

**AMANDA CRISTINA PIRES**

**“XENOTIMA, GAGARINITA, FLUOCERITA E WAIMIRITA  
DA MINA PITINGA (AM): MINERALOGIA E AVALIAÇÃO  
PRELIMINAR DO POTENCIAL DO ALBITA GRANITO  
PARA EXPLORAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E  
ÍTRIO”**

**PORTO ALEGRE**

**2010**

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

**“XENOTIMA, GAGARINITA, FLUOCERITA E WAIMIRITA  
DA MINA PITINGA (AM): MINERALOGIA E AVALIAÇÃO  
PRELIMINAR DO POTENCIAL DO ALBITA GRANITO  
PARA EXPLORAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E  
ÍTRIO”**

**AMANDA CRISTINA PIRES**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

CO- ORIENTADOR : Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores – Universidade Federal Santa Catarina

Prof. Dr. José Carlos Frantz – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Pires, Amanda Cristina

Xenotima, Gagarinita, Fluocerita e Waimirita da mina Pitinga (AM): mineralogia e avaliação preliminar do potencial do Albita Granito para exploração de elementos Terras Raras e Ítrio. / Amanda Cristina Pires. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2010. 199 f. : il.

Tese (doutorado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2010.

Orientação: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

1. Mina Pitinga (AM). 2. Xenotima. 3. Gagarinita. 4. Terras Raras. 5. Ítrio. 6. Granito Madeira. I. Título.

---

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Geociências - UFRGS  
Renata Cristina Grun CRB 10/1113

*Dedico esta tese ao meu avô **Manoel Adão Pires**, a quem amo muito e que esteve ao meu lado sempre me dando o apoio que eu precisei.*



## **Agradecimentos**

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado vinculada ao projeto CT-MINERAL/CNPq, intitulado “Modelos genético e prospectivo do distrito mineiro de Pitinga (AM)”, coordenado pelo prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto, e pela bolsa de doutorado sanduíche na França, processo número 202461/2006-8.

Ao Instituto de Geociências da UFRGS, especialmente ao CPGQ.

À Mineração Taboca, que possibilitou toda a infra-estrutura para realização dos trabalhos de campo e obtenção das amostras.

Aos meus orientadores Artur Cezar Bastos Neto, Vitor Paulo Pereira e Luc Barbanson pelo conhecimento e experiência que têm e por terem possibilitado a obtenção, interpretação e as discussões dos dados.

Ao Diego, em especial, por ter estado ao meu lado em **todos** os momentos durante a realização deste trabalho.

À minha família: mãe Bete, pai Everton, mano Everton, minhas irmãs Camila, Vivian e Mariana, cunhada Ana, sobrinha Milena, dinda Lurdes, tio Paulo, Mario, Cláudia e Vera Boelter.

Aos colegas que participaram do projeto Pitinga: Ronaldo Pierosan, José Maximino Ferron, Luiz Aberto Vedana, Maurício Prado, Leondres, Tânia e Aline Moraes.

Aos técnicos e professores do BRGM, CNRS e Université d’Orléans, em especial Claire Ramboz, Mouna, Alain Cocherie e Severine.

Aos amigos da equipe de corridas Daniel Rech e, em especial, às Danettes.

Às amigas e colegas Lisiane Guimarães, Cristine Lenz e Janete de Bona.

E aos novos amigos que fiz durante o trabalho: Khalifa, Marcio, Annick, Aurore, Thomas, Mourad, Imane, Gerardo e David.



*“É difícil descascar o abacaxi de Pitinga”*

***Vitor Paulo Pereira***

## Resumo

A jazida de Pitinga (Sn, Nb, Ta e criolita) é um depósito de classe mundial, onde o minério ocorre associado à fácies albita granito do granito Madeira (~1,83 Ga). Este trabalho é centralizado em minerais de ETR e Y, visando contribuir para o entendimento da evolução do sistema albita granito e avaliar preliminarmente o potencial desta rocha para exploração destes elementos como coprodutos. A fácies albita granito de núcleo possui concentrações de ETR de 180,76 a 12.168,04 ppm (média de 1.725 ppm) e de Y de 35,6 ppm a 7.846,1 ppm (média de 825 ppm). No albita granito de borda, as concentrações destes elementos são da ordem de 30% menores do que no de núcleo. A xenotima é o principal mineral de minério de ETR e Y. Ocorre disseminada (<0,5% no albita granito de núcleo e <1% no albita granito transicional) e na forma de aglomerados de cristais centimétricos em pegmatitos na parte central do albita granito de núcleo. É caracterizada pelo alto conteúdo de ETRP (17% a 24% no conjunto), especialmente na xenotima disseminada no albita granito de núcleo (22% a 24%). O Y na xenotima varia de 19 a 28%, os conteúdos de U, Th e Ca são baixos e uma forte correlação positiva entre Si e Th indica a ocorrência de substituição do tipo torita:  $Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$ . O F ocorre em concentrações de 0,11% até 5,10% na xenotima do albita granito de núcleo, de 0,64% a 1,40% na xenotima do albita granito pegmatítico e de 0 a 0,68 na xenotima da fácies transicional. Sua incorporação na estrutura da xenotima ocorreu segundo as substituições:  $[PO_4]^{5-} + (Th)^{4+} = [\square, (F)_4]^{4-} + (Y, ETR)^{3+}$  e  $[PO_4]^{5-} + (Ca)^{2+} = [\square, (F)_4]^{4-} + (Na)^{1+}$ . O encurtamento do parâmetro  $c$ , com o menor valor já encontrado em xenotima natural, é relacionado ao alto conteúdo de ETR e especialmente à abundância de Yb e Er. Relações invertidas com o padrão sintético  $YPO_4$  e modificações dos parâmetros  $a$  e  $c$  em diferentes proporções são relacionadas à substituição de O por F. Os dados obtidos por MSE determinaram uma idade de 1838 +/- 145Ma. A gagarinita ocorre associada ao albita granito de núcleo na base da Zona Criolítica B, onde poderá constituir um mineral de minério de ETR e Y adicionalmente à xenotima. Sua composição é  $Na_{0,24}Ca_{0,58}Y_{1,01}(ETR)_{0,39}F_{5,81}$ . Possui abundantes inclusões (<1 mm) de fluocerita ( $Ce_{0,53-0,66}La_{0,09-0,26}Nd_{0,08-0,26}Sm_{0,01-0,04}Eu_{0,01}Y_{0-0,03}F_{3,3-4,14}$ ). Esta tem seus parâmetros cristalográficos ( $a= 5,97$  a  $5,99$  e  $c= 3,50$  a  $3,53$ ) modificados em relação aos padrões sintéticos pela presença significativa de La e Nd em solução sólida. A origem destas inclusões foi investigada detalhadamente por diversas técnicas (MET, MEV, IF) concluindo-se como mais provável sua formação através da exsolução dos ETR de raio maior do que o do Sm, a partir de uma gagarinita inicial ( $Na_{0,23}Ca_{0,53}REE_{0,99}Y_{0,48}F_{7,69}$ ) metaestável. A waimirita é um mineral novo que ocorre em veios tardios, de espessura centimétrica, associada com um polítipo da caulinita. Foi caracterizada como um fluoreto de Y  $[(ETR,Y)F_3]$  no qual os ETR predominantes são os pesados (especialmente o Dy) e Ca e Na ocorrem em pequenas quantidades. A evolução geoquímica dos ETR em rocha total contraria os modelos convencionais de enriquecimento de ETRL nas fácies tardias. O efeito *tetrad* (mais freqüente na terceira tetra) ocorre no albita granito de núcleo, albita granito de borda, granito *hipersolvus* e no depósito criolítico maciço e é relacionado ao maior enriquecimento relativo de ETRP nas fácies tardias. No albita granito de núcleo, o efeito *tetrad* total ( $TE_t$ ) é de 2,48 e o na terceira tetra ( $TE_3$ ) é de 1,87. As partes desta rocha menos enriquecidas em ETR apresentam efeito na primeira tetra ( $TE_1$ ) de 1,34. As amostras extremamente ricas em ETR raramente apresentam efeito *tetrad*, significando que este fenômeno não está relacionado apenas com a abundância destes elementos. O  $TE_t$  é maior nas porções do granito com mais flúor, porém não ocorre correlação estatística significativa deste efeito com o flúor, com as anomalias de Eu e Ce e com a razão ETRL/ETRP.

## Abstract

The Pitinga mine (Sn, Nb, Ta and cryolite) is a world-class deposit associated with albite-enriched facies of the Madeira granite (1.83 Ga). This study deals on RRE and Y minerals in order to contribute to the understanding of the albite-enriched system evolution and evaluate preliminarily the potential for exploitation of these elements as coproduct. The REE grades in the core albite-enriched granite ranges from 180 to 12168 ppm (average 1725 ppm) and the Y grades ranges from 35ppm to 7846 ppm (average 825 ppm). In the border albite-enriched granite, the grades are 30% lower than in the core facies. Xenotime is the principal REE and Y ore mineral. It occurs disseminated (<0.5% in the core albite-enriched granite and <1% in the transitional albite granite) and like agglomerates of centimeter crystals in the pegmatitic albite-enriched granite on central part of the core albite-enriched granite. This mineral has high contents of HREE (17% to 24% in all), especially in the core albite-enriched granite xenotime (22% to 24%). Y in xenotime ranges from 19% to 8%; U, Th and Ca contents are low and a strong positive correlation between Si and Th is related to the thorite type substitution:  $Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$ . The F concentrations ranges from 0,11% to 5,10% in the core albite-enriched granite xenotime, from 0,64% to 1,40% in the pegmatitic albite-enriched granite xenotime and from 0 to 0,68% in the transitional albite-enriched granite xenotime. Its incorporation in the xenotime structure occurred through the substitutions:  $[PO_4]^{5-} + (Th)^{4+} = [\square, (F)_4]^{4-} + (Y, ETR)^{3+}$  and  $[PO_4]^{5-} + (Ca)^{2+} = [\square, (F)_4]^{4-} + (Na)^{1+}$ . The shortening of the  $c$  parameter, the lowest value ever found in natural xenotime, is related to the high REE content and especially to the Yb and Er abundance. Reversed relations with the  $YPO_4$  synthetic pattern and modifications on the  $a$  and  $c$  parameters in different proportions are related to the replacement of O by F. The chemical data determined an age of 1,838 +/- 145Ma. Gagarinite occurs associated to the core albite-enriched granite, in the lower part of the cryolitic zone B, where it could be a mineral ore REE and Y in addition to xenotime. Its composition is  $Na_{0,24}Ca_{0,58}Y_{1,01}(ETR)_{0,39}F_{5,81}$ . It has abundant inclusions (<1 mm) of fluocerite ( $Ce_{0,53-0,66}La_{0,09-0,26}Nd_{0,08-0,26}Sm_{0,01-0,04}Eu_{0,01}Y_{0-0,03}F_{3,3-4,14}$ ) with crystallographic parameters ( $a = 5.97$  to  $5.99$  and  $c = 3.50$  to  $3.53$ ) modified compared to synthetic standards by the significant amounts of La and Nd in solid solution. The origin of these inclusions was investigated in detail by various techniques (TEM, SEM, FI). It is most likely formed by exsolution of REE with radius greater than that of Sm, from an initial metastable gagarinite ( $Na_{0,23}Ca_{0,53}REE_{0,99}Y_{0,48}F_{7,69}$ ). Waimirite is a new mineral that occurs associated with a kaolinite polytype in later veins. It is characterized as a Y fluoride [(REE, Y)F<sub>3</sub>] in which the predominant REE are the HREE (especially Dy); Ca and Na occur in small quantities. The tetrad effect (more frequent in the third tetra) occurs in the core albite-enriched granite, border albite-enriched granite, hypersolvus granite and in the massive cryolite deposit, and is associated with HREE enrichment in the late facies. In the core albite-enriched granite the total tetrad effect (TET) is 2.48 and the third tetra (NT3) is 1.87. Portions of this rock less enriched in REE have effect in the first tetra (ES1) of 1.34. Samples extremely rich in REE rarely present tetrad effect, meaning that this phenomenon is not only related with the abundance of these elements. There is no statistically significant correlation between tetrad effect and Eu and Ce anomalies, LREE / HREE and F.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Mapa de localização da área de Pitinga.....	<b>19</b>
<b>Figura 1.2</b> - Mapa de localização da região de Pitinga no Escudo das Guianas, Cráton do Amazonas.....	<b>23</b>
<b>Figura 1.3</b> - Províncias geocronológicas do Craton Amazônico.....	<b>24</b>
<b>Figura 1.4</b> - Mapa geológico do distrito mineiro de Pitinga.....	<b>26</b>
<b>Figura 1.5</b> - Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa.....	<b>31</b>
<b>Figura 1.6</b> - Mapa geológico da fácies albita granito.....	<b>35</b>
<b>Figura 1.7</b> - Perfil N-S do albita granito.....	<b>37</b>
<b>Figura 1.8</b> - Paragênese mineral na parte central da fácies albita granito de núcleo .....	<b>39</b>
<b>Figura 1.9</b> - Fotomicrografias do núcleo do albita-granito.....	<b>40</b>
<b>Figura 1.10</b> - Fotomicrografias de albita-granito de núcleo.....	<b>41</b>
<b>Figura 1.11</b> - Diagrama com a classificação Nb x Pb x U mostrando a tendência da alteração do pirocloro.....	<b>42</b>
<b>Figura 1.12</b> - Diagramas binários das variedades de pirocloro do albita granito de núcleo e o albita granite de transição .....	<b>43</b>
<b>Figura 1.13</b> - Composição isotópica da água calculada a partir da mica da auréola pegmatóide, plotada no diagrama $\delta D$ vs $\delta 18O$ . .....	<b>45</b>
<b>Figura 1.14</b> - Perfil do stock granítico de Ivigtut e do depósito criolítico.....	<b>46</b>
<b>Figura 1.15</b> - Perfil do depósito criolítico de Ivigtut.....	<b>46</b>
<b>Figura 1.16</b> - Abundância dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico. ....	<b>50</b>
<b>Figura 1.17</b> - Diagrama planar de vetores mostrando substituição de Ce e Th na fluorita por meio de uma dupla substituição envolvendo o Na.....	<b>52</b>
<b>Figura 1.18</b> - Razão Y/Ho de rochas ígneas máficas e félsicas, água do mar do Pacífico sul, e fluoritas de veios hidrotermais, comparando com o condrito C1. ....	<b>81</b>
<b>Figura 1.19</b> - Diagrama esquemático Y/Ho vs La/Ho, ilustrando o padrão de migração (A-B) gerado durante a migração de um fluido aquoso e padrão de recristalização (A-C) gerado por perda parcial de uma fase enriquecida em ETRL durante a recristalização de fluorita. ....	<b>81</b>
<b>Figura 1.20</b> - Padrões de distribuição de ETR normalizados pelo condrito e subdivididos em quatro tetras.. ....	<b>83</b>
<b>Figura 1.21</b> - Diagrama esquemático mostrando os princípios para o cálculo do grau de efeito <i>tetrad</i> . ....	<b>85</b>
<b>Figura 1.22</b> - Efeito <i>tetrad</i> vs. (a) K/Rb, (b) Y/Ho, (c) Zr/Hf.. ....	<b>87</b>

<b>Figura 1.23</b> - Efeito <i>tetrad</i> vs. (a) Sr/Eu, (b) Eu/Eu*.	<b>88</b>
<b>Figura 1.24</b> - Efeito <i>tetrad</i> (TE <sub>1,3</sub> ) vs. Concentração de F (ppm) em rocha total.	<b>90</b>
<b>Figura 3.1</b> - Mapa do albita granito com a localização dos furos de sonda onde foi constatada a presença de gagarinita.	<b>123</b>
<b>Figura 3.2</b> - Fotomicrografias em luz polarizada da gagarinita e da fluocerita do albita granito Madeira.	<b>126</b>
<b>Figura 3.3</b> - Fotomicrografias em luz polarizada da gagarinita e da fluocerita do albita granito Madeira.	<b>127</b>
<b>Figura 3.4</b> - Diagrama multielementar de ETR, comparando a gagarinita e a fluocerita, normalizadas pelo condrito C1.	<b>131</b>
<b>Figura 3.5</b> - Gráficos da relação entre: (a) a densidade de distribuição dos grãos de fluocerita e o tamanho médio destes grãos e (b) número de grãos de fluocerita e o maior comprimento destes grãos.	<b>132</b>
<b>Figura 3.6</b> - Mapas de distribuição de elementos na gagarinita e fluocerita obtidos por MEV em imagens de elétrons retroespalhados em área da gagarinita.	<b>133</b>
<b>Figura 3.7</b> - Imagens por microscopia eletrônica de transmissão, com medidas de planos atômicos.	<b>136</b>
<b>Figura 3.8</b> - Inclusões fluidas na gagarinita do albita granito Madeira.	<b>138</b>
<b>Figura 3.9</b> - Relação entre a salinidade e temperatura de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas aquosas de diferentes fases minerais do albita granito.	<b>140</b>
<b>Figura 3.10</b> - Inclusões fluidas na fluocerita, lado a lado, antes e depois do resfriamento.	<b>140</b>
<b>Figura 4.1</b> - Imagens ao MEV de cristais de waimirita e de mineral polítipo da caulinita.	<b>148</b>
<b>Figura 4.2</b> - Espectroscopia no infravermelho de waimirita associada a um mineral do grupo da caulinita.	<b>153</b>
<b>Figura 5.1</b> - Mapa geológico do granito Madeira, com localização das amostras selecionadas para análise química de rocha total.	<b>156</b>
<b>Figura 5.2</b> - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da subfácies albita granito de núcleo.	<b>160</b>
<b>Figura 5.3</b> - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da subfácies albita granito de borda.	<b>161</b>
<b>Figura 5.4</b> - Distribuição média dos ETR normalizados pelo condrito C1 das diferentes fácies, subfácies e do DCM do granito Madeira.	<b>164</b>
<b>Figura 5.5</b> - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da fácies anfibólio-biotita sienogranito.	<b>164</b>
<b>Figura 5.6</b> - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da fácies biotita-feldspato alcalino granito.	<b>165</b>

