal carapace of the Igarapé Manteiga W-Sn Deposit, Rondônia. *Brazilian J. Geol.* 47, 591–613. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201720170068>
- Patterson, D.J., Ohmoto, H., Solomon, M., 1981. Geologic Setting and Genesis of Cassiterite-Sulfide Mineralization at. *Econ. Geol.* 76, 393–438.
- Payolla, B.L., Bettencourt, J.S., Leite Jr, W.B., Basei, M.A.S., 2001. The rio Crespo intrusive suite: Geological U-Pb and Sm-Nd isotopic evidence for a major 143 Ga arc-related magmatism in the Rondonia state, SW Amazonian craton, Brazil, in: 3 South American Symposium on Isotope Geology Extended Abstracts. Servicio Nacional de Geología y Minería, Chile, p. 642.
- Pirajno, F., 2009. Hydrothermal processes and mineral systems, *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7>
- Pirajno, F., 1982. Geology, geochemistry, mineralisation, and metal zoning of the mccoconchie greisenised granite, reefton district, westland, New Zealand. *New Zeal. J. Geol. Geophys.* 25, 405–425. <https://doi.org/10.1080/00288306.1982.10421507>
- Pollard, P.J., 1983. Magmatic and postmagmatic processes in the formation of rocks associated with rare-elements deposits.pdf. *Trans. Inst. Min. Metall. (Section B Appl. Earth Sci.)* 92.
- Pollard, P.J., Pichavant, M., Charoy, B., 1987. Contrasting evolution of fluorine- and boron-rich tin systems. *Miner. Depos.* 22, 315–321. <https://doi.org/10.1007/BF00204525>
- Pollard, P.J., Taylor, R.G., 1986. Progressive Evolution of Alteration and Tin Mineralization: Controls by Interstitial Permeability and Fracture-Related Tapping of Magmatic Fluid Reservoirs in Tin Granites. *Econ. Geol.* 81, 1795–1800. <https://doi.org/10.1055/s-2002-30668>
- Pollard, P.J., Taylor, R.G., Cuff, C., 1988. Genetic Modelling of Greisen-Style Tin Systems. *Geol. Tin Depos. Asia Pacific* 59–72. https://doi.org/10.1007/978-3-642-72765-8_3
- Rieder, M., 1970. Chemical Composition and Physical Properties of Lithium-Iron Micas from the Krusne hory Mts . (Erzgebirge) 27, 131–158.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P. V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1999. Nomenclature of the Micas. *Mineral. Mag.* 63, 267–279. <https://doi.org/10.1180/002646199548385>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust, 2nd ed, *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Santos, J.O.S., Rizzotto, G.J., Potter, P.E., McNaughton, N.J., Matos, R.S., Hartmann, L.A., Chemale, F., Quadros, M.E.S.,

2008. Age and autochthonous evolution of the Sunsás Orogen in West Amazon Craton based on mapping and U-Pb geochronology. *Precambrian Res.* 165, 120–152. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.06.009>
- Santos Jr., P.S.M., 2015. Metalogênese do Depósito de Estanho Liberdade, Campo Novo de Rondônia - RO. Universidade de Brasília.
- Scandolaro, J.E., Fuck, R.A., Dantas, E.L., Souza, V.S., 2013. Geochemistry of Jamari complex, central-eastern Rondônia: Andean-type magmatic arc and Paleoproterozoic crustal growth of the southwestern Amazonian Craton, Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 46, 35–62. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.04.002>
- Schwartz, M.O., Surjono, 1990. Greisenization and albitization at the Tikus tin-tungsten deposit, Belitung, Indonesia. *Econ. Geol.* 85, 691–713. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.4.691>
- Shcherba, G.N., 1970. Greisens. *Int. Geol. Rev.* 12, 114–150. <https://doi.org/10.1080/00206817009475216>
- Sparrenberger, I., 2003. Evolução da Mineralização Primária Estanífera Associada ao Maciço Granítico Santa Bárbara, Rondônia. Universidade de São Paulo, PhD Thesis.
- Sparrenberger, I., Bettencourt, J.S., Tosdal, R.M., Wooden, J.L., 2002. Datações U-Pb convencional versus SHRIMP do Maciço Estanífero Santa Bárbara, Suíte Granitos Últimos de Rondônia, Brasil. *Rev. do Inst. Geociências - USP* 2, 79–94.
- Stemprok, M., 1987. Greisenization (a review). *Geologische Rundschau* 76, 169–175.
- Stone, M., Klominsky, J., Rajpoot, G.S., 1997. Composition of trioctahedral micas in the Karlovy Vary pluton, Czech Republic and a comparison with those in the Cornubian batholith, SW England. *Mineral. Mag.* 61, 791–807.
- Tassinari, C.C.G., 1996. O Mapa geocronológico do cráton amazônico no Brasil: revisão dos dados isotópicos. Universidade de São Paulo.
- Tassinari, C.C.G., Bettencourt, J.S., Geraldies, M.C., Macambira, M.J.B., Lafon, J.M., 2000. The Amazonian Craton, in: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), *Tectonic Evolution of South America - 31st International Geological Congress*. Rio de Janeiro, pp. 41–95.
- Tassinari, C.C.G., Macambira, J.B., 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes* 174–182. <https://doi.org/10.1080/00206819709465329>
- Taylor, R.G., 1979. *Geology of tin deposits*. Elsevier, Amsterdam.
- Thiergärtner, H., 2010. Can the Li₂O content of mica really be calculated from its main chemical components? *Zeitschrift für Geol. Wissenschaften* 38, 195–205.
- Tindle, A.G., Webb, P.C., 1990. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. *Eur. J. Mineral.* 2, 595–610. <https://doi.org/10.1127/ejm/2/5/0595>
- Tischendorf, G., Forster, H.-J., Gottesmann, B., 1999. The Correlation Between Lithium and Magnesium in Trioctahedral Micas: Improved Equations for Li₂O Estimation from MgO Data. *Mineral. Mag.* 63, 57–74. <https://doi.org/10.1180/minmag.1999.063.1.07>
- Tischendorf, G., Gottesmann, B., Forster, H.-J., Trumbull, R.B., 1997. On Li-Bearing Micas: Estimating Li from Electron Microprobe Analyses and an Improved Diagram for Graphical Representation. *Mineral. Mag.* 61, 809–834. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.409.05>

- Tischendorf, G., Rieder, M., Förster, H.-J., Gottesmann, B., Guidotti, C. V., 2004. A new graphical presentation and subdivision of potassium micas. *Mineral. Mag.* 68, 649–667. <https://doi.org/10.1180/0026461046840210>
- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem. Geol.* 438, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Whalen, J.B., Currie, K.L., Chappell, B.W., 1987. A-type granites: Geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 95, 407–419.
- Wright, J.H., Kwak, T.A.P., 1989. Tin-bearing greisens of Mount Bischoff, northwestern Tasmania, Australia. *Econ. Geol.* 84, 551–574. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.3.551>
- Wu, M., Samson, I.M., Zhang, D., 2017. Textural and chemical constraints on the formation of disseminated granite-hosted W-Ta-Nb mineralization at the dajishan deposit, nanling range, southeastern China. *Econ. Geol.* 112, 855–887. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.855>
- Xie, L., Wang, R.C., Groat, L.A., Zhu, J.C., Huang, F.F., Cempírek, J., 2015. A combined EMPA and LA-ICP-MS study of Li-bearing mica and Sn-Ti oxide minerals from the Qiguling topaz rhyolite (Qitianling District, China): The role of fluorine in origin of tin mineralization. *Ore Geol. Rev.* 65, 779–792. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.08.013>
- Yavuz, F., 2003a. Evaluating micas in petrologic and metallogenic aspect: I-definitions and structure of the computer program MICA+. *Comput. Geosci.* 29, 1203–1213. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(03\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(03)00142-0)
- Yavuz, F., 2003b. Evaluating micas in petrologic and metallogenic aspect: II-Applications using the computer program MICA+. *Comput. Geosci.* 29, 1203–1213. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(03\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(03)00142-0)

9. Datação U–Pb e elementos traço em cassiterita (artigo 2)

Esse capítulo consiste de um artigo aceito para publicação na revista *Economic Geology*

Cassiterite U–Pb geochronology of the Santa Barbara tin district, Rondônia tin province, Brazil

**Frederico Sousa Guimarães^{1,2,*}; Rongqing Zhang³; Bernd Lehmann⁴; Alexandre Raphael Cabral^{5,6};
Francisco Javier Rios⁵**

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, 30270-901, Brazil

² Programa de Doctorado em Geología, Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos, s/n, 37008, Salamanca, Spain

³ State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Xianlin University Town, Nanjing 210023, China

⁴ Mineral Resources, Technical University of Clausthal, Adolph-Roemer-Str. 2a. 38678, Clausthal-Zellerfeld, Germany

⁵ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, UFMG Campus, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

⁶ Centro de Pesquisas Professor Manoel Teixeira da Costa (CPMTC), Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

* Corresponding author. Mail: fredsg.guimaraes@gmail.com

9.1. Abstract

The Mesoproterozoic Rondônia Tin Province of the Amazonian Craton records a protracted history of about 600 Myr of successive rare-metal granite intrusions and hosts the youngest known event of tin-granite emplacement of the craton – a rare-metal granite suite known as the Younger Granites of Rondônia intrusive Suite (YGR). The ~1-Ga YGR suite is currently interpreted as intracratonic magmatism resulting from a Grenvillian-age orogeny during the assembly of Rodinia. The Santa Bárbara massif is a tin-granite system of the YGR suite that hosts Sn–Nb–Ta–W-bearing endogreisen and stockwork, as well as important placer deposits. The Santa Barbara mine produces about 800–1000 t Sn/year from placers and weathered greisen, and represents about 20 % of the tin mine output of the Rondônia Tin Province. Here, we report LA-ICP-MS cassiterite U–Pb ages of 989 ± 3 and 987 ± 6 Ma for the Santa Barbara greisen and cassiterite-quartz vein system, respectively. Alluvial cassiterite from placer mining has an U–Pb age of 995 ± 4 Ma, which is, within uncertainty, indistinguishable from those of primary cassiterites. These ages agree well with the previously published zircon and monazite U–Pb ages for the Santa Barbara granite (978 ± 13 and 989 ± 13 Ma), which indicate a coeval relationship between hydrothermal tin mineralization and granite magmatism. The previously suggested 20–30-Myr time span between granite magmatism and hydrothermal tin mineralization, which was based on mica K–Ar and Ar–Ar age data, is likely due to younger thermal disturbance of the isotopic systems.

9.2. Introduction

Rare-metal mineral systems are spatio-temporally and chemically related to highly fractionated granitic magmas and their late-magmatic hydrothermal fluids (Taylor, 1979; Pollard and Taylor, 1986; Lehmann, 1990). Precisely constraining the timing of granite emplacement and hydrothermal mineralization is critical to the understanding of rare-metal mineralization. Typically, granite crystallization ages are determined from zircon U–Pb and whole-rock Rb–Sr dating, while the ore-forming event is usually constrained by mica K–Ar and Ar–Ar ages as well as Sm–Nd ages obtained from hydrothermal minerals such as fluorite, scheelite and tourmaline (Yin et al., 2002; Li et al., 2004; Bettencourt et al., 2005a; Romer et al., 2007; Gigoux et al., 2015; Liang et al., 2016; Seifert and Pavlova, 2016; Nascimento and Souza, 2017). However, the Rb–Sr, Sm–Nd, K–Ar and Ar–Ar systems can be disturbed by tectonic and/or hydrothermal overprint due to their relatively low closure temperature (Romer et al., 2007; Zhang et al., 2017b). Another difficulty is the common occurrence of radiation-damaged (metamict) zircon due to its high U and Th contents in highly evolved rare-metal granites (Davis and Krogh, 2001; Sparrenberger et al., 2002).

Recent analytical advances have allowed U–Pb dating of low-U ore minerals, such as cassiterite and columbite-tantalite to robustly constrain the timing of rare metal deposits. Cassiterite is the main ore mineral of tin deposits, and its closure temperature for the U–Pb isotopic system is estimated to be higher than both the solidus temperature of granite and the ore-forming temperature of hydrothermal tin deposits (Zhang et al., 2011; Neymark et al., 2021). Cassiterite U–Pb dating has proved to be a robust method, having been successfully applied to precisely date tin mineralization events (Bastos Neto et al., 2014; Zhang et al., 2017b; Zhang et al., 2017a; Guo et al., 2018a; Guo et al., 2018b; Neymark et al., 2018; Chen et al., 2019; Lehmann et al., 2020; Moscati and Neymark, 2020; Denholm et al., 2021).

About 85% of the present-day global Sn production comes from only two regions (Lehmann, 2020): Southeast Asia (Indonesia, South China and Myanmar) and South America (Peru, Bolivia and Brazil). In Brazil, 95% of the Sn is mined from tin deposits in the Amazonian Craton (Fig. 1), which hosts a multitude of tin granite suites emplaced over several hundred million years (Fig. 2). The youngest suite, referred to as the “Younger Granites of Rondônia” suite (YGR), displays zircon U–Pb ages of 995–974 Ma (TIMS; Bettencourt et al., 1999). The YGR suite is temporally and spatially related to economically important tabular and cupola greisens, pegmatite pods and pockets, stockwork, lode and disseminated Sn–Nb–Ta–W mineralization, as well as placers (Bettencourt et al., 2016). The current tin mine production of the Rondônia Tin Province is about 4000 t Sn, of which 20% are from placer and weathered greisen mining of the Santa Barbara district.

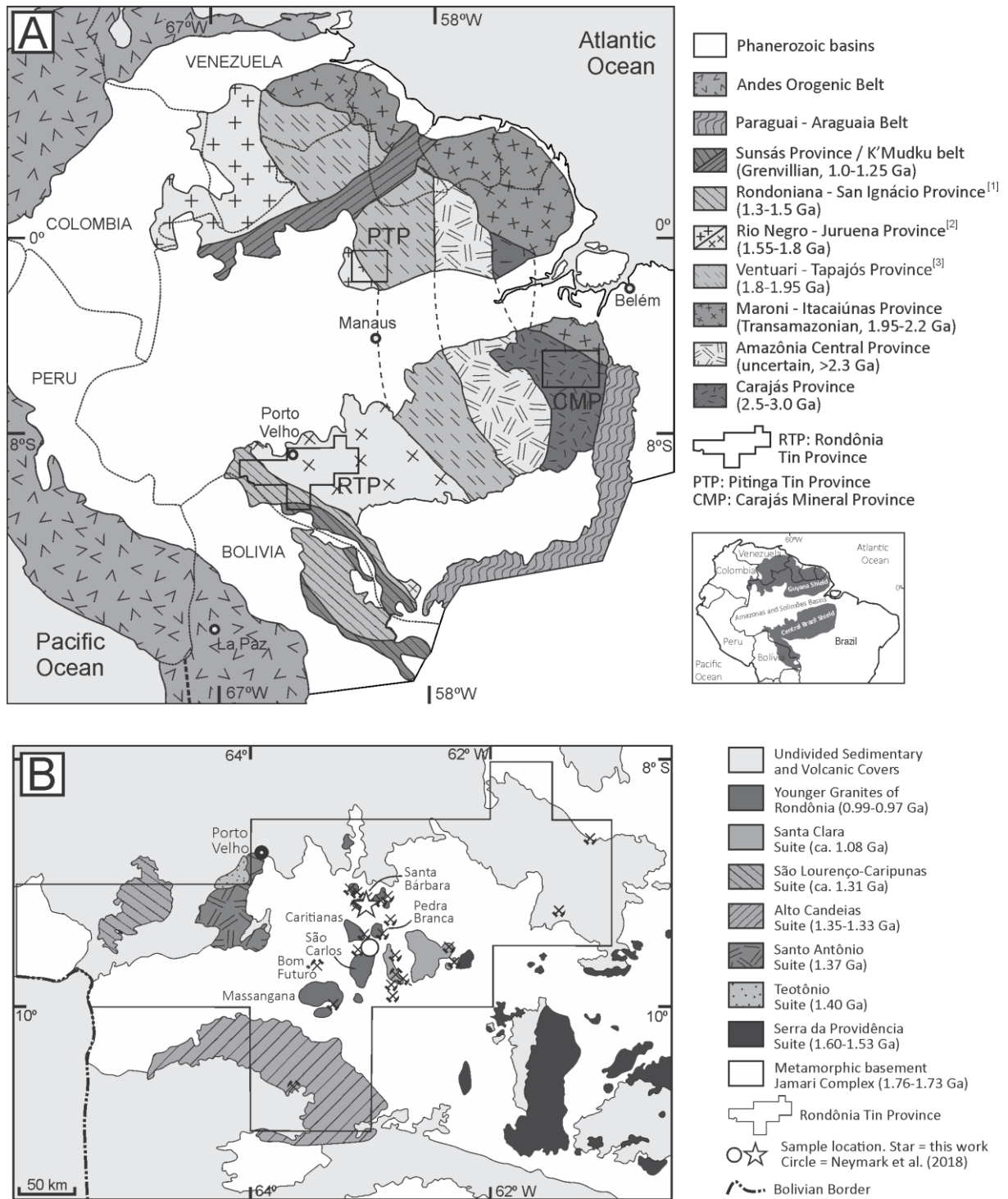


Fig 1. (A): Tectono-structural map of the Amazonian Craton and location of the Rondônia Tin Province. Modified from Santos (2008), Tassinari & Macambira (1999). (B): Geological map of the Rondônia Tin Province. According to Santos et al. (2008): [1]: Part of the 1.45-1.10 Ga Sunsás Province. [2]: Divided into Rio Negro (north) and Rondônia-Juruena (south) provinces. [3]: Alternatively interpreted as a 2.03-1.88 Ga province (Tapajós-Parima Province)(Santos et al., 2008).

Previous geochronological work established a time gap of ca. 30 Myr between granite emplacement (zircon U–Pb ages) and hydrothermal tin mineralization (mica K–Ar and Ar–Ar ages) in the YGR suite (Leite Jr et al., 2001; Bettencourt et al., 2005a). Given that there are no known rare-metal granite

intrusions in the Amazonian Craton younger than the YGR, this time span has been explained by a long-lived or multistage thermal evolution, in which the magmatic and hydrothermal stages of the YGR suite are tens of millions of years apart from each other (Sparrenberger et al., 2002; Bettencourt et al., 2005a; Bettencourt et al., 2016).

In this work, we present in situ U–Pb ages for cassiterite that comes from greisen, quartz-mica vein systems and alluvial placer mining within the area of the Santa Barbara massif, an intrusion belonging to the YGR. Our goal is to constrain the age of tin mineralization in the context of the Grenvillian orogeny in the Amazonian Craton, and compare the timing of cassiterite formation with granite crystallization. Moreover, trace-element data for cassiterite of different provenance are presented and implications of these data as a provenance and prospection tool are evaluated.

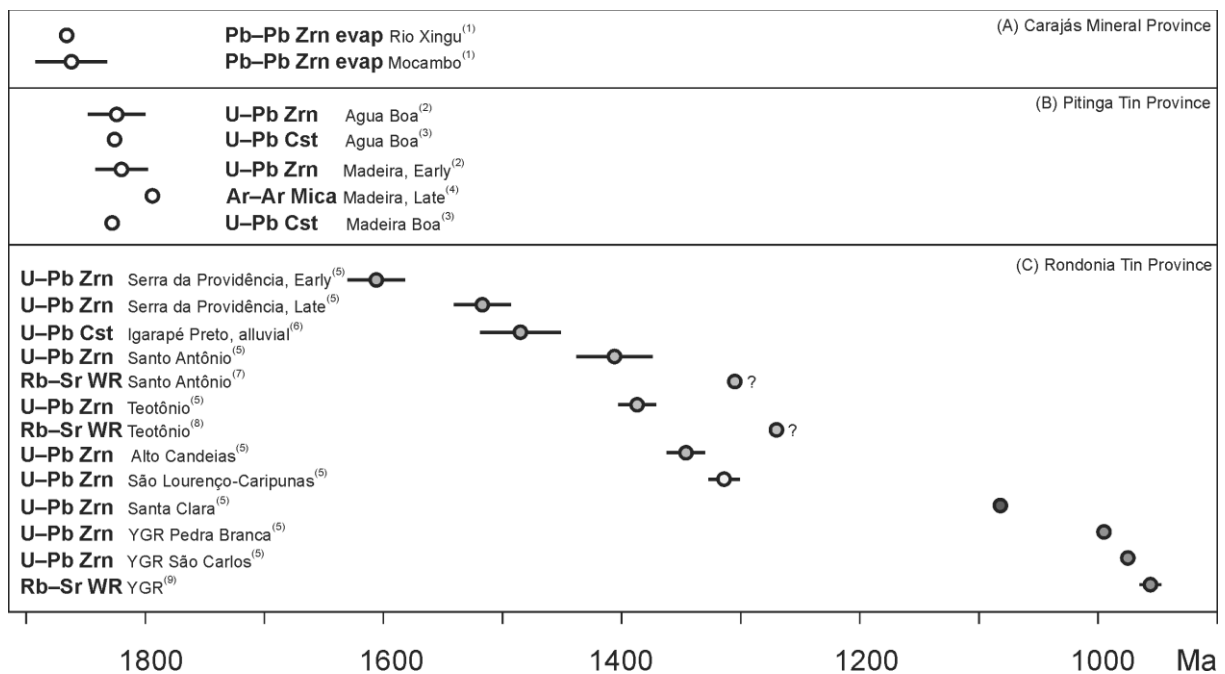


Fig. 2. Geochronological summary of rare-metal granitic suites of the Amazonian Craton based on age of emplacement. Data points with question marks have undefined error bars (missing from source). Data points otherwise without error bars means deviation <8Ma. Deviations are expressed as 2σ . YGR = Younger Granites of Rondônia intrusive suite. Sources: (1) Teixeira et al. (2002); (2) Bastos Neto et al. (2014), (3) Neymark et al. (2018); (4) Lenharo (1998), as reported by Lenharo et al. (2002); (5) Bettencourt et al. (1999); (6) Lehmann et al., unpublished data. (7) Verschure & Bon (1972), as reported by Bettencourt et al. (1999); (8) Teixeira (1990), as reported by Bettencourt et al. (1999); (9) Priem et al. (1989). Abbreviations: WR = whole rock; Cst = cassiterite; Zrn = zircon.

9.3. Geological Background

The Amazonian Craton consists of a succession of accretionary belts with SW vergence, the ages of which span a time range from the Archean to the Neoproterozoic. Since the pioneering works of Suszczyński (1970) and Amaral (1974), several models have been proposed for the compartmentation of the Amazonian Craton, comprising a series of NNW–SSE-trending, subparallel,

chronotectonic provinces (Fig. 1) (Tassinari and Macambira, 1999; Tassinari et al., 2000; Santos et al., 2008; Scandola et al., 2013). This compartmentation is the result of a complex geological history of continental growth, which is also genetically related to a multitude of economically important mineral provinces that host deposits of precious, rare and base metals. Deposits related to granitic magmatism have an exceptional economic significance, such as the world-class iron-oxide–copper–gold (IOCG) deposits of the Carajás mineral province, the Alta Floresta gold province and the Pitinga and Rondônia tin provinces (Dall’Agnol et al., 1999; Tallarico et al., 2005; Costi et al., 2009; Dall’Agnol et al., 2009; Bettencourt et al., 2016; De Assis et al., 2017).

The tin provinces of the Amazonian Craton record one of the most protracted successions of evolved, rare-metal granite magmatism. Their ages populate an almost continuous interval from the late Paleoproterozoic to the early Neoproterozoic, with ten well known granitic suites emplaced over nearly 900 Myr (Fig. 2). These provinces supply 95% of the Sn production of Brazil (ANM, 2019; ANM, 2020), which is the sixth largest global tin producer (USGS, 2021). They have an annual tin mine production between 14,000 and 19,000 t Sn (5% of the world’s total), with reserves of 400,000 t Sn, mostly in the ~1.8-Ga Pitinga Tin Province.

The Rondônia Tin Province (RTP) is the second largest Brazilian producer, supplying 4,500–7,000 t Sn/year (ANM, 2019; ANM, 2020). The mineralization of the RTP is found in seven rare-metal granite suites (Bettencourt et al., 1999), which were emplaced over the course of 600 Myr in an area of 90,000 km² (Figs. 1B and 3). Each suite comprises several plutons. For that reason, the RTP has its tin mineralization spread over several small, relatively low-grade (600–1000 ppm Sn) placers and weathered rocks mineable by hydraulic methods. However, they sum into substantial total reserves of 170,000 t Sn (ANM, 2019; ANM, 2020; USGS, 2021).

The most fertile suite of the RTP is the Younger Granites of Rondônia suite (YGR), which crystallized between 995 and 974 Ma (Fig. 3A, zircon U–Pb ages, Bettencourt et al., 1999). The suite is thought to represent intracratonic magmatism of the 1.25–1.0-Ga Sunsás Orogeny (Santos et al., 2008; Bettencourt et al., 2016). This is the equivalent of the Grenvillian Orogeny in the paleocontinent of Amazonia, representing its collision with Laurentia during the assembly of Rodinia (Santos et al., 2008; Cawood and Pisarevsky, 2017). The main deformation phase of the Sunsás Orogeny predates the main stage of the Grenville Orogeny and therefore the former has been interpreted as an early, strike-slip oblique collision phase between the two paleocontinents (Tohver et al., 2005; D’Agrella-Filho et al., 2016).

The YGR suite occurs as a series of 5–50-km-wide granitic massifs (e.g., Pedra Branca, São Carlos, Massangana, Santa Maria, Caritianas, Bom Futuro, Santa Bárbara massifs), most of which host Sn

deposits (Fig. 1B). The primary Sn–Nb–Ta–W mineralization of the YGR is thought to result from late- to post-magmatic greisenization and veining (Bettencourt et al., 1999; Bettencourt et al., 2005b). The massifs are cogenetic and coeval, but they show different mineralization styles (Bettencourt et al., 2016). For instance, the Bom Futuro massif (Fig. 1B) hosts cassiterite in greisen and pegmatite pockets and pods, stockwork, and a ring-shaped vein swarm (Lowell and Ahl, 2000; Souza and Botelho, 2009), whereas the deposit at the Santa Bárbara massif is characterized as an endogreisen and, as such, its mineralization is restricted to the granitic intrusion itself, and host rocks are largely unaffected. The endogreisen mineralization of the Santa Bárbara deposit includes cupola greisen and quartz-mica-cassiterite veins, with spatially associated placer deposits (Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2005b). Mining occurs both in the placers and the strongly weathered primary deposits.