<b>Figura 5.7</b> - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da fácies feldspato alcalino granito hispersolvus.....	<b>165</b>
<b>Figura 5.8</b> - Padrões de distribuição dos ETR das amostras do depósito criolítico. ....	<b>166</b>

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.1</b> - Dados Geocronológicos da Província de Pitinga .....	<b>29</b>
<b>Quadro 1.2</b> - Análises isotópicas Sm-Nd. ....	<b>44</b>
<b>Quadro 1.3</b> - Análises isotópicas Pb-Pb. ....	<b>44</b>
<b>Quadro 1.4</b> - ETR: números atômicos, abundâncias na crosta superior, condrito e em granitos. ....	<b>50</b>
<b>Quadro 1.5</b> - Raios de cátions similares aos dos ETR na coordenação VIII. ....	<b>53</b>
<b>Quadro 1.6</b> - Teores de ETR dos principais minerais de minério que ocorrem em depósitos econômicos .....	<b>56</b>
<b>Quadro 1.7</b> - Localização e tipos de depósito de ETR das principais minas do mundo. ....	<b>59</b>
<b>Quadro 1.8</b> - Tamanhos, graus de TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tipos de depósitos e produção no mundo. ....	<b>67</b>
<b>Quadro 1.9</b> - Produção anual estimada das minas de ETR do mundo. ....	<b>68</b>
<b>Quadro 5.1</b> - Razões La/Yb e Eu/Eu* nas fácies RK, BG e GH; nas subfácies do albita granito e no DCM. ....	<b>166</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> - Constante de estabilidade dos complexos de sulfato, de fluoreto, de cloreto e de hidróxidos. ....	<b>90</b>
<b>Tabela 2.1</b> - Composição química e fórmula estrutural da xenotima disseminada do albita granito de núcleo. ....	<b>104</b>
<b>Tabela 2.2</b> - Composição química e fórmula estrutural da xenotima do albita granito pegmatítico. ....	<b>107</b>
<b>Tabela 2.3</b> - Composição química e fórmula estrutural da xenotima do albita granito transicional. ....	<b>109</b>
<b>Tabela 2.4</b> - Parâmetros cristalográficos da xenotima do albita granito Madeira. ....	<b>110</b>
<b>Tabela 3.1</b> - Resultados das análises químicas da gagarinita por microsonda eletrônica. ....	<b>129</b>
<b>Tabela 3.2</b> - Resultados das análises químicas de fluocerita por microsonda eletrônica. ....	<b>130</b>
<b>Tabela 3.3</b> - Parâmetros cristalográficos, volume e densidade da gagarinita do albita granito Madeira e da literatura. ....	<b>134</b>
<b>Tabela 3.4</b> - Parâmetros cristalográficos, volume e densidade da fluocerita do albita granito Madeira e da literatura. ....	<b>134</b>
<b>Tabela 4.1</b> - Resultado das análises da waimirita por microsonda eletrônica e fórmula mineral. ....	<b>150</b>
<b>Tabela 5.1</b> - Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS do albita granito de núcleo. ....	<b>157</b>
<b>Tabela 5.2</b> - Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS do albita granito de borda. ....	<b>159</b>
<b>Tabela 5.3</b> - Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS das fácies anfibólio biotita sienogranito, biotita feldspato alcalino granito, feldspato alcalino granito hipersolvus e do depósito criolítico. ....	<b>163</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGB: albita granito de borda	ISTO: Institute de Sciences de la Terre d'Orléans
AGN: albita granito de núcleo	LCD: <i>liquid cristal digital</i>
AGT: albita granito transicional	LCLSQ: <i>least-squares refinement of crystallographic lattice parameters</i>
AM: estado do Amazonas	MET: microscópio eletrônico de transmissão
BG: biotita-feldspato alcalino granito	MEV: microscópio eletrônico de varredura
BRGM: Bureau de Recherches Scientifiques Minières	MRI: Imagem por ressonância magnética
CETEM: Centro de Tecnologia Mineral	MRI: <i>Magnetic Resonance Image</i>
CHARAC: <i>charge and radius controlle</i>	MSE: microsonda eletrônica
CIS: <i>Commonwealth of Independent States</i>	PATRIOT: <i>phase array tracking to intercepting of target</i>
CME: Centro de Microscopia Eletrônica	PDP: <i>displays de plasma</i>
CPGq: Centro de pesquisa em geoquímica	PET: tomografia de emissão pósitrons
CPRM: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais	Pp: picnômetro
CRTs: tubos de raios catódicos	PREVI: Fundo de Pensões do Banco do Brasil
DCM: deposito criolítico maciço	REE: <i>rare earth elements</i>
DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral	REO: <i>rare earth oxides</i>
DRX: difratometria de raios X.	RK: anfíbólio-biotita sienogranito
EDS: <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>	SHRIMP: <i>Sensitive High Resolution Ion MicroProbe</i>
Eq.: equivalente	SIAB: Suíte Intrusiva Água Branca
ETR: elementos terras raras	TE: Efeito <i>tetrad</i>
ETRL: elementos terras raras leves	TFT: filmes transitores
ETRM: elementos terras raras médias	TH: temperatura de homogeneização
ETRP: elementos terras raras pesadas	TR <sub>CN</sub> : terra rara normalizado pelo condrito
ETR <sub>total</sub> : elementos terras raras totais	TWTs: tubos de ondas
FC: furos de sonda sobre o DCM	UFPA: Universidade Federal do Pará
FIA: <i>Fluid Inclusions Assemblage</i>	UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
FPD: <i>flat panel displays</i>	UNISINOS: Universidade do Vale do Rio dos Sinos
FRX: fluorescência de raios X	YGG: granadas de ítrio e gadolínio
GH: feldspato alcalino granito <i>hipersolvus</i>	YIG: granadas de ferro-ítrio.
IAG: granadas de ítrio e alumínio	
ICP-AES: <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>	
ICP-MS: <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>	
IEN: Instituto de Engenharia Nuclear	
IF: inclusões fluidas	
IMA: <i>International Mineralógica Association</i>	
INB: indústrias nucleares do Brasil	
ISTO: Institute de Sciences de la Terre d'Orléans	
LCD: <i>liquid cristal digital</i>	

## LISTA DE SÍMBOLOS

□: vacância

Ce/Ce\*: anomalia de cério

d: distância interplanar

Eu/Eu\*: anomalia de európio nA: nanoampéres

$\lambda$ L: comprimento de onda

$\mu$ m: micrômetro

$\rho$ : densidade °C: graus centígrados

v.: volume

*vs: versus*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1 Localização, histórico e dados gerais da mina Pitinga</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2 Revisão bibliográfica: geologia e mineralização de Pitinga</b> .....	<b>22</b>
1.2.1. <i>Contexto geológico regional</i> .....	22
1.2.2. <i>Contexto geológico local: Geologia do Granito Madeira</i> .....	33
1.2.3 <i>Mineralização</i> .....	36
1.2.4 <i>Comparação com o depósito de criolita Ivigtut e outros casos</i> .....	45
<b>1.3 Revisão bibliográfica sobre os ETR: usos, mercado, reservas e depósitos mundiais</b> .....	<b>47</b>
1.3.1. <i>Introdução</i> .....	47
1.3.2. <i>Generalidade</i> .....	49
1.3.3. <i>ETR na estrutura de minerais</i> .....	51
1.3.4. <i>Minerais de Minério e Rochas portadoras de ETR</i> .....	55
Bastnaesita-(Ce) = (Ce, La, Nd, Pr) (CO <sub>3</sub> )F.....	55
Monazita-(Ce) = (Ce, La, Nd, Th) PO <sub>4</sub> .....	56
Xenotima-(Y) = YPO <sub>4</sub> .....	57
Loparita-(Ce) = (Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O <sub>3</sub> .....	58
1.3.5. <i>Principais Depósitos de ETR do Mundo</i> .....	58
1.3.6. <i>Geologia das Principais Jazidas de ETR do Mundo</i> .....	59
Mountain Pass.....	59
Thor Lake.....	60
Depósito Strange Lake.....	60
Olympic Dam.....	61
Bayan Obo, Jiangxi-Longnan e Xunwu.....	61
Depósito Khaldzan-Buregtey.....	62
Mount Weld.....	63
Khibina, Lovozero, Africanda e Kovdor, Península de Kola, (Rússia).....	63
Brasil.....	64
Kiruna.....	65
Outros locais.....	65
1.3.7. <i>Reservas de ETR</i> .....	66
1.3.8. <i>Produção e Mercado</i> .....	68
1.3.9. <i>Aplicações e Usos dos ETR</i> .....	71
Automotiva.....	71
Vidro.....	71
Cerâmica.....	72
Química.....	72
Defesa.....	73
Eletrônica.....	74
Iluminação.....	74
Imã.....	74
Imãs de Precisão.....	75
Médica.....	75
Metalúrgica.....	75

Fósforo .....	76
Outras .....	76
1.3.10. <i>Geoquímica dos ETR</i> .....	77
Magmatismo.....	77
Hidrotermalismo .....	78
1.3.11. <i>Efeito Tetrad</i> .....	82
Quantificação do Efeito <i>Tetrad</i> .....	85
<b>1.4 O foco do estudo: justificativa, objetivos e resultados esperados .....</b>	<b>91</b>
<b>2. ESTUDO DA XENOTIMA .....</b>	<b>93</b>
<b>2.1 Introdução.....</b>	<b>93</b>
<b>2.2 Métodos .....</b>	<b>95</b>
<b>2.3 Resultados .....</b>	<b>97</b>
2.3.1 <i>Petrografia e análises ao MEV: distribuição e relações com outros minerais portadores de ETR e Y</i> .....	97
2.3.2 <i>Análises por microsonda eletrônica</i> .....	101
Xenotima disseminada do albita granito de núcleo.....	102
Xenotima do albita granito pegmatítico .....	105
Xenotima do albita granito transicional .....	108
2.3.3 <i>Parâmetros cristalográficos da xenotima</i> .....	110
2.3.4 <i>Datação da xenotima do albita granito pegmatítico</i> .....	110
<b>2.4 Discussão .....</b>	<b>111</b>
<b>3. ESTUDO DA GAGARINITA E FLUCERITA .....</b>	<b>118</b>
<b>3.1 Introdução.....</b>	<b>118</b>
<b>3.2 Métodos analíticos .....</b>	<b>119</b>
<b>3.3 Resultados .....</b>	<b>121</b>
3.3.1 <i>Petrografia</i> .....	121
Albita granito de núcleo .....	122
Auréola pegmatítica .....	124
Feldspato alcalino granito <i>hipersolvus</i> .....	125
Detalhes das amostras com gagarinita e fluocerita .....	125
3.3.2 <i>Química mineral e fórmula estrutural</i> .....	128
3.3.3 <i>Estudos ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i> .....	131
3.3.4 <i>Dados estruturais por difração de raios X pontual e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> .....	133
3.3.5 <i>Inclusões Fluidas</i> .....	135
Gagarinita.....	137
Fluocerita.....	138
<b>3.4 Discussão .....</b>	<b>141</b>

<b>4. WAIMIRITA: UM NOVO MINERAL DESCOBERTO NA MINA DE PITINGA.....</b>	<b>146</b>
4.1 Nome proposto e razão para a escolha .....	146
4.2 Descrição da ocorrência.....	146
4.3 Composição química e métodos de análises. ....	149
1.4 Dados cristalográficos .....	151
4.5 Cristaloquímica .....	151
4.6 Aparência geral e propriedades físicas.....	152
4.7 Outros dados.....	152
<b>5. GEOQUÍMICA DE ETR E Y EM ROCHA TOTAL.....</b>	<b>154</b>
<b>5.1 Resultados .....</b>	<b>154</b>
5.1.1 <i>Concentrações de ETR no albita granito</i> .....	154
5.1.2 <i>Comparação com as demais fácies do granito Madeira e Depósito Criolítico Maciço</i> .....	162
5.1.3 <i>Efeito tetrad</i> .....	167
<b>5.2 Discussão .....</b>	<b>168</b>
<b>5.3 Síntese dos resultados e conclusões.....</b>	<b>170</b>
<b>6. DISCUSSÃO INTEGRADA DOS DADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>172</b>
6.1 Implicações do estudo no entendimento da evolução do sistema albita granito.....	172
6.2 Síntese dos principais resultados e conclusões dos estudos mineralógicos.....	177
6.3 Considerações Finais.....	181
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>183</b>

## APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A presente pesquisa fez parte do projeto CNPq/CT-MINERAL, intitulado “Modelos genético e prospectivo do distrito mineiro de Pitinga (AM)”, coordenado pelo prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto (UFRGS), com a participação das instituições UnB e Université d’Orléans. Este trabalho é uma continuidade daquele realizado no mestrado intitulado “A gagarinita e fases associadas no granito Madeira (Pitinga-AM)”. Ambos foram efetuados no Programa de Pós-graduação em Geociências (PPGGEO) da UFRGS, com o apoio de bolsas CNPq de doutorado e de doutorado sanduíche na Université d’Orléans.

Esta tese representa uma contribuição ao estudo da jazida de Sn (Nb e Ta) de Pitinga (Amazonas). Ela é essencialmente um trabalho de mineralogia centralizado nos principais minerais de ETR (elementos do grupo das terras raras) e Y presentes neste depósito, mas também procura explorar as implicações que os estudos destes minerais trazem para o entendimento da evolução metalogenética do depósito como um todo. Além do grande interesse científico dos minerais estudados, o trabalho também foi motivado pela crescente importância tecnológica e econômica dos ETR, cuja exploração como coproduto poderá assegurar à exploração da mina Pitinga uma estabilidade econômica nunca antes alcançada devido às oscilações do preço do Sn no mercado mundial.

No Capítulo 1 são apresentados inicialmente dados gerais sobre a mina Pitinga. Seguem-se dois itens de revisão bibliográfica. O primeiro é dedicado à geologia e mineralogia de Pitinga. O segundo enfoca os ETR, sendo apresentados dados sobre sua utilização, produção e reservas mundiais e sobre os principais depósitos mundiais explorados para estes elementos. Após estas duas revisões, são apresentados os objetivos, metas e justificativas deste estudo. Optou-se por apresentar os métodos utilizados dentro dos capítulos específicos de cada mineral.

O Capítulo 2 apresenta os estudos efetuados sobre a xenotima, mineral nunca antes estudado em Pitinga, e que deverá se constituir no principal mineral de minério de ETR e Y da jazida. São enfocados os dois tipos de xenotima que ocorrem na fácies albíta granito de núcleo. Complementarmente, foram efetuados, também, estudos preliminares sobre a xenotima associada à zona de transição entre o albíta granito de núcleo e o albíta granito de borda. Além dos estudos mineralógicos, foi realizada também a datação da xenotima.

O Capítulo 3 é dedicado ao estudo da gagarinita e da fluocerita, dois minerais raros enfocados no mestrado, que têm uma ocorrência mais restrita, mas que se somarão à xenotima, como minerais de minério de ETR e Y, quando o aprofundamente da lavra atingir,

dentro de 2 anos, a zona onde ocorrem. Os estudos destes dois minerais foram continuados nesta tese empregando-se uma série de técnicas adicionais, como o estudo de inclusões fluidas, o microscópio eletrônico de transmissão, a análise de textural e a microdifratometria de raios x, produzindo novos dados que permitiram caracterizar estes dois minerais com muito mais detalhe e aprofundar as discussões sobre sua importância e significado na paragênese do albita granito.

O Capítulo 4 enfoca a waimirita, um mineral de ETR e Y que, por sua ocorrência bastante limitada, não representará um mineral de minério, mas que tem interesse científico inestimável. Os estudos efetuados no quadro desta tese confirmaram tratar-se de uma nova espécie mineral. As exigências da International Mineralogical Association para formalização de novos minerais foram praticamente todas atendidas, faltando apenas o estudo por difratometria de raios-x em monocristal, que foi interrompido para que a defesa da tese atendesse as exigências de prazo.