Hafnium isotopic data for zircon from the Massangana, São Carlos and Caritianas massifs, coeval with the Santa Barbara massif (Fig. 1b), indicate mantle-derived magmas with a considerable crustal contribution (Debowski et al., 2019). Paired $\delta^{18}\text{O}$ data for cassiterite and wolframite from the Bom Futuro massif yielded formation temperatures between 420 and 460°C (Souza and Botelho, 2009).

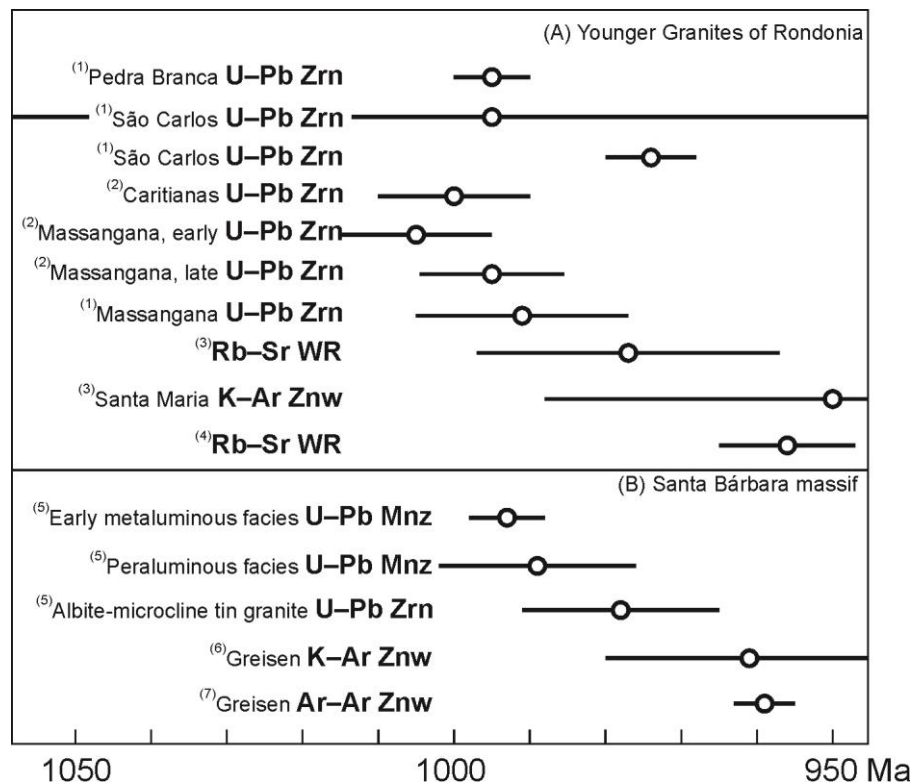


Fig. 3: Geochronological summary of the rare-metal massifs from the Younger Granites of Rondônia (A) Ages of the different massifs of the YGR suite. (B) Ages for different units of the Santa Bárbara massif. Deviations are expressed as 2σ . Sources: (1) Bettencourt et al. (1999); (2) Debowski et al. (2019) (3) Priem et al. (1971); (4) Priem et al. (1989); (5) Sparrenberger et al. (2002); (6) Leite Jr et al. (2001) as reported by Sparrenberger et al. (2002); (7) Bettencourt et al. (2005a) as reported by Bettencourt et al. (2016); Abbreviations: Mnz= Monazite; WR = whole-rock; Znw = Zinnwaldite (greisen mica); Zrn = Zircon.

9.3.1. The Santa Bárbara massif

The Santa Bárbara massif is one of the fertile granitic intrusions of the YGR, the annual production of which is 800–1000 t Sn. Production at Santa Bárbara is developed as an open pit in placer and greisen deposits. Greisen is friable due to the strong tropical weathering, which exempts the need for blasting and reduces the cost of crushing. On-site ore concentration is purely mechanic, relying on mineral jigs and rougher spirals, and allows mining of low-grade ore at about 0.1 % Sn.

The massif is divided into three units (Sparrenberger et al., 2002; Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2005b): (1) an early, metaluminous, fine- to medium-grained, porphyritic syenogranite (993 ± 5 Ma, monazite U–Pb age); (2) a peraluminous, medium- to coarse-grained, porphyritic syenogranite (989 ± 13 Ma, monazite U–Pb age); and (3) a late, tin-bearing, porphyritic albite-microcline granite (978 ± 13 Ma, zircon U–Pb age) (Fig. 3B).

All three units have similar major-element composition and an A-type, alkali-rich, ilmenite-series, ferroan chemical signature with $\text{CaO} < 1$ wt. %. Contents of trace elements, such as Rb, Ba, Sr, Li, Ce, Th, Zr, and the Rb/Sr ratio allow distinguishing between the less and the more differentiated units (Sparrenberger, 2003; Guimarães et al., 2021).

Major minerals of the granite are quartz, albite, microcline, and dark mica; pyroxene and amphibole are rare (Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2005b). Phenocrysts are mainly microcline, but albite phenocrysts can also be found. Seriate fabric is frequently observed.

Dark-mica composition grades from Fe–Ti–rare-metal-rich siderophyllite in barren granite to F–Rb-rich, rare-metal-poor, lithian-siderophyllite ('zinnwaldite') in greisen and greisenized granite. A zoning pattern of the igneous-mica composition, attaining hundreds of meters, can be traced within the massif (Guimarães et al., 2021). The accessory mineralogy includes topaz, cassiterite, fluorite, zircon, Nb-tantalate minerals, and a variety of oxides and fluorocarbonates of REE. Evolved facies may show albitization, microclinization and incipient greisenization fabrics.

Mineralization occurs disseminated in massive, tabular quartz-topaz-zinnwaldite cupola greisens. Quartz-mica proportions vary from as much as 72% quartz and 28% mica to 35% quartz and 65% mica (Guimarães et al., 2021). There are also quartz-zinnwaldite-cassiterite veins that crosscut the host granite. The granite that hosts these veins is greisenized in centimeter- to meter-wide halos around the veins. These halos also bear disseminated cassiterite.

Estimated oxygen–deuterium isotopic compositions for the Sn-bearing fluid of cassiterite-quartz veins are consistent with a magmatic origin (Bettencourt et al., 2005b). The isotopic compositions estimated for the greisen mica–H₂O pair suggest a meteoric-water component at the late-magmatic

to hydrothermal stage. Oxygen isotopic equilibrium temperatures indicate that greisen and cassiterite-quartz veins formed at about 500°C and 415°C, respectively (Bettencourt et al., 2005b).

Given that the greisenization at Santa Bárbara and the RTP is marked by the replacement of the magmatic mica and feldspar by greisen mica, some works have attempted to constrain the age of the mineralization through K–Ar (961 ± 19 Ma) and Ar–Ar (959 ± 4 Ma) dating of zinnwaldite (Leite Jr et al., 2001; Bettencourt et al., 2005a). When compared to the ca. 990-Ma magmatic monazite (Fig. 3B), such mica ages have been used to define a 20–30-Myr time span between granite crystallization and tin mineralization (Bettencourt et al., 2005a; Bettencourt et al., 2016).

9.4. Samples and Methods

Three samples were collected at the Santa Bárbara deposit for cassiterite U–Pb dating. Sample V1 comes from the greisenization halo around quartz-mica-cassiterite veins (Fig. 4A–C). Sample PER029b is from the high-grade quartz-zinnwaldite greisen (Fig. 4D, E). Sample CASB01 is alluvial cassiterite, recovered from a heavy-mineral concentrate that represents the spatially associated placer deposit (Fig. 4F). The first two ore samples were crushed to separate cassiterite in the size range between 100 and 1000 μm . The greisen-disseminated cassiterite, thereafter referred to as greisen cassiterite, has dark color and often exhibits crystal faces and growth zones. Most of the grains contain micrometric or submicrometric inclusions of complex Nb-tantalate minerals. Some grains have numerous inclusions, resulting in a prominent poikilitic fabric (Fig. 5A, B). The vein cassiterite and the alluvial cassiterite are generally lighter in color and optically zoned, with comparatively less Nb-tantalate inclusions, but gangue mineral inclusions (e.g., mica, quartz, K-feldspar and topaz) are larger, up to 100 μm across, and more abundant than in the greisen cassiterite (Fig. 5C, D).

Based on optical microscopy, backscattered-electron (BSE) and cathodoluminescence (CL) imaging, cassiterite domains without any obvious mineral inclusion and overprint, such as fissures and alteration, were selected for U–Pb geochronology and trace-element composition by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (LA–ICP–MS) at the State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, China. The instrumental system consists of a ThermoFisher iCAP Qc ICP–MS, coupled with an ASI RESOLUTION LR 193-nm ArF laser. The laser-ablation cell is large (155 \times 105 mm), allowing the analysis of 20 epoxy mounts at each turn. About 99% of the material ablated was washed out in less than 1.5 s due to its two-volume laser-ablation cell. Cassiterite grains were analyzed using a laser energy density of 3.9 J/cm², a spot size of 67 μm , and a repetition rate of 6 Hz. The reference materials used are as follows: NIST SRM 614 for trace elements and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ratios; Cligga Head cassiterite, Cornwall, SW England, for ²³⁸U/²⁰⁶Pb ratios (TIMS U–Pb age of 285.14 ± 0.25 Ma, Tapster and Bright, 2020); Yankee cassiterite, from a quartz vein in the Mole granite, New

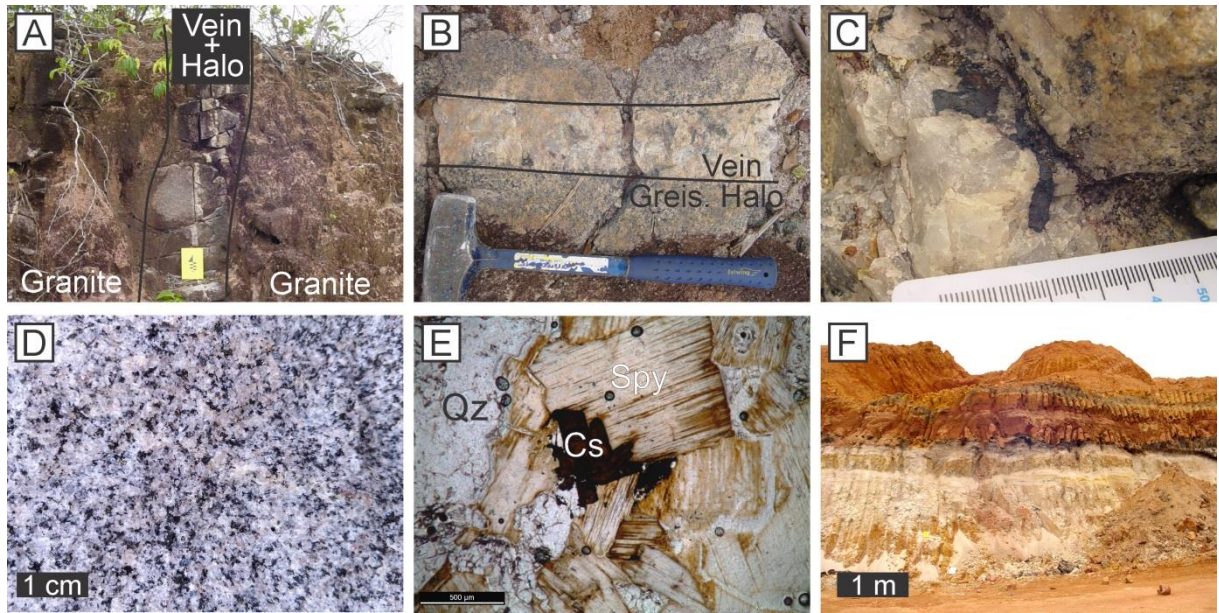


Fig. 4. Different ore types from Santa Bárbara Massif, Rondônia Tin Province (A) Quartz-mica-cassiterite vein, with greisenization halo in granite. (B) Close-up of vein and greisenization halo from A. (C) Centimetric cassiterite in quartz vein. (D) High grade quartz-zinnwaldite greisen. (E) Plane-polarized light photomicrography of greisen-hosted cassiterite, spatially associated with zinnwaldite. (F) Cassiterite-bearing placer sands.

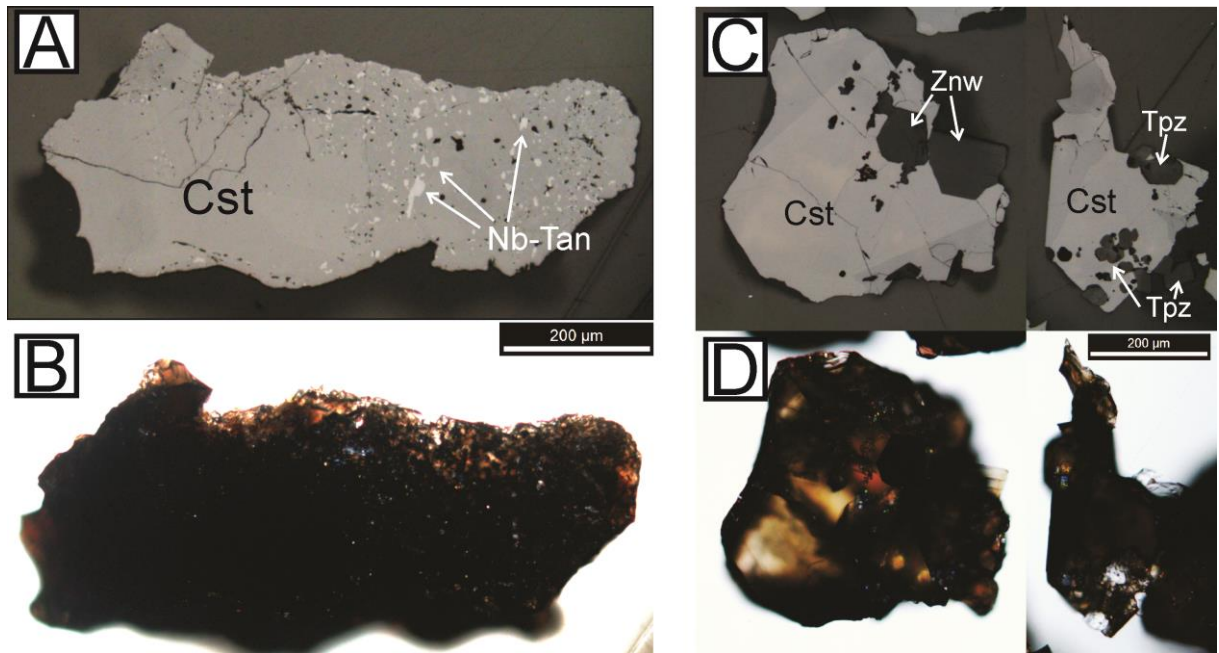


Fig. 5. Example crystals of cassiterite from the Santa Bárbara massif, Rondônia Tin Province. (A) and (B) Cassiterite from disseminated greisen setting. Reflected and transmitted light microscopy, respectively, of granular, dark-colored, poikilitic cassiterite grains, with “rough” appearance where inclusions are present. (C) and (D) Cassiterite grains from the vein setting. Reflected and transmitted light microscopy, respectively, of light-colored, “smooth” grains.

England, eastern Australia, for validation of U–Pb isotopic determinations (TIMS U–Pb age of 246.48 ± 0.51 Ma, Carr et al., 2020).

The reference materials NIST SRM 614 and Cligga Head cassiterite were analyzed twice, every 12 and 6 sample measurements, respectively. Each spot analysis incorporated a background acquisition of approximately 20 s, followed by 40 s of sample data acquisition. Isotopes were measured in time-resolved mode. For U–Pb dating and trace-elemental analysis, dwell times for each mass scan were 8 ms for ^{204}Pb , 15 ms for ^{206}Pb and ^{208}Pb , 20 ms for ^{238}U , ^{232}Th and ^{207}Pb , and 8 ms for all other elements. Internal standardization for calibrating trace elements in cassiterite used ^{118}Sn . Raw-data reduction was performed off-line by the software ICPMSDataCal (Liu et al., 2010; Lin et al., 2016). Data uncertainties for isotopic ratios in cassiterite samples are 1σ (Li et al., 2016). The software Isoplot 4.0 was employed to calculate U–Pb ages and weighted $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mean ages (2σ), and draw Concordia diagrams (Ludwig, 2003). Tera–Wasserburg U–Pb plots were prepared with all spots for each sample. The detailed analytical procedure can be found in Li et al. (2016) and Zhang et al. (2017b; 2017a); for correction procedures of isotopic ratios, readers are referred to Chew et al. (2014) and Roberts et al. (2017).

9.5. Results

The Santa Bárbara cassiterite has Pb and U contents in the range from 0.4 to 3.3 ppm, and from 0.3 to 277 ppm, respectively (see all analyses and standards in App. Table A1). Its Th content is generally below 1 ppm, and a few spots have a content over 10 ppm which may result from mineral inclusions. Placer and vein cassiterite have lower contents of all trace elements when compared to greisen cassiterite, and these contents are spread over broad ranges, which overlap each other (Fig. 6A–C). Greisen cassiterite has a narrower compositional range. The greisen cassiterite has a $(\text{Nb}+\text{Ta})/(\text{Fe}+\text{Mn})$ atom ratio mostly close to 2, while the alluvial cassiterite and vein cassiterite have ratios that spread below 2 (Fig. 6D).

Thirteen spots on the vein cassiterite yielded a Tera–Wasserburg lower-intercept age of 986.7 ± 6.2 Ma (2σ) (Fig. 7A). Twenty-seven spots on the greisen cassiterite gave a Tera–Wasserburg lower-intercept age of 989.0 ± 3.3 Ma (Fig. 7B). An indistinguishable age was obtained from 30 spots on the alluvial cassiterite (995.2 ± 4.4 Ma, Fig. 7C). Data reduction and standard analyses are available as Tables A2–A4.

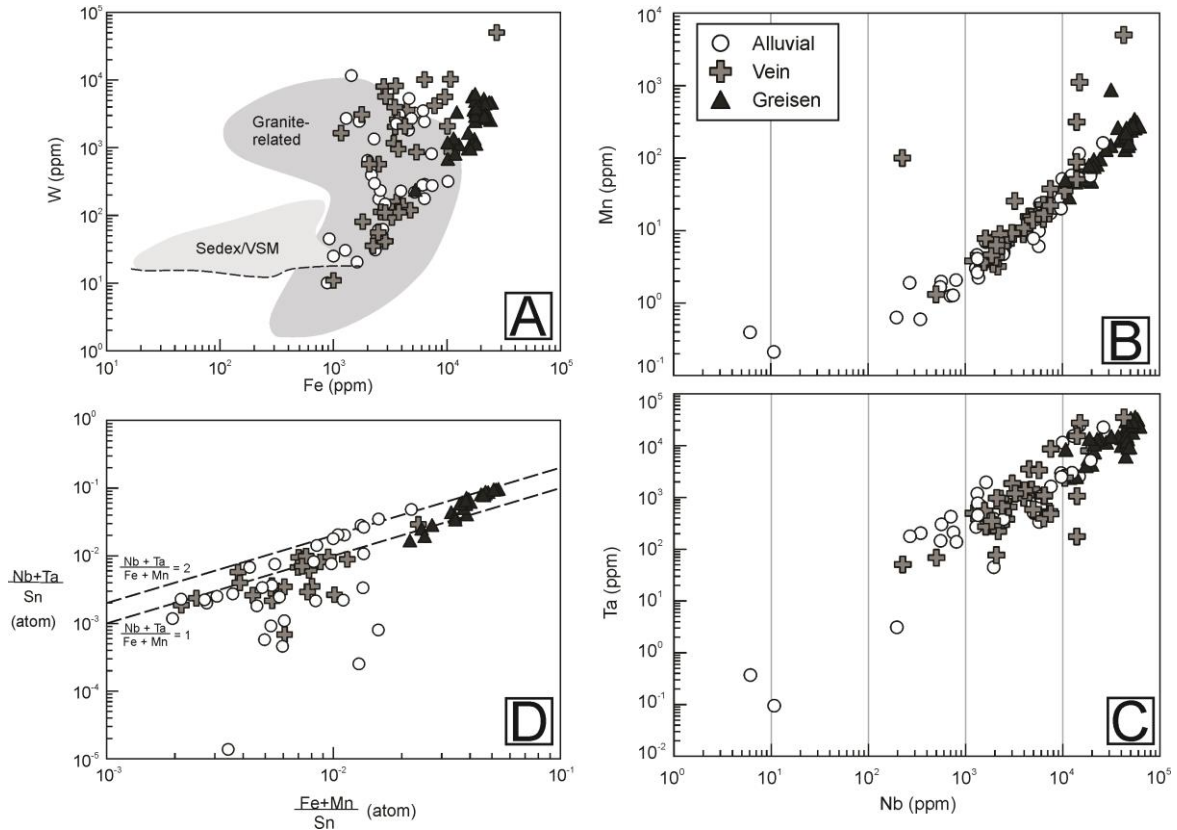


Fig 6: Trace element data of cassiterite of the Santa Bárbara massif, Rondônia Tin Province. Greisen cassiterite has higher trace element contents, spread over a narrower range. (A): Fe vs. W diagram of Guo et al. (2018a). (B) and (C): Nb vs Mn and Nb vs. Ta diagrams. (D) atomic proportions of Nb + Ta vs Fe + Mn. The lines correspond to a (Nb+Ta)/(Fe+Mn) ratio of 2 and 1.

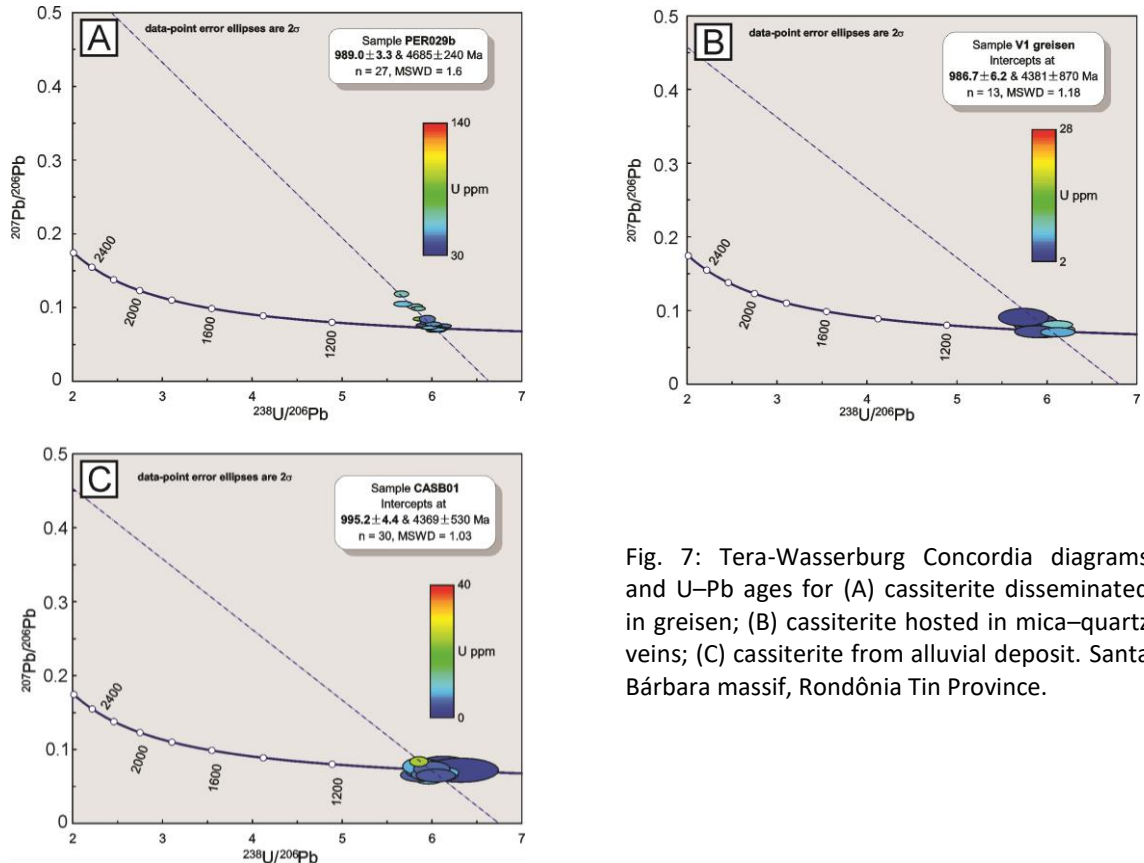


Fig. 7: Tera-Wasserburg Concordia diagrams and U–Pb ages for (A) cassiterite disseminated in greisen; (B) cassiterite hosted in mica–quartz veins; (C) cassiterite from alluvial deposit. Santa Bárbara massif, Rondônia Tin Province.

9.6. Discussion

9.6.1. Timing of mineralization

Previous works constrained the age of magmatic emplacement of the Santa Bárbara granite using zircon U–Pb dating and whole-rock Rb–Sr dating of early and late granite (Fig. 3B, and references therein). However, metamict zircon is commonly reported in rare-metal granitic rocks, a consequence of incorporation of high U content into zircon and its relatively old age (Bettencourt et al., 1999; Zhang et al., 2017a). Whole-rock Rb–Sr dating in the RTP and the YGR has consistently resulted in ages 20–50 Myr younger than zircon U–Pb ages (Figs. 2, 3). Some emphasis has thus been given to monazite U–Pb dating, which temporally constrained the Santa Bárbara granite crystallization at 993 ± 5 and 989 ± 13 Ma (2σ , Sparrenberger et al., 2002; Bettencourt et al., 2016). These ages are coeval with those for the YGR suite, e.g., zircon U–Pb ages of 995 ± 5 and 991 ± 14 Ma for the Pedra Branca and Massangana massifs, respectively (Figs. 1B, 3A and 3B).

The only previously available U–Pb cassiterite age for the RTP is a 999 ± 10 Ma (2σ) age from Neymark et al. (2018), obtained from detrital cassiterite of an unknown primary source. Thus, the best constrained mineralization ages for the Santa Bárbara Sn mineralization were considered to be 961 ± 19 Ma (greisen mica K–Ar, 2σ , Leite Jr et al., 2001) and 959 ± 4 Ma (greisen mica Ar/Ar plateau ages, 2σ , Bettencourt et al., 2005a), suggesting a time span of ca. 20–30 Myr between granite emplacement and Sn mineralization. Given that the YGR is the youngest known rare-metal granite suite in the Amazonian craton (hence its name; see Fig. 2), this time span has been explained by invoking a multistage or long-lived thermal event in the YGR suite, in which post-magmatic hydrothermal activity could be tens of Myr apart from granite intrusion (Bettencourt et al., 2005a). However, these ages could also simply represent a thermal overprint on earlier Sn mineralization, as implied by the relatively low closure temperatures of the K–Ar and Ar–Ar systems in mica.

Most of the K–Ar and Ar–Ar thermal reset observed in the Amazonian Craton can be attributed to the Rondonian-San Ignacio (1400–1200 Ma) and the Sunsás (1200–1000 Ma) collisional events (Cordani et al., 2010). The waning stages of the Sunsás collision and subsequent attempted continental break-up are recorded as dolerite dykes swarms and K–Ar/Ar–Ar-age resets between 1000 and 950 Ma (Teixeira, 1978; Teixeira, 1990; Tassinari, 1996; Elming et al., 2009; Cordani et al., 2010; Lima et al., 2019).

The low content of U and the high closure temperature of the U–Pb system in cassiterite make this geochronometer refractory to both late thermal disturbances and metamictization (Zhang et al., 2011; Zhang et al., 2017b; Zhang et al., 2017a; Guo et al., 2018a; Guo et al., 2018b; Neymark et al., 2018; Chen et al., 2019; Moscati and Neymark, 2020). The U–Pb cassiterite ages record the timing of

the Sn-ore mineral itself. The alleged time span between granite crystallization and Sn mineralization is contradicted by the ages obtained for the vein cassiterite and greisen cassiterite (986.7 ± 6.2 Ma and 989.0 ± 3.3 Ma, respectively), which overlap those of granite crystallization (Fig. 8). Therefore, the time span between granite crystallization and Sn mineralization should lie within the temporal resolution of the method.

The ages for placer cassiterite obtained in this work (995.2 ± 4.4 Ma, 2σ) are indistinguishable from those of the greisen cassiterite and vein cassiterite (Fig. 8). Consequently, the placer cassiterite is coeval with, and probably originated from, the YGR-hosted greisen and vein deposits. This age is also indistinguishable from the Neymark et al.'s (2018) detrital cassiterite age, which suggests the primary source of their cassiterite likely belongs to the YGR. The cassiterite U–Pb geochronometer is impervious to tropical weathering and subaqueous transport, and can be used as a provenance tool for sediments.

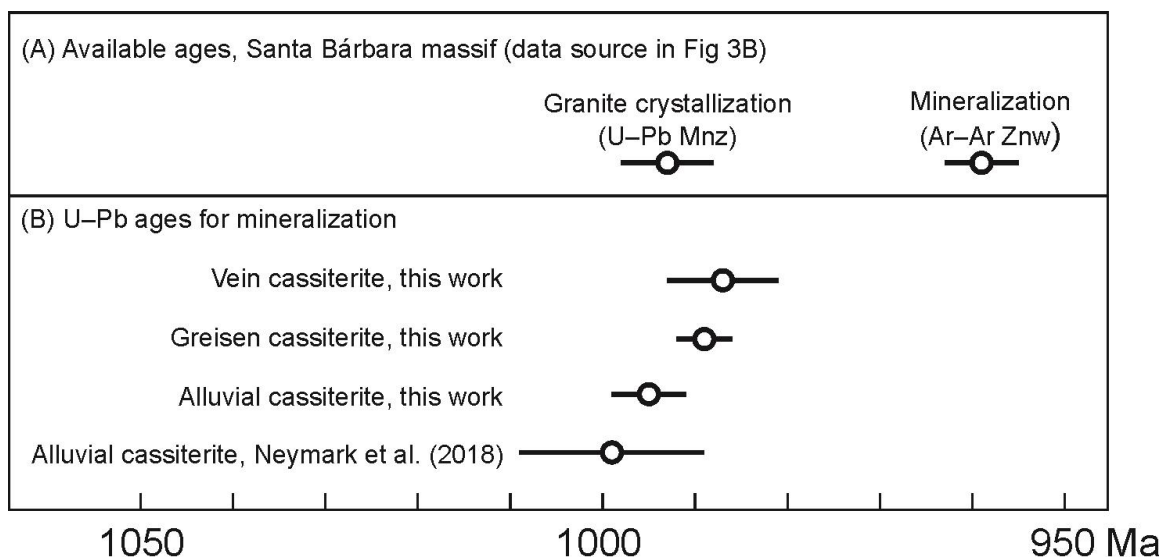


Fig 8: Summary of the crystallization and Sn-mineralization ages of the Santa Barbara massif, Rondônia Tin Province, from the literature (see Fig. 3 for references and details), compared to the cassiterite U–Pb mineralization age (from this work and from Neymark et al., 2018). Error bars for cassiterite ages are 2σ .

9.6.2. Trace elements and provenance of placer cassiterite

The trace-element contents of vein cassiterite and alluvial cassiterite are mostly within the granite-related field in the Guo et al.'s (2018a) Fe-vs.-W diagram (Fig. 6A). The greisen cassiterite tends to have higher Fe contents, which are comparable to those reported for greisen cassiterite elsewhere (Anwar and El-Dahhar, 1981; Möller et al., 1988; Jiang et al., 2004; Souza and Botelho, 2009).

The main trace-element incorporation mechanism in cassiterite involves the coupled substitution $3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$ (Möller et al., 1988). An atomic (Nb+Ta)/(Fe+Mn) ratio way below

2 for the placer and vein cassiterite (Fig. 6D) indicates excess Fe + Mn. Excess Fe can be explained by the incorporation of W via the substitution $3\text{Sn}^{4+} \Leftrightarrow \text{W}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+}$ or direct substitution of $\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} \Leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (Möller et al., 1988).

Chemical and petrographic similarities suggest that most of the cassiterite from the placer population originated from vein deposits. This is in line with field observations of proximity between vein and placer deposits, and grain-size similarity—i.e., cassiterite grains from vein and placer deposits are consistently coarser than the greisen cassiterite. A relevant implication for prospecting is that identification of an alluvial domain in which its cassiterite grains have narrow $(\text{Nb}+\text{Ta})/(\text{Fe}+\text{Mn})$ ratios would characterize greisen cassiterite and, consequently, proximity to a greisen source.

9.7. Conclusions

Constraining precise crystallization and mineralization ages for tin granites is not trivial. Mica K–Ar and Ar–Ar dating, Sm–Nd dating, and whole-rock Rb–Sr dating may be disturbed by later thermal events due to the relatively low closure temperatures of these systems, and even zircon U–Pb dating may yield questionable data owing to high U content of zircon, which results in distinctly metamict grains. This is the case of the YGR suite of the Rondônia Tin Province, for which previous geochronological data suggested a time gap of ca. 30 Ma between granite crystallization and Sn mineralization. This gap was initially interpreted as suggesting a long-lived or multi-stage magmatic history during emplacement of the YGR, in which early magmatism and late-stage hydrothermal activity would be separated by tens of Myr. However, our cassiterite U–Pb ages for the Santa Bárbara massif overlap within error with the monazite U–Pb ages reported by Sparrenberger et al. (2002). Therefore, the time gap between granitic magmatism and hydrothermal mineralization lies within the temporal resolution of the methods, and no long-lived process needs to be invoked. The time gap previously observed is likely a result of a late disturbance of the K–Ar and Ar–Ar isotopic systems, which were used to determine radiometric ages. Combining trace element analysis and U–Pb dating of cassiterite is useful for constraining the mineralization history of a granite system and the provenance of alluvial cassiterite, and as tools for prospecting.

9.8. Acknowledgements

We gratefully acknowledge ERSA (Estanho Rondônia SA) and CSN Mineração SA, particularly chief exploration geologist Henrile Meireles, for permission to assess the Santa Bárbara Mine area and financial support to fieldworks. We are very grateful to Prof. Jorge Silva Bettencourt for the in-depth discussions. We would like to thank Dr. Larry Meinert for his diligent editorial handling, and associate editor Dr. Massimo Chiaradia for his dedicated review, which substantially improved the original manuscript.

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (41702092), CNPq (Project numbers 424909/2016-2 and 304270/2018-0), FAPEMIG (Project number PPM 00357-17), FINEP/REDETEC (number 2715-09), Capes (PDSE scholarship code 001) and CDTN/CNEN (project 614-26 and scholarships); and is part of an ongoing PhD work at CDTN/CNEN.

9.9. References

- Amaral, G., 1974, *Geologia Pré-Cambriana da Região Amazônica*: Universidade de São Paulo. Habilitation Thesis: 217 p.
- ANM, 2019, *Anuário Mineral Brasileiro ano base 2018*.
- ANM, 2020, *Anuário Mineral Brasileiro ano base 2019*.
- Anwar, Y. M., and El-Dahhar, M. A., 1981, Composition of trace mineral inclusions in cassiterite of greisens and greisenized rocks at Homr Akarem area Eastern Desert, Egypt: *Geologische Rundschau*, v. 70, p. 1001–1011.
- De Assis, R. R., Xavier, R. P., and Creaser, R. A., 2017, Linking the timing of disseminated granite-hosted gold-rich deposits to Paleoproterozoic felsic magmatism at Alta Floresta gold province, Amazon Craton, Brazil: Insights from pyrite and molybdenite Re-Os geochronology: *Economic Geology*, v. 112, p. 1937–1957.
- Bastos Neto, A. C., Ferron, J. T. M. M., Chauvet, A., Chemale, F., Lima, E. F. de, Barbanson, L., and Costa, C. F. M., 2014, U–Pb dating of the Madeira Suite and structural control of the albite-enriched granite at Pitinga (Amazonia, Brazil): Evolution of the A-type magmatism and implications for the genesis of the Madeira Sn–Ta–Nb (REE, cryolite) world-class deposit: *Precambrian Research*, v. 243, p. 181–196.
- Bettencourt, J. S., Tosdal, R. M., Leite, W. B., and Payolla, B. L., 1999, Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondonia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil-I. Reconnaissance U–Pb geochronology and regional implications: *Precambrian Research*, v. 95, p. 41–67.
- Bettencourt, J. S., Sparrenberger, I., Leite Jr, W. B., Payolla, B. L., Onoe, A. T., and Tosdal, R. M., 2005a, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating laser system dating of zinnwaldite and muscovite from tin deposits of the Rondonia Tin Province, Brazil: evidence for multiple mineralization episodes, in SEG, MME, and SBG eds., 1^o Simposio Brasileiro de Metalogênese: Gramado.
- Bettencourt, J. S., Leite, W. B., Goraieb, C. L., Sparrenberger, I., Bello, R. M. S., and Payolla, B. L., 2005b, Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics: *Lithos*, v. 80, p. 363–386.
- Bettencourt, J. S., Juliani, C., Xavier, R. P., Monteiro, L. V. S., Bastos, A. C., Klein, E. L., Assis, R. R., Barbosa, W., Jr, L., Moreto, C. P. N., Marcello, C., Fernandes, D., and Paulo, V., 2016, Metallogenic systems

- associated with granitoid magmatism in the Amazonian Craton : An overview of the present level of understanding and exploration significance: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 68, p. 22–49.
- Carr, P. A., Zink, S., Bennett, V. C., Norman, M. D., Amelin, Y., and Blevin, P. L., 2020, A new method for U-Pb geochronology of cassiterite by ID-TIMS applied to the Mole Granite polymetallic system, eastern Australia: *Chemical Geology*, v. 539, 11953.
- Cawood, P. A., and Pisarevsky, S. A., 2017, Laurentia-Baltica-Azononia relations during Rodinia assembly: *Precambrian Research*, v. 292, p. 386–397.
- Chen, L. L., Ni, P., Dai, B. Z., Li, W. S., Chi, Z., and Pan, J. Y., 2019, The genetic association between quartz vein- and greisen-type mineralization at the Maoping W-Sn deposit, southern Jiangxi, China: Insights from zircon and cassiterite U-Pb ages and cassiterite trace element composition: *Minerals*, v. 9.
- Chew, D. M., Petrus, J. A., and Kamber, B. S., 2014, U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb: *Chemical Geology*, v. 363, p. 185–199.
- Cordani, U. G., Fraga, L. M., Reis, N., Tassinari, C. C. G., and Brito-Neves, B. B., 2010, On the origin and tectonic significance of the intra-plate events of Grenvillian-type age in South America: A discussion: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 29, p. 143–159.
- Costi, H. T., Dall’Agnol, R., Pichavant, M., and Rämö, O. T., 2009, The peralkaline tin-mineralized Madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian craton, Brazil: Petrography, mineralogy and crystallization processes: *Canadian Mineralogist*, v. 47, p. 1301–1327.
- D’Agrella-Filho, M. S., Trindade, R. I. F., Queiroz, M. V. B., Meira, V. T., Janikian, L., Ruiz, A. S., and Bispo-Santos, F., 2016, Reassessment of Aguapeí (Salto do Céu) paleomagnetic pole, Amazonian Craton and implications for Proterozoic supercontinents: *Precambrian Research*, v. 272, p. 1–17.
- Dall’Agnol, R., Costi, H. T., da S. Leite, A. A., de Magalhães, M. S., and Teixeira, N. P., 1999, Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas: *Precambrian Research*, v. 95, p. 9–39.
- Dall’Agnol, R., Fuck, R. A., and Villas, R. N. N., 2009, Insights on the magmatism, crustal evolution and metallogenesis of the Amazonian craton: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 27, p. 109–112.
- Davis, D. W., and Krogh, T. E., 2001, Preferential dissolution of ^{234}U and radiogenic Pb from α -recoil-damaged lattice sites in zircon: Implications for thermal histories and Pb isotopic fractionation in the near-surface environment: *Chemical Geology*, v. 172, p. 41–58.
- Debowski, B., Alves, M., Santos, A., Tavares Jr., A., and Geraldes, M., 2019, Contribution to the understanding of the Rondonia Tin Province granites (SW Amazonian Craton) origin using U-Pb and Lu-Hf in zircon by LA-ICPMS: implications to A-type granite genesis: *Journal of the Geological Survey of Brazil*, v. 2, p. 151–164.
- Denholm, J. L., Stepanov, A. S., Meffre, S., Bottrill, R. S., and Thompson, J. M., 2021, The Geochronology of Tasmanian Tin Deposits Using LA-ICP-MS U-Pb Cassiterite Dating: *Economic Geology*.

- Elming, S. Å., D'Agrella-Filho, M. S., Page, L. M., Tohver, E., Trindade, R. I. F., Pacca, I. I. G., Geraldés, M. C., and Teixeira, W., 2009, A palaeomagnetic and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ study of late precambrian sills in the SW part of the Amazonian craton: Amazonia in the Rodinia reconstruction: *Geophysical Journal International*, v. 178, p. 106–122.
- Gigoux, M., Delpech, G., Guerrot, C., Pagel, M., Augé, T., Négrel, P., and Brigaud, B., 2015, Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit: *Mineralium Deposita*, v. 50, p. 455–463.
- Guimarães, F. S., de Oliveira, A. L. R., Amorim, L. E. D., Rios, F. J., Lehmann, B., Hernández, C. R., and Moraes, R., 2021, Lithium-mica composition as pathfinder and recorder of Grenvillian-age greisenization, Rondonia Tin Province, Brazil: *Geochemistry*.
- Guo, J., Zhang, R., Li, C., Sun, W., Hu, Y., Kang, D., and Wu, J., 2018a, Genesis of the Gaosong Sn–Cu deposit, Gejiu district, SW China: Constraints from in situ LA-ICP-MS cassiterite U–Pb dating and trace element fingerprinting: *Ore Geology Reviews*, v. 92, p. 627–642.
- Guo, J., Zhang, R., Sun, W., Ling, M., Hu, Y., Wu, K., Luo, M., and Zhang, L., 2018b, Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U–Pb ages and trace element compositions: *Ore Geology Reviews*, v. 95, p. 863–879.
- Jiang, S. Y., Yu, J. M., and Lu, J. J., 2004, Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: Implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis: *Chemical Geology*, v. 209, p. 193–213.
- Lehmann, B., 1990, *Metallogeny of Tin*: Springer-Verlag, 211 p.
- Lehmann, B., 2020, Formation of tin ore deposits: A reassessment: *Lithos*, p. 105756.
- Lehmann, B., Zoheir, B., Neymark, L., Zeh, A., Emam, A., Radwan, A., Zhang, R., and Moscati, R., 2020, Monazite and cassiterite U–Pb dating of the Abu Dabbab rare-metal granite, Egypt: Late Cryogenian metalliferous granite magmatism in the Arabian-Nubian Shield: *Gondwana Research*, v. 84, p. 71–80.
- Leite Jr, W. B., Payolla, B. L., Bettencourt, J. S., and Tassinari, C. C. G., 2001, New K-Ar ages of the primary tin mineralization in the Rondônia Tin Province, Brazil., in *Third South American Symposium on Isotope Geology, Extended Abstracts Volume*: Pucón, p. 484–487.
- Lenharo, S. L. R., 1998, *Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil*: Universidade de São Paulo - USP. PhD thesis: 290 p.
- Lenharo, S. L. R., Moura, M. A., and Botelho, N. F., 2002, Petrogenetic and mineralization processes in Paleo- to Mesoproterozoic rapakivi granites: Examples from Pitinga and Goiás, Brazil: *Precambrian Research*, v. 119, p. 277–299.

- Li, C., Zhang, R., Ding, X., Ling, M., Fan, W., and Sun, W., 2016, Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS: *Ore Geology Reviews*, v. 72, p. 313–322.
- Li, X. H., Liu, D., Sun, M., Li, W. X., Liang, X. R., and Liu, Y., 2004, Precise Sm-Nd and U-Pb isotopic dating of the supergiant Shizhuyuan polymetallic deposit and its host granite, SE China: *Geological Magazine*, v. 141, p. 225–231.
- Liang, X., Dong, C., Jiang, Y., Wu, S., Zhou, Y., Zhu, H., Fu, J., Wang, C., and Shan, Y., 2016, Zircon U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite Ar-Ar isotopic dating of the Xitian W-Sn polymetallic deposit, eastern Hunan Province, South China and its geological significance: *Ore Geology Reviews*, v. 78, p. 85–100.
- Lima, G. A., Macambira, M. J. B., Sousa, M. Z. A., Ruiz, A. S., and D'Agrella-Filho, M. S., 2019, Fissural mafic magmatism on southwestern Amazonian Craton: Petrogenesis and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 93, p. 214–231.
- Lin, J., Liu, Y., Yang, Y., and Hu, Z., 2016, Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios: *Solid Earth Sciences*, v. 1, p. 5–27.
- Liu, Y., Gao, S., Hu, Z., Gao, C., Zong, K., and Wang, D., 2010, Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths: *Journal of Petrology*, v. 51, p. 537–571.
- Lowell, G. R., and Ahl, M., 2000, Chemistry of dark zinnwaldite from Bom Futuro tin mine, Rondônia, Brazil: *Mineralogical Magazine*, v. 64, p. 699–709.
- Ludwig, K. R., 2003, Using Isoplot/Ex, Version 2.01: a geochronological toolkit for Microsoft Excel.: Berkeley Geochronology Center Special Publication, v. 1a.
- Möller, P., Dulski, P., Szacki, W., Malow, G., and Riedel, E., 1988, Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1497–1503.
- Moscati, R. J., and Neymark, L. A., 2020, U–Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: Direct dating of cassiterite by in situ LA-ICPMS: *Mineralium Deposita*, v. 55, p. 1–20.
- Nascimento, T. M. F. do, and Souza, V. da S., 2017, Mineralogy, stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$) and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology studies on the hydrothermal carapace of the Igarapé Manteiga W-Sn Deposit, Rondônia: *Brazilian Journal of Geology*, v. 47, p. 591–613.
- Neymark, L. A., Holm-Denoma, C. S., and Moscati, R. J., 2018, In situ LA-ICPMS U–Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary: *Chemical Geology*, v. 483, p. 410–425.
- Neymark, L. A., Holm-Denoma, C. S., Larin, A. M., Moscati, R. J., and Plotkina, Y. V., 2021, LA-ICPMS U-Pb dating reveals cassiterite inheritance in the Yazov granite, Eastern Siberia: Implications for tin mineralization:

Mineralium Deposita.

- Pollard, P. J., and Taylor, R. G., 1986, Progressive evolution of alteration and tin mineralization: Controls by interstitial permeability and fracture-related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites: *Economic Geology*, v. 81, p. 1795–1800.
- Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H., Verdurmen, E. A. T., Verschure, R. H., and Bon, E. H., 1971, Granitic complexes and associated tin mineralizations of “Grenville” age in Rondônia, western Brazil: *Geological Society of America Bulletin*, v. 82, p. 1095–1102.
- Priem, H. N. A., Bon, E. H., Verdurmen, E. A. T., and Silva Bettencourt, J., 1989, Rb-Sr chronology of Precambrian crustal evolution in Rondônia (western margin of the Amazonian craton), Brazil: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 2, p. 163–170.
- Roberts, N. W., Rasbury, E. T., Parrish, R. R., Smith, C. J., and Horstwood, M. S. A., 2017, A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 18, p. 2807–2814.
- Romer, R. L., Thomas, R., Stein, H. J., and Rhede, D., 2007, Dating multiply overprinted Sn-mineralized granites - Examples from the Erzgebirge, Germany: *Mineralium Deposita*, v. 42, p. 337–359.
- Santos, J. O. S., Rizzotto, G. J., Potter, P. E., McNaughton, N. J., Matos, R. S., Hartmann, L. A., Chemale, F., and Quadros, M. E. S., 2008, Age and autochthonous evolution of the Sunsás Orogen in West Amazon Craton based on mapping and U-Pb geochronology: *Precambrian Research*, v. 165, p. 120–152.
- Scandolara, J. E., Fuck, R. A., Dantas, E. L., and Souza, V. S., 2013, Geochemistry of Jamari complex, central-eastern Rondônia: Andean-type magmatic arc and Paleoproterozoic crustal growth of the southwestern Amazonian Craton, Brazil: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 46, p. 35–62.
- Seifert, T., and Pavlova, G. G., 2016, New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of Sn-and W-polymetallic mineralization in the Erzgebirge / Krušné hory (DE, CZ), in *Goldschmidt Conference abstracts*, p. 39–40.
- Souza, V. da S., and Botelho, N. F., 2009, Composição química e isótopos de oxigênio em cassiterita e wolframita nos greisens do albita granito Palanqueta, depósito de estanho de Bom Futuro (RO): *Revista Brasileira de Geociências*, v. 39, p. 695–704.
- Sparrenberger, I., 2003, *Evolução da Mineralização Primária Estanífera Associada ao Maciço Granítico Santa Bárbara, Rondônia*: Universidade de São Paulo, PhD Thesis: 327 p.
- Sparrenberger, I., Bettencourt, J. S., Tosdal, R. M., and Wooden, J. L., 2002, Datações U-Pb convencional versus SHRIMP do Maciço Estanífero Santa Bárbara, Suíte Granitos Últimos de Rondônia, Brasil: *Revista do Instituto de Geociências - USP*, v. 2, p. 79–94.
- Suszczynski, E. F., 1970, La Géologie et la Tectonique de la Plateforme Amazonienne: *Geologische Rundschau*, v. 51, p. 1232–1253.

- Tallarico, F. H. B., Figueiredo, B. R., Groves, D. I., Kositcin, N., McNaughton, N. J., Fletcher, I. R., and Rego, J. L., 2005, Geology and SHRIMP U-Pb geochronology of the Igarapé Bahia deposit, Carajás copper-gold belt, Brazil: An Archean (2.57 Ga) example of Iron-Oxide Cu-Au-(U-REE) mineralization: *Economic Geology*, v. 100, p. 7–28.
- Tapster, S., and Bright, J. W. G., 2020, High-precision ID-TIMS cassiterite U–Pb systematics using a low-contamination hydrothermal decomposition: implications for LA-ICP-MS and ore deposit geochronology: *Geochronology*, v. 2, p. 425–441.
- Tassinari, C. C. G., 1996, O Mapa geocronológico do cráton amazônico no Brasil: revisão dos dados isotópicos: Universidade de São Paulo: 257 p.
- Tassinari, C. C. G., Bettencourt, J. S., Geraldés, M. C., Macambira, M. J. B., and Lafon, J. M., 2000, The Amazonian Craton, in Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., and Campos, D. A. eds., *Tectonic Evolution of South America - 31st International Geological Congress: Rio de Janeiro*, p. 41–95.
- Tassinari, C. G. C. G., and Macambira, J. B., 1999, Geochronological provinces of the Amazonian Craton: *Episodes*, v. 22, p. 174–182.
- Taylor, R. G., 1979, *Geology of tin deposits*: Amsterdam, Elsevier, 556 p.
- Teixeira, N. P., Bettencourt, J. S., Moura, C. A. V., Dall’Agnol, R., and Macambira, E. M. B., 2002, Archean crustal sources for Paleoproterozoic tin-mineralized granites in the Carajás Province, SSE Pará, Brazil: Pb-Pb geochronology and Nd isotope geochemistry: *Precambrian Research*, v. 119, p. 257–275.
- Teixeira, W., 1978, Significação tectônica do magmatismo anorogênico básico e alcalino na região amazônica: São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Master’s Thesis.
- Teixeira, W., 1990, The Proterozoic mafic dyke swarms and alkaline intrusions of the Amazonian Craton, South America, and their tectonic evolution based on Rb-Sr, K-Ar and ⁴⁰Ar-³⁹Ar geochronology, in Parker, A. J., Rock, P. C., and Tucker, D. H. eds., *Mafic Dykes and Emplacement Mechanisms*: Rotterdam, A. A. Balkema, p. 285–293.
- Tohver, E., van der Pluijm, B. A., Scandolâra, J. E., and Essene, E. J., 2005, Late Mesoproterozoic deformation of SW Amazonia (Rondônia, Brazil): Geochronological and structure evidence for collision with southern Laurentia: *Journal of Geology*, v. 113, p. 309–323.
- USGS, 2021, *Mineral Commodity Summaries 2021*.
- Verschure, R. H., and Bon, E. H., 1972, Geology and geochronology of tin bearing volcanic-plutonic complexes in Rondônia, western Brazil: reflections on the genesis of this type of magmatism., in *Reports on investigation 1970-72. Z.W.O. Labor. Voor Isotopen-Geologie*: Amsterdam, p. 177–198.
- Yin, J., Kim, S. J., Lee, H. K., and Itaya, T., 2002, K-Ar ages of plutonism and mineralization at the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo deposit, Hunan Province, China: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 20, p. 151–155.