O Capítulo 5 utiliza os dados de ETR e Y em rocha total gerados pelo referido projeto CNPq/CT-MINERAL para apoiar os estudos mineralógicos e para discutir o potencial da jazida para exploração destes elementos como subprodutos.

O Capítulo 6 reúne os resultados de todos os estudos, apresentando discussões integradas sobre diversos aspectos mineralógicos, sobre os significados dos minerais de ETR e Y na evolução do sistema albita granito e sobre o potencial da mina Pitinga como jazida de ETR e Y.



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 LOCALIZAÇÃO, HISTÓRICO E DADOS GERAIS DA MINA PITINGA

A mina Pitinga situa-se no Estado do Amazonas, a 325 km a norte de Manaus. O distrito mineiro de Pitinga abrange parte dos municípios de Presidente Figueiredo e Urucará (Fig. 1.1). Suas coordenadas geográficas centrais são 0°45'S e 60°00'W, compreende parte das Folhas SA.20-X-B (Rio Alalaú), SA.20-X-D (Rio Curiaú), SA.21-V-A (Rio Pitinga ou Jatapu) e SA.21-V-C (Rio Capucapu).

O acesso a partir de Manaus é efetuado pela BR-174 (asfaltada). No km 259, toma-se a estrada não pavimentada que segue para leste por cerca de 42 km até o início da área de domínio da Mineração Taboca S.A. Do km 202 da BR-174 até este local, o trajeto se encontra no interior da Reserva Indígena Waimiri-Atroari, onde o tráfego só é permitido das 6:00h às 18:00h diariamente. Da entrada da área de domínio da mineração, a partir de onde o acesso à área da mina Pitinga só é permitido com autorização da empresa concessionária, segue-se por mais 24 km por estradas internas até alcançar a Vila Pitinga e a mina a céu aberto.

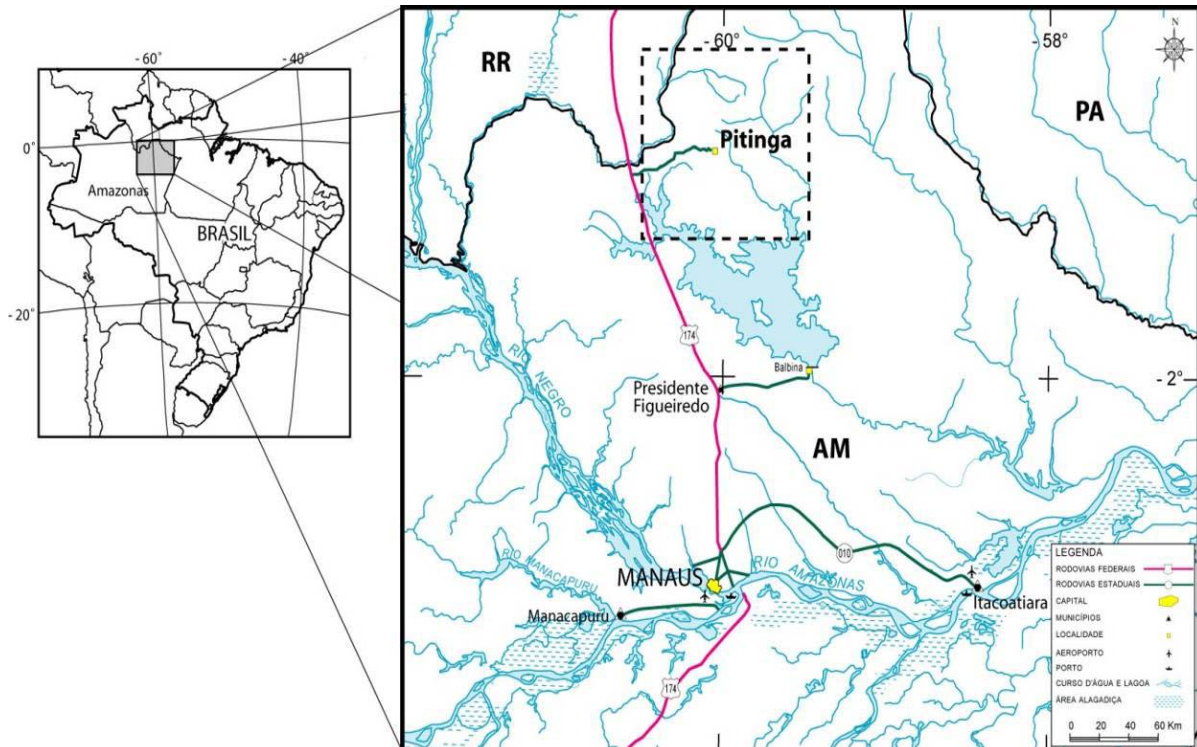


Figura 1.1 - Mapa de localização da área de Pitinga (FERRON 2006).

A história do distrito mineiro iniciou com a descoberta de cassiterita aluvionar entre os dias 10 e 20 de maio do ano de 1978, durante o Projeto Sulfetos do Uatumã (1976/1978) desenvolvido pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais- CPRM de Manaus (Divisão de Prospecção e Pesquisa Próprias da Superintendência Regional), onde o geólogo Miguel Martins de Souza (CPRM-Manaus) executou trabalhos de prospecção aluvionar expedida em 17 diferentes igarapés tributários do Rio Pitinga nas proximidades do cruzamento do paralelo 00° 40' S com o meridiano 59° 55' W detectando cassiterita no mínimo em 80% dos concentrados, caracterizando a primeira notícia confirmada de cassiterita na região (VEIGA JR. *et al.* 1979).

Com o descobrimento das mineralizações aluvionares de cassiterita no ano de 1978, o Grupo Paranapanema através da Divisão de Pesquisa requereu junto ao Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) o primeiro bloco de áreas de pesquisa. Em 1979 a Paranapanema S.A. iniciou os trabalhos de mapeamento geológico e prospecção nas áreas requeridas da CPRM e em áreas mais a oeste, até a divisa com os índios Waimiri-Atroaris. A região de Pitinga foi denominada Província Estanífera do Mapuera em 04 de fevereiro de 1982.

Neste mesmo ano foi concluído o Relatório final de Pesquisa com aprovação pelo DNPM, tendo sido dada autorização para Lavra experimental no aluvião do igarapé Queixada no mês de junho. O minério intemperizado da Serra do Madeira, nas cabeceiras do Igarapé Madeira foi descoberto em 1983 pela Divisão de Pesquisa do Grupo Paranapanema, através de amostragem de solo e sondagem a trado. Em maio de 1987 foi inaugurada a planta piloto para concentração deste minério. Neste ano também foi iniciada a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para a produção de óxidos de nióbio e tântalo.

A criolita disseminada no albite granito Madeira foi identificada em 1988, pelo professor Marcondes Costa da UFPA. Concomitantemente às atividades de extração, ocorreu a campanha de sondagem rotativa profunda, o que permitiu a descoberta dos bolsões pegmatóides de criolita em dezembro de 1989, onde os responsáveis pelo Projeto foram o geólogo Paulo César Brito de Souza (Chefe de Projeto) e geólogo José Thadeu Teixeira (Superintendente de Geologia). A continuidade das atividades de sondagem no Projeto Criolita, a partir de 1990, ficaram aos encargos do geólogo Orlando Renato Rigon Minuzzi (Chefe de Projeto), o qual definiu o modelo geológico do depósito criolítico pegmatóide (zonas criolíticas A e B).

No início do ano de 1996 o Grupo Paranapanema, pertencente à família de Otávio Lacombe, foi vendido ao Fundo de Pensões do Banco do Brasil (PREVI). A partir

desta data deu-se início a reavaliação do Projeto Pitinga como um todo, surgindo o Projeto Rocha Sã com o objetivo de otimizar a extração do minério contido em rocha não intemperizada.

Recentemente foram esgotadas as últimas reservas dos minérios intemperizados e aluvionar, ambos sem criolita, e estão sendo ampliadas as operações de britagem e moagem de rocha sã (com criolita). Atualmente as atividades de exploração estão direcionadas somente ao minério primário da Serra do Madeira (rocha sã) e depósitos de rejeito gerados a partir da lavra do minério intemperizado. Na produção voltada para a exploração da rocha sã, com o aumento da profundidade, há maior concentração de criolita, devido à aproximação com o DCM. Observa-se que este mineral é estratégico para o desenvolvimento do distrito mineiro, no qual também ocorrem importantes reservas de bauxita, atualmente em estudo pela Companhia Vale do Rio Doce.

A Mina de Pitinga é explorada pela Mineração Taboca Limitada que é coligada à Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda, responsável pela Divisão de Estanho do Grupo Paranapanema S.A. Nesta são produzidos atualmente concentrados de cassiterita e columbita/pirocloro. O concentrado produzido de cassiterita é transportado para a unidade de beneficiamento metalúrgico em Pirapora do Bom Jesus em São Paulo, onde são produzidos os lingotes e solda de estanho. O concentrado de columbita/pirocloro é beneficiado na própria mina na unidade de aluminotermia onde é gerada a liga de Fe-Nb.

O depósito polimetálico associado ao albita granito é de classe mundial com 164 milhões de toneladas de minério disseminado, com um teor de 0,17% de estanho (cassiterita). Nióbio e tântalo (pirocloro e columbita) são explorados como co-produtos, com teores médios de 0,202% de  $Nb_2O_5$  e 0,024% de  $Ta_2O_5$ . Flúor (criolita -  $Na_3AlF_6$  - flúor aluminato de sódio), ítrio e elementos terras raras (xenotima e gagarinita-Y), zircônio e urânio (zircão), tório (torita), e lítio (polilitionita) são potenciais subprodutos do minério disseminado. A criolita disseminada só ocorre na sub-fácies albita granito de núcleo, de modo que a reserva é um pouco menor, da ordem de 150Mton., com teor médio de 4,2% de  $Na_3AlF_6$ . Além disso, na porção central da jazida do granito Madeira, ocorre o depósito de criolita maciça (DCM) com 10 milhões de toneladas, com um teor de 31,9% de  $Na_3AlF_6$ .

A exploração do DCM ocorrerá dentro de 2 a 3 anos, quando ele for atingido pela cava da mina. Em áreas próximas, foram cubados depósitos de bauxita. A exploração da criolita, matéria prima fundamental na metalurgia do alumínio, é, portanto estratégica para o distrito. A criolita é um aluminofluoreto de sódio ( $Na_3AlF_6$ ) composto idealmente (em peso) por 32,85 % Na, 12,85 % Al e 54,30 % F (<http://www.webmineral.com>). O nome deriva do

grego *krios* (gelo) e *lithos* (pedra), em referência ao brilho e ao índice de refração serem semelhantes aos do gelo. A criolita pura é incolor a branca; com impurezas, é vermelha, marrom ou preta. A densidade varia de 2,95 a 3,01 g/cm<sup>3</sup> e a dureza de 2,5 a 3. O sistema de cristalização é monoclinico, com transição reversível para o sistema cúbico a 565 °C ± 5°C. Sob aquecimento gradual produz luminescência amarela que desaparece em temperaturas mais elevadas. A fusão ocorre a 1000°C com expansão de volume de 41%. Até a revisão de Bailey (1980), eram conhecidas apenas 18 ocorrências de criolita. A jazida de Ivigtut (Groenlândia) foi a única explorada, desde o início do século passado até 1986. O depósito de Pitinga é o segundo caso mundial com importância econômica.

Em 2008, o Grupo Paranapanema vendeu a Mineração Taboca Ltda. – incluindo a mina Pitinga, todas as áreas de pesquisa e a unidade metalúrgica de São Paulo – para o grupo peruano MINSUR. Este último, com grande experiência na produção e comercialização de Sn, interessou-se pela jazida não apenas por este metal, mas, principalmente, pelo Ta e pelos outros potenciais subprodutos como os ETR, Y e o Li.

## **1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO DE PITINGA**

### *1.2.1. Contexto geológico regional*

A área de Pitinga situa-se no *Craton* Amazônico. Este, por sua vez, insere-se na porção norte da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA *et al.* 1981). É uma das maiores áreas cratônicas do mundo, formada por dois escudos pré-cambrianos, Guianas e Guaporé (Fig. 1.2), geograficamente separados pelas bacias paleozóicas do Amazonas e Solimões (GIBBS, BARRON 1983; TASSINARI *et al.* 2000). Modelos diversos têm sido aplicados para o entendimento de sua evolução geológica, enfocando sua compartimentação em províncias tectono-geocronológicas, englobando eventos ocorridos entre 3,10 e 0,99 Ga. Costa e Hasui (1997) subdividem o *craton* em 12 paleoplacas arqueano-paleoproterozóicas, circundadas por cinturões móveis submetidos a reativações cíclicas até o Fanerozóico. O modelo considera unicamente processos colisionais do tipo continente-continente.

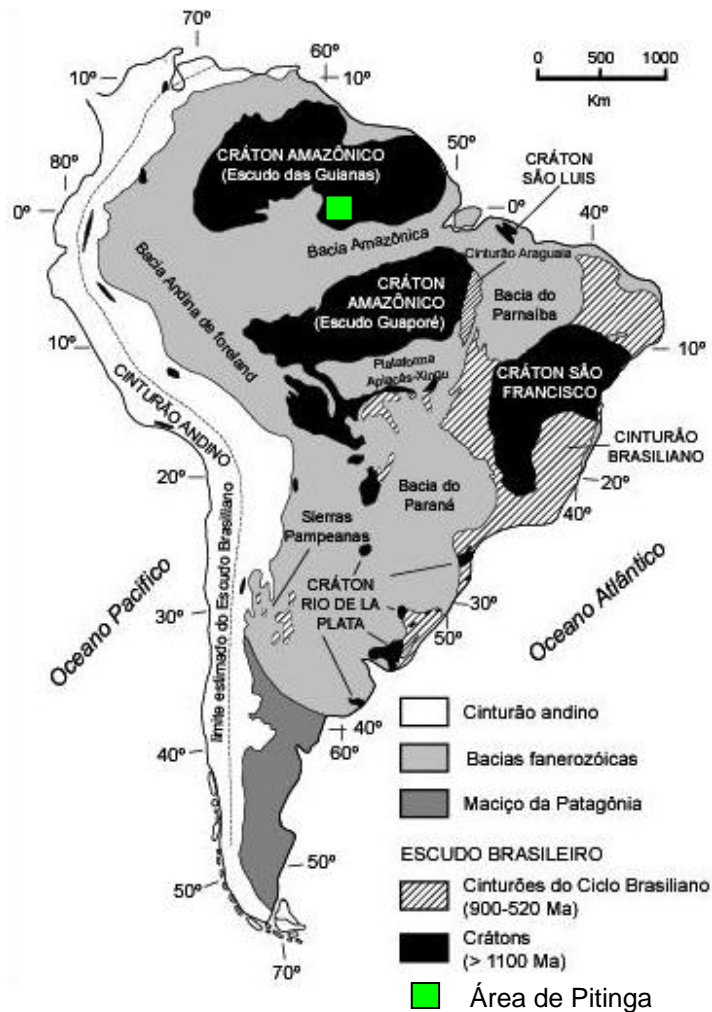


Figura 1.2 - Mapa de localização da região de Pitinga no Escudo das Guianas, *craton* do Amazonas.

Segundo um dos principais modelos geotectônicos adotados para o *craton* Amazônico, o modelo mobilista de Tassinari e Macambira (1999), o *craton* é dividido em 6 províncias principais (Fig. 1.3A), onde um núcleo de idade arqueana (>2,3 Ga), representado pela Província Amazônia Central, agrega cinturões móveis de idades decrescentes até 1,00 Ga. Neste modelo, a região de Pitinga insere-se na Província Ventuari-Tapajós (1,95-1,80 Ga). Santos *et al.* (2000) subdividem o *craton* em 7 províncias e um cinturão de cisalhamento, envolvendo eventos tectônicos ocorridos desde 3,10 a 0,99 Ga (Fig. 1.3B). Neste modelo, a área de Pitinga localiza-se no limite entre as províncias Parima-Tapajós (2,10-1,87 Ga) e Amazônia Central (1,88-1,70 Ga). As informações disponíveis sobre a região de Pitinga posicionam suas rochas entre 1,96 Ga e 1,08 Ga, sugerindo que sua evolução iniciou no Paleoproterozóico (Período Orosiriano), relacionada ao ciclo Transamazônico, e se estendeu até o final do Mesoproterozóico. São ainda desconhecidas as condições em que se deram a

formação das rochas mais antigas (pré-Transamazônico) que constituíram o embasamento para as rochas vulcano-plutônicas e sedimentares da região.