- Zhang, D., Peng, J. T., Hu, R. Z., Yuan, S. D., and Zheng, D. S., 2011, The closure of U-Pb isotope system in cassiterite and its reliability for dating: *Geological Review*, v. 51, p. 549–555.
- Zhang, R., Lehmann, B., Seltmann, R., Sun, W., and Li, C., 2017a, Cassiterite U-Pb geochronology constrains magmatic-hydrothermal evolution in complex evolved granite systems: The classic Erzgebirge tin province (Saxony and Bohemia): *Geology*, v. 45, p. 1095–1098.
- Zhang, R., Lu, J., Lehmann, B., Li, C., Li, G., Zhang, L., Guo, J., and Sun, W., 2017b, Combined zircon and cassiterite U–Pb dating of the Piaotang granite-related tungsten–tin deposit, southern Jiangxi tungsten district, China: *Ore Geology Reviews*, v. 82, p. 268–284.

10. Melts de bismuto em veios de cassiterita-quartzo (artigo 3)

Este capítulo consiste em um artigo publicado na revista Terra Nova

Bismuth-melt trails trapped in cassiterite–quartz veins

Short title: Bismuth melt trapped in ore veins

**Frederico Sousa Guimarães^{*1}, Alexandre Raphael Cabral², Bernd Lehmann³, Francisco Javier Rios¹,
Moisés Augusto Bacellar Ávila⁴, Marco Paulo de Castro⁵, Gláucia Nascimento Queiroga⁵**

¹ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, UFMG Campus, Pampulha. 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

² Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha. 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

³ Mineral Resources, Technical University of Clausthal, Adolph-Roemer-Str. 2a. 38678, Clausthal-Zellerfeld, Germany

⁴ CSN Mineração S.A., Gerência Geral de Serviços Técnicos, área 38, terceiro andar, Estrada Casa de Pedra, S/N, Zona Rural. Caixa Postal 97 e 101. 36415-000, Congonhas, Minas Gerais, Brazil.

⁵ Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO UFOP), Morro do Cruzeiro - Campus Morro Do Cruzeiro, s/n – Bauxita. 35400-000, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

*Corresponding author. <https://orcid.org/0000-0001-9328-6180>. Telephone number: +5531 3069-3407. Email: fsg@cdtn.br / fredsguimaraes@gmail.com

10.1. Abstract

Native bismuth in the form of metallic melt has been considered instrumental to the formation of some metallic ore deposits via a mechanism dubbed the “Liquid Bismuth Collector Model”. Here, we provide, for the petrographical documentation of trail-forming, μm -sized blebs of native bismuth in cassiterite–quartz veins from the Santa Bárbara greisen Sn deposit in the Rondônia tin province of northern Brazil. These inclusions suggest the trapping of a Bi melt that took place during vein formation, in a mechanism similar to the entrapment of fluid inclusions.

10.2. Introduction

Bismuth is a common trace element in a number of metalliferous deposits and typically occurs as bismuthinite, native bismuth or complex sulfosalts in granite-related magmatic-hydrothermal systems with Au and/or Sn–W mineralization (e.g.: Ahlfeld, 1931; Sillitoe, 1993; Thompson *et al.*, 1999; Lang and Baker, 2001). Native bismuth has a low melting point (271°C), above which Bi may be found as a liquid, molten metal, if the sulfur fugacity is low enough (Douglas *et al.*, 2000), which is referred in the literature as ‘Bi melt’ (e.g., Ciobanu *et al.*, 2005; Ciobanu *et al.*, 2010; Tooth *et al.*, 2011; Cockerton and Tomkins, 2012).

There has been an increasing amount of evidence that Bi melts can be enriched in Se, Te, S, Au, Ag and other metals due to its interaction with metal-bearing aqueous fluids thereby mediating the formation of economically important ore deposits, such as gold. This hypothesis, known as the “Liquid Bismuth Collector Model” (Douglas *et al.*, 2000), has been advanced by some workers. Ciobanu *et al.* (2005), for example, outlined the principles of melts in the system Bi-Te. It was subsequently shown through model and experimental approaches that Bi melts could form through immiscible separation from aqueous fluids during fluid–rock interaction, and that such melts can scavenge large concentrations of gold even if the parental fluid is undersaturated with respect to it (Tooth *et al.*, 2008, 2011). Gold-collecting Bi melts are mineralogically expressed by the coexistence of maldonite (Au_2Bi) with native bismuth (Ciobanu *et al.*, 2005; Ciobanu *et al.*, 2010), which represents the eutectic assemblage at 241°C in the Au–Bi system (Nathans and Leider, 1962).

If Bi melt exists in hydrothermal systems, such melts should be traceable as inclusions of Bi melt of primary or pseudosecondary nature in ore and gangue vein minerals. Small trails of bismuth inclusions in arsenopyrite are documented from the polymetallic Cobalt district, Canada (Marshall, 2008), but the available documentation does not allow characterization of those inclusions as primary or secondary in origin. The term ‘melt inclusion’ is commonly applied to describe inclusions of silicate melt interpreted as valid samples of the original magma (Roedder, 1984). In this paper, ‘Bi-melt inclusion’ invokes the definition of ‘melt’ of Ciobanu *et al.* (2005) –i.e. molten, metal-rich Bi; and not that of Roedder, (1984).

Native bismuth is often found in spatial association with cassiterite (Ahlfeld, 1931; Ramdohr, 1950; Leube and Stumpfl, 1963), a major source of which are greisen deposits. Kurguzova *et al.* (2014) recorded Bi-rich aqueous fluid inclusions in greisen systems, where Bi occurs as either a chloride complex or a free ion. Greisen mineralization involves interaction of fluids and/or melts that are late in the evolution of granitic magmas (Shcherba, 1970; Pollard *et al.*, 1987; Webster *et al.*, 1997; Assadzadeh *et al.*, 2017). The relatively high contents of Bi and the fluid- and/or melt-rich environment of greisen deposits makes them promising sites for recording the interaction of ore minerals and Bi melts. Here, we document for the first time primary fluid-inclusion-like trails of Bi-melt inclusions from cassiterite–quartz greisen veins.

10.3. Sample material and methods

Our samples come from the Santa Bárbara deposit in the Rondônia tin province (RTP), northern Brazil, characterized by A-type, metaluminous to peraluminous granitic rocks of the 0.99-Ga Santa Bárbara batholith (Bettencourt *et al.*, 2016).

The Santa Bárbara mine exploits cassiterite mainly from placer deposits, but primary mineralization occurs as tabular and cupola-shaped quartz–lithian-siderophyllite–topaz–fluorite greisens, as well as in quartz–lithian-siderophyllite–cassiterite–topaz veins in highly evolved alkali feldspar granite. Quartz, topaz and cassiterite are located within the veins, whereas siderophyllite occurs along the vein contact with the wall rock. The host rock, which is strongly metasomatized to greisen near the contact of the vein, grades to unaltered granite away from the veins.

A 5-cm-thick quartz vein that crosscuts the host granite was sampled where cassiterite was found (Fig. 1A). Thick- and thin-polished sections were prepared from cassiterite-bearing vein material for both reflected- and transmitted-light petrography. Backscattered-electron images were obtained with a Carl Zeiss Sigma VP field-emission scanning electron microscope at the Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, Minas Gerais, Brazil. Quantitative analyses by wavelength-dispersive spectrometry (WDS) were carried out at the Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) using a JEOL JXA-8230 Superprobe. Operation conditions were 20 kV acceleration voltage and 20 nA current, and the electron beam was fully focused. Counting times at peak position were 10 seconds for each element, and half peak-position time for background counting. The elements analyzed for were as follows (reference materials and X-ray lines in parenthesis): Si (Quartz, $K\alpha$), Se (pure metal, $L\alpha$), As (InAs, $L\alpha$), Mg (olivine, $K\alpha$), Te (Ag_2Te_3 , $L\alpha$), Sb (InSb, $L\alpha$), Cl (meionite, $K\alpha$), S (pyrite, $K\alpha$), Cu (pure metal, $K\alpha$) and Bi (pure metal, $M\alpha$).

10.4. Results

Cassiterite occurs in quartz veins as anhedral crystals, up to a few millimetres across, in the interstices of coarse vein quartz. The crystals are zoned; alternating colorless and orange-brown growth bands (Fig. 1B) and twinning is common. Some bands are strongly pleochroic. Niobium and Ta were revealed by reconnaissance energy-dispersive spectrometry (EDS). Cassiterite grains host small blebs of native bismuth, 5–10 μm across, that occur in the vicinity of larger bismuth inclusions, ~ 25 μm across. Both types of inclusions are restricted to the colorless sections of cassiterite, without preferential orientation (Fig. 1C).

Bismuth inclusions are also present in quartz as planar arrays that crosscut the host vein quartz (Fig. 1 D–H). Five larger trails, numbered 1 to 5, were found, spanning 200 to 1000 μm in length with inclusions of about 5 μm across; the largest inclusions reach 10 μm . Trails 1, 4 and 5 are truncated by the borders of their host crystal. On the other hand, trails 2 and 3 each start and end on the inside of their own host crystals. Several other trails with lengths of < 100 μm and inclusion size of < 5 μm were also found.

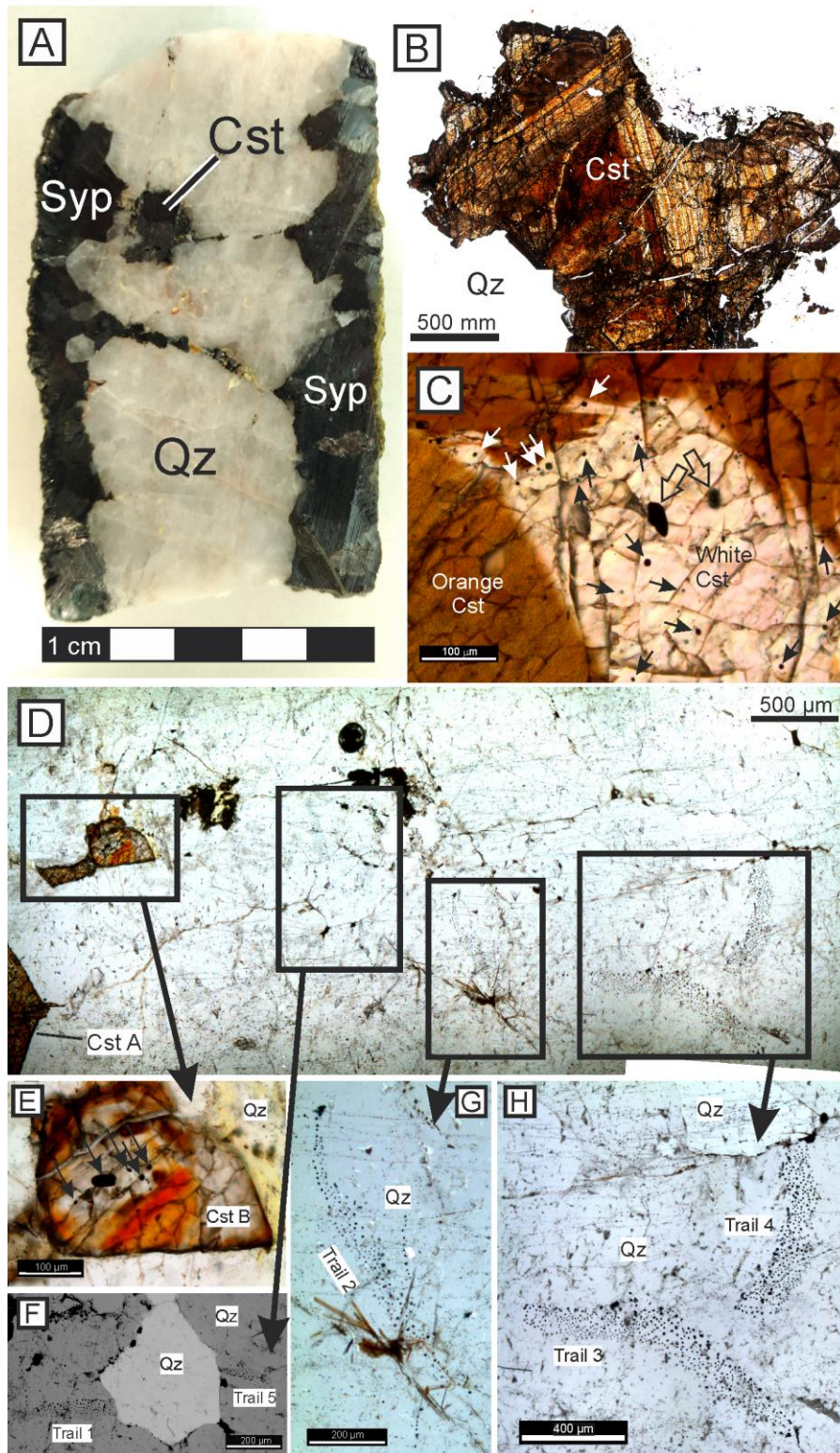


Fig. 1. **A.** Photograph of a slab from a cassiterite (Cst)–quartz (Qz) vein, the margin of which has siderophyllite (Syp). **B.** Transmitted-light photomicrograph of a zoned cassiterite crystal, typical of the vein shown in A. **C.** Transmitted-light photomicrograph of a domain of a cassiterite crystal, in which bismuth blebs (thin arrows) and larger inclusions of native bismuth (thick arrows) are restricted to the whitish domain. **D–F.** Transmitted-light photomicrographs of vein quartz and details of its inclusion-bearing domains. Cassiterite hosts inclusions of native bismuth (black arrows, E), whereas trails of bismuth blebs occur in vein quartz (F–H; image F is rotated 90°, plane-polarised light, crossed polars).

Fluid inclusions coexist with bismuth inclusions in the same array (Fig. 2). The fluid inclusions are biphasic (liquid + gas) and, within a trail, they usually have a roughly constant gas:liquid volume ratios. For instance, in trail 1 this ratio is about 0.3, while for trail 3 it is <0.05. Inclusion shape varies, and can be described as drop-like, rectangular, triangular or irregular.

Bismuth blebs are nearly rounded, and the larger blebs display hexagonal shapes (Fig. 2F, G). Under reflected light, the blebs are whitish yellow in color. Most blebs consist of native bismuth. Some blebs are multiphase (Fig. 3), and electron-microprobe analysis of such phases was tentatively carried out (WDS, Table 1). Analytical results yielded SiO_2 , which were ignored in stoichiometric calculations, since they represent the enclosing quartz.

The native-bismuth component is nearly pure Bi and generally occupies 70–100% of the bleb area (Fig 3A–E.). Although rarely observed, some blebs have native bismuth as minor component (~30% area, Fig. 3F). Other phases that coexist with native bismuth are sulfide–selenide–telluride minerals of bismuth (Tables 2 and 3). Their general formula is Bi_mX_n , where X is a chalcogen (S, Se, Te). At least three chemical groups are distinguished: Bi_6X_5 – Bi_5X_4 , Bi_{15}X_8 and Bi_3X_2 . An additional occurrence containing Cu approaches CuBi_4X_5 . The latter consists in a minor component of composite blebs in most trails. Composite, multiphase blebs account for approximately one third of the blebs examined in this study. Only a few three-phase blebs were found (Fig. 3D).

Some microcracks protruding from bismuth blebs are worthy of consideration. They are partially filled with native bismuth. These bismuth-filled microcracks can be observed in quartz-hosted trails of bismuth blebs (Fig 3E–F), and in cassiterite-hosted bismuth inclusions (Fig. 4).

10.5. Discussion

The blebs and inclusions studied have ratios $\text{Bi}:\text{X}>1$. This is, according to Ciobanu *et al.* (2005, 2010), empirically related to reduced fluid environments, while more oxidized Cu–Zn–Pb–Au-bearing ores of Larga, Romania, and the magnetite-bearing Cu–Au skarns of El Valle, Spain, host Bi chalcogenides where $\text{Bi}:\text{X}<1$ (Cook and Ciobanu, 2004; Cepedal *et al.*, 2006).

The Bi–S–Se–Te system has a wide spectrum of phases with varying atomic proportions between them, the most common of which have a Bi:X ratio of 2:3, 1:1 or 4:3 (Cook *et al.*, 2007). However, numerous other minerals with different proportions, such as hedleyite (7:3) and baksanite (6:5), plus several unnamed phases –e.g. 2:1, 3:4, 3:2, 5:3 and even 13:8, 26:29, 32:39, are documented, either in natural systems or as products of synthesis experiments. Additionally, there is a known interchangeable isostructural replacement of Bi for Te (dubbed “disorder” by Bayliss, 1991). Question has also been raised if electron-probe microanalyses, in the literature, of non-stoichiometric

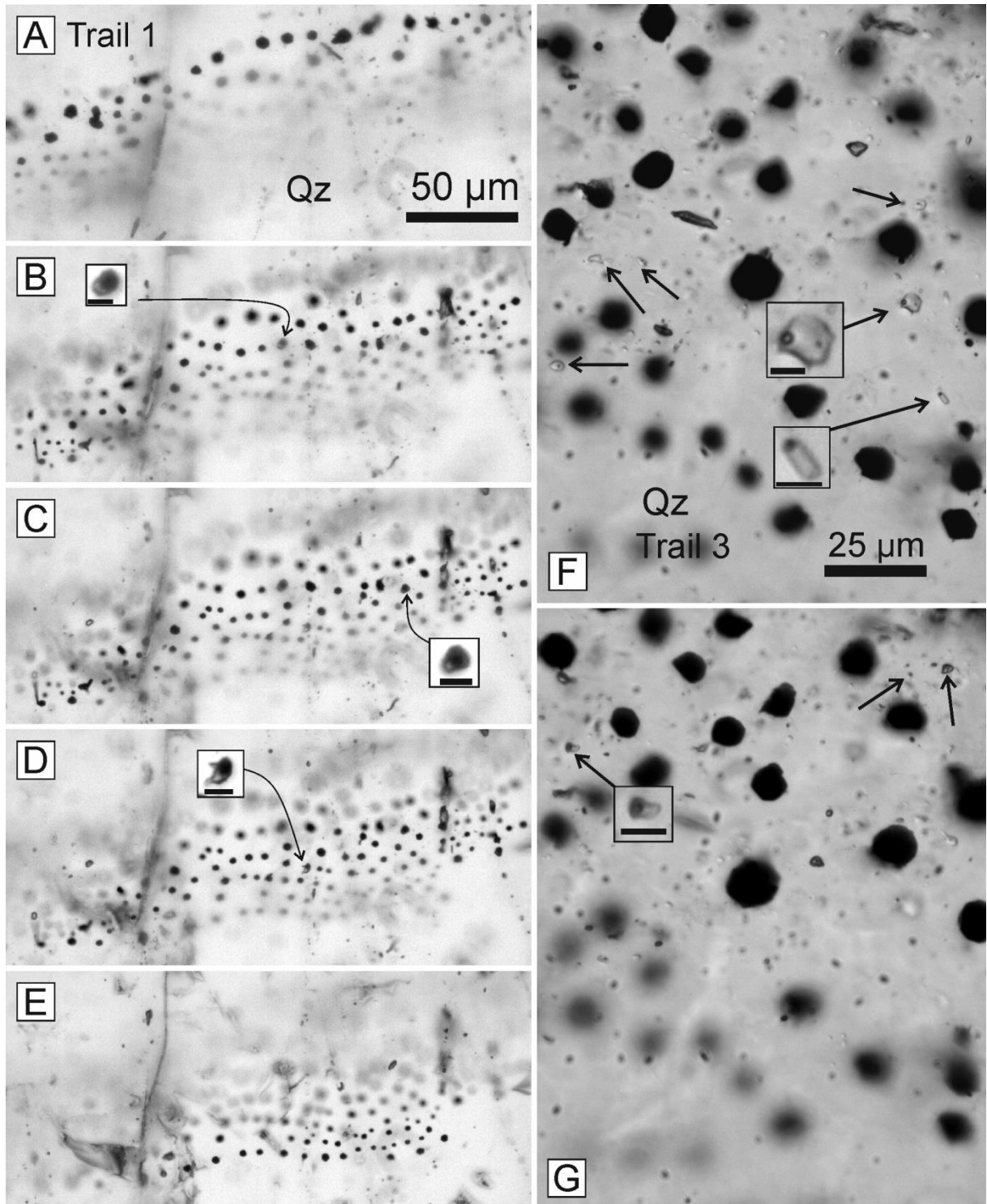


Fig. 2. Transmitted-light photomicrographs trails of bismuth blebs (black). Fluid inclusions are arrowed; some are displayed in insets. Scale bars in each inset are 5 μm. See Figure 1 for trail location. From A to E the same trail of bismuth blebs, Trail 1, is photographed at different depths to illustrate the planar arrangement of such trails. **F–G.** Bismuth blebs in Trail 3, at two different depths, have hexagonal shapes. Qz = quartz.

Table 1. Results of electron-microprobe (WDS) analysis, in mass percentage, of bismuth blebs in quartz-hosted trails and as inclusions in cassiterite. A and B are cassiterite grains.

Trail / Crystal	Inclusion number	Phase	SiO2	Se	Te	Sb	Cl	S	Cu	Bi	Total
	06-1	Bi6X5	1.89	0.44	0.90	<0.04	<0.02	10.07	<0.15	86.04	99.37
	01_z1	Bi6X5	1.91	0.33	1.03	<0.04	<0.02	10.30	<0.15	85.22	98.83
	01_z2	Bi6X5	0.95	0.38	1.04	<0.04	<0.02	10.38	<0.15	85.43	98.18
2	01-1	Bi	0.47	0.02	<0.06	<0.04	0.08	0.03	<0.15	100.10	100.72
	01-3	Bi	0.52	<0.09	<0.06	<0.04	0.06	<0.03	<0.15	100.75	101.35
	01-5	Bi	2.85	<0.09	<0.06	<0.04	0.10	0.67	<0.15	98.00	101.72
	01-7	Bi6X5	0.82	0.37	1.03	<0.04	<0.02	10.23	<0.15	85.21	97.69
3	09_02-1	CuBi4X5	2.54	0.28	0.08	<0.04	0.06	14.64	5.64	76.16	99.41
	09-1	Bi	3.09	<0.09	<0.06	<0.04	0.10	<0.03	<0.15	99.65	102.86
4	B-2	CuBi4X5	11.77	0.44	0.38	<0.04	0.03	14.61	3.85	70.17	101.27
	A-1	Bi	0.20	<0.09	<0.06	<0.04	0.02	<0.03	<0.15	100.92	101.17
	D-1	Bi	0.17	<0.09	<0.06	<0.04	0.03	<0.03	<0.15	100.89	101.10
	D-2	Bi	0.29	<0.09	<0.06	<0.04	0.03	<0.03	<0.15	97.36	97.75
	C-1	Bi	0.38	<0.09	<0.06	<0.04	0.05	<0.03	<0.15	100.52	100.99
	B-3	Bi3X2	7.07	1.18	7.30	0.05	<0.02	5.82	0.19	78.75	100.39
A	3	Bi15X8	<0.14	2.24	11.54	0.07	<0.02	2.87	<0.15	81.57	98.52
	4	Bi15X8	<0.14	2.06	12.02	0.10	<0.02	3.08	<0.15	82.00	99.31
	5	Bi	<0.14	<0.09	<0.06	<0.04	0.04	<0.03	<0.15	99.80	99.95
	6	Bi	<0.14	<0.09	<0.06	<0.04	0.05	<0.03	<0.15	100.28	100.54
	C-3	Bi	<0.14	<0.09	<0.06	<0.04	0.11	<0.03	<0.15	99.57	99.81
	C-2	Bi3X2	<0.14	2.41	4.93	<0.04	<0.02	6.63	<0.15	84.31	98.33
B	B-3	Bi	<0.14	<0.09	<0.06	<0.04	0.04	<0.03	<0.15	99.26	99.39
	B-2	Bi3X2	<0.14	1.80	8.32	0.04	<0.02	5.68	<0.15	83.77	99.72
	A-1	Bi	<0.14	<0.09	<0.06	<0.04	0.05	<0.03	<0.15	99.48	99.68
	A-3	Bi	<0.14	<0.09	0.06	<0.04	0.05	<0.03	<0.15	99.12	99.25

Measurements for As and Mg were carried out, but their contents were below the detection limit of 0.20% for As and 0.05% for Mg.

Table 2. Results of electron-microprobe (WDS) analysis, in apfu, of bismuth blebs in quartz-hosted trails and as inclusions in cassiterite. A and B are cassiterite grains

Phase and apfu calculation	Trail	Inclusion number	Se	Te	Sb	Cl	S	Cu	Bi
Bi_{15}X_8 (S, Se, Te) $_{\Sigma=8}$	A	01-1	0.000	b.d.l.	b.d.l.	0.004	0.002	b.d.l.	0.99
		01-3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.99
	B	01-5	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.005	0.043	b.d.l.	0.95
		09-1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.006	b.d.l.	b.d.l.	0.99
		A-1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.001	b.d.l.	b.d.l.	0.99
Bi $\Sigma=1$	4	D-1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	b.d.l.	0.99
		D-2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	b.d.l.	0.99
	A	C-1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.99
		5	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	b.d.l.	0.99
Bi_3X_2 (S, Se, Te) $_{\Sigma=2}$	4	6	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.99
		C-3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.006	b.d.l.	b.d.l.	0.99
	B	B-3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.99
Bi_6X_5 (S, Se, Te) $_{\Sigma=5}$	2	A-1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.99
		A-3	b.d.l.	0.001	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.99
	3	3	1.090	3.476	0.022	b.d.l.	3.435	b.d.l.	15.00
		4	0.965	3.482	0.031	b.d.l.	3.554	b.d.l.	14.51
CuBi_4X_5 (S, Se, Te) $_{\Sigma=5}$	4	B-3	0.118	0.451	0.003	b.d.l.	1.431	0.024	2.97
		C-2	0.221	0.280	b.d.l.	b.d.l.	1.499	b.d.l.	2.92
	3	B-2	0.172	0.492	0.003	b.d.l.	1.336	b.d.l.	3.02
		09_02-1	0.038	0.007	b.d.l.	0.019	4.955	0.963	3.95
Bi_6X_5 (S, Se, Te) $_{\Sigma=5}$	2	06-1	0.085	0.108	b.d.l.	b.d.l.	4.806	b.d.l.	6.30
		01_z1	0.063	0.121	b.d.l.	b.d.l.	4.816	b.d.l.	6.11
	4	01_z2	0.072	0.121	b.d.l.	b.d.l.	4.807	b.d.l.	6.07
		01-7	0.070	0.122	b.d.l.	b.d.l.	4.808	b.d.l.	6.15
CuBi_4X_5 (S, Se, Te) $_{\Sigma=5}$	4	B-2	0.060	0.032	b.d.l.	0.009	4.907	0.652	3.62

Table 3. Summary of bismuth minerals that occur as trail-forming blebs and cassiterite-hosted inclusions

Empirical formulae	Compositional range	Occurrence
Bi	$\text{Bi}_{0.95-1.00}\text{S}_{0-0.05}$	Trails 1 – 5 Grains A and B
Bi_5X_4 or Bi_6X_5	$\text{Bi}_{4.86-5.04}(\text{S}_{3.85-3.85}\text{Se}_{0.05-0.07}\text{Te}_{0.09-0.10})_{\Sigma=4}$ $\text{Bi}_{6.07-6.30}(\text{S}_{4.81-4.82}\text{Se}_{0.06-0.09}\text{Te}_{0.11-0.12})_{\Sigma=5}$	Trail 2
Bi_{15}X_8	$\text{Bi}_{14.51-15.00}(\text{S}_{3.44-3.55}\text{Se}_{0.97-1.09}\text{Te}_{3.47-3.48})_{\Sigma=8}$	Grain A
Bi_3X_2	$\text{Bi}_{2.92-3.02}(\text{S}_{1.34-1.50}\text{Se}_{0.12-0.22}\text{Te}_{0.28-0.49})_{\Sigma=2}$	Trail 4 Grain B
$\text{Cu}_{0.66-1}\text{Bi}_4\text{X}_5$	$\text{Cu}_{0.65-0.96}\text{Bi}_{3.62-3.96}(\text{S}_{4.91-4.96}\text{Se}_{0.04-0.06}\text{Te}_{0.01-0.03})_{\Sigma=5}$	Trails 3 – 4 Grains A and B

tsumoite – ideally BiTe – could be explained by minor substitution between Bi and Te, or rather as actual discrete minerals with near 1:1 stoichiometry such as Bi_8Te_7 and Bi_8Te_9 , known from previous works (Cook et al., 2007). Some of the occurrences recorded here do not correspond to any known species from the Bi–S–Se–Te system (Fig. 5), but for the above-mentioned reasons, identifying phases a few μm across based on WDS-derived stoichiometric data alone is incautious and will not be done. Conclusive phase determinations, however, are not instrumental to the main points argued here.