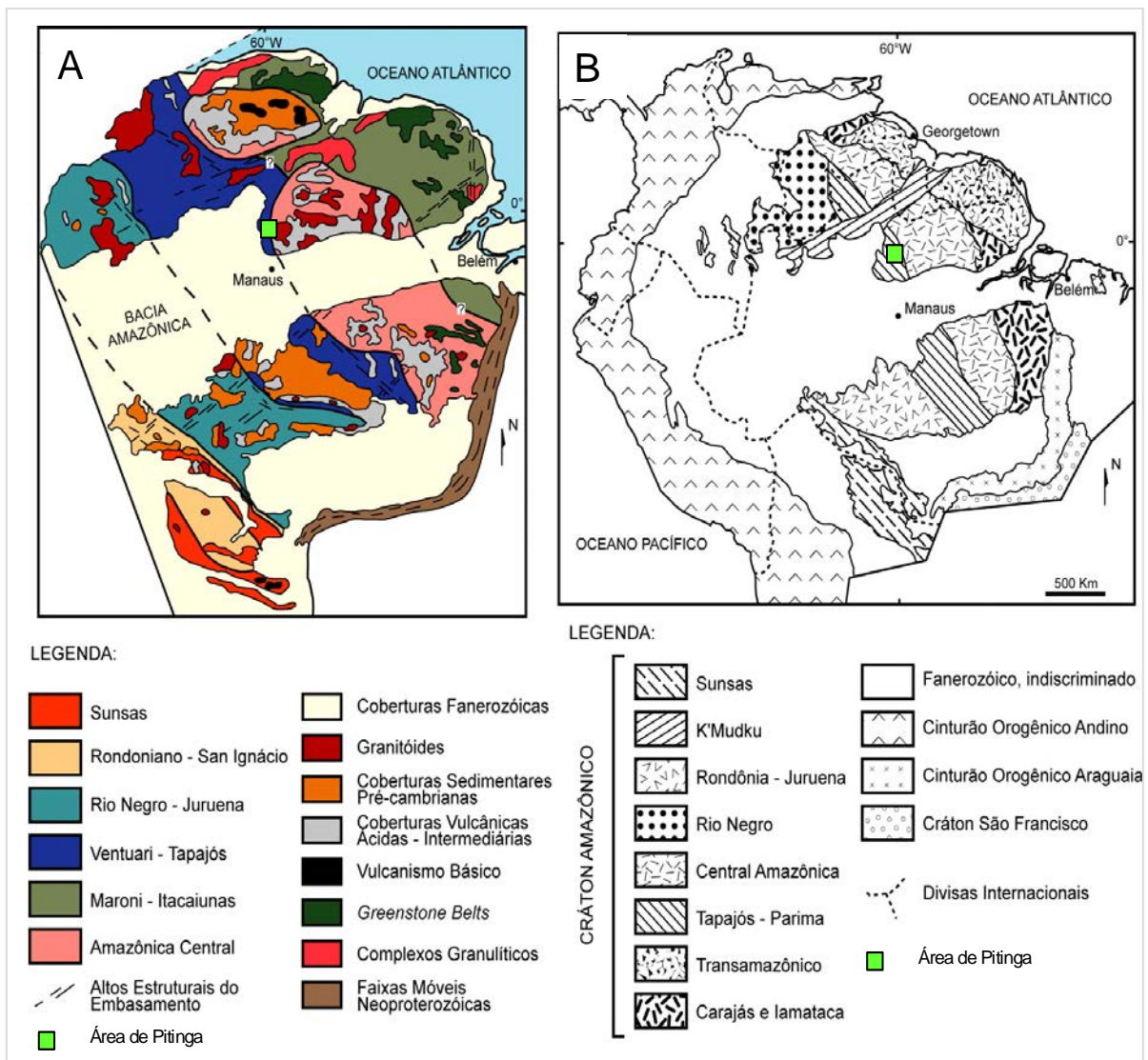


Figura 1.3 - Províncias geocronológicas do Craton Amazônico. A) segundo Tassinari *et al.* (1999) e B) segundo Santos *et al.* (2000).

Conforme o mapa geológico do distrito mineiro de Pitinga apresentado na figura 1.4, as rochas mais antigas correspondem ao Complexo Guianense (ISSLER *et al.* 1974). Este termo designa um conjunto de rochas submetidas a metamorfismo mesozonal a catazonal ( fácies anfíbolito e piroxênio-granulito), parcialmente granitizadas. Veiga Jr. *et al.* (1979) reconheceram, como as rochas mais antigas da região de Pitinga, granitos de composição predominantemente monzogranítica, apresentando efeitos cisalhantes superimpostos, os quais denominaram Adamelito Água Branca. Atribuíram a essas rochas uma origem a partir de

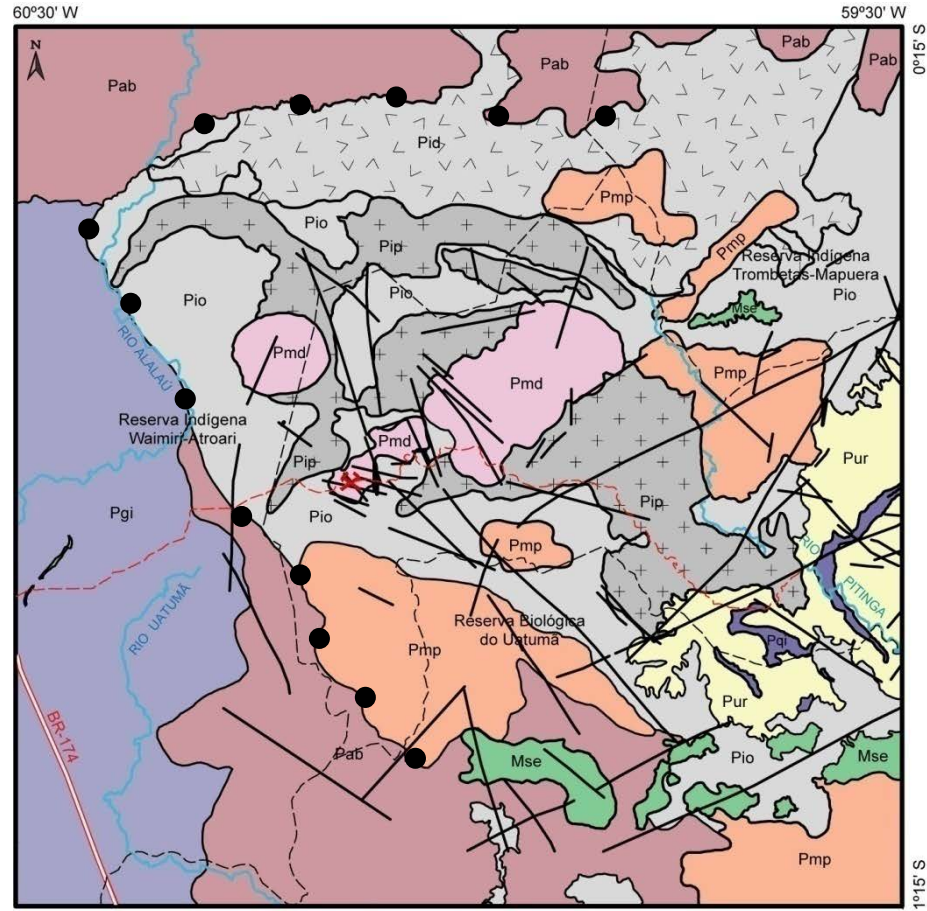


processos anatéticos do ciclo Orogênico Transamazônico. Oliveira *et al.* (1996) utilizaram para esses granitos o termo Suíte Intrusiva Água Branca (SIAB), em consonância com a recomendação de Le Maitre (1989). Para Faria *et al.* (2000), a SIAB é uma série expandida de granitóides do tipo I Cordilherano (PITCHER 1983), de natureza metaluminosa, levemente peraluminosa e caráter cálcico-alcálico, gerada a partir de fusão parcial do manto e/ou material crustal com assinatura geoquímica de subducção. Determinações geocronológicas Rb/Sr indicam idades de 1.951 Ma (SANTOS; REIS NETO 1982) e 1.910 Ma (JORGE JOÃO *et al.* 1985). Determinações Pb-Pb em zircão (ALMEIDA *et al.* 1997) forneceram 1.960 Ma e 1.938 Ma como idades mínimas de cristalização.

A primeira referência a rochas relacionadas ao Supergrupo Uatumã deve-se a Derby (1877 *apud* ARAÚJO *et al.* 1976) ao descrever afloramentos no rio Trombetas relacionando-os às rochas da área do rio Tapajós. A denominação Série Uatumã deve-se a Oliveira e Leonardos (1940) e o termo Grupo Uatumã a Barbosa (1966). Melo *et al.* (1978), em trabalhos no Estado de Roraima, redefiniram a unidade como Supergrupo Uatumã constituído por rochas vulcânicas e plutônicas associadas com composições ácidas a intermediárias, não deformadas, de idades paleoproterozóicas. No Escudo das Guianas, a fase vulcânica tem as denominações regionais Grupo Iricoumé e Grupo Saracura. Ela foi sucedida pela fase plutônica que tem as denominações regionais Suíte Intrusiva Saracura e Suíte Intrusiva Mapuera. No Escudo Guaporé, as vulcânicas são denominadas Grupo Iriri, enquanto que os grupos Maloquinha e Rio Dourado são os equivalentes plutônicos. O termo Formação Iricoumé deve-se a Oliveira *et al.* (1975). A unidade foi elevada à categoria de Grupo Iricoumé por Veiga Jr. *et al.* (1979).

Conforme Dall'Agnol *et al.* (1994), as rochas vulcânicas Uatumã apresentam características semelhantes às de granitos do tipo A, tais como altos conteúdos de F, Nb e Y, e diagramas ETR com padrão *bird-wing*. Baseados nestas características, estes autores consideram que o magma é de origem crustal e que os litotipos são de epizona com distribuição continental, a baixas profundidades e por uma extensa área.

O magmatismo Uatumã também foi considerado de ambiente anorogênico por Tassinari *et al.* (1999, 2000) e por Santos *et al.* (2000). Conforme estes últimos autores, o magmatismo envolveu fusão parcial de fonte crustal arqueana e ocorreu entre 1.880 Ma e 1.870 Ma. Contrariamente aos autores precedentes, Faria *et al.* (2000), baseados em dados petrográficos e litoquímicos, afirmam que as rochas do Grupo Iricoumé são compatíveis com as rochas plutônicas da SIAB. Estas representariam o magmatismo tardi-orogênico relacionado ao final do Ciclo Transamazônico na região.



**Coluna Estratigráfica**

MESO	Mse	<b>Formação Seringa (Mse):</b> Basaltos, diabásios e gabros alcalinos
	Pqi	<b>Formação Quarenta Ilhas (Pqi):</b> Diabásios, olivina-diabásio toleíticos e rochas félsicas diferenciadas
PROTEROZOICO	Pur	<b>Formação Urupi (Pur):</b> Quartzo arenitos, arcóseos, siltitos e piroclásticas intercaladas
		<b>Suíte Madeira (Pmd):</b> Sienogranitos, feldspato alcalino granitos e leucogranitos
	PALEO	<b>Supergrupo Uatumã</b>
		<b>Suíte Mapuera (Pmp):</b> Sienogranitos a monzogranitos e leucogranitos
		<b>Grupo Iricoumé:</b>
		<b>Formação Ouro Preto (Pio):</b> Riolitos, riodacitos e quartzo traquitos <b>Formação Paraíso (Pip):</b> Tufos e ignimbritos ácidos <b>Formação Divisor (Pid):</b> Andesitos e latitos porfiríticos
Pgi	<b>Complexo Guianense (Pgi):</b> Granitóides foliados, gnaisses e milonitos de protólitos ígneos	
		<b>Suíte Intrusiva Água Branca (Pab):</b> Monzogranitos, biotita monzogranitos, granodioritos, biotita granodiorito e tonalitos

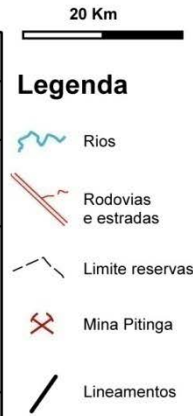


Figura 1.4 - Mapa geológico do distrito mineiro de Pitinga (FERRON 2006). Os pontos negros marcam a megaestrutura referida no texto.

As rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé na região de Pitinga foram primeiramente datadas por Costi *et al.* (2000) que obtiveram idade (Pb-Pb em zircão) de 1.888 Ma. Observa-se que esta idade é bastante diferente das apresentadas pelas rochas vulcânicas do Grupo Surumu: 1.966 Ma (U-Pb) de Schobbenhaus *et al.* (1994); 1.960 Ma



(Pb-Pb) de Santos *et al.* (2000); e 2.006 Ma (Pb-Pb) de Costa *et al.* (2001). As diferentes idades e as variações químicas registradas, tanto nos vulcanitos como nas rochas graníticas associadas, têm suscitado recomendações (DALL'AGNOL *et al.* 1987, 1994 e 1999; COSTI *et al.* 2000; SANTOS *et al.* 2000; REIS *et al.* 1999 e 2000; LAMARÃO *et al.* 2002) sobre a necessidade de uma melhor caracterização geoquímica e cronoestratigráfica do magmatismo Uatumã. Segundo Dall'Agnol *et al.* (2003), as rochas do Supergrupo Uatumã podem ser produto de mais de uma série magmática ou representar rochas formadas em ambientes tectônicos distintos.

As rochas do Grupo Iricoumé são cortadas por corpos graníticos anorogênicos (Suíte Mapuera, Fig. 1.3), entre os quais alguns autores, como Lenharo (1998), incluem os corpos graníticos Madeira, Água Boa e Europa. Segundo Faria *et al.* (2000), a denominação Mapuera foi primeiramente empregada em trabalhos da Geomineração Ltda. (1972) ao longo do rio homônimo, no Estado do Pará. A unidade foi elevada à categoria de suíte a partir de diversos trabalhos da CPRM (ARAÚJO NETO; MOREIRA 1976; VEIGA JR. *et al.* 1979; COSTI *et al.* 1984), consistindo no termo plutônico do Supergrupo Uatumã. Veiga Jr. *et al.* (*op. cit.*) agrupou nesta suíte todos os granitóides genericamente considerados como anorogênicos de tipo A que ocorrem na parte sul do Escudo das Guianas. Dois corpos graníticos, então conhecidos na região de Pitinga, os granitos Bom Futuro Sul e Simão (Fig. 1.3), foram incluídos nesta unidade. Segundo Faria *et al.* (*op. cit.*), a unidade é constituída por rochas isotropas, de composição alcalina a subalcalina, enquadradas no campo dos granitos tardi-orogênicos de Batchelor e Bowden (1985) e no domínio dos granitos intraplaca de Pearce *et al.* (1984).

Os primeiros estudos de detalhe sobre o Supergrupo Uatumã em Pitinga foram efetuados por Ferron (2006), Ferron *et al.* (2006) e Ferron *et al.* (2009). Os dados geocronológicos disponíveis são apresentados no Quadro 1.1.

Conforme Ferron e colaboradores, as rochas vulcânicas félsicas do Grupo Iricoumé e rochas graníticas da Suíte Mapuera são predominantes na região de Pitinga (Fig. 1.4) e são consideradas comagmáticas e parte do Supergrupo Uatumã. As rochas vulcânicas são dominantes e têm idades de zircão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre  $1.881 \pm 2$  (FERRON *et al.*, 2006) para  $1.897 \pm 2$  Ma. Os granitóides associados têm idades de zircão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de  $1.875 \pm 4$  Ma a  $1.888 \pm 3$  Ma. O Grupo Iricoumé é constituído da Formação Divisor (rochas vulcânicas intermediárias), Formação Ouro Preto (rochas ácidas efusivas), e Formação Paraíso (ignimbritos ácidos ricos em cristais, depósitos de surge e rochas básicas). A seqüência vulcânica é intrudida por granitóides da Suíte Mapuera, representadas principalmente por

monzogranitos e sienogranitos. Na parte oriental da região de Pitinga (Fig. 1.4), Mandetta *et al.* (1974) reconheceu a braquissinclinal do rio Pitinga que é indicado pela formação Quarenta Ilhas. As unidades vulcânicas (Grupo Iricoumé) estão confinadas em uma estrutura ainda maior (uma megaestrutura de acordo com FERRON *et al.*, 2002; BASTOS NETO *et al.*, 2005), cujos limites (Fig. 1.4) são aproximadamente paralelos à braquissinclinal. A formação Paraíso, incluída no Grupo Iricoumé, descreve duas estruturas semicirculares que se unem perto do Granito Europa.

Ainda conforme Ferron e colaboradores, a contemporaneidade das unidades vulcânicas da Província Pitinga e granitos da Suíte Mapuera, como indicado por suas idades Pb-Pb, sugere que estes granitos representam os equivalentes plutônicos das rochas vulcânicas, o que é corroborado por suas características geoquímicas similares. Sua associação com a megaestrutura, que engloba as seqüências vulcânicas, sugere que o posicionamento desses plútons estava sob a influência ou era controlado por processos do tipo subsidência de caldeira. Reativações posteriores da megaestrutura permitiram que a Suíte Madeira (1.82-1.81 Ga) pudesse se colocar na porção central do complexo da caldeira. O magmatismo félsico Iricoumé é principalmente composto por riolitos, traquidacitos e latitos, com teor de SiO<sub>2</sub> entre 64% e 80% em peso. As rochas plutônicas da Suíte Mapuera têm teores SiO<sub>2</sub> entre 65% e 77% em peso. Rochas vulcânicas e graníticas apresentam idênticas características geoquímicas o que é atribuído ao seu caráter co-magmático. As rochas félsicas vulcânicas e graníticas do grupo Iricoumé são metaluminosas ligeiramente peraluminosas e mostram afinidade com sílica saturada série alcalina ou com um magma-tipo. Eles têm Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O entre 6,6 e 10,4%, FeO / (FeO + MgO) variando entre 0,76 e 0,99, Ga/Al índices entre 1,5 e 4,9, como típicas rochas do tipo A, e plotam nos domínios de intraplaca ou pós-colisional no diagrama (Nb + Y) vs Rb. As razões Nb/Y indicam que estas rochas são comparáveis aos granitos do tipo A2. Este magmatismo pode estar relacionado (i) com a série alcalina potássica, com baixo teor de Sr nas rochas félsicas explicado pelo fracionamento de plagioclásio a baixa pressão e alta temperatura, ou, alternativamente, (ii) uma associação bimodal com forte influência crustal no magma. A semelhança do magmatismo félsico Iricoumé com granitóides tipo A e sua alta razão ETRL/Nb sugere sua relação com fontes de manto previamente modificado por subducção, provavelmente em um ambiente pós-colisão. Alternativamente isto pode ser interpretado como magmatismo bimodal intra-placa com a contaminação por fusões crustais. Neste contexto, o extremo enriquecimento em F, Nb e Zr da Madeira Suíte pode ser explicado pela presença de uma crosta fina que favoreceu a presença e a continuidade dos sistemas convectivos no manto superior.

Unidades Estratigráficas	Idade	Métodos	Referências
<b>Trabalhos Anteriores</b>			
<b>Supergrupo Uatumã – Grupo Iricoumé - Rochas Vulcânicas</b>			
Grupo Iricoumé - Riolito	1888 ± 3 Ma	Pb-Pb	Costi <i>et al.</i> (2000)
<b>Plútons de Granito Associados (Suíte Madeira)</b>			
Granito Água Boa	1689 ± 19	Rb-Sr <sub>rt</sub>	Macambira <i>et al.</i>
Granito Madeira	1834 ± 6 Ma	U-Pb	Fuck <i>et al.</i> (1993)
Granito Madeira – biotita granito	1810 ± 6 Ma	U-Pb	Lenharo (1998)
Granito Madeira – albíta granito	1794 ± 19	U-Pb	Lenharo (1998)
Granito Madeira – albíta granito	1782 ± 4 Ma	Ar-Ar <sup>4</sup>	Lenharo (1998)
Granito Água Boa	1679 ±		Tassinari (1996)
Granito Água Boa - rapakivi	1798 ± 10	U-Pb	Lenharo (1998)
Granito Água Boa – topázio granito	1815 ± 10	U-Pb	Lenharo (1998)
Granito Água Boa - greisen	1783 ± 5 Ma	Ar-Ar <sup>4</sup>	Lenharo (1998)
Granito Europa - alkali-feldspato granito	1829 ± 1 Ma	Pb-Pb	Costi <i>et al.</i> (2000)
Granito Madeira - rapakivi granito	1824 ± 2 Ma	Pb-Pb	Costi <i>et al.</i> (2000)
Granito Madeira – biotita granito	1822 ± 2 Ma	Pb-Pb	Costi <i>et al.</i> (2000)
Granito Madeira – granito hipersolvus e albíta	1818 ± 2 Ma	Pb-Pb	Costi <i>et al.</i> (2000)
<b>Rochas Básicas (Formação Quarenta Ilhas)</b>			
Diabásio (intrusivo na Formação Urupi)	1780 ± 3 Ma	U-Pb	Santos <i>et al.</i> (2002a)
<b>Supergrupo Uatumã</b>			
<b>Supergrupo Uatumã - Grupo Iricoumé - Rochas Vulcânicas</b>			
Form.Ouro Preto. –riolito porfirítico	1882 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form.Ouro Preto. – riodacito cataclástico porfirítico	1885 ± 8 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form.Ouro Preto . – riolito microgranofírico	1881 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form.Ouro Preto– riolito porfirítico	1886 ± 6 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form. Paraíso. –ignimbrito riolítico	1890 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form. Ouro Preto –riolito porfirítico	1882 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form. Divisor. –andesito porfirítico	1892 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Form.Divisor . –andesito porfirítico	1897 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
<b>Supergrupo Uatumã - Suíte Plutons Mapuera</b>			
Granito Simão – biotita granito	1882 ± 4 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Granito Simão – biotita alkali-feldspato granito	1885 ± 4 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Granito Simão – biotita sienogranito	1875 ± 4 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Granito Rastro –sienogranito granofírico	1882 ± 2 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Granito Bom Futuro –sienogranito protomilonítico	1882 ± 3 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Granito Alto Pitinga –biotita monzogranito	1885 ± 3 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
Granito Alto Pitinga – biotita monzogranito	1888 ± 3 Ma	Pb-Pb	Ferron <i>et al.</i> (2006)
<sup>1</sup> <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb evaporação do Zircão; <sup>2</sup> U-Pb zircão TIMS; <sup>3</sup> U-Pb zircão SHRIMP II; <sup>4</sup> Ar-Ar mica; <u>Zr</u> zircão; <u>rt</u> rocha total;			

Quadro 1.1 - Dados Geocronológicos da Província de Pitinga (FERRON *et al.* 2009).

A Formação Urupi (VEIGA JR. *et al.* 1979) corresponde à Formação Pitinga de Mandetta *et al.* (1974). Suas relações estratigráficas com as rochas básicas da Formação Quarenta Ilhas determinam uma idade mínima de 1.780 ± 3 Ma (SANTOS *et al.*, 2002a). Suas relações com as rochas da Suíte Intrusiva Madeira não são conhecidas. Assim, seu posicionamento como parte do Supergrupo Uatumã e sob as rochas da Suíte Madeira (Fig.

1.4) é tentativo. A formação está associada à braquissinclinal do rio Pitinga. Montalvão (1975) e Araújo *et al.* (1976) interpretaram a estrutura como produto do colapso de aparelho vulcânico ou caldeira. O pacote tem espessura de cerca de 800 m. No nível inferior predominam quartzo-arenitos com estratificação cruzada e no nível superior ocorrem arenitos feldspáticos arcóseos e subarcóseos. Ambos contêm intercalações de rochas piroclásticas (tufos) silicificadas, são intrudidos por sills básicos toleíticos, sobrepondo-se às rochas do Grupo Iricoumé, sendo portanto considerados de idade mesoproterozóica e correlacionados com as Formações Roraima e Cubencranquém. Cunha (2001) identificou quatro associações faciológicas (depósitos de foreshore, shoreface superior, intramaré/submaré e barras de canal fluvial) de região costeira dominada por ondas e correntes e, subordinadamente, por processos de maré. Segundo o autor, a unidade atingiu até a mesodiagênese.

As características químicas, petrográficas e geocronológicas, bem como a faciologia das unidades graníticas que compõem a Suíte Madeira (granitos Madeira, Água Boa e Europa, Fig. 1.4 e 1.5) vêm sendo exaustivamente estudadas por vários autores desde os anos 80. O Quadro 1.1 apresenta os dados geocronológicos disponíveis sobre estes corpos. Os granitos estaníferos Madeira e Água Boa foram primeiramente caracterizados por Horbe *et al.* (1985); Daoud e Antonietto Jr. (1985) os descreveram como granitóides alcalinos do tipo A anorogênicos, peraluminosos a metaluminosos, raramente peralcalinos e relacionados à Suíte Intrusiva Abonari. Lenharo (1998) sugere o posicionamento dos granitos Madeira e Água Boa na Suíte Intrusiva Mapuera, do Supergrupo Uatumã, com base em idades U/Pb obtidas por SHRIMP de 1.810 Ma para a fácies biotita-granito, e de 1.794 Ma para o fácies albita granito do granito Madeira e de 1.798 Ma para o fácies rapakivi e 1.815 Ma para o fácies topázio granito do granito Água Boa. Costi *et al.* (2000) interpretaram os corpos Madeira, Água Boa e Europa como pertencentes a um mesmo evento magmático de idade paleoproterozóica, propondo sua retirada da Suíte Intrusiva Abonari (defendida por HORBE *et al.* 1985, DAOUD; ANTONIETTO Jr. 1985) e da Suíte Mapuera (defendida por LENHARO, 1998) e sua inclusão em uma nova unidade litoestratigráfica denominada Suíte Madeira.

O granito Europa foi estudado somente em apenas cerca de 20% de sua área de ocorrência, uma vez que sua maior parte está situada dentro da Reserva Indígena Waimiri-Atroari, onde o acesso não é permitido por questões legais. Costi *et al.* (2000) identificaram a ocorrência de um granito hipersolvus de granulação média, equigranular, de caráter peralcalino, portador de anfibólio alcalino riebeckita-arfvedsonita, o qual apresentou idade Pb-Pb em zircão de 1.829 Ma. Prado (2006) caracterizaram duas fácies com características

peralcalinas, ambas compostas por anfibólio alcalino pertita granito, sendo que uma delas apresenta feldspatos alcalinos com coloração avermelhada, indicando condições oxidantes durante os estágios finais de cristalização.

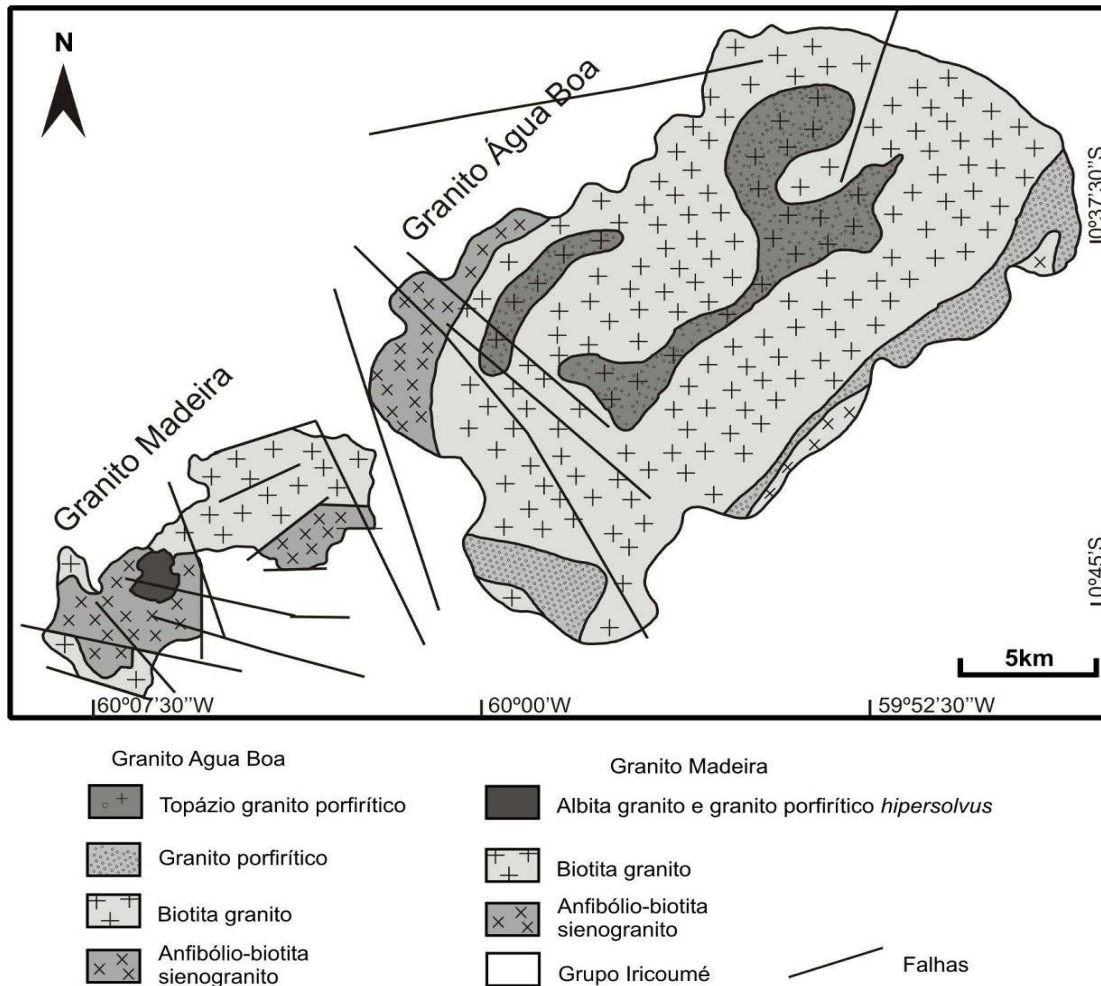


Figura 1.5 - Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa (modificado de COSTI 2000).

O granito Água Boa (Fig. 1.5) foi datado primeiramente por Tassinari (1996) que obteve idade de  $1679 \pm 30$  Ma. Este plúton é composto por quatro fácies (DAOUD; ANTONIETTO 1985; LENHARO 1998), sendo a mais precoce é constituída por um anfibólio biotita sienogranito, de granulação média ou grossa, mostrando esparsamente textura rapakivi. A fácies seguinte é um biotita sienogranito porfirítico, com matriz de granulação fina. Segue-se uma fácies constituída por biotita-feldspato alcalino granito, com textura equigranular média a grossa. A última fácies é representada um biotita granito com topázio, com textura porfirítica (LENHARO 1998). Essas rochas foram datadas por Lenharo (1998) que obteve idades SHRIMP U-Pb em zircão de 1.798 Ma para a fácies rapakivi e

1.815 Ma para a fácies topázio granito. Estas idades não são coerentes com as relações observadas em campo.

O granito Madeira é discutido no sub-ítem a seguir separadamente.

A Formação Quarenta Ilhas (VEIGA JR. *et al.* 1979) é composta predominantemente por diabásio, gabro e basalto, com suas respectivas variações litológicas, além de rochas diferenciadas (monzonito, diorito e quartzo-monzonito) formando um conjunto predominantemente de afinidade subalcalina e de caráter toleítico. Estas rochas intrudem a Formação Urupi e sua estrutura mais proeminente é o sill Quarenta Ilhas localizado na parte oeste da braquissinclinal de Pitinga (Fig. 1.4). Segundo Silva Jr. (1992), o sill é composto por cinco grupos distintos: gabro; monzogabro e quartzo monzogabro (pobre em quartzo); quartzo monzogabro (rico em quartzo) e quartzo monzonito; quartzo sienito e álcali-feldspato sienito. Sua formação envolveu, por um lado, cristalização segundo o *trend* de diferenciação magmática gabro-quartzo sienito e, por outro lado, a cristalização de álcali-feldspato sienito. As rochas correspondem à série monzonítica de Lameyre, Bowden (1982) e foram afetadas por saussuritização, uralitização e albitização. Santos *et al.* (2002) determinaram uma idade de  $1.780 \pm 3$  Ma (U/Pb em badeleíta) indicando, possivelmente, a idade de encerramento das manifestações vulcânicas mesoproterozóicas na região e balizando a idade da Formação Urupi.

As rochas pertencentes à Formação Seringa (VEIGA JR. *et al.* 1979) foram descritas por Araújo Neto e Moreira (1976) no norte do Estado do Amazonas como uma variedade de rocha básica alcalina de natureza sódica composta essencialmente por plagioclásio e olivina, com pouco ou sem piroxênio (troctolito). Esta manifestação básica, com idades K/Ar em rocha total e em feldspato alcalino de  $1.079 \pm 18$ Ma (ARAÚJO NETO; MOREIRA 1976),  $1241 \pm 15$ Ma (ARAÚJO *et al.* 1976) e em hornblenda de  $1.090 \pm 13$ Ma (Veiga Jr 1979), teria origem associada a esforços distensionais ocorridos após o episódio K'Mudku. Os autores chamam atenção para a existência, ao norte e ao sul da sinéclise Amazônica, de várias manifestações básicas de natureza alcalina ocorridas no intervalo entre 1.100 Ma e 1.000 Ma. Na região dos rios Uatumã, Jatapu e Igarapé Seringa, Veiga Jr *et al.* (*op. cit.*) identificaram extensos derrames e diques de rochas básicas, com predomínio de quimismo básico alcalino de natureza sódica, para os quais sugeriram a designação Formação Seringa. Atribuíram essas rochas ao Proterozóico Superior, com base em idade K/Ar de 880 Ma em olivina diabásio, as correlacionaram ao magmatismo Cachoeira Sêca (SANTOS; OLIVEIRA 1978) no Estado do Pará, ligaram sua origem à reativação de profundas falhas gravitacionais por esforços de distensão pós-K'Mudku.