The trail-forming blebs and cassiterite-hosted inclusions of native bismuth can be interpreted as mineral inclusions in the traditional sense: preexisting solids that were enclosed by quartz and cassiterite during their formation. However, they can also be interpreted as ‘fluid’ or ‘melt’ inclusions – i.e., originating from the entrapment of liquid phases by the host crystal, either during its growth (primary or pseudosecondary inclusions), or following it (secondary inclusions).

The low melting point of bismuth – 271°C – implies that Bi should be in the liquid state under a wide range of hydrothermal or late-magmatic conditions. It is unlikely that the cassiterite-quartz veins would form at a temperature below that of the melting point of bismuth because similar cassiterite–quartz veins of the Santa Bárbara deposit yielded trapping temperatures of up to 370°C for primary fluid inclusions (Bettencourt *et al.*, 2005). Any bismuth at those temperatures would be molten and, therefore, could not have been enclosed as solids – i.e., mineral inclusions.

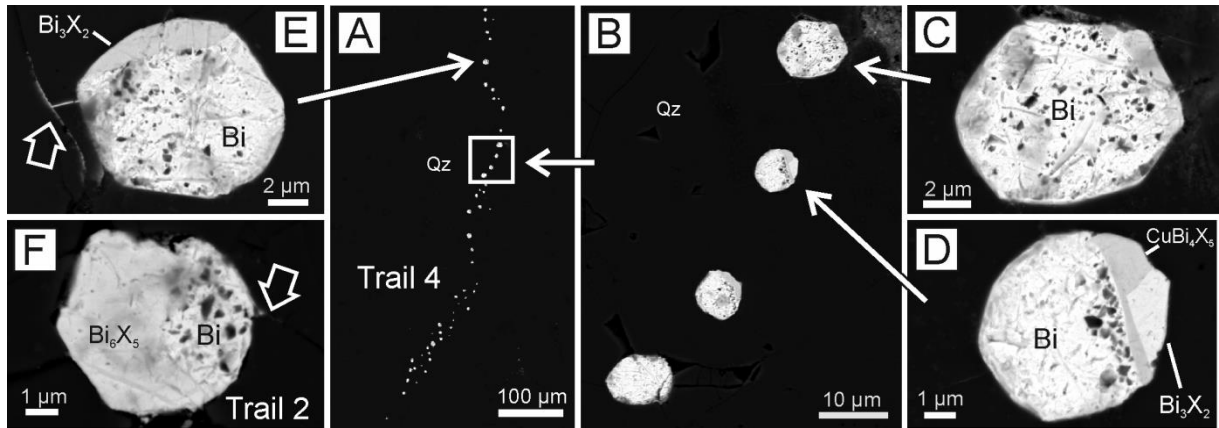


Fig. 3. BSE images of trails of bismuth blebs. The letter X is a chalcogen element (Table 3). **A.** Overview of Trail 4, the location of which is shown in Figure 1. **B.** Detail of the area indicated in A depicting: a hexagonal bleb of native bismuth (C), and a composite bleb of native bismuth, CuBi_4X_5 and Bi_3X_2 (D). **E.** Composite bleb of native bismuth and Bi_3X_2 , from which bismuth seems to have leaked into microcracks (thick arrow). **F.** Hexagonal bleb of Bi_6X_5 and native bismuth from Trail 2 (Fig. 1). This bleb is exceptional because the sulfide–selenide–telluride phase is predominant. Qz = Quartz.

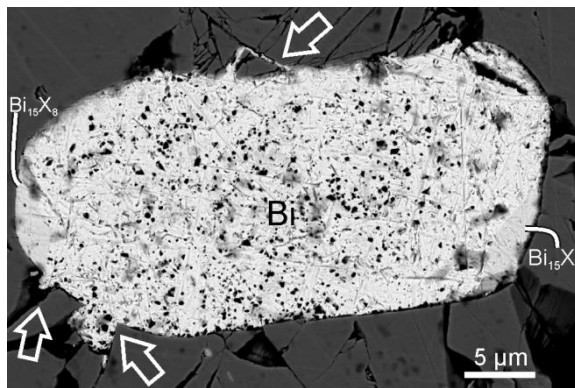


Fig. 4. BSE image of cassiterite-hosted inclusion of native bismuth (Bi) with minor sulfide–telluride–selenide phase. The letter X stands for a chalcogen element (Table 3). Thick arrows point to protrusions of native bismuth into immediately adjacent microcracks.

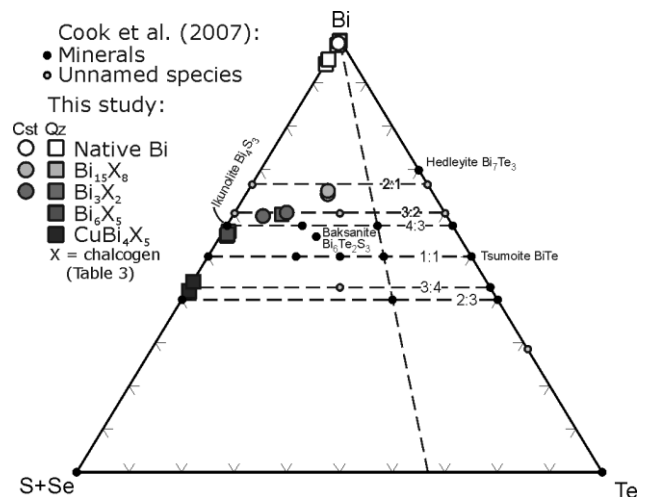


Fig. 5. Triangular diagram of Bi vs. Te vs. S+Se for trail-forming blebs (squares) and cassiterite-hosted inclusions (circles) of bismuth. For comparison, known minerals and crystalline phases of the Bi–S–Se–Te system are plotted (Cook *et al.*, 2007).

Some of the trail-forming bismuth blebs and cassiterite-hosted bismuth inclusions attest to a liquid-state ‘leaking’ –or ‘decrepitation’, in the fluid-inclusion jargon (Roedder, 1984), into immediately adjacent microcracks (Fig. 3). This point is particularly relevant: like water, liquid bismuth expands during crystallisation, a phenomenon that may naturally decrepitate the inclusions in the final stages of cooling. In addition, the disposition of the bismuth blebs as trails closely resembles the planar arrays of secondary or pseudo-secondary fluid inclusions (Roedder, 1984). Such fluid-inclusion-like trails or arrays are difficult to explain by the mineral-inclusion hypothesis.

Inclusion petrography allows classifying trails of bismuth blebs as pseudosecondary, formed during the growth of their host quartz –e.g. trails 1, 2, 3 and 5 of Fig. 1– or secondary, formed during some later fracture of their host quartz – viz., Trail 4. Aqueous fluid inclusions also cohabit the trails of Bi blebs. While it would be tempting to assume coevality of the fluid and Bi inclusions, careful examination shows that these fluid inclusions belong to secondary assemblages that crosscut the Bi trails.

A Bi-melt origin for the cassiterite-hosted bismuth inclusions is harder to attest. It could also be that they are *sensu stricto* mineral inclusions –i.e. they were captured in the solid state by the growth of their host crystal. However, their compositional similarity with trail-forming bismuth blebs in vein quartz and the decrepitation-like microstructures (Fig. 3E and 4) suggest they were also trapped in the liquid state. Since their occurrence is limited by the zoning of cassiterite crystals, they might be primary inclusions. Additionally, the stout pyramidal habit of the cassiterite crystals points to elevated temperature of formation (Ahlfeld, 1958; Ahlfeld and Schneider-Scherbina, 1964), at which Bi should be in the liquid state.

Information on how the melt was present and transported at the system and how it interacted with vein-forming fluids cannot be retrieved from petrographic observations alone. It seems implausible that high-density metallic melts would be kept in suspension for long in the low-density, quartz-forming fluid, unless the latter had a colloidal, gel-like nature. Such a “silicothermal” fluid has recently been observed in natural systems (Prokofiev *et al.*, 2016, and references therein). Alternatively, separation of an immiscible Bi melt, as demonstrated by Tooth *et al.*, (2011), could have taken place at a late stage of formation of the host quartz to allow the melt to be readily trapped and preserved as inclusions.

The point to be stressed is the existence of Bi melts in cassiterite–quartz veins. This observation reinforces the long-noticed spatial association of Bi and tin greisens (e.g., Ahlfeld, 1931), provides empirical support and expands the applicability of the “Liquid Bismuth Collector Model” (Douglas *et al.*, 2000; Ciobanu *et al.*, 2005).

10.6. Conclusion

The existence of Bi melt has been speculated and considered instrumental to the formation of some metalliferous deposits, but not convincingly observed in nature. The petrographic observation of trail-forming blebs of native bismuth in hydrothermal quartz and cassiterite from the Santa Bárbara tin deposit provides robust evidence for the presence of Bi melts. Such bismuth melt testifies to a temperature of >250°C and reduced conditions at low sulfur fugacity.

10.7. Acknowledgements

We gratefully acknowledge ERSA (Estanho Rondônia SA) and CSN Mineração SA, particularly chief exploration geologist Henrile Meireles, for permission to access the Santa Bárbara Mine area and financial support to fieldworks. We thank the colleagues at ERSA that took part in the fieldwork and our fellow researchers Tércio Assunção Pedrosa and Rafael Lopes for the BSE images. We acknowledge the Microscopy and Microanalysis Laboratory (LMic) of the Universidade Federal de Ouro Preto, member of the FAPEMIG-supported Microscopy and Microanalysis Network of Minas Gerais. We express our gratitude to the very insightful comments made by S. Salvi, V. Kamenetsky and an anonymous reviewer.

This work was supported by CNPq (Project numbers 424909/2016-2 and 308781/2014-7), FAPEMIG (Project number PPM 00357-17) and CDTN/CNEN (project 0614.26 and scholarships) and is part of an ongoing PhD. work at CDTN/CNEN.

10.8. References

- Ahlfeld, F., 1931. The tin ores of Uncia – Llallagua, Bolivia: *Economic Geology*, 26, 241–257.
- Ahlfeld, F., 1958. Zinn und Wolfram. Enke-Verlag, Stuttgart, 210 p.
- Ahlfeld, F., Schneider-Scherbina, A., 1964. Los Yacimientos Minerales y de Hidrocarburos de Bolivia, Boletín n° 5 del Departamento Nacional de Geología de Bolivia.
- Assadzadeh, G.E., Samson, I.M, and Gagnon, J.E., 2017. Evidence for aqueous liquid-liquid immiscibility in highly evolved tin-bearing granites, Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Chemical Geology*, 448, 123–136.
- Bettencourt, J. S., Leite Jr., W. B., Goraieb, C. L., Sparrenberger, I., Bello, R. M. S., Payolla, B. L., 2005. Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: fluid inclusions and stable isotope characteristics. *Lithos*, 80, 363-386.
- Bayliss, P., 1991. Crystal chemistry and crystallography of some minerals in the tetradymite group. *American Mineralogist*, 76, 257-265.
- Cepedal, A.; Fuertes-Fuente, M.; Martín-Izard, A.; González-Nistal, S.; Rodríguez-Pevida, L. 2006. Tellurides, selenides and B-mineral assemblages from de Río Narcea Gold Belt, Asturias, Spain: genetic implications in Cu–Au and Au skarns. *Mineralogy and Petrology*, 87, 277-304.

- Ciobanu, C. L., Birch, W. D., Cook, N. J., Pring, A., Grundler, P. V., 2010. Petrogenetic significance of Au-Bi-Te-S associations: The example of Maldon, Central Victorian gold province, Australia. *Lithos*, 116, 1-17.
- Ciobanu, C.L., Cook, N.J., Pring, A., 2005. Bismuth tellurides as gold scavengers. In: *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge* (J. W. Mao and F. P. Bierlein, eds.) Springer, Berlin, pp. 1383–1386.
- Cockerton, A. B. D, Tomkins, A. G. 2012. Insights into the Liquid Bismuth Collector Model Through Analysis of the Bi-Au Stormont Skarn Prospect, Northwest Tasmania. *Economic Geology*, 107, 667-682.
- Cook, N. J.; Ciobanu, C. L. 2004. Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga system, Metaliferi Mts., Romania: Paragenesis and significance. *Mineralogical Magazine*, 68(2), 301-321.
- Cook N. J., Ciobanu, C. L., Wagner, T., Stanley, C. J., 2007. Minerals of the system Bi-Te-Se-S related to the Tetradyrite archetype: review of classification and compositional variation. *The Canadian Mineralogist*, 45, 665-708.
- Douglas, N., Mavrogenes, J., Hack, A., England, R., 2000. The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. *AGC Abstracts* 59, 135.
- Kurguzova, A. V., Smirnov, S. Z., Klyukin, Y. I., Karmanov, N. S., 2014. Bi-Rich Fluid Inclusions in Quartz from Zwitter Related to Li-F Granite in the Severny Pluton, Chukchi Peninsula: An Insight into Bismuth Behavior during Greisenization Process. *Geology of Ore Deposits*, 56 (8), 629-636.
- Lang, J. R., Baker, T., 2001. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. *Mineralium Deposita*, 36, 477-489.
- Leube, A., and Stumpfl, E.F., 1963. The Rooiberg and Leeuwpoort tin mines, Transvaal, South Africa: Part II. Petrology, mineralogy and geochemistry.: *Economic Geology*, 58, 527–557.
- Marshall, D. 2008. Economic Geology Models 2. Melt Inclusions of Native Silver and Native Bismuth: A Re-examination of Possible Mechanisms for Metal Enrichment in Five-Element Deposits. *Geoscience Canada*, 35, 137-145.
- Nathans, M.W., and Leider, M., 1962. Studies on bismuth alloys. I. Liquidus curves of the bismuth–copper, bismuth–silver, and bismuth–gold systems: *Journal of Physical Chemistry*, 66, 2012–2015.
- Pollard, P. J., Pichavant, M., Charoy, B., 1987. Contrasting evolution of fluorine- and boron-rich tin systems. *Mineralium Deposita*, 22, 315-321.

Prokofiev, V. Y., Kamenetsky, V. S., Selektor, S. L., Rodemann, T., Kovalenker, V. A., Vatsadze, S. Z., 2017. First direct evidence for natural occurrence of colloidal silica in chalcedony-hosted vacuoles and implications for ore-forming processes. *Geology*, 45, 71-74.

Ramdohr, P., 1950. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen: Akademie-Verlag, Berlin, 826 p.

Roedder, E. 1984. *Fluid Inclusions*. Reviews in Mineralogy, Volume 12. Mineralogical Society of America. 644 p.

Shcherba, G.N., 1970. Greisens. *International Geology Review*, 12, 114–150.

Sillitoe R.H. 1991. Intrusion-related gold deposits. In: *Gold Metallogeny and Exploration* (R. P. Foster, ed.) Blackie, Glasgow & London. p. 165-209.

Thompson, J.F.H., Sillitoe, R.H., Baker, T., Lang, J.R., Mortensen, J.K. (1999) Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. *Mineralium Deposita*, 34, 323-334.

Tooth, B., Brugger, J., Ciobanu, C., and Liu, W., 2008. Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids, *Geology*, 36, 815–818.

Tooth, B., Ciobanu, C. L., Green, L., O'Neill, B., Brugger, J., 2011. Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5423-5443.

Webster, J.D., Thomas, R., Rhede, D., Förster, H.-J., Seltmann, R., 1997. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2589–2604.

11. Ocorrência de teores anômalos de ETR e anomalia de Ce em granito feldspatizado (Artigo 4)

Este capítulo consiste em resultados e interpretações realizados pelo bolsista que futuramente integrarão um trabalho mais extenso, a ser elaborado em parceria com outros bolsistas do laboratório e a com empresa responsável pela área. Dessa forma, ficam aqui provisoriamente organizados na forma de artigo.

Origin of anomalous REE content and Ce-depleted bastnäsite-La in feldspathized rare metal granite, Rondônia Tin Province, Brazil

Frederico Sousa Guimarães, Mônica Elizetti Freitas, Francisco Javier Rios, , Alexandre Raphael Cabral, Clemente Récio Hernández, Henrile Meireles

11.1. Abstract

Rare-earth elements and Li are materials of rising importance for technological and 'green' applications, and are the subject of growing interest as possible byproducts of rare metal exploration in evolved granites. At the Grenville-age Santa Bárbara deposit, Rondônia Tin Province, Brazil, rare metals are mined from greisen rock which is depleted in REE in relation to their corresponding unaltered granite. However, some feldspathized granites have anomalous REE content of up to 4300 ppm and negative Ce anomaly. In these rocks, REE are bound to monazite, bastnäsite-Ce and bastnäsite-La. The first two occur as inclusions in mica and feldspar and have flat LREE profile similar to fresh granite. The latter occurs as fine grained filaments and flakes which overgrow zircon and other REE minerals, and also fill holes near the contacts between feldspar and mica. Petrographic and EPMA data suggest monazite and bastnäsite-Ce are the original magmatic REE minerals in granite. Formation of bastnäsite-La can be explained by metasomatism of the granite by a feldspathizing fluid rich in Na–K–REE, owing to the breakdown of feldspars and monazite during greisenization of a neighboring granite. The low Ce content of the fluid is interpreted to be due to its oxidizing conditions, which prompted precipitation of cerianite.

11.2. Introduction

Tin granites are the main global source of Sn, and their occurrence is spatially, chemically and temporally related to highly evolved granitic magmas and late-magmatic alteration by metal-rich

residual hydrothermal fluids (Shcherba, 1970; Taylor, 1979; Pollard and Taylor, 1986). These granites often host anomalous contents of HFSE, lithophile and volatiles e.g. Rb, Cs, Li, Th, U, rare-earth elements (REE), Nb, Ta, W, Be, B and F. Minerals such as ilmenite, columbite-tantalite, wolframite-scheelite are common byproducts of cassiterite mining.

The growing demand for technological materials –viz. green electronics and renewable energy industries– presses for new potential sources of REE and Li. While tin granites cannot compete with conventional REE and Li deposits in terms of grade, the extraction of high-technology byproducts from cassiterite concentrate may not only be economically viable but also environmentally responsible. For example, zinnwaldite from tin-granite and their micaceous tailings has been proposed as a non-conventional source of Li-carbonate (Jandová et al., 2010; Siame and Pascoe, 2011; Martin et al., 2017; Rentsch et al., 2018); and recent works suggested tin granites as potential sources of LREE phosphates and fluorocarbonates, and as precursors to ion-adsorbed HREE-bearing clays (Santana et al., 2015; Wang et al., 2015; He et al., 2017; Zapata and Botelho, 2018). Among other possible byproducts, fluorotopaz is a cheap raw material for low-temperature production of high-purity mullite for advanced ceramics (Miao, 1999; Monteiro et al., 2004; Pyzik et al., 2008; Abdullayev et al., 2020). For those reasons, evaluating the occurrence, origin and content of these non-conventional resources on rare metal granites is of increasing importance.

In this work, we evaluate a hydrothermalized granite sample from the Santa Bárbara deposit, Rondônia Tin Province, Brazil. The REE content of this sample is several times higher than in adjacent granite, but its Ce content is similar. Mineralogy, distribution and mineral chemistry of REE in this sample are assessed and compared with neighboring fresh granite and greisen. A tentative model is proposed to explain the anomalous REE content, the negative Ce anomaly, and the differences in mineral chemistry.

11.3. Geological background

The tin granites and associated placers of the Pitinga and the Rondonia tin provinces of the Amazonian Craton are the two largest tin producers in Brazil. The Amazonian craton is composed of Archean to Neoproterozoic provinces (Fig. 1A) that were accreted together through successive SW-verging belts (Tassinari and Macambira, 1999; Tassinari et al., 2000; Santos et al., 2008; Scandolara et al., 2013). In the Pitinga Tin Province (PTP), peralkaline cryolite-bearing tin granite emplacement is related to a single granite suite, the 1822 ± 22 Ma Madeira Suite (zircon U–Pb ages, Bastos Neto et al., 2014). The Rondonia Tin Province (RTP) on the other hand hosts seven well known metaluminous to peraluminous topaz-bearing tin granite suites (Fig. 1B) with ages ranging from 1600 to 970 Ma (Bettencourt et al., 1999).

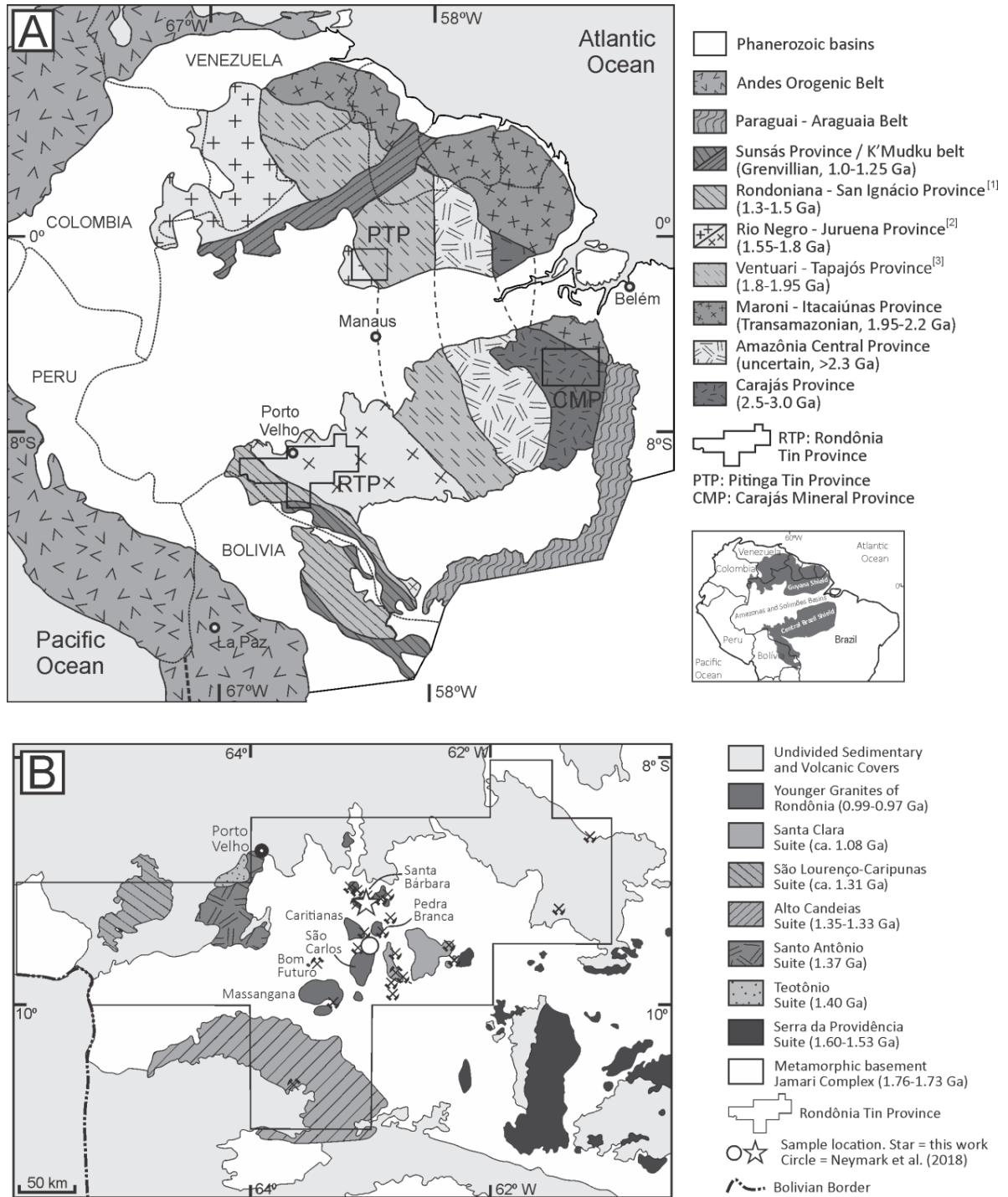


Fig. 1: (A): Tectono-structural map of the Amazonian Craton and location of the Rondônia Tin Province. Modified from Santos (2008), Tassinari & Macambira (1999). (B): Geological map of the Rondônia Tin Province. According to Santos et al. (2008): [1]: Part of the 1.45-1.10 Ga Sunsás Province. [2]: Divided into Rio Negro (north) and Rondônia-Juruena (south) provinces. [3]: Alternatively interpreted as a 2.03-1.88 Ga province (Tapajós-Parima Province)(Santos et al., 2008).

The youngest and most fertile suite of the RTP is the Younger Granites of Rondonia (YGR), the zircon U–Pb crystallization ages of which are 995–974 Ma. The suite comprises several cogenetic fertile granitic massifs – e.g., Pedra Branca, São Carlos, Massangana, Santa Maria, Caritianas, Bom Futuro, Santa Bárbara massifs; which host Sn mineralization in different styles, such as pegmatite pods and pockets, vein swarm and stockwork in the Bom Futuro massif (Lowell and Ahl, 2000; Souza and Botelho, 2009) but cupola endogreisen and cassiterite-bearing veins in the Santa Bárbara massif (Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2005b).

11.3.1. Santa Bárbara massif

The Santa Bárbara massif consists in granites with an A-type, alkali-rich, ilmenite-series, ferroan chemical signature. Trace element chemistry, petrography and field criteria led to the distinction of three subunits (Sparrenberger et al., 2002; Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2005b): 1) an early, metaluminous, fine- to medium-grained, porphyritic syenogranite (993 ± 5 Ma, monazite U–Pb age); (2) a peraluminous, medium- to coarse-grained, porphyritic syenogranite (989 ± 13 Ma, monazite U–Pb age); and (3) a late, tin-bearing, porphyritic albite–microcline granite (978 ± 13 Ma, zircon U–Pb age) (Fig. 2).

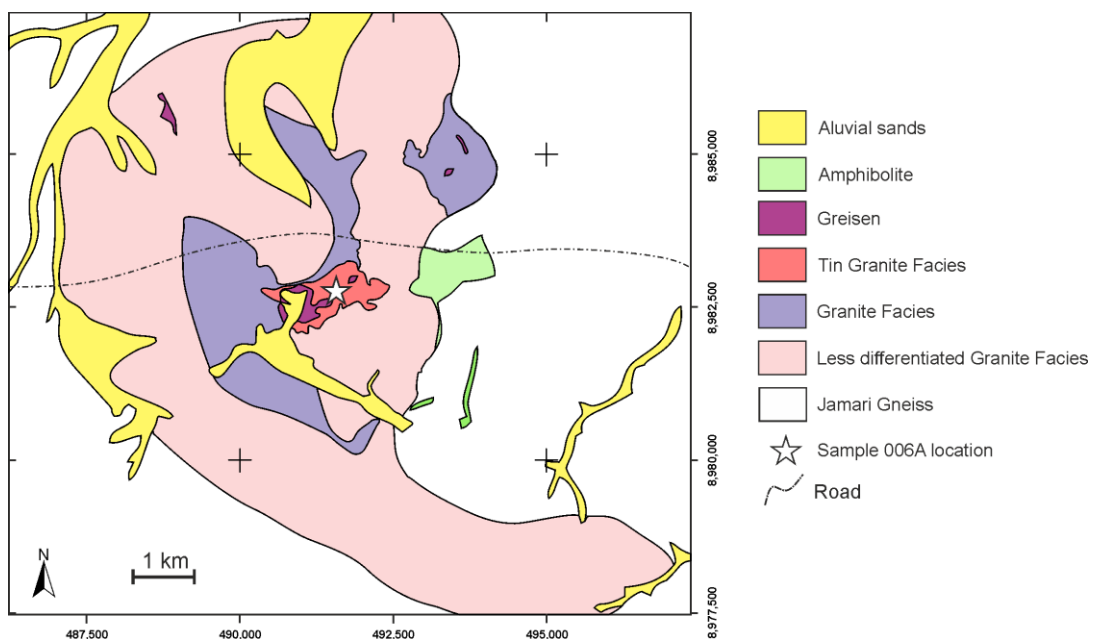


Fig. 2: Lithological map of the study area, Santa Bárbara Massif, Rondônia Tin Province, Brazil. The location of sample 006 is marked.

Pyroxenes and amphiboles are conspicuously rare in all units and CaO contents are lower than one percent. The accessory mineralogy includes topaz, ilmenite, cassiterite, fluorite, zircon, Nb-tantalate minerals, monazite, xenotime and REE fluorocarbonates.

Unit 3 is the main host of the Sn mineralization, which occurs as cupola greisens, cassiterite-bearing veins crosscutting the granite, and spatially associated placers currently mined for cassiterite, the byproducts of which are ilmenite and columbite-tantalite. The greisens of Santa Bárbara are feldspar-poor rocks significantly depleted in Na and Ca (< 0.1 wt.% CaO + Na₂O), U (Th/U ratios as high as 9.5) and REEs (10% the REE content of fresh granite), but rich in Li, Sn, Nb, W and Ta— up to 4200, 2400, 300, 176 and 63 ppm respectively (Guimarães et al., 2021). Mica K–Ar/Ar–Ar ages suggested a 20-30 Ma timespan between granite intrusion and greisen formation (Leite Jr et al., 2001; Bettencourt et al., 2005a), but recent cassiterite U–Pb ages indicate coevality between these two events (Guimarães et al., submitted data).

Granite spatially close to greisen and cassiterite-bearing veins shows different degrees of hydrothermal albitization, microclinization and greisenization (Sparrenberger, 2003; Guimarães et al., 2021). Some hydrothermally altered granite display major chemical and mineralogical changes, i.e. large scale replacement of feldspar by mica and low Ca and Na contents similar to greisen. For other granites the alteration is more elusive, as essential mineralogy and major elements content are preserved. In those cases alteration can be identified by microfabrics and anomalously high contents of certain trace elements, such U, Sn, Rb, Li and REE. For example, one sample studied by Guimarães et al. (2021), consisted in feldspathized granite with a highly anomalous total REE content of 4300 ppm (Fig. 3).

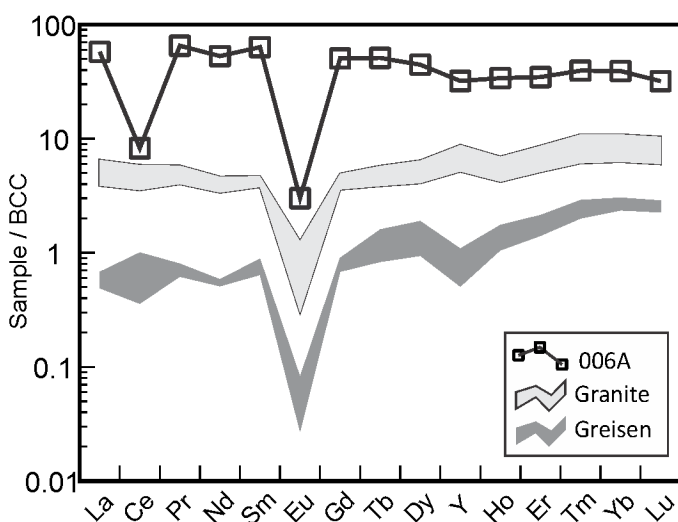


Fig. 3: REE content of fresh granite, greisen, and hydrothermalized granite 006A from the Santa Bárbara Massif, Rondônia Tin Province, Brazil (adapted from Guimarães et al., 2021).

11.4. Samples and Methods

Granite and greisen were collected from outcrops in the vicinity of the mining pit, and their petrography, whole-rock chemistry and mica composition were analyzed. Detailed sample description and bulk-rock analysis methodology of the samples were published by Guimarães et al (2021). This work focuses on sample 006A from that work.

The composition of REE minerals in thin sections was assessed with the JEOL JXA-8900 electron microprobe at the Microanalyses Laboratory of the Microscopy Center in UFMG, Belo Horizonte, Brazil. Operating conditions were 20 kV and 25 nA, with a beam width of 5 μm .

The following elements were analyzed, with standards, lines and counting times in parenthesis: F (CaF_2 , $K\alpha$, 10 s), Cl (chlorapatite, $K\alpha$, 20 s), P_2O_5 (LuPO_4 , $K\alpha$, 10 s), SO_3 (BaSO_4 , $K\alpha$, 10 s), SiO_2 (SiO_2 , $K\alpha$, 10 s), CaO (apatite, $K\alpha$, 10 s), BaO (BaSO_4 , $L\alpha$, 10 s), SrO (strontianite, $L\alpha$, 20 s), MgO (MgO , $K\alpha$, 10 s), MnO (MnO , $K\alpha$, 20 s), FeO (magnetite, $K\alpha$, 10 s), Al_2O_3 (Al_2O_3 , $K\alpha$, 10 s), PbO (crocoite, $M\alpha$, 20 s), TiO_2 , (TiO_2 , $K\alpha$, 20 s), ThO_2 (ThSiO_4 , $M\alpha$, 20 s), UO_2 (UO_2 , $M\alpha$, 20 s), La_2O_3 (LaPO_4 , $L\alpha$, 20 s), Ce_2O_3 (CePO_4 , $L\alpha$, 30 s), Pr_2O_3 (PrPO_4 , $L\beta$, 20 s), Nd_2O_3 (NdPO_4 , $L\alpha$, 10 s), Sm_2O_3 (synthetic silicate, $L\alpha$, 20 s), Dy_2O_3 (DyPO_4 , $L\beta$, 20 s), Y_2O_3 (YPO_4 , $L\alpha$, 20 s), Ho_2O_3 (synthetic silicate, $L\beta$, 20 s), Er_2O_3 (ErPO_4 , $L\alpha$, 20 s), Yb_2O_3 (YbPO_4 , $L\alpha$, 10 s), Lu_2O_3 (LuPO_4 , $M\alpha$, 10 s).

11.5. Results

11.5.1. Sample description

The granite outcrop 006 occurs in the vicinity of the greisen currently being mined at the Santa Bárbara mine (Fig. 2). It consists in white to pink, fine-grained, weathered granite from subunit 3. The outcrop is cut by three sets of veins, related to post-magmatic alteration stages described by Sparrenberger (2003): (1) a subvertical set consisting in lithian-siderophyllite-bordered cassiterite-bearing quartz veins. Veins are 3-4 mm to tenths of centimeters wide. Granite within 10-20 cm of these veins is greisenized i.e. feldspar is partially substituted by Li-F-mica with a specific trace-element signature (Guimarães et al., 2021); (2) narrow, mm-wide mica stockwork; and (3) mm-wide clay stockwork related to the late argilization stage (Fig. 4A-B).

The sample 006A was taken from a part of the outcrop in which no macroscopic alteration fabrics, no veins, and no feldspar substitution by mica were identified. Main mineralogy is quartz (40%), microcline (24%), albite (23%), lithian siderophyllite (9%) and topaz (4%). Mica is often interstitial to quartz and feldspars (Fig. 4C), but can also occur as large crystals or aggregates. Accessory minerals are zircon, ilmenite, rutile, monazite, xenotime, bastnäsite, fluorite, cassiterite and niobium-tantalates, which occur mainly as minute inclusions in mica (Fig. 4D).

Whole-rock analyses showed that granite major element content was preserved – e.g. $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ content of 3%, while in greisenized granite and greisen is $<0.1\%$ (Guimarães et al., 2021). However, hydrothermal alteration can be inferred from micropetrography and from trace element chemistry – e.g. albitization and microclinization fabrics (Fig. 4E-F); anomalous contents of U and total REE; and a strong negative Ce anomaly (Fig. 3).

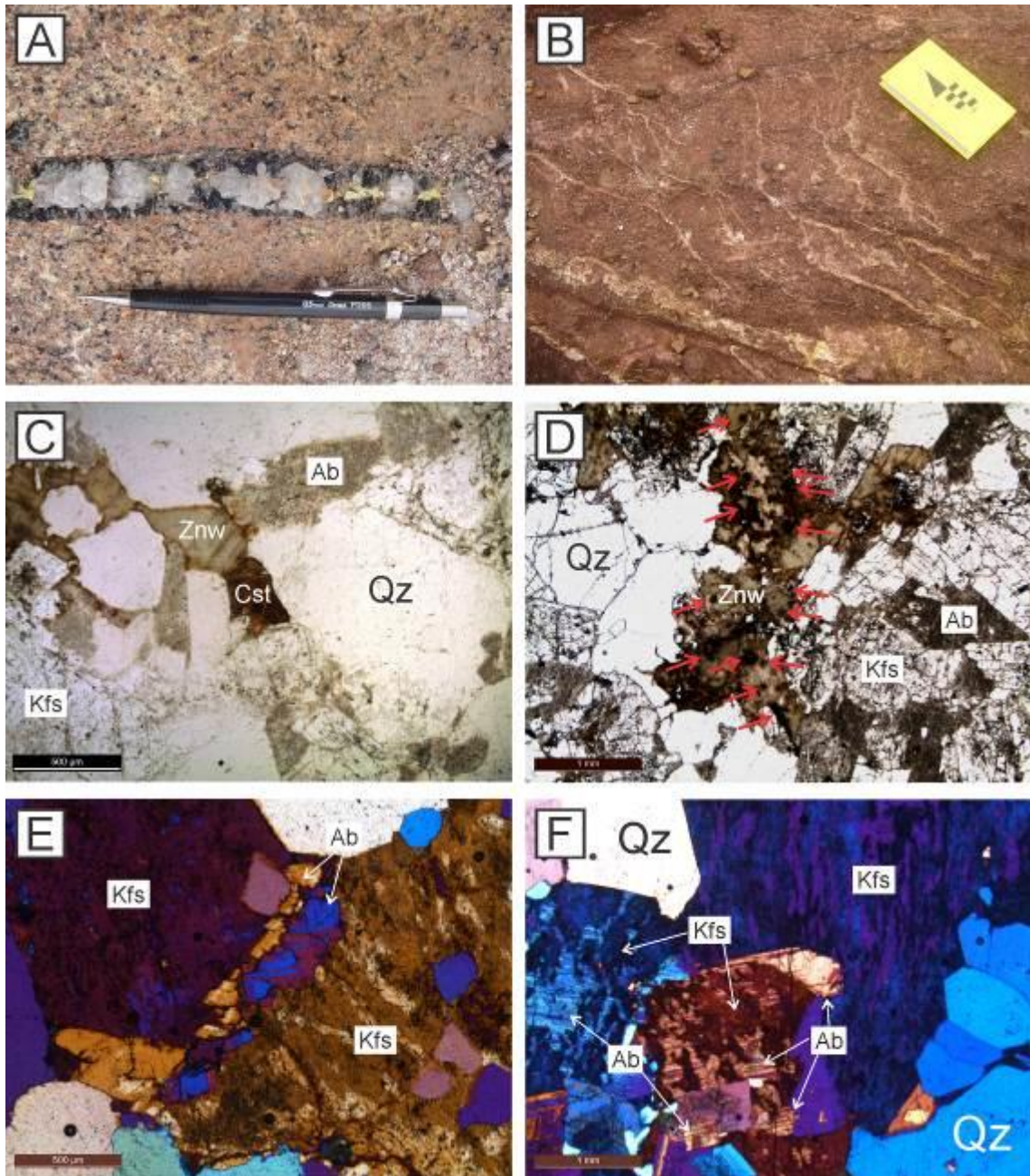


Fig. 4: Characteristics of granite sample 006A. (A) and (B) are outcrop photographs. (C) and (D) are transmitted plane-polarized light photomicrographs. (E) and (F) are transmitted, cross-polarized light photomicrographs with gypsum accessory plate inserted. (A) Light orange granite cut by subvertical quartz-cassiterite veins bordered by lithian-siderophyllite (black). (B) Stockwork of clay-mineral veinlets (white) related to the late argilization stage. (C) General fabric of the granite, containing K-feldspar, turbid albite, interstitial zinnwaldite and rare cassiterite grains. (D) Larger mica aggregates containing several inclusions of accessory minerals, including monazite, zircon, fluorite, rutile, ilmenite, columbite-tantalite and bastnäsite (red arrows). (E) Swapped-rims albitization texture. (F) Microclinized albite grains. Abbreviations: Ab = albite, Cst = cassiterite, Kfs = microcline, Qz = quartz, Znw = Zinnwaldite.

11.5.2. Rare earth mineralogy and mineral chemistry

Phosphates

Monazite is the most abundant REE mineral in fresh granites of the Santa Bárbara massif, occurring as anhedral to subhedral inclusions in zinnwaldite (Fig. 5A). In hydrothermalized granites, a finer-grained anhedral monazite often occurs associated with zircon and other accessory minerals (Fig. 5B). Monazite is rarer in greisen than in granite. When it occurs, it can display intense alteration and overgrowth by iron oxides, complex REE phases and florencite (Fig. 5C). The occurrence of xenotime is very similar to monazite, but less abundant.

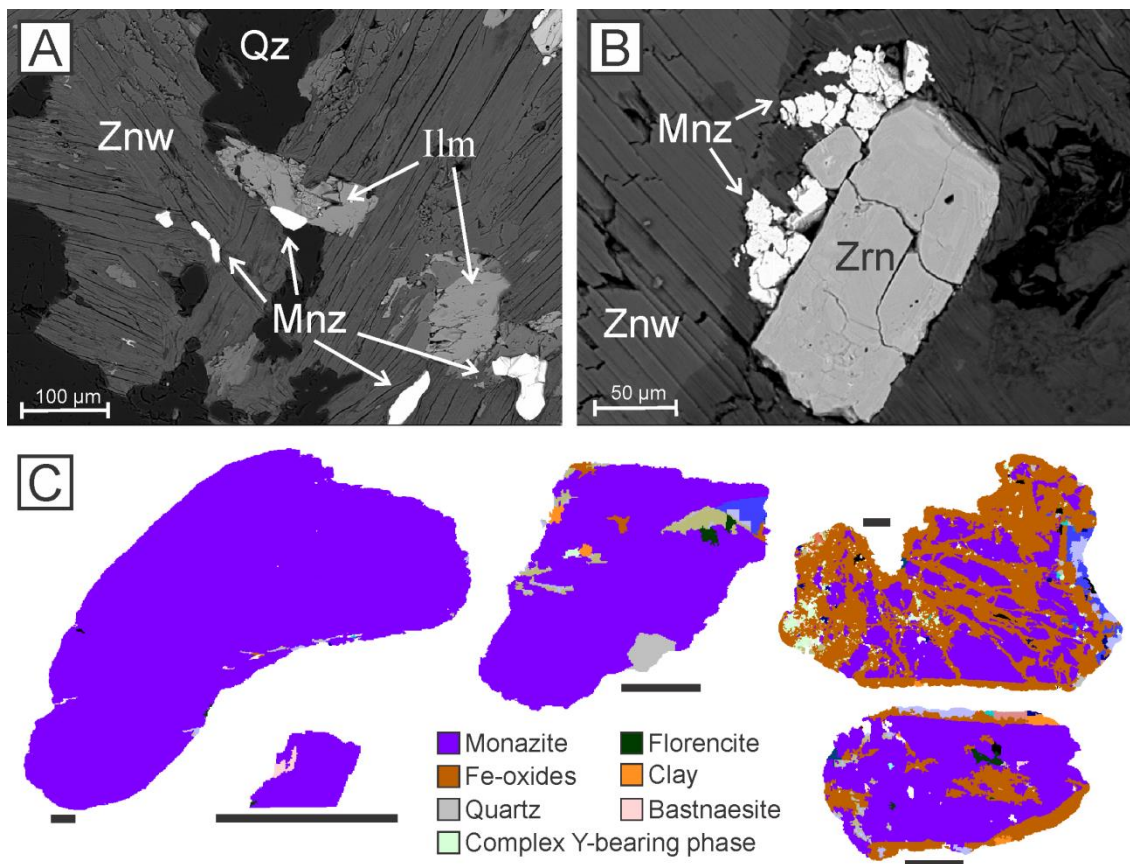


Fig. 5: Monazite grains. (A): BSE image of monazite inclusions in zinnwaldite. (B) BSE image of fine-grained monazite overgrowing zircon grains. (C) Monazite grains with full liberation (left), bearing REE inclusions (center) or intergrown with Fe-oxides (right). The black bar near each crystal is 100- μ m long.

Fluorocarbonates

Bastnaesite is the most abundant REE mineral in the fresh granites in Santa Bárbara after monazite. It generally occurs as granular, anhedral inclusions in zinnwaldite, sometimes related to other minerals also included in mica, such as zircon, columbite and monazite (Fig. 6A-B). It can also occur as filamentous, flaky or fibrous masses that fill holes and grain interstices in the contact between

zinnwaldite and feldspar, sometimes in a fine-grained assemblage containing quartz, clay minerals and feldspar (Fig. 6C-F).

Bastnäsite is zoned and its REE contents vary within the same grain. The massive, granular grains tend to be bastnäsite-Ce (0.21-0.59 apfu Ce and 0.11-0.29 apfu La) while bastnäsite-La (0.01-0.36 apfu Ce and 0.17-0.75 apfu La) tends to be related to fine-grained, fibrous crystals that occur alongside holes and interstices (Fig. 6D, E, F, G, I).

For the Ce-dominant group, the Ce x La contents are dispersed while for the La-dominant group, they are inversely correlated (Fig. 7A). The Th/U ratio varies between 2 and 300 for the Ce group and between 0 and 55 for the La group (Fig. 7B). The La-rich member tends to have a higher content of other LREE –e.g. 0.04-0.11 apfu Pr in the La-rich member versus 0.02-0.06 apfu in the Ce-rich (Fig. 7C). The contents of Ca and Th are higher for bastnäsite-Ce and positively correlated to each other (Fig. 7D).

Oxides and APS

Cerianite is an uncommon REE mineral in the fresh granites of the Santa Bárbara massif. However, it can be found in greisens and on weathered surfaces and saprolites. In either case, it generally overgrows or intergrows other REE minerals (such as bastnäsite and monazite), manganese oxides and clay minerals (Fig. 5C, 6J).

Florencite is an LREE aluminum-phosphate-sulfate, which occurs only in hydrothermally altered granites and greisens, as overgrowths in other REE minerals, such as monazite (Fig. 5C).

11.6. Discussions

11.6.1. Mineral identification and apfu calculations

The REE fluorocarbonates are minerals of complex identification and structure (Zeug et al., 2021). They are often understood as polysomatic layers of bastnäsite (REECO_3F) and synchisite ($\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$) components (Capitani, 2019), resulting in structural formulas which approach $\text{Ca}_x\text{REE}_y(\text{CO}_3)_{x+y}\text{F}_y$ or $(\text{CaCO}_3)_x \bullet (\text{REE CO}_3\text{F})_y$ such as bastnäsite ($\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$; $x=0$, $y=1$), parisite ($\text{Ca}(\text{REE})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$; $x=1$, $y=2$), Roentgenite ($\text{Ca}_2(\text{REE})_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$; $x=2$, $y=3$). However, the similar radii of Ca^{+2} and REE^{+3} also allow their direct substitution in the mineral structure, which generates a net charge of -1. This can be balanced by a coupled substitution of REE^{+3} by Th^{+4} (Zeug et al., 2021).

In this work, the low Ca contents and the positive correlation of Ca and Sr with Th suggest a Bastnäsite composition in which Ca is only present substituting for REE^{+3} . The F content and the analytical totals of analyses are in agreement with a bastnäsite composition.

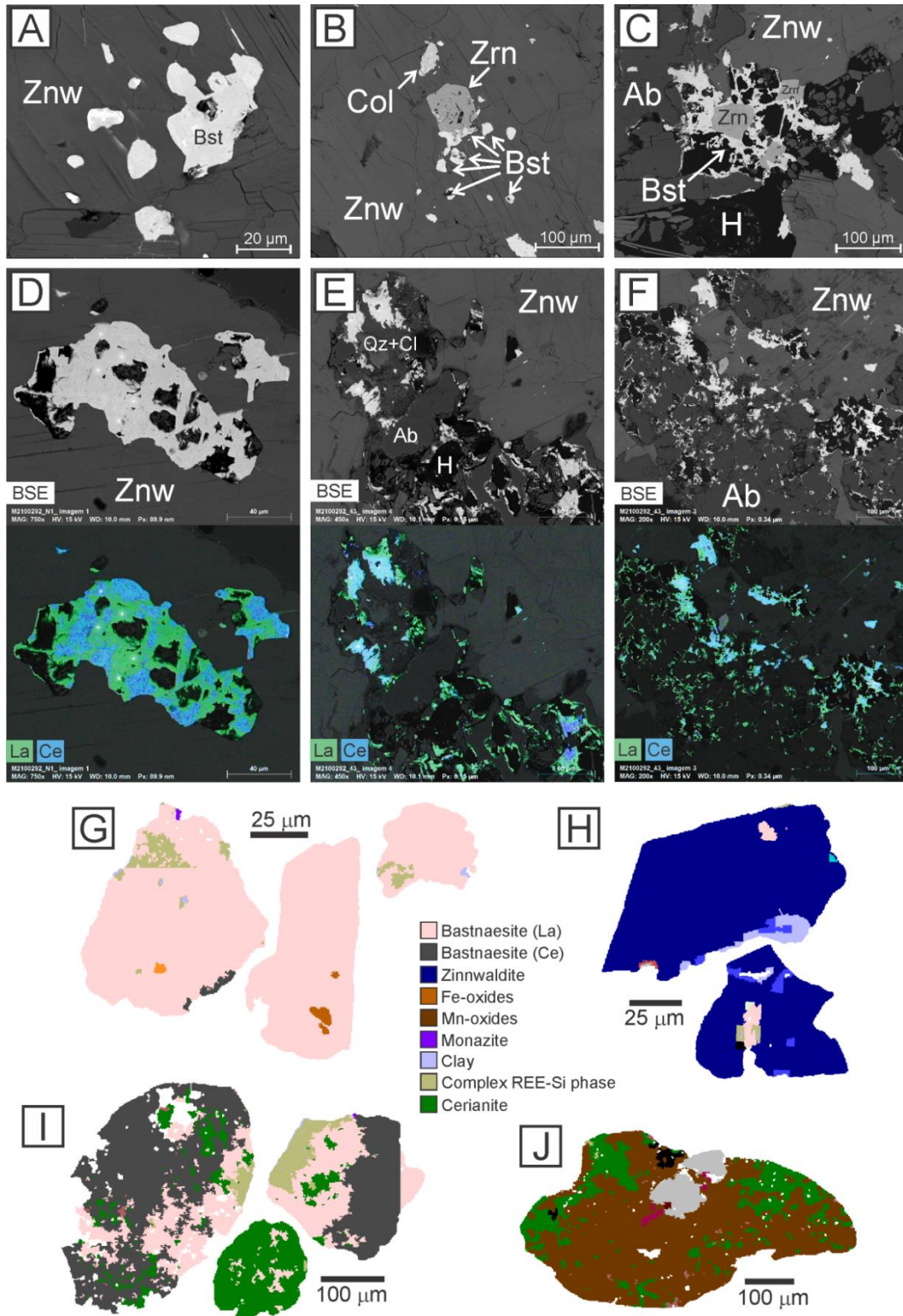


Fig. 6: Bastnäsite MEV and MLA maps. (A)-(C): BSE images. (D)-(F): BSE image (top) and EDS element map (bottom. Blue = Ce. Green = La). (G) to (J): MLA maps. (A) and (B): Granular inclusions of bastnäsite on mica. (C): Filamentous bastnäsite overgrowths in zircon. (D): Bastnäsite inclusion in zinnwaldite, with lower Ce proportion near holes (green color). (E) and (F): Flaky or filamentous bastnäsite crystals filling holes and interstices between albite and zinnwaldite. Notice how the finer, flakier grains are La-predominant (green) while the coarser, more massive grains are Ce-predominant (blue). (G): Highly liberated bastnäsite-Ce grains with inclusions of a complex silicate REE phase. (H): Bastnäsite as minute inclusions on zinnwaldite. (I) Overgrowths of cerianite over bastnäsite-La and bastnäsite-Ce intergrowths. (J): Overgrowths of Cerianite and Mn-oxides.