### 1.2.2. Contexto geológico local: geologia do granito Madeira

O granito Madeira é o principal corpo mineralizado do distrito de Pitinga, abrange uma superfície com cerca de 60km<sup>2</sup> e é dividido em quatro fácies. A distribuição destas fácies na Serra do Madeira e o perfil geológico norte-sul (NS) elaborados por Minuzzi (2005) com base em dados de campo são apresentados nas figuras 1.6 e 1.7.

A fácies mais precoce tem caráter metaluminoso e é classificada como anfibólio-biotita sienogranito porfirítico, com textura rapakivi. Alguns autores (HORBE *et al.* 1991; LENHARO *et al.* 1998, 2003; COSTI *et al.* 2009) a consideram similar petrograficamente àquela mais precoce do granito Água Boa, apesar desta ser descrita como equigranular média a grossa. Sua composição mineral é feldspato alcalino perítico, quartzo, plagioclásio, biotita e hornblenda, tendo como acessórios zircão, fluorita e minerais opacos. Além da textura de manteamento apresenta intercrescimento micrográfico na matriz das porções porfiríticas, bem como intercrescimento simplectítico de biotita e anfibólio, sugerindo cristalização em níveis crustais rasos.

Esta fácies mais precoce do granito Madeira é cortada por um biotita-feldspato alcalino granito equigranular de granulação média, localmente porfirítico, de caráter peraluminoso, composto de feldspato alcalino, quartzo e biotita, tendo como minerais acessórios, além de zircão, fluorita e minerais opacos, o topásio.

As fácies mais tardias ocorrem em uma área de 2km<sup>2</sup> alongada na direção N-S, contrastando com a direção NE-SW do granito Madeira e intrudem nas fácies mais precoces, formando um domo. Essas fácies são o feldspato alcalino granito *hipersolvus* e o albita granito, considerados co-genéticos e intrudidos simultaneamente, através das relações de campo.

A fácies feldspato alcalino granito *hipersolvus* é porfirítica, com fenocristais de feldspato alcalino em matriz fina a média, composta essencialmente por feldspato potássico e quartzo. O plagioclásio ocorre como peritita no feldspato alcalino ou como albita intergranular tardia (evento posterior). Outros minerais presentes são biotita, zircão, fluorita e minerais opacos.

O albita granito é dividido em uma sub-fácies de núcleo (AGN), magmática, de caráter peralcalino e portadora de criolita, e uma sub-fácies de borda (AGB), peraluminosa, portadora de fluorita, interpretada como gerada por autometassomatismo da sub-fácies de núcleo (COSTI *et al.* 2000). O AGN (idade Ar/Ar em mica de 1783±5Ma) é um granito de cor acinzentada, fino a médio com textura seriada, *subsolvus*, composto essencialmente por

quartzo, albita, feldspato alcalino e subordinadamente criolita, zircão, polilitionita, riebeckita, mica tetraferífera, cassiterita, columbita e magnetita. O albita granito de borda (AGB) é um granito de cor avermelhada, composto por quartzo, feldspato alcalino e albita, subordinadamente fluorita, zircão, clorita, cassiterita, hematita, pircloro e columbita. As proporções modais das fases essenciais são variáveis, sendo que o AGB mostra um aumento de quartzo e diminuição de albita em relação ao AGN. O AGN possui porções pegmatíticas, enquanto o AGB é equigranular, mas possui porções com texturas similares às dos *greisens* nas bordas norte, nordeste, sul e sudoeste (Fig 1.6). Na porção central do AGN ocorre um depósito criolítico (DCM), que é dividido nas zonas A e B (Fig. 1.7).

Determinações geocronológicas  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão, obtidas por Costi *et al.* (2000) para as fácies do *pluton* Madeira, apontam idade de  $1.824 \pm 2\text{Ma}$  para a fácies anfibólio-biotita sienogranito,  $1.822 \pm 2\text{Ma}$  para a fácies biotita-feldspato alcalino granito e  $1.818 \pm 2\text{Ma}$  para a fácies feldspato alcalino granito *hipersolvus*. Esta última determinação foi interpretada pelo autor como sendo, também, a idade da fácies albita granito, uma vez que estas duas fácies são consideradas contemporâneas com base nas relações de campo. Cinco hipóteses foram formuladas para explicar a origem do albita granito.

O primeiro modelo proposto foi o metassomático (HORBE *et al.* 1985; TEIXEIRA *et al.* 1992) que considera o albita granito como apogranito e, à formação deste são associadas às mineralizações de estanho e criolita. O modelo considera que o teor elevado de F teria rebaixado o limite do *solidus* do sistema, com a cristalização ocorrendo no intervalo dos estágios pneumatolítico (núcleo) e hidrotermal (borda).

Lenharo (1998) e Costi (2000) propuseram uma origem magmática para o albita granito, mas discordaram bastante entre si no que tange tanto à origem do magma, como quanto aos processos que teriam ocorrido no estágio final de sua consolidação e que geraram o DCM.

Lenharo (1998) estudou o sistema isotópico Sm-Nd dos granitos Madeira e Água Boa, utilizando 1 amostra de cada fácies (Fig. 1.5) dos dois corpos. Obteve valores de  $\epsilon\text{Nd}$  entre +0,5 e -2,1, indicando mistura de dois componentes com proporções relativas diferentes em cada uma das fácies. O componente mais antigo foi relacionado à crosta paleoproterozóica, o componente mais jovem foi associado com manto empobrecido. A fácies albita granito ( $\epsilon\text{Nd}$  de -0,5) foi interpretada como formada a partir de contribuições tanto crustais como mantélicas. Esta fácies foi desvinculada das demais fácies do granito Madeira, considerando que sua origem através de processos de diferenciação só poderia ser relacionada ao granito Europa peralcalino. Por outro lado, características químicas da fusão formadora do



albita granito, tais como elevado enriquecimento, de caráter original, em álcalis para manter a solubilidade de Zr em torno de 6.000 ppm, conduziram a outra hipótese sobre sua origem, considerando uma natureza predominantemente crustal. Essa hipótese seria sua formação a partir da fusão parcial de protólito muito específico, ainda não definido na literatura, que poderia ser sienogranito metaluminoso especializado.

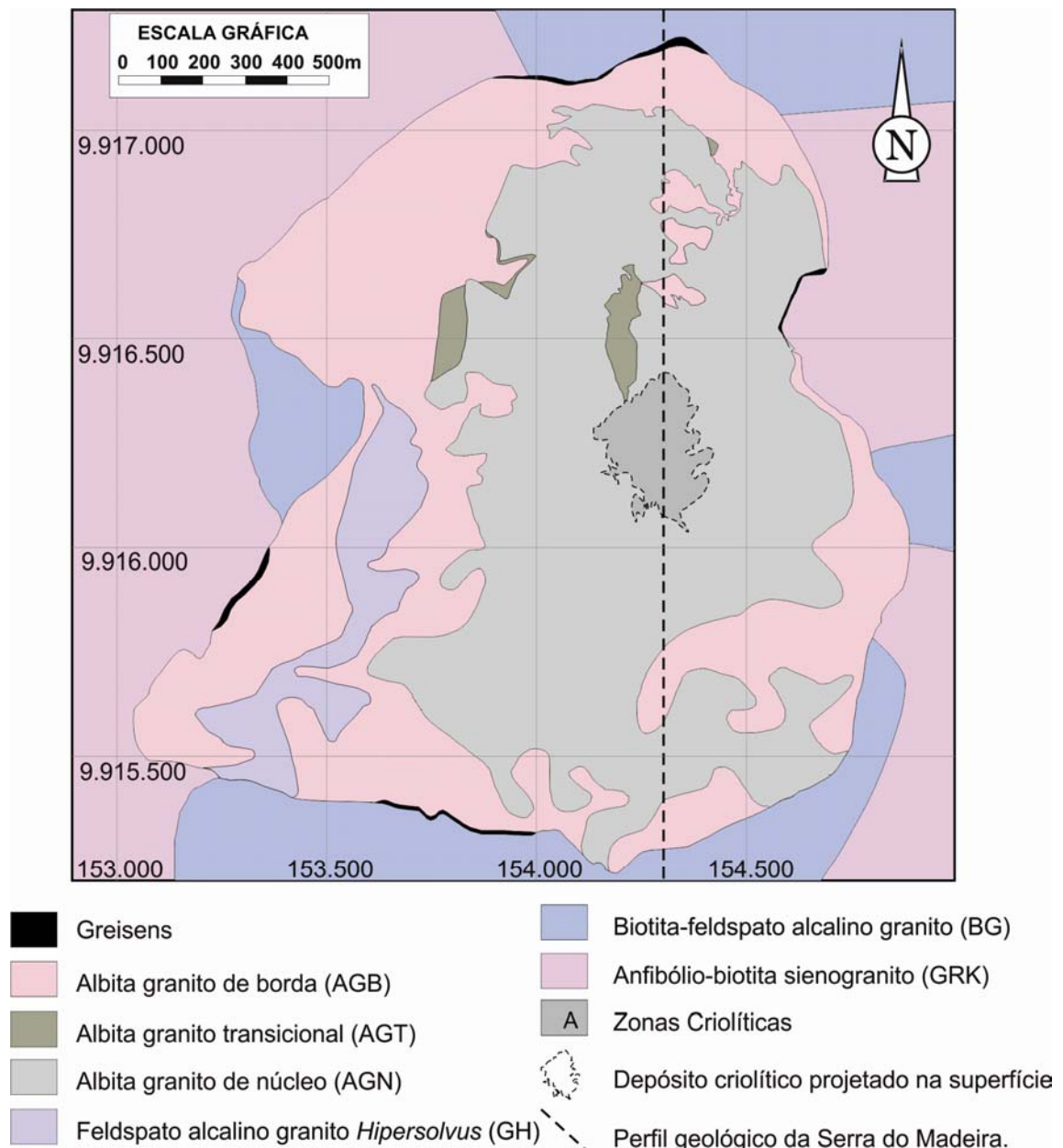


Figura 1.6 - Mapa geológico da fácies albita granito (MINUZZI 2005).

Costi (2000) realizou investigação mais detalhada no granito Madeira. O biotita granito e o anfibólio-biotita sienogranito (conjuntamente com o granito Europa, riolito

do Supergrupo Iricoumé e uma amostra de um charnockito de Roraima) formam um grupo com valores de  $\epsilon\text{Nd}$  variando de ligeiramente positivos a ligeiramente negativos: -0,8 a +0,7 para os granitos; -0,5 e +1,0 para o riolito e o charnockito. Estes valores estão em conformidade com a assinatura típica de crosta paleoproterozóica, assim como as idades modelo TDM que variam de 2.10 a 2.20 Ga. Em contraste, o albita granito e o granito *hipersolvus* mostram variação extrema: -1,5 e +2,1 (granito *hipersolvus*), -9,5 a -3,1 (albita granito de borda), +2,3 a +3,6 (albita granito de núcleo) e +16,4 (albita granito com textura fluidal). Idades TDM só puderam ser calculadas para o granito *hipersolvus*: 2,00 e 2,68 Ga. O autor considera que os valores de  $\epsilon\text{Nd}$  do albita granito e do granito *hipersolvus* sugerem para ambos fonte máfica, com curto tempo de residência crustal ou fonte mantélica. Nesta interpretação, as rochas derivariam de fusão peralcalina primitiva, geoquímica e isotopicamente distinta do que originou as fácies anfibólio-biotita sienogranito e biotita granito. Numa segunda hipótese, o autor considera as quatro fácies do granito Madeira comagmáticas. Seus contrastes seriam devidos ao extremo enriquecimento em F e outros elementos capazes de causar a despolimerização e acentuada redução de viscosidade dos líquidos graníticos residuais, bem como a inversão do *trend* de evolução magmática de metaluminoso-peraluminoso com sílica crescente para peralcalino com sílica decrescente.

### 1.2.3 Mineralização

Até os trabalhos de Minuzzi (2005) e de Bastos Neto *et al.* (2005), todos os trabalhos em Pitinga tiveram cunho petrológico ou foram voltados apenas para a mineralização de Sn. A criolita, que representa o grande diferencial do depósito, não foi estudada. Mesmo assim, foi incluída nos diferentes modelos evolutivos propostos. No que tange à formação do DCM (Fig. 1.7), tanto Lenharo (1998) como Costi (2000) consideraram a evolução do magma do albita granito para uma fusão residual extremamente enriquecida em F e Na. Entretanto, para Lenharo, o DCM formou-se a partir de uma fusão rica em F que se tornou imiscível na fusão silicatada. Enquanto que Costi interpreta que, ao atingir o ponto de saturação de água, o fluido residual extremamente enriquecido em F e Na separou-se em uma porção rica em água e empobrecida em F e noutra porção empobrecida em água e enriquecida em F, Na e Al. A fração depletada em água e rica em F formou o DCM. A fração rica em água formou os corpos de quartzo-feldspato-mica pegmatitos associados. De acordo com Costi (2000) o albita granito com textura fluidal, localmente observado na parte central do AGN, representa o magma residual extremamente rico em F.

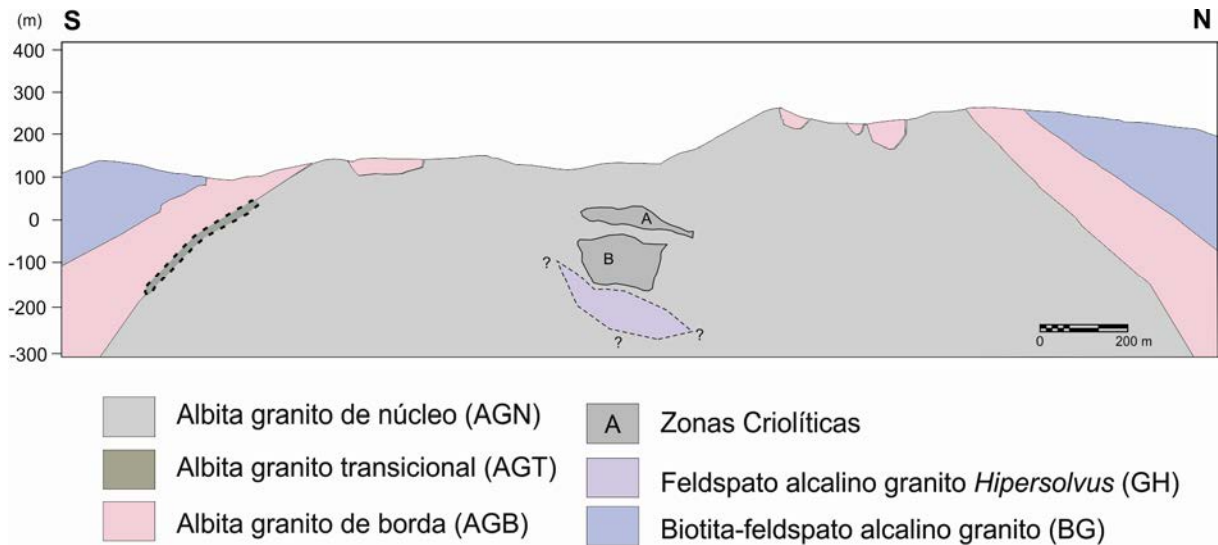


Figura 1.7 - Perfil N-S do albita granito (MINUZZI 2005).

A mineralização de criolita disseminada, o DCM e os efeitos do fluido responsável pela sua formação sobre os demais minerais de minério foram estudados por Bastos Neto *et al.* (2005); Minuzzi (2005); Minuzzi *et al.* (2006, 2006a e 2008); Pires (2005); Pires *et al.* (2006); Weber *et al.* (2007), e integrados por Bastos Neto *et al.* (2009). Os resultados são sintetizados abaixo.

Dois tipos de criolita disseminada ocorrem no albita granito de núcleo (Fig. 1.8). A criolita I é distinguida por seu caráter quase isotrópico e raramente é geminada. Ocorre mais comumente como cristais anédricos a subarredondados (Fig. 1.9D) em equilíbrio com zircão precoce e com contatos côncavo-convexos com cristais de albita e de K-feldspato. Também ocorre como inclusões em fenocristais de quartzo formando textura *snowball* (Fig. 1.9A) Por causa destas características, a criolita I é considerada magmática. A criolita II é caracterizada por feições de corrosão com a maioria dos minerais com que está em contato (Fig. 1.9E, G, H, I). Frequentemente é observada formando auréolas completas ou parciais em torno de cristais magmáticos de zircão (Fig. 1.9E), pirocloro (Fig. 1.9G, H, I) e de cassiterita, com bordas reativas com estes minerais. Por causa destas características, a criolita II é considerada hidrotermal. Ela é mais abundante em amostras mais próximas do DCM (Fig. 1.10C).

A forma do DCM foi comparada a um “cogumelo lenticular” formado por corpos sub-horizontais (+ veios e *stockworks*) de criolita, intercalados com AGN e com granito *hipersolvus*, concentrados em três zonas criolíticas: A e B (Fig. 1.7) e Zero, esta

última já parcialmente erodida. Os corpos são constituídos por criolita (~85% p. vol.) + quartzo + zircão + K-feldspato  $\pm$  galena. A criolita é maclada (Fig. 1.10D, E, F, G) pertence a 3 gerações: nucleada (precoce), caramelo e branca (tardia). Na parte superior do DCM, ocorrem criolita caramelo e nucleada (subordinada). Na parte intermediária, criolita caramelo e nucleada ocorrem em iguais proporções. Na parte inferior, predomina a criolita nucleada, a criolita caramelo é mais clara e ocorre criolita branca.

As análises dos ETR e Y possibilitaram relacionar a mineralização criolítica ao albita granito que, em relação às demais fácies do granito Madeira, tem conteúdos de ETR caracterizados por menor fracionamento dos ETRL, enriquecimento relativo em ETRP e anomalia negativa de európio mais intensa. O estudo possibilitou verificar que a fluorita magmática tem razões ETR/Y e ETRL/ETR  $\geq 1$ , Y ~1.200 ppm.

Comparativamente à fluorita, a criolita magmática tem menor ETR<sub>total</sub>, é enriquecida em ETRP e Y em relação aos ETRL, tem anomalia negativa de Eu e Y ~200 ppm. A criolita disseminada hidrotermal é caracterizada pelo aumento na razão ETRL/ETRP, empobrecimento em Y (~20ppm) e por possuir anomalia negativa de Eu com a mesma intensidade da magmática, porém a criolita do DCM têm anomalia negativa de Eu menos intensa (decorrente de ambiente de formação mais oxidante) do que a criolita disseminada. Da criolita precoce para a tardia ocorre empobrecimento em Y e ETR<sub>total</sub> e aumento na razão ETRL/ETRP.

O estudo de inclusões fluidas na criolita do DCM possibilitou verificar que as temperaturas de homogeneização variam, em geral, entre 100°C e 400°C, têm forte tendência vertical na Zona Criolítica Zero (a mais próxima à superfície) correspondendo a um resfriamento de 400°C a 100°C. As variações refletem alterações nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Dois grupos de salinidade estão presentes, um em torno de 5% peso eq. NaCl (criolita não maclada e recristalização na criolita maclada) e outro acima de 10% peso eq. NaCl (criolita maclada). Os resultados na criolita são corroborados pelos resultados obtidos no quartzo e na fluorita do DCM e nos minerais hidrotermais estudados na encaixante, nos quais os dois grupos de salinidade também são observados. A associação de IF, com ampla variação de salinidade e TH, e com ausência de CO<sub>2</sub> é característica de eventos pós-magmáticos.

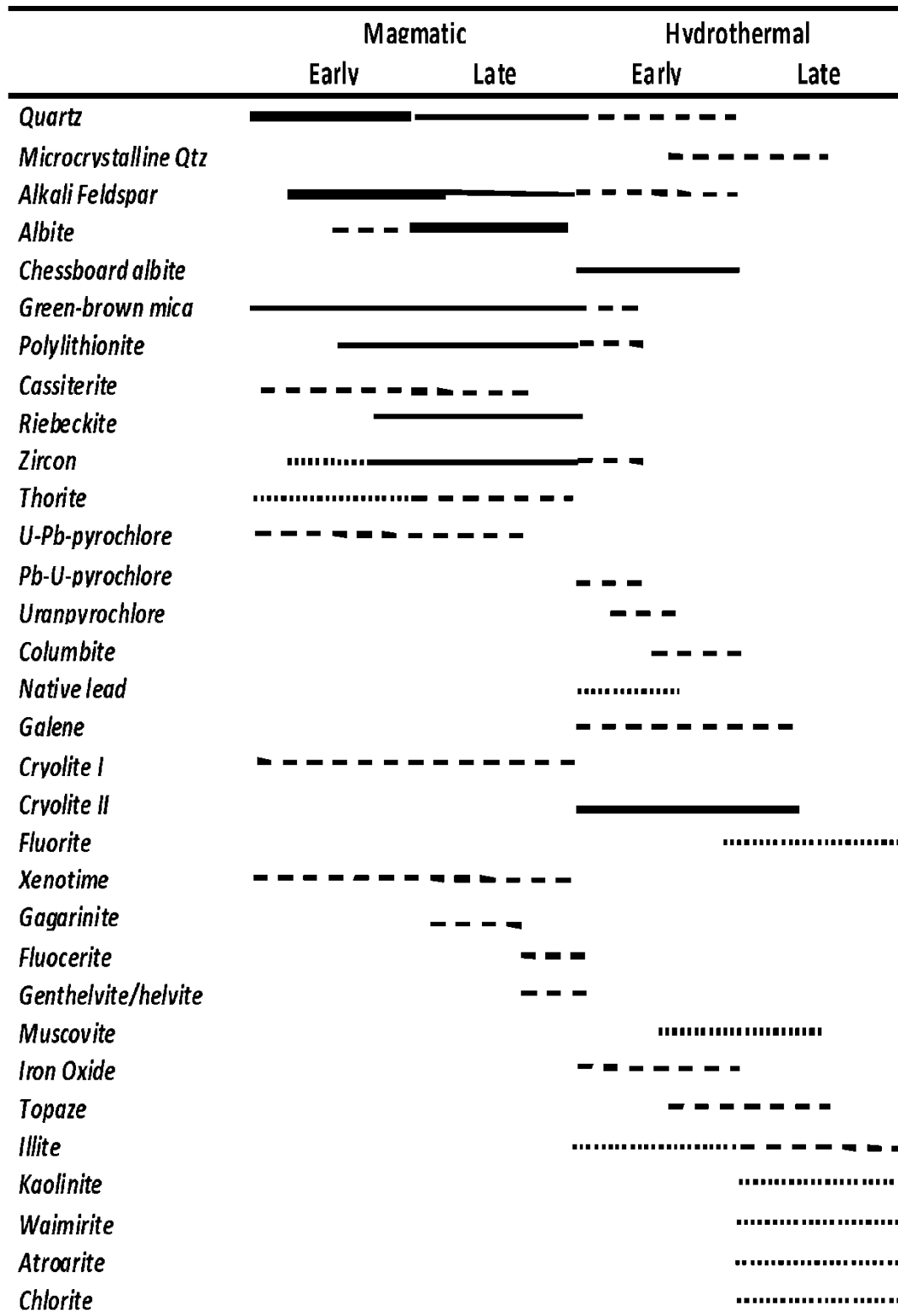


Figura 1.8 - Paragênese mineral na parte central da fácies albite granito de núcleo (BASTOS NETO *et al.* 2009).

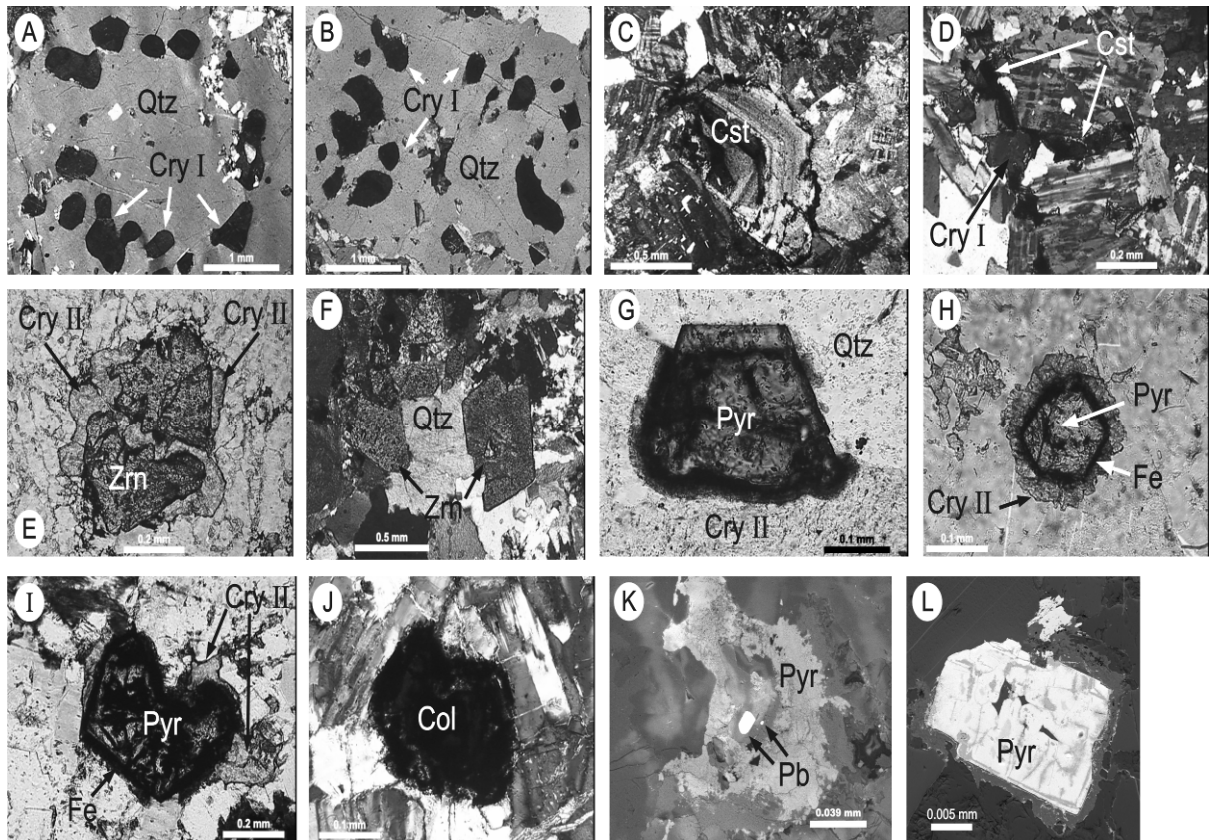


Figura 1.9 - Fotomicrografias do núcleo do albita-granito (AGN). (a) textura de snowball em quartzo fenocristalino com inclusões ovoidal em criolita; (B) quartzo fenocristalino com inclusões ovoidais em criolita irregularmente distribuída; (C) cristais de cassiterita magmáticas zoneadas; (D) DCM com albita, quartzo, criolita ovoidal I, e cassiterita; (E) zircão magmático precoce com contactos reativos com criolita II; (F) cristais de zircão magmático tardios; (G) U-Chumbopirocloro magmático mostrando contato retilíneo com quartzo e também em contato com criolita reativa II ; (H) pirocloro com auréola rica em Fe formadas após reação com criolita II; (I) pirocloro em meio à fase avançada de columbitização; (J) columbita formado por columbitização do pirocloro. Imagens de microscopia eletrônica de pirocloro AGN; (K) Chumbo nativo (óxidos de ferro e auréola) formada em estágio avançado de columbitização pirocloro; (L) pirocloro mostrando alteração incipiente (zonas escuras) ao longo dos planos de clivagem ou irregularmente distribuídas. Legenda: (Cry) criolita, (Qtz) quartzo), (Cst) cassiterita), (Pyr) pirocloro), (Col) columbita), (Zrn) zircão), (Fe) dos óxidos de ferro, (Pb) chumbo nativo. Fonte: Bastos Neto *et al.* (2009).

A gagarinita-(Y) ( $\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,58}\text{Y}_{1,01}\text{ETR}_{0,39}\text{F}_{5,81}$ ) está associada às porções inferiores do DCM, é relativamente rica em ETRP e possui texturas que remetem a processos de exsolução ou co-precipitação com padrões variados (Fig. 1.10H, I). A fase inclusa neste mineral [fluocerita-(Ce)] tem composição ( $\text{Ce}_{0,53-0,66}\text{La}_{0,09-0,26}\text{Nd}_{0,08-0,26}\text{Sm}_{0,01-0,04}\text{Eu}_{0,01}\text{Y}_{0-0,03}\text{F}_{3,3-4,14}$ ). Na hipótese de ter ocorrido exsolução, esta foi decorrente do resfriamento que exsolveu apenas os ETR de raio iônico maior do que o do Sm, a gagarinita hospedeira manteve os conteúdos de Y, ETRP e Na, formando uma estrutura com menos vacâncias e melhor balanço de cargas. A formação da gagarinita inicial e a exsolução para formação de fluocerita-(Ce) foram anteriores à formação do DCM. Na hipótese de ter ocorrido o

intercrescimento entre as duas fases novos dados foram obtidos e são discutidos nesta tese no capítulo 3.

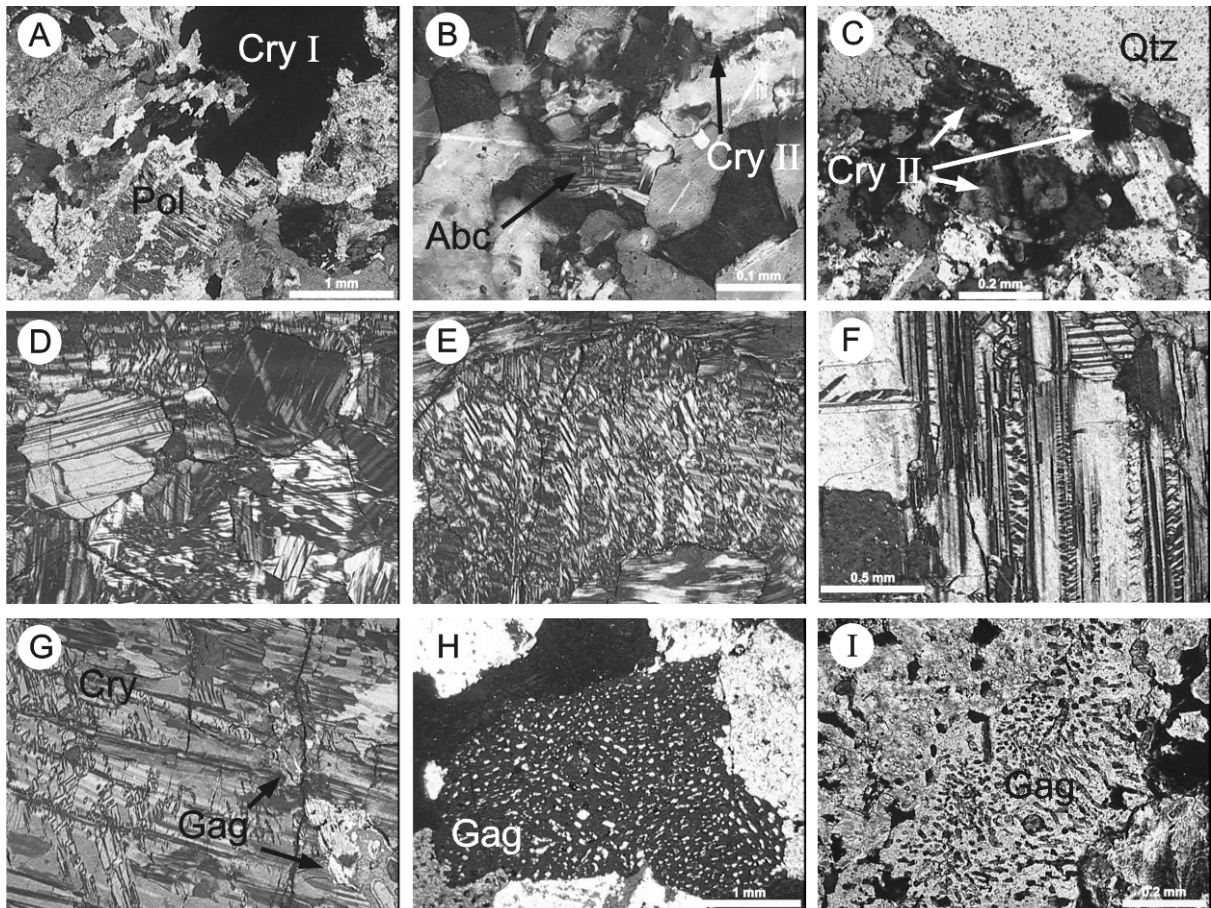


Figura 1.10 - Fotomicrografias de albita-granito de núcleo (AGN). (A) Polilitionita e aglomerados de criolita; (B) rocha matriz com albita *cheesboard* e criolita II corroendo quartzo magmático; (C) cristais de criolita II corroendo fenocristais de quartzo na zona de contato entre o corpo do maciço criolita e AGN. Depósito de Criolita Maciça: (D, E e F) cristais geminados de criolita; (G) cristais de criolita exibindo dois sentidos de geminação e inclusões de gagarinita; (H) gagarinita e cristais de fluocerita exsolvidos com orientação incipiente; (I) gagarinita e stringlets de fluocerita exsolvida. Legenda: (Cry) criolita, (Qtz) quartzo, (Pol) Polilitionita, (Gag) Y-Gagarinita, (Abc) albita *cheesboard*, (Flc) fluocerita. Fonte: Bastos Neto *et al.* (2009).