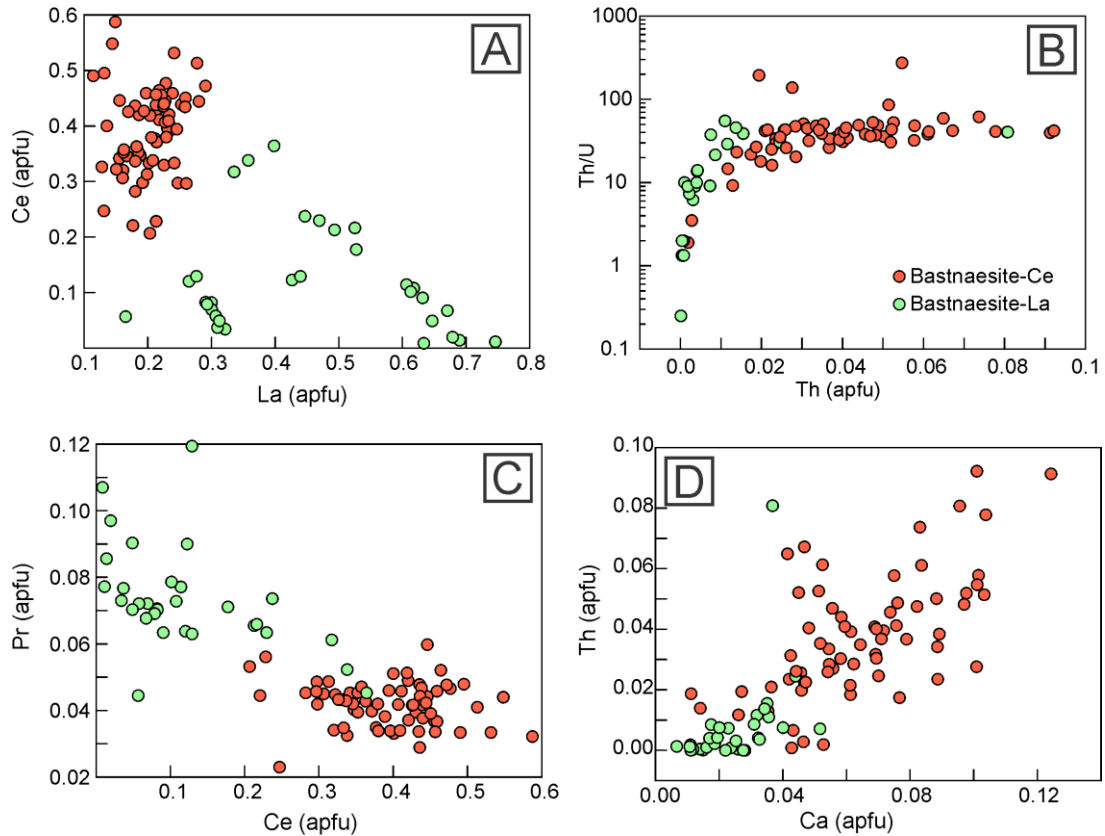


Fig. 7: Composition of bastnaesite in atoms per formula unit (apfu). (A): La vs. Ce. (B): Th vs. Th/U ratio (C): Ce vs. Pr. (D): Ca vs. Th.

For this reason, apfu were calculated based on the bastnaesite unit formula, normalized to 1 cation per formula unit, which includes REE^{+3} , Ca^{+2} , Th^{+4} and U^{+4} . Since CO_3 content can't be determined via EPMA, its content was estimated based on the 'missing mass' needed to reach 100 wt. % and on charge balance.

The F-containing site can also be occupied by minor Cl and OH^- , however, hydroxylbastnaesite is very rare in nature since it strongly favours F (Gysi and Williams-Jones, 2015). As such, a fluid with as little as 2.5% F will form fluorobastnaesite in which this anion site is > 90% occupied by F (Hsu, 1992). Given the high F content in the Santa Barbara granite (Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2016; Guimarães et al., 2021), it is unlikely that OH^- will be a relevant component of the Santa Barbara's bastnaesite.

11.6.2. Source of REE content of sample 006A

The hydrothermalized granite sample 006A analyzed by Guimarães et al. (2021) has REE contents of 4300 ppm, which is approximately 8 times higher than fresh granite and 40 times higher than greisen (Fig. 3). The sample has a very strong Ce anomaly ($\text{CeN}/(\text{LaN} \times \text{PrN})^{0.5} = 0.13$), due to its Ce content being close to the Ce content of fresh granite. This suggests that a candidate hydrothermal fluid that

altered granite 006A was rich in REE but Ce-depleted, which caused a large intake of REE into the rock, but almost no Ce intake.

In magmatic environments, REE except for Eu tend to be found mostly as +3 cations with similar ionic radius. As such, magmatic processes generally aren't selective for specific REE (Henderson, 1983). This is also the case for U^{+4} and Th^{+4} , which have similar geochemical behaviors under magmatic conditions, conserving the Th/U ratio (Bau, 1996). However, under oxidizing hydrothermal and even supergenic conditions, Ce^{+3} can be converted to Ce^{+4} which is highly insoluble and precipitates as cerianite (CeO_2), while the other REE remain mostly in solution (Braun et al., 1990). The REE profile of the fluid will be a mirror-image of the REE profile of precipitated cerianite, viz. the well-documented negative Ce anomaly in seawater due to Ce being incorporated as cerianite into seafloor manganese nodules (e.g. Piper, 1974; de Baar et al., 1988). Uranium has the opposite behavior: due to the high solubility of U^{6+} in oxidized aqueous fluids even at low temperatures, oxidized fluids can significantly alter the Th/U ratio of geological materials by preferentially leaching U over Th (Fronzel, 1958; Bau, 1996; Liu et al., 2019). It is likely that the high U and REE contents of sample 006A can be explained due to alteration by an oxidized aqueous fluid which could solubilize REE^{+3} and U^{+6} but was poor in Ce, due to redox-precipitated Ce^{+4} as cerianite.

This begs the question of what is the source of that U and REE, i.e. where were they leached from by the fluid. A candidate would be an oxidized rock depleted in REE and U, such as the Santa Bárbara greisens.

11.6.3. Bastnäsite varieties

F-carbonates are strongly LREE-selective (Williams-Jones and Wood, 1992) and bastnäsite-Ce is much more common in nature than bastnäsite-La. It has been proposed that this is simply a result of Ce being two times more abundant in the continental crust than La (Hsu, 1992). Therefore, bastnäsite that displays a flat crust-normalized REE profile is bastnäsite-Ce (Rudnick and Gao, 2003). In order to form, bastnäsite-La may require a process which fractions La and Ce in different magnitudes, such as oxidation to REE^{+4} , which is strongly Ce-selective. For example, alteration of bastnäsite-Ce, monazite and fluocerite-Ce in oxidizing environments is known to produce bastnäsite-La and cerianite (Styles and Young, 1983).

In this work, both bastnäsite-Ce and -La varieties were observed in sample 006A. The La-dominated group has a lower content of impurities (Ca, Fe, Th, and U) and a lower Th/U ratio. The REE profiles of bastnäsite-Ce normalized for the bulk continental crust are relatively flat in the LREE region and average Ce anomaly is 1.06 (Fig. 8A, B); which reinforces the suggestion that Ce predominance is simply a matter of relative crustal abundance. This REE profile is consistent with the profiles of

monazite and the non-altered granite, which have flat crust-normalized LREE profiles and Ce anomalies close to 1 (Fig. 8A, B). In contrast, bastnäsite-La has a strongly negative Ce anomaly, ranging from 0.01 to 0.6, and a mean of 0.18. This is similar to the negative Ce anomaly registered for the altered granite sample 006A, which is 0.13 (Fig. 8B, C).

The groups also differ regarding fabric. Bastnäsite-Ce forms bulkier, massive crystals, while bastnäsite-La overgrows it as fine grained filaments or flakes. The fine grained filaments are also often related to holes or cavities in mica, feldspar, bastnäsite-Ce, and in the contacts between them. These fabrics suggest a later formation of bastnäsite-La when compared to bastnäsite-Ce and to the magmatic components of the rock.

The different fabrics and compositions suggest that bastnäsite-La was formed by a different process than bastnäsite-Ce. We propose formation of bastnäsite-La is related to the Ce-depleted, REE-rich fluid that metasomatized granite 006A. In that case, Bastnäsite-La would be expected to have a REE profile which is a complementary, mirror-image of the REE profile of cerianite, which seems to be the case (Fig. 8D).

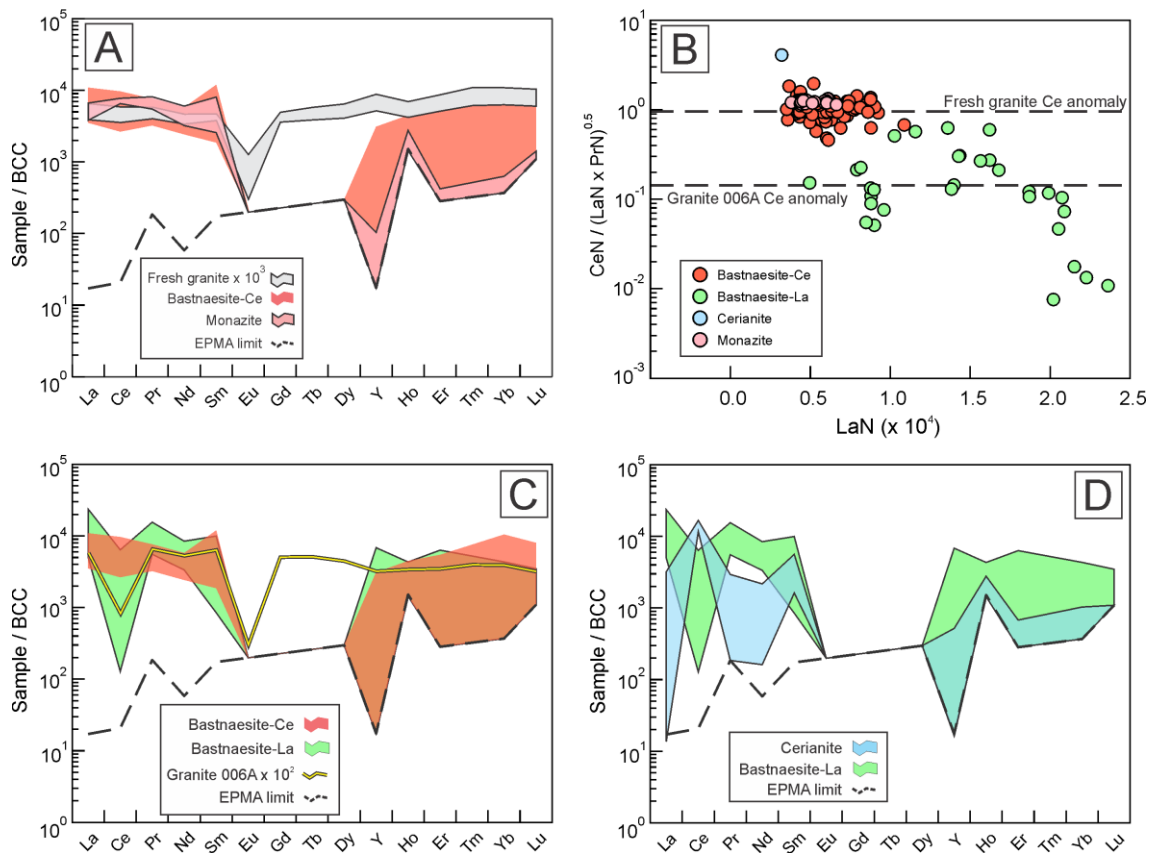


Fig. 8: Compositional diagrams of REE minerals. (A), (C) and (D): spider REE profiles of minerals and rocks. (B): Cerium anomaly diagram of bastnäsite-La and -Ce, monazite and cerianite

11.6.4. Model of formation of REE minerals in granite 006A

This model for the alteration of granite 006A assumes an initial condition of a relatively homogenous granite mass in the late-magmatic stage (Fig. 9A), with a major and trace-element composition similar to the 'fresh granite' samples of Guimarães et al. (2021). The assumption of an initially chemically homogenous rock is reasonable, given the chemical similarity between granite samples at the Santa Bárbara deposit which are several hundred meters apart, and the fact that our working model will encompass only a small scale of a few tenths of meters (Fig. 2).

In the first alteration stage, late-magmatic fluids exsolve from the crystallizing rock, migrate into the granite cupola and cause greisenization reactions, which are characterized mainly by replacement of feldspar and magmatic mica by quartz, zinnwaldite (lithium-mica) and topaz, which enriches the fluid with K and Na (Pirajno, 2009 and references therein). The content of HFSE in the greisen mica is orders of magnitude lower than in granite mica, so these exsolved metals tend to precipitate as ore minerals (Guimarães et al., 2021). At this stage, the whole-rock REE and U content have been demonstrably reduced by a factor of ~ 8 and ~ 3 , respectively (Fig. 3), which means REE and U were leached by the fluid during alteration (Fig. 9B). This is suggested to have occurred due to leaching of magmatic monazite during greisenization, which is evidenced by its substitution by iron oxides, complex REE phases, and florencite (Fig. 5C).

This alteration is understood as having an oxidizing character due to the slight positive Ce anomaly found in some greisens, the presence of APS and iron oxide in altered monazite, the selective leaching of U over Th, and the occurrence of spatially associated cerianite (Fig. 6I, J). Formation of cerianite is highly selective for Ce, which depletes the fluid in this element while keeping the content of other LREE virtually constant (Braun et al., 1990).

The resulting alteration fluid is therefore rich in REE, U, Na and K from the leaching of monazite, albite and microcline, and poor in Ce due to cerianite formation (Fig. 9C). The high alkali content of post-greisenization fluids is known to cause feldspathization (albitization, microclinization) in surrounding granites when interacting with them (Shcherba, 1970; Pollard, 1983; Pollard and Taylor, 1986; Stempok, 1987). Post-greisenization alteration is commonly recorded in the granites surrounding the Santa Bárbara greisen (Sparrenberger, 2003; Bettencourt et al., 2005b), and several superimposed overprints are recorded in the outcrop of granite 006 (Fig. 4A-B).

We propose granite 006 was subject to the post-greisenization overprint caused by this Na–K–U–REE-rich, Ce-depleted fluid (Fig. 9D), which caused pervasive feldspathization (Fig. 4E, F) and formation of fine grained bastnäsite-La with very low Ce content and very low Th/U ratio (Fig. 7). This

variety precipitated in empty, fluid-rich spaces near the contact of F-bearing mica and neoformed feldspar, and also as overgrowths over previously present bastnäsite-Ce (Fig. 6).

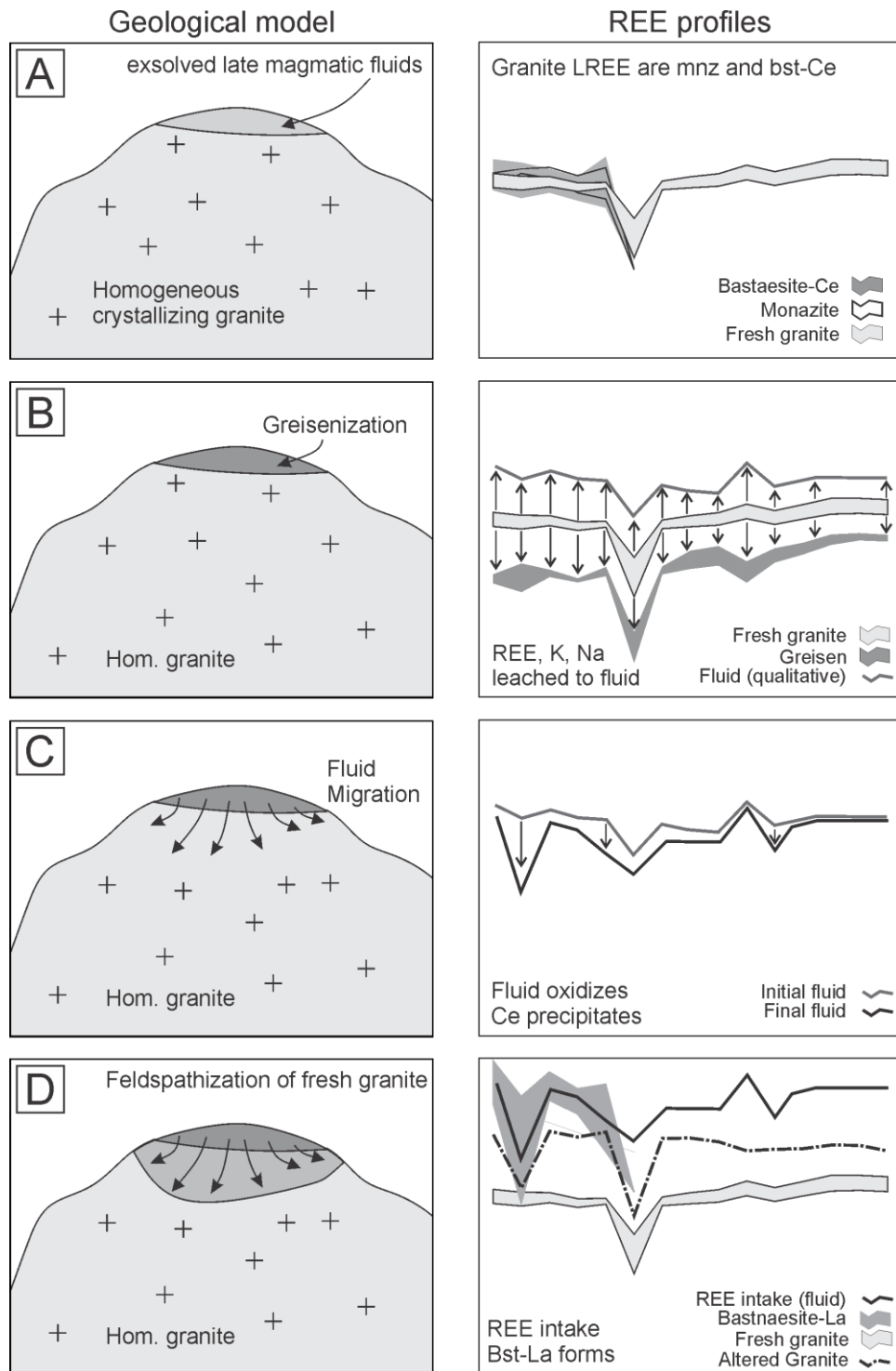


Fig. 9: Simplified geological model of the REE alteration at the Santa Bárbara massif, Rondônia Tin Province, Brazil (left), and corresponding REE profile of rocks and fluids at each step. (A): crystallization of homogeneous granite with flat REE profiles due to LREE being incorporated mostly in bastnäsite-Ce (bst-Ce) and monazite (mnz). (B) Greisenization leaches elements out of the granite producing REE-K-Na-depleted greisens. (C) REE-K-Na-rich fluid migrates and precipitates cerianite due to oxidation, changing REE profile of fluid. (D) REE-K-Na-rich feldspathizes granite and forms Ce-poor bastnäsite-La (bst-La). Granite REE content increases eightfold with almost no change in Ce content. Fluid compositions are qualitative. Mineral intervals are only shown for LREE due to the low content and high quantification limit for HREE in bastnäsite and monazite.

11.7. Conclusions

Late to post-magmatic hydrothermal alteration at Santa Bárbara massif, Rondônia Tin Province, Brazil, produces greisen rock which is depleted in REE when compared to the precursor granite. As a consequence, the resulting fluid is rich in REE and alkalis, and in the case of oxidized fluids, Ce will partition out of the fluid due to highly insoluble tetravalent Ce precipitating as cerianite. This fluid may then metasomatize neighboring granite producing feldspathization and increased REE content. This is recorded in a heavily hydrothermalized outcrop 006A in which feldspathization fabrics are widespread and REE contents may reach 4300 ppm. This represents REE enrichment by a factor of ~8 when compared to fresh granite. The Ce content of granite 006A, however, is similar to fresh granite, indicating almost no Ce intake during metasomatism.

The REE mineralogy of granite 006A includes monazite and bastnäsite-Ce that have flat REE profiles consistent with the fresh granite profile, suggesting that they are the original magmatic and late-magmatic REE minerals of the fresh rock. It also includes a second variety of bastnäsite-La, which is late in relation to monazite and bastnäsite-Ce, overgrowing previous minerals and filling holes as fine-grained filaments or flakes. This variety is Ce-depleted and has a high Th/U ratio, suggesting it formed during metasomatism by the feldspathizing fluid.

11.8. Referências bibliográficas

- Abdullayev, A., Zemke, F., Gurlo, A., and Bekheet, M. F., 2020, Low-temperature fluoride-assisted synthesis of mullite whiskers: *RSC Advances*, v. 10, p. 31180–31186.
- de Baar, H. J. W., German, C. R., Elderfield, H., and van Gaans, P., 1988, Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1203–1219.
- Bastos Neto, A. C., Ferron, J. T. M. M., Chauvet, A., Chemale, F., Lima, E. F. de, Barbanson, L., and Costa, C. F. M., 2014, U–Pb dating of the Madeira Suite and structural control of the albite-enriched granite at Pitinga (Amazonia, Brazil): Evolution of the A-type magmatism and implications for the genesis of the Madeira Sn–Ta–Nb (REE , cryolite) world-class deposit: *Precambrian Research*, v. 243, p. 181–196.
- Bau, M., 1996, Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems : evidence from Y / Ho , Zr / Hf , and lanthanide tetrad effect: p. 323–333.
- Bettencourt, J. S., Tosdal, R. M., Leite, W. B., and Payolla, B. L., 1999, Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondonia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil-I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications: *Precambrian Research*, v. 95, p.

41–67.

- Bettencourt, J. S., Sparrenberger, I., Leite Jr, W. B., Payolla, B. L., Onoe, A. T., and Tosdal, R. M., 2005a, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating laser system dating of zinnwaldite and muscovite from tin deposits of the Rondonia Tin Province, Brazil: evidence for multiple mineralization episodes, in SEG, MME, and SBG eds., 1^o Simposio Brasileiro de Metalogênese: Gramado.
- Bettencourt, J. S., Leite, W. B., Goraieb, C. L., Sparrenberger, I., Bello, R. M. S., and Payolla, B. L., 2005b, Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics: *Lithos*, v. 80, p. 363–386.
- Bettencourt, J. S., Juliani, C., Xavier, R. P., Monteiro, L. V. S., Bastos, A. C., Klein, E. L., Assis, R. R., Barbosa, W., Jr, L., Moreto, C. P. N., Marcello, C., Fernandes, D., and Paulo, V., 2016, Metallogenic systems associated with granitoid magmatism in the Amazonian Craton: An overview of the present level of understanding and exploration significance: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 68, p. 22–49.
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A., and Guillet, B., 1990, Cerium anomalies in laterite profiles: *Geochimica Cosmochimica Acta*. 54, p. 781-795., v. 54, p. 781–795.
- Capitani, G., 2019, HRTEM investigation of bastnäsite-parisite intergrowths from Mount Malosa (Malawi): ordered sequences, polysomatic faults, polytypic disorder, and a new parisite-(Ce) polymorph: *European Journal of Mineralogy*, v. 31, p. 429–442.
- Fron del, C., 1958, Systematic mineralogy of Uranium and Thorium:, accessed at USGS Bulletin.
- Guimarães, F. S., de Oliveira, A. L. R., Amorim, L. E. D., Rios, F. J., Lehmann, B., Hernández, C. R., and Moraes, R., 2021, Lithium-mica composition as pathfinder and recorder of Grenvillian-age greisenization, Rondonia Tin Province, Brazil: *Geochemistry*.
- Gysi, A. P., and Williams-Jones, A. E., 2015, The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce): *Chemical Geology*, v. 392, p. 87–101.
- He, C., Xu, C., Zhao, Z., Kynicky, J., Song, W., and Wang, L., 2017, Petrogenesis and mineralization of REE-rich granites in Qingxi and Guanxi, Nanling region, South China: *Ore Geology Reviews*, v. 81, p. 309–325.
- Henderson, P., 1983, General geochemical properties and abundances of the rare earth elements.: *Rare Earth Element Geochemistry*, p. 1–32.
- Hsu, L. C., 1992, Synthesis and stability of bastnaesites in a part of the system (Ce,La)-F-H-C-O: *Mineralogy and Petrology*, v. 47, p. 87–101.

- Jandová, J., Dvořák, P., and Vu, H., 2010, Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3 : Hydrometallurgy, v. 103, p. 12–18.
- Leite Jr, W. B., Payolla, B. L., Bettencourt, J. S., and Tassinari, C. C. G., 2001, New K-Ar ages of the primary tin mineralization in the Rondônia Tin Province, Brazil., in Third South American Symposium on Isotope Geology, Extended Abstracts Volume: Pucón, p. 484–487.
- Liu, H., Zartman, R. E., Ireland, T. R., and Sun, W. dong, 2019, Global atmospheric oxygen variations recorded by Th/U systematics of igneous rocks: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 116, p. 18854–18859.
- Lowell, G. R., and Ahl, M., 2000, Chemistry of dark zinnwaldite from Bom Futuro tin mine, Rondônia, Brazil: Mineralogical Magazine, v. 64, p. 699–709.
- Martin, G., Schneider, A., Voigt, W., and Bertau, M., 2017, Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate: Minerals Engineering, v. 110, p. 75–81.
- Miao, X., 1999, Porous mullite ceramics from natural topaz: Materials Letters, v. 38, p. 167–172.
- Monteiro, R. R., Sabioni, A. C. S., and Costa, G. M. da, 2004, Preparação de mulita a partir do mineral topázio: Cerâmica, v. 50, p. 318–323.
- Piper, D. Z., 1974, Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 38, p. 1007–1022.
- Pirajno, F., 2009, Hydrothermal processes and mineral systems: 1–1250 p.
- Pollard, P. J., 1983, Magmatic and postmagmatic processes in the formation of rocks associated with rare-elements deposits: Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section B: Applied Earth Sciences), v. 92.
- Pollard, P. J., and Taylor, R. G., 1986, Progressive evolution of alteration and tin mineralization: Controls by interstitial permeability and fracture-related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites: Economic Geology, v. 81, p. 1795–1800.
- Pyzik, A. J., Todd, C. S., and Han, C., 2008, Formation mechanism and microstructure development in acicular mullite ceramics fabricated by controlled decomposition of fluorotopaz: Journal of the European Ceramic Society, v. 28, p. 383–391.
- Rentsch, L., Martin, G., Bertau, M., and Höck, M., 2018, Lithium Extracting from Zinnwaldite: Economical Comparison of an Adapted Spodumene and a Direct-Carbonation Process: Chemical Engineering and Technology, v. 41, p. 975–982.

- Rudnick, R. L., and Gao, S., 2003, *Composition of the Continental Crust*: Elsevier Ltd., 1–51 p.
- Santana, I. V., Wall, F., and Botelho, N. F., 2015, 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*, v. 155, p. 1–13.
- Santos, J. O. S., Rizzotto, G. J., Potter, P. E., McNaughton, N. J., Matos, R. S., Hartmann, L. A., Chemale, F., and Quadros, M. E. S., 2008, Age and autochthonous evolution of the Sunsás Orogen in West Amazon Craton based on mapping and U-Pb geochronology: *Precambrian Research*, v. 165, p. 120–152.
- Scandolara, J. E., Fuck, R. A., Dantas, E. L., and Souza, V. S., 2013, Geochemistry of Jamari complex, central-eastern Rondônia: Andean-type magmatic arc and Paleoproterozoic crustal growth of the southwestern Amazonian Craton, Brazil: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 46, p. 35–62.
- Shcherba, G. N., 1970, Greisens: *International Geology Review*, v. 12, p. 114–150.
- Siame, E., and Pascoe, R. D., 2011, Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production: *Minerals Engineering*, v. 24, p. 1595–1602.
- Souza, V. da S., and Botelho, N. F., 2009, Composição química e isótopos de oxigênio em cassiterita e wolframita nos greisens do albita granito Palanqueta, depósito de estanho de Bom Futuro (RO): *Revista Brasileira de Geociências*, v. 39, p. 695–704.
- Sparrenberger, I., 2003, *Evolução da Mineralização Primária Estanífera Associada ao Maciço Granítico Santa Bárbara, Rondônia*: Universidade de São Paulo, PhD Thesis: 327 p.
- Sparrenberger, I., Bettencourt, J. S., Tosdal, R. M., and Wooden, J. L., 2002, Datações U-Pb convencional versus SHRIMP do Maciço Estanífero Santa Bárbara, Suíte Granitos Últimos de Rondônia, Brasil: *Revista do Instituto de Geociências - USP*, v. 2, p. 79–94.
- Stemprok, M., 1987, Greisenization (a review): *Geologische Rundschau*, v. 76, p. 169–175.
- Styles, M. T., and Young, B. R., 1983, Fluocerite and its alteration products from the Afu Hills, Nigeria: *Mineralogical Magazine*, v. 47, p. 41–46.
- Tassinari, C. C. G., Bettencourt, J. S., Geraldés, M. C., Macambira, M. J. B., and Lafon, J. M., 2000, The Amazonian Craton, in Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., and Campos, D. A. eds., *Tectonic Evolution of South America - 31st International Geological Congress*: Rio de Janeiro, p. 41–95.

- Tassinari, C. G. C. G., and Macambira, J. B., 1999, Geochronological provinces of the Amazonian Craton: Episodes, v. 22, p. 174–182.
- Taylor, R. G., 1979, Geology of tin deposits: Amsterdam, Elsevier, 556 p.
- Wang, L., Xu, C., Zhao, Z., Song, W., and Kynicky, J., 2015, Petrological and geochemical characteristics of Zhaibei granites in Nanling region, Southeast China: Implications for REE mineralization: Ore Geology Reviews, v. 64, p. 569–582.
- Williams-Jones, A. E., and Wood, S. A., 1992, A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56, p. 725–738.
- Zapata, A. M., and Botelho, N. F., 2018, Mineralogical and geochemical characterization of rare-earth occurrences in the Serra do Mendes massif, Goiás, Brazil: Journal of Geochemical Exploration, v. 188, p. 398–412.
- Zeug, M., Nasdala, L., Ende, M., Habler, G., Hauzenberger, C., Chanmuang N, C., Škoda, R., Topa, D., Wildner, M., and Wirth, R., 2021, The parisite–(Ce) enigma: challenges in the identification of fluorocarbonate minerals: Mineralogy and Petrology, v. 115, p. 1–19.

12. Resumo Evolutivo e Paragenético

Os dados coletados nesse trabalho permitem uma expansão do modelo paragenético e evolutivo do maciço com base em dados atualizados de química mineral de micas (item 8), idades U–Pb em cassiterita (item 9) e mineralogia de ETR (item 11), que se encontram sintetizados na Figura 21.

O primeiro estágio da formação do granito Santa Bárbara consiste na cristalização de magma granítico evoluído da suíte Granitos Últimos de Rondônia em contexto pós-colisional da orogenia Sunsás, ca. 995 Ma (fig. 3 do item 9). A cristalização do magma resultou na formação dos minerais e da trama ígnea do granito, i.e. quartzo, feldspatos, mica escura pobre em Li e F, sobretudo na forma de agregados grandes em formato de coroa ou guirlanda pobre em Li e F ('garland', fig. 3C do item 8). Também se formam nesse estágio os minerais acessórios ilmenita, zircão, monazita, xenotima, fluorita e columbita-tantalita, com caráter granular e inclusos na mica 'garland' (Figura 20). Topázio provavelmente não é um mineral comum nesse estágio dado o caráter metaluminoso das fácies graníticas precoces no maciço Santa Bárbara (tabela 4 do item 8). Fluorita é um mineral presente como acessório em virtualmente todas as etapas dado que todo excesso de F em cada etapa tenderia rapidamente a reagir com Ca devido à baixíssima solubilidade do CaF_2 em fluidos aquosos.

A transição do estágio magmático para o estágio hidrotermal em sistemas graníticos evoluídos é tipicamente gradativa, com um estágio transicional. Com a progressão da cristalização, evolução da composição do líquido magmático e exsolução de fluidos aquosos (Fig. 9A do item 11), alterações automestassomáticas pré-greisenização tem lugar, como microclinização e albitização. Mica formada nesse estágio já apresenta teores elevados de Li e F ('zinnwaldita'), porém ainda apresentam teores elevados de Ti e metais raros (fig. 9 do item 8). Ela se forma nos interstícios da trama magmática, dado que a maioria dos minerais já se cristalizou (Figura 9E, Fig. 3B do item 8). O excesso de Al do líquido granítico peraluminoso pode se manifestar como quantidades acessórias de fluorotopázio (tabela 4 do item 8). Ocorre também neoformação de minerais de ETR, incluindo monazita e bastnäsite-Ce, como agregados finos sobrecrecendo os minerais acessórios (Figs. 5B, 6B do item 11).

Posteriormente, ocorre a etapa hidrotermal pós-magmática, dominada pela greisenização e responsável pela economicidade do depósito para cassiterita. O intervalo temporal entre cristalização magmática e greisenização/mineralização é objeto de controvérsia em depósitos similares do mundo, porém estudos recentes utilizando datação U–Pb em cassiterita de greisens têm mostrado que esse intervalo deve ser menor do que previamente se pensava. Para o maciço Santa Bárbara, a idade U–Pb de cassiterita de greisen e veios se demonstrou indistinguível das idades U–Pb de cristalização magmática do granito, dentro da resolução do método (Fig. 8 do item 9).

Durante a etapa hidrotermal franca, as reações dominantes são dissolução de diversos minerais magmáticos, sobretudo micas e feldspatos, com lixiviação de K e Na para o fluido (Fig. 9B do item 11); neoformação de mica litinífera pobre em Ti e HFSE (fig. 9 do item 8); e precipitação do Ca, Al, Si, HFSE e F excedente como topázio, fluorita, minerais-minério e quartzo (tabela 4 do item 8). Além da alteração in situ, a exsolução de fluidos pode produzir faturamento hidráulico do maciço com formação de veios em 'estilo greisen', contendo quartzo, mica litinífera, topázio, cassiterita, fluorita e columbita-tantalita, nos quais foram observados melt inclusions de bismuto (item 10). Esses veios greisenizam parcialmente os granitos que os hospedam, produzindo halos de alteração nos quais se observa feldspato mosqueado, pseudomorficamente substituído parcial ou totalmente (Fig. 3G-H do item 8) por mica litinífera com assinatura química específica (fig. 9 do item 8).

Foi observado que o fluido responsável pela greisenização lixivia também ETR, dado que o conteúdo desses elementos nos greisens é cerca de 8 vezes menor que nos granitos (Fig. 9B do item 11). Monazita, xenotima e mesmo zircão são lixiviados, produzindo fases complexas de ETR (não estudadas neste trabalho) e florencita. O caráter oxidante do fluido é particularmente eficaz em lixiviar U, produzindo greisens com razão Th/U alta; o caráter oxidante também favorece precipitação de cerianita, que pode ocorrer em momento ainda incerto e resulta num fluido rico em ETR porém pobre em Ce (Fig. 9C do item 11)

Por fim, este fluido rico em Na–K–ETR pode migrar e ter contato com uma porção ainda fresca do granito, provocando feldspatização (Fig. 9D do item 11). Alterações cíclicas de greisenização-feldspatização são comuns em sistemas do tipo (Figura 3). Essa alteração por fluidos pós-greisenização é responsável pelo enriquecimento em ETR observado em algumas fácies graníticas.

Alterações posteriores documentadas no maciço Santa Bárbara, como argilização, muscovitização e intemperismo, não foram abordadas em detalhe nesse trabalho, mas encontram-se bem descritas e documentadas em outras produções.

	Magmatic	Transitional Late Magmatic	Greisenization	'Greisen' veins	Post-greisen feldspathization
Quartz					
Microcline		Microclinization	Microclinization
Albite		Albitization	Albitization
Zircon				
Monazite				
Xenotime				
Ilmenite					
Li-F-poor mica	Garland			
Ti-rich zinnwaldite		Interstitial		Slab-like pseudomorphs	
Ti-poor zinnwaldite			Greisen		
Fluorite					
Col-tan					
Topaz					
Cassiterite					
Bismuth Minerals					
Bastnäsite-Ce				
Bastnäsite-La					
Complex REE					
Cerianite			??	???	

minor formation
major formation
dissolution

Figura 21: Quadro paragenético tentativo do Maciço Santa Bárbara elaborado a partir de dados deste trabalho

13. Conclusões

Durante este trabalho foram executados trabalhos de campo, revisão bibliográfica, coleta de amostras, elaboração de lâminas, petrografia e aplicação de diversas técnicas analíticas no entendimento do Maciço Santa Bárbara e ocorrências minerais associadas. Um estágio de pesquisa no exterior, visando obter dados isotópicos, também foi executado. Com isso, puderam-se elaborar publicações científicas em revistas internacionais revisadas por pares, e avançar o estado do conhecimento sobre mineralizações estaníferas e associadas em granitos evoluídos. Abaixo se resalta de forma resumida as principais conclusões do trabalho:

- É possível identificar diversas gerações de mica no maciço Santa Bárbara com base em sua química mineral e trama. Essas gerações registram diferentes episódios da evolução do maciço, desde cristalização magmática precoce até as fases tardias e hidrotermais.
- A mica é o principal portador de Li nos greisens, e pode ter importância econômica na produção de carbonato de Li.
- A mica é também o principal portador de metais raros nas fácies magmáticas, porém é empobrecida nesses elementos nas fases hidrotermais; com menos metais confinados nos silicatos, uma quantidade maior deles está disponível para formar minerais-minério.
- Embora não tenha importância econômica no maciço, Bi é um metal que está intimamente associado a modelos de gênese de alguns depósitos, como de Au; observações feitas neste trabalho permitem avançar a compreensão desses modelos, que tem relevância abrangente.
- A mineralização estanífera no maciço está associada principalmente à formação de cassiterita em estágio greisen. Datação U–Pb da cassiterita revela que não há intervalo significativo de tempo entre mineralização e cristalização magmática.
- Idades de obtidas por métodos Rb–Sr, Sm–Nd, Ar–Ar e K–Ar em greisens podem não registrar a idade de mineralização no maciço.
- A idade e o teor de elementos traço da cassiterita, sobretudo Nb+Ta e Fe+Mn, podem ser usados como um guia prospectivo e de proveniência.
- Os principais minerais de ETR dos granitos são bastnäsita-Ce, monazita e xenotima. Essas fases são lixiviadas e alteradas no estágio greisen, formando fases complexas de ETR, cerianita e minerais APS, como florencita.
- Os ETR lixiviados na greisenização são mobilizados e podem se depositar em rochas alteradas em estágio hidrotermal pós-greisen; essas rochas acabam concentrando elevados teores de ETR, sobretudo na forma de bastnäsita-La de baixo Ce.
- Granitos que sofreram alteração pós-greisenização são candidatos à prospecção de ETR.

14. Referências

Para evitar repetições, as referências que foram citadas apenas nos artigos encontram-se nas referências do respectivo artigo.

AHLFELD, F.; SCHNEIDER-SCHERBINA, A. **Los Yacimientos Minerales y de Hidrocarburos de Bolivia**. La paz: Departamento Nacional de Geología, 1964.

ALDERTON, D. H. M. Oxygen isotope fractionation between cassiterite and water. **Mineralogical Magazine**, v. 53, n. 371, p. 373–376, 1989.

AMARAL, G. **Geologia Pré-Cambriana da Região Amazônica**. São Paulo, Universidade de São Paulo. Habilitation Thesis, 1974.

AMORIM, J. L. Recursos Minerais. In: SCANDOLARA, J. (Ed.). **Geologia e Recursos Minerais do Estado de Rondônia**. Brasília: CPRM, 1999. p. 67–76.

BADULLOVICH, N. et al. Tin isotopic fractionation during igneous differentiation and Earth's mantle composition. **Geochemical Perspectives Letters**, p. 24–28, 2017.

BETTENCOURT, J. S. et al. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondonia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil-I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications. **Precambrian Research**, v. 95, n. 1–2, p. 41–67, 1999.

BETTENCOURT, J. S. et al. Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics. **Lithos**, v. 80, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 363–386, 2005.

BETTENCOURT, J. S. **SHRIMP-RG U-Pb Zircon Geochronology of Gneiss from the Rio Crespo Intrusive Suite, SW Amazonian Craton, Rondônia, Brazil: New insights about Protolith crystallization and metamorphic ages**. South American Symposium on Isotope Geology. **Anais...**2006

BETTENCOURT, J. S. et al. The Rondonian-San Ignacio Province in the SW Amazonian Craton: An overview. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 29, n. 1, p. 28–46, 2010.

BETTENCOURT, J. S. et al. Metallogenic systems associated with granitoid magmatism in the Amazonian Craton : An overview of the present level of understanding and exploration significance. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 68, p. 22–49, 2016.

BETTENCOURT, J. S.; KAEDEI, M. **Reconhecimento dos granitos rapakivi (senso stricto) da região do**

rio Caripunas, Rondônia. (SBG-NN, Ed.)Simp. Amazônico. **Anais...**Manaus: 1984

BREITER, K. et al. Lithium and trace-element concentrations in trioctahedral micas from granites of different geochemical types measured via laser ablation ICP-MS. **Mineralogical Magazine**, v. 81, n. 1, p. 15–33, 2017.

BREITER, K. et al. Diversity of lithium mica compositions in mineralized granite–greisen system: Cínovec Li-Sn-W deposit, Erzgebirge. **Ore Geology Reviews**, v. 106, n. January, p. 12–27, 2019.

BURT, M. Acidity-Salinity Diagrams – Application to Greisen and Porphyry Deposits. **Economic Geology**, v. 76, n. September, p. 832–843, 1981.

CASTRO, C. C. **Porção sul do batólito Serra da Providência e sua inserção no panorama metalogênico da província estanífera de Rondônia: percepções sobre uma possível recorrência das mineralizações estaníferas.** Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016.

CORDANI, U. G. et al. **Evolução Tetônica da Amazônica com Base nos dados Geocronológicos.** Segundo Congreso Geológico Chileno. **Anais...**Arica: 1979

COSTI, H. T.; BORGES, R. M. K.; DALL’AGNOL, R. Depósitos de estanho da Mina Pitinga, Estado do Amazonas. **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia**, p. 475, 2005.

CPRM. **DIRETRIZES PARA AVALIAÇÃO DOS POTÁSSIO, TERRAS RARAS E LÍTIO.** Brasília.

DALL’AGNOL, R. et al. Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas. **Precambrian Research**, v. 95, n. 1–2, p. 9–39, 1999.

ANM. **Anuário Mineral Brasileiro – ano base 2019.** Brasília: 2020.

EADINGTON, P. J. A fluid inclusion investigation of ore formation in a tin- mineralized granite, New England, New South Wales. **Economic Geology**, v. 78, n. 6, p. 1204–1221, 1983.

EUGSTER, H. P. Granites and hydrothermal ore deposits: a geochemical framework. **Mineralogical Magazine**, v. 49, n. 350, p. 7–23, 1985.

FRANKE, R. E. **Geologia, Petrologia e Mineralizações Estaníferas do Complexo Granítico de Santa Bárbara, Rondônia, Brasil.** Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.

HALTER, W. E.; WILLIAMS-JONES, A. E.; KONTAK, D. J. The role of greisenization in cassiterite precipitation at the East Kemptville tin deposit, Nova Scotia. **Economic Geology**, v. 91, n. 2, p. 368–385, 1996.

HE, C. et al. Petrogenesis and mineralization of REE-rich granites in Qingxi and Guanxi, Nanling

- region, South China. **Ore Geology Reviews**, v. 81, p. 309–325, 2017.
- HEINRICH, C. A. The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten) ore deposition. **Economic Geology**, v. 85, n. 3, p. 457–481, 1990.
- ISHIHARA, S. The granitoid Series and Mineralization. **Economic Geology**, v. 75th Anniv, p. 458–484, 1981.
- ISOTTA, C. A. L. et al. **Projeto Província Estanífera de Rondônia**. Porto Velho.
- JACKSON, S. E. The application of Nd : YAG lasers in LA-ICP-MS. In: SYLVESTER, P. (Ed.). . **Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences**. St John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. p. 29–47.
- JANDOVÁ, J.; DVORÁK, P.; VU, H. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li₂CO₃. **Hydrometallurgy**, v. 103, p. 12–18, 2010.
- JOHAN, Z.; STRNAD, L.; JOHAN, V. Evolution of the Cínovec (Zinnwald) Granite Cupola, Czech Republic: Composition of feldspars and micas, a clue to the Origin of W, Sn mineralization. **Canadian Mineralogist**, v. 50, n. 4, p. 1131–1148, 2012.
- KLOOSTERMAN, J. B. **A Twofold Analogy Between the Nigerian and the Amazonian Tin Provinces**. International Tin Council, 1968.
- LEAL, J. W. L. et al. Geologia da Folha SC.20 Porto Velho. In: DA LUZ, A. A. (Ed.). . **Projeto RADAMBRASIL Folha SC.20 Porto Velho**. Rio de Janeiro: DNPM/Projeto RADAMBRASIL, 1978.
- LEGROS, H. et al. The ore-forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry. **American Mineralogist**, v. 103, n. 1, p. 39–54, 2018.
- LEHMANN, B. Metallogeny of Tin : Magmatic Differentiation versus Geochemical Heritage. **Economic Geology**, v. 77, n. June, p. 50–59, 1982.
- LEHMANN, B. **Metallogeny of Tin**. Springer-Verlag, 1990.
- LEHMANN, B. Formation of tin ore deposits: A reassessment. **Lithos**, p. 105756, 2020.
- LEITE JÚNIOR, W. B. **A Suíte Intrusiva Santa Clara (RO) e a Mineralização primária polimetálica (Sn, W, Nb, Ta, Zn, Cu, Pb) Associada**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2002.
- LITHERLAND, M. et al. **The Geology and Mineral Resources of the Bolivian Precambrian Shield**. London: H.M. Stationery Office, 1986.

LOBATO, F. P. N. S. et al. **Pesquisa de Cassiterita no Território Federal de Rondônia - Relatório Final**. Rio de Janeiro.

LONGERICH, H.; DIEGOR, W. Introduction to Mass Spectrometry. In: SYLVESTER, P. (Ed.). . **Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences**. St John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. p. 1–20.

PATTERSON, D. J.; OHMOTO, H.; SOLOMON, M. Geologic Setting and Genesis of Cassiterite-Sulfide Mineralization at Renison Bell, Western Tasmania. **Economic Geology**, v. 76, p. 393–438, 1981.

PAYOLLA, B. L. **As rochas graníticas e sieníticas das cachoeiras Teotônio e Santo Antônio, rio Madeira, Porto Velho, Rondônia: geologia, petrografia e geoquímica**. Brasília, Universidade de Brasília, 1994.

PAYOLLA, B. L. et al. **The rio Crespo intrusive suite: Geological U-Pb and Sm-Nd isotopic evidence for a major 143 Ga arc-related magmatism in the Rondonia state, SW Amazonian craton, Brazil**. 3rd South American symposium on isotope geology Extended abstracts. **Anais...** Chile: Servicio Nacional de Geologia y Minería, 2001

PAYOLLA, B. L. et al. Geological evolution of the basement rocks in the east-central part of the Rondônia Tin Province , SW Amazonian craton , Brazil : U-Pb and Sm-Nd isotopic constraints. **Precambrian Research**, v. 119, p. 141–169, 2002.

PIRAJNO, F. **Hydrothermal processes and mineral systems**. Perth, Australia: Springer Science & Business Media, 2009.

POLLARD, P. J. Magmatic and postmagmatic processes in the formation of rocks associated with rare-elements deposits. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section B: Applied Earth Sciences)**, v. 92, 1983.

POLLARD, P. J.; PICHAVANT, M.; CHAROY, B. Contrasting evolution of fluorine- and boron-rich tin systems. **Mineralium Deposita**, v. 22, n. 4, p. 315–321, 1987.

POLLARD, P. J.; TAYLOR, R. G. Progressive evolution of alteration and tin mineralization: Controls by interstitial permeability and fracture-related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites. **Economic Geology**, v. 81, p. 1795–1800, 1986.

POTTS, P. J. et al. **Microprobe techniques in the Earth Sciences**. Springer Science & Business Media, 2012. v. 6

ROUTHIER, P. **Essai critique sur les méthodes de la géologie (de l'objet à la genèse)**. Paris: Masson

et Cie, 1967.

SANTANA, I. V. **Caracterização Mineralógica e Geoquímica de Ocorrências de Terras Raras no Maciço Granítico Serra Dourada, Goiás/Tocantins, Brasil**. Brasília, Universidade Federal de Brasília, 2013.

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**, v. 155, p. 1–13, 2015a.

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**, v. 155, p. 1–13, 2015b.

SANTOS, J. O. S. et al. Age and autochthonous evolution of the Sunsás Orogen in West Amazon Craton based on mapping and U-Pb geochronology. **Precambrian Research**, v. 165, n. 3–4, p. 120–152, 2008.

SANTOS JR., P. S. M. **Metalogênese do Depósito de Estanho Liberdade, Campo Novo de Rondônia - RO**. Brasília, Universidade de Brasília, 2015.

SCANDOLARA, J. E. et al. Geochemistry of Jamari complex, central-eastern Rondônia: Andean-type magmatic arc and Paleoproterozoic crustal growth of the southwestern Amazonian Craton, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 46, p. 35–62, 2013a.

SCANDOLARA, J. E. et al. Geochemistry and origin of the early Mesoproterozoic mangerite-charnockite-rapakivi granite association of the Serra da Providência suite and associated gabbros, central-eastern Ro ... **Journal of South American Earth Sciences**, v. 45, n. August, p. 166–193, 2013b.

SHCHERBA, G. N. Greisens. **International Geology Review**, v. 12, n. 2, p. 114–150, 1970.

SPARRENBERGER, I. et al. Datações U-Pb convencional versus SHRIMP do Maciço Estanífero Santa Bárbara, Suíte Granitos Últimos de Rondônia, Brasil. **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v. 2, p. 79–94, 2002.

SPARRENBERGER, I. **Evolução da Mineralização Primária Estanífera Associada ao Maciço Granítico Santa Bárbara, Rondônia**. São Paulo, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 2003.

STEMPROK, M. Greisenization (a review). **Geologische Rundschau**, v. 76, n. 1, p. 169–175, 1987.

SUSZCZYNSKI, E. F. La Géologie et la Tectonique de la Plateforme Amazonienne. **Geologische Rundschau**, v. 51, n. 3, p. 1232–1253, 1970.

TASSINARI, C. C. G. **O Mapa geocronológico do cráton amazônico no Brasil: revisão dos dados isotópicos.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 1996.

TASSINARI, C. C. G. et al. The Amazonian Craton. In: CORDANI, U. G. et al. (Eds.). **Tectonic Evolution of South America - 31st International Geological Congress.** Rio de Janeiro. p. 41–95.

TASSINARI, C. G. C. G.; MACAMBIRA, J. B. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. **Episodes**, v. 22, n. 3, p. 174–182, 1999.

TEIXEIRA, L. M.; BOTELHO, N. F. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE ETR DURANTE EVOLUÇÃO MAGMÁTICA E ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL DE GRANITOS : EXEMPLOS DA PROVÍNCIA ESTANÍFERA DE GOIÁS. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 4, p. 679–691, 2006.

WANG, L. et al. Petrological and geochemical characteristics of Zhaibei granites in Nanling region, Southeast China: Implications for REE mineralization. **Ore Geology Reviews**, v. 64, p. 569–582, 2015.

YAMAZAKI, E. et al. Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia. **Geochemical Journal**, v. 47, p. 21–35, 2013.

YOKOI, O. Y. et al. POTOSI , A PRIMARY TIN DEPOSIT IN RONDÔNIA. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17, n. 4, p. 557–561, 1987.

ZAPATA, A. M.; BOTELHO, N. F. Mineralogical and geochemical characterization of rare-earth occurrences in the Serra do Mendes massif, Goiás, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 188, n. 2017, p. 398–412, 2018.