A mineralização de Nb e Ta disseminada no AGN no entorno do DCM foi fortemente afetada pelos fluidos formadores do depósito. Foi possível verificar a existência de U-Pb-pirocloro magmático (Fig. 1.9G), que foi afetado por um processo de columbitização (Fig. 1.9I, L), que é caracterizado, num estágio inicial, pela perda de Pb e enriquecimento em U e Nb, formando, sucessivamente, Pb-U-pirocloro e o U-pirocloro (Fig. 1.11). O aumento na vacância do sítio A do pirocloro resultou em sua desestabilização com a formação de columbita (Fig. 1.9J), que tem assinaturas geoquímicas de Sn e U herdadas do pirocloro. No



pirocloro, paralelamente ao empobrecimento em Pb, ocorreu enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn e empobrecimento em Fe (Fig. 1.12). Na zona de transição entre o AGN e o AGB ocorrem inversões na evolução, relacionadas à diminuição da atividade de F no fluido responsável pela columbitização. A distribuição do pirocloro e columbita mostra que a columbitização foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela formação do DCM ao qual se atribui algumas das diferenças entre as paragêneses do AGN e AGB.

O sistema  $^{208}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}$ , analisado em rocha total, pirocloro, feldspato e galena (Quadro 1.2) forneceu a idade de 1.686 Ma +110/-170 Ma e indicou o envolvimento de fontes mantélica, crustal profunda e crustal rasa. Os valores de  $\epsilon\text{Nd}$  (Quadro 1.3) foram obtidos em rocha total, gagarinita-(Y) e criolita do DCM. A maioria das amostras evidencia que o sistema foi fortemente afetado pela riqueza de F no ambiente hidrotermal. As amostras que forneceram resultados coerentes são compatíveis com sistemas gerados no manto, com participação subordinada de crosta continental. Estes resultados são corroborados por estudos preliminares de isótopos estáveis (BASTOS NETO *et al.* 2005).

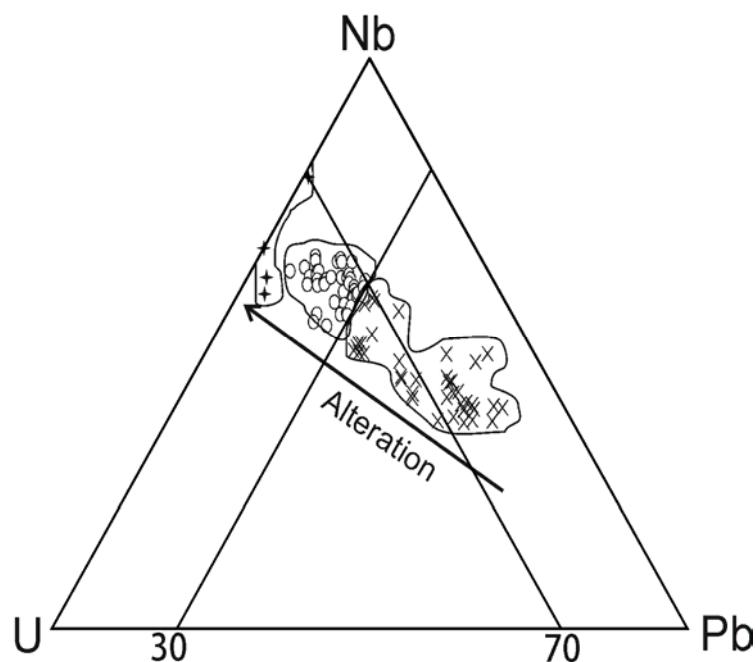


Figura 1.11 - Diagrama com a classificação Nb x Pb x U (Hogarth 1977) mostrando a tendência da alteração do pirocloro. Legenda: (X) U-Pb-pirocloro; (O) Pb-U-pirocloro; (+) U-pirocloro. Fonte: Minuzzi (2005).



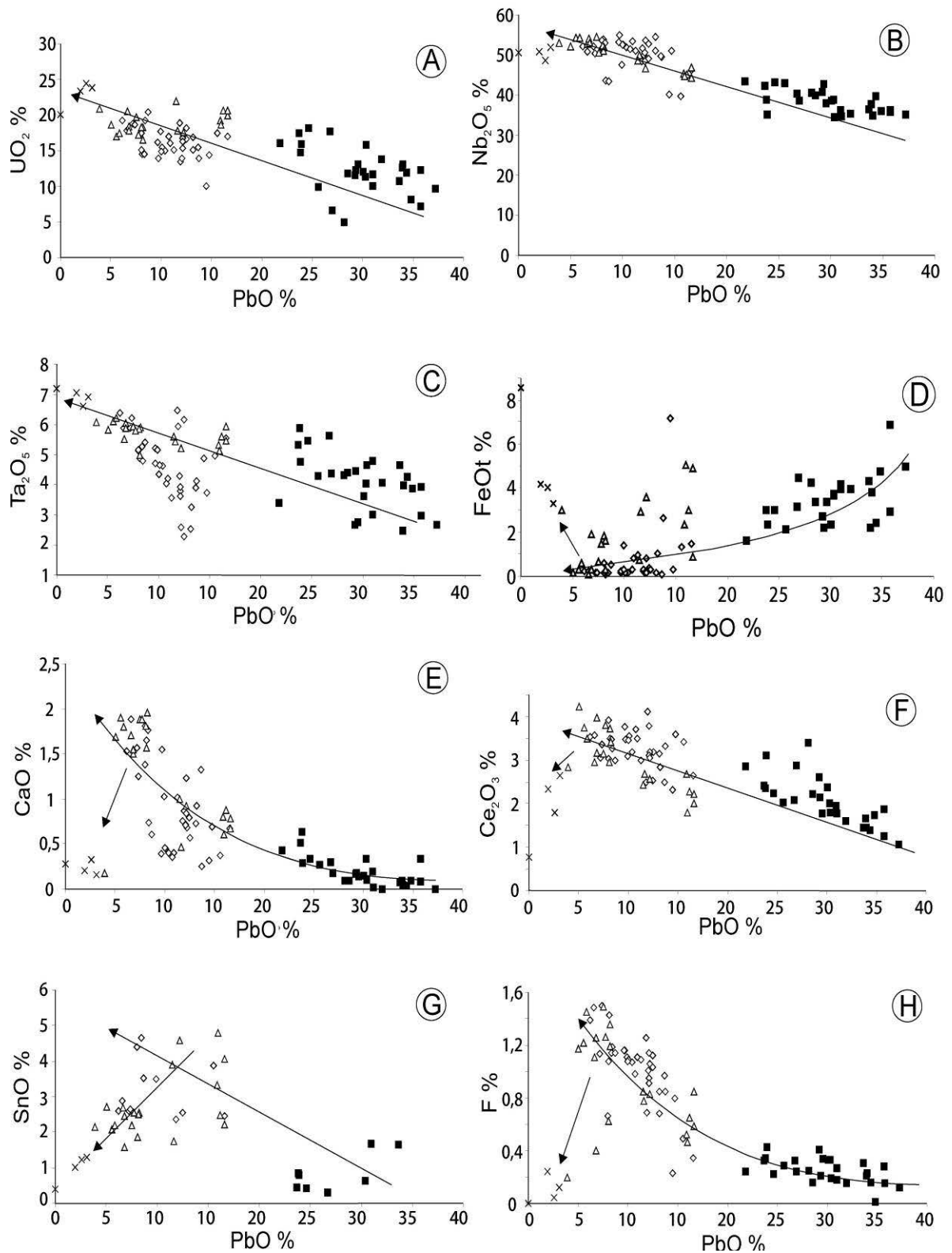


Figura 1.12 - Diagramas binários das variedades de pirocloro do albíta granito de núcleo (AGN) e o albíta granito de transição (AGT), segundo Minuzzi (2005). Legenda: (■) U-Pb-Pirocloro (◇) Pb-U-pirocloro (amostras da parte central do AGN); (△) Pb-U- pirocloro (amostras da parte externa do AGN); (X) U-pirocloro do AGT; (X) U-pirocloro do AGT.

A composição isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) da água em equilíbrio com a mica da fase pegmatóide, na maioria das amostras, é de água magmática; subordinadamente ocorrem valores de água de formação e de granitos de fusão intracrustal (Fig. 1.13). A composição do  $\delta^{34}\text{S}$  da galena é mantélica. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  no quartzo, albita e feldspato potássico indicam fonte mantélica com contaminação crustal.

A mineralização primária no granito Água Boa foi estudada por Borges (1997 e 2002), Costi *et al.* (2005) tendo sido atribuída à formação de greisens e epissienitos sódicos.

Amostra	Material	Sm ppm	Nd ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}^*$	Erro ppm	$\epsilon\text{Nd}_{(0)}$	$\epsilon\text{Nd}_{(0)}$	$T_{\text{DM}}$
PMR-1	AGN	4.7	11.8	0.244138	0.513356	11	14.0	2.8	1586
PMR-3	AGN	9.9	18.7	0.320918	0.514116	14	28.8	-0.5	1529
PMR-5	AGN	42.0	120.4	0.210971	0.513370	11	14.3	11.0	
FC-7A	Crio DCM	1.5	3.2	0.287988	0.514454	51	35.4	13.9	2846
FC-8	Gagarinita	6647.7	1861.2	0.215946	0.517621	11	97.2	-368.0	358
FC-17	Gagarinita	10.3	5570.6	0.211123	0.516054	12	66.6	113.3	-2051

Quadro 1.2 - Análises isotópicas Sm-Nd. Média de  $\pm 100$  razões isotópicas, 1,0 V de intensidade iônica para o  $^{146}\text{Nd}$  e multicoleção com  $^{146}\text{Nd}$  no coletor axial. (\*) normalização para o  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}= 0,7219$  e ajustado para o bias usando o Nd SPEX, com valor sugerido de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}= 0,511110$  e calibrado contra o Nd La Jolla usando valor de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,511856. Erro em ppm  $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$  calculados a 1830 Ma. Spike misto RS-1A. Branco Nd<150 pg, Sm<250 pg. (AGN) albita granito de núcleo; (Crio DCM) criolita do depósito criolítico maciço. Fonte: Bastos Neto *et al.* 2005.

Amostra	Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (%)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (%)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (%)	n° análise
PMR-1	AGN	32.851300	0.0090	17.301855	0,0089	40.282266	0.009	48-47-47/50
PMR-3	AGN	27.882857	0.0132	16.788361	0.0129	43.282651	0.014	47-46-46/50
PMR-5	AGN	18.055572	0.0185	15.718081	0.0192	36.988442	0.019	29-29-29/30
PMR-15	galena	17.043992	0.0066	15.5971521	0.0066	36.557982	0.007	48-48-48/50
FC20-2D	feldsp. alc.	23.473790	0.0090	16.238232	0.0089	40.541164	0.009	47-48-48/50
PTG-PIR	pirocloro	24.149402	0.0084	16.328451	0.0084	41.227194	0.009	47-48-49/50
PMR-6A	galena	15.899379	0.0411	15.522252	0.0411	35.724307	0.051	47-48-49/50
PMR-14	galena	15.913850	0.0240	15.550841	0.0308	35.845515	0.042	47-46-46/50

Quadro 1.3 - Análises isotópicas Pb-Pb. Média de  $\pm 50$  razões isotópicas, 0,5 V de intensidade iônica para  $^{206}\text{Pb}$  e multicoleção com 206 no coletor axial. SE (%) = standart error percentual ( $1\sigma$ ). Ajuste de 0,1% por unidade de massa atômica. Correção do NBS 981 de 1,001% para cada diferença de massa. (AGN) albita granito de núcleo. Fonte: Bastos Neto *et al.* 2005.

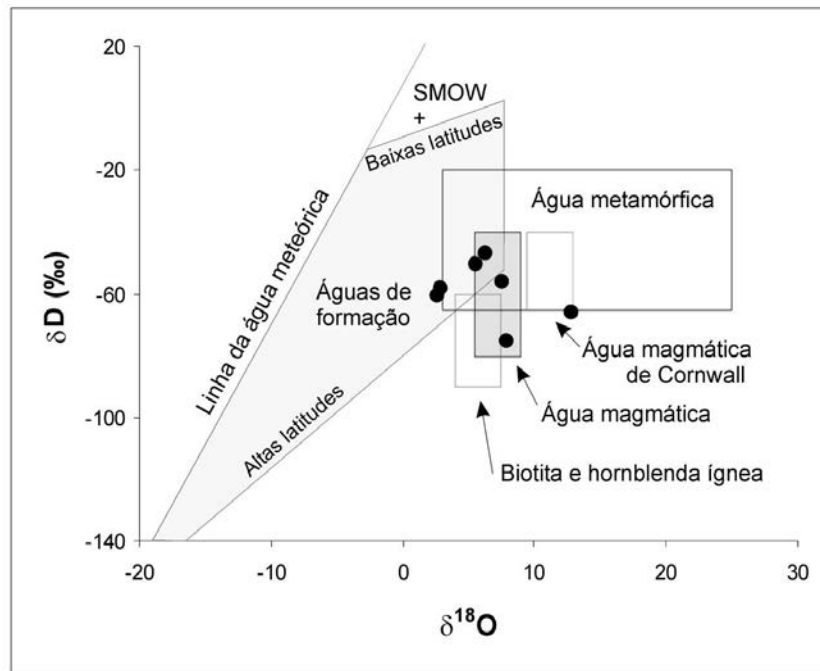


Figura 1.13 - Composição isotópica da água calculada a partir da mica da auréola pegmatóide, plotada no diagrama  $\delta D$  vs  $\delta^{18}O$  (ROLLINSON 1993), segundo Bastos Neto *et al.* 2005.

#### 1.2.4 Comparação com o depósito de criolita Ivigtut e outros casos

O DCM é o segundo caso mundial de depósito de criolita com importância econômica. O primeiro caso, o do depósito de Ivigtut (Groenlândia), que foi explorado até 1986, ocorre localizado na zona apical de uma cúpula granítica ( $1330 \pm 40$  Ma, GOODENOUGH *et al.* 2000), a qual é composta por granito *hipersolvus* porfirítico que gradaciona, para baixo, com um leucogranito *subsolvus* a dois feldspatos. O depósito tem uma forma cilíndrica (diâmetro de 150m por 150 de profundidade) e é dividido em 5 unidades: siderita-criolita, criolita, fluorita-criolita, fluorita-topázio e siderita-quartzo (Fig. 1.14 e 1.15).

Pequenas quantidades de sulfetos de Pb e Zn foram exploradas como subprodutos. O depósito é circundado por greisens e granito metassomatizado; mineralização subeconômica de criolita disseminada, a qual está associada à albitização, ocorre apenas no granito da base, numa profundidade da ordem de 700m (KARUP-MOLLER; PAULY 1979; BAILEY 1980; BONDAM 1991). As inclusões fluidas relacionadas ao fluido formador do depósito apresentam temperaturas de homogeneização altas (até 555°C) e têm CO<sub>2</sub> (PAULY; BAILEY 1999). O modelo genético desenvolvido por Pauly and Bailey (1999) é baseado na refusão de partes do granito enriquecidas em F, dando origem a um protominério que se segregou nas 5 unidades.

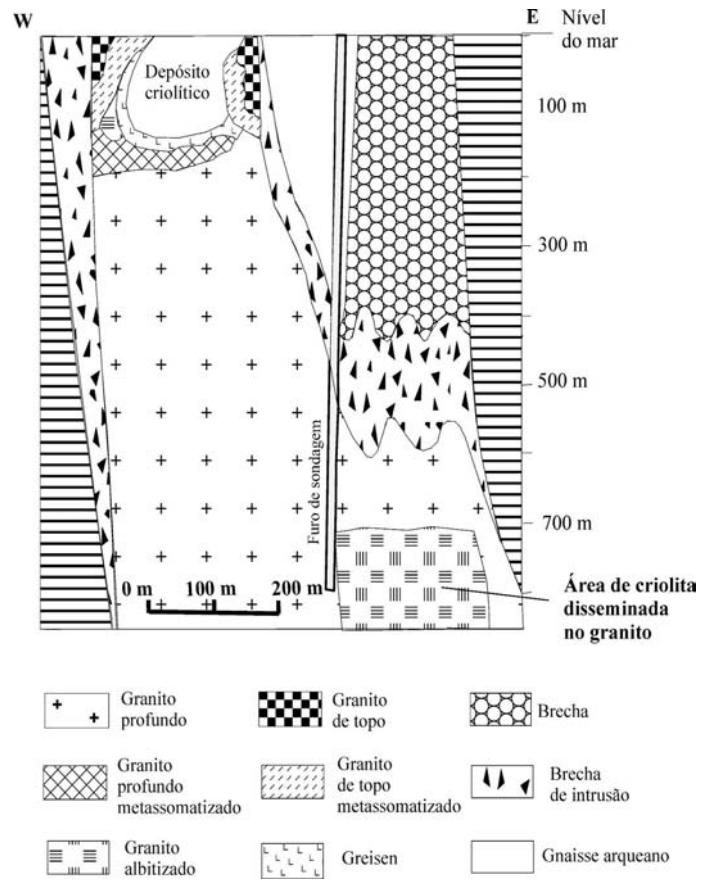


Figura 1.14 - Perfil do stock granítico de Ivigtut e do depósito criolítico segundo Goodenough *et al.* (2000).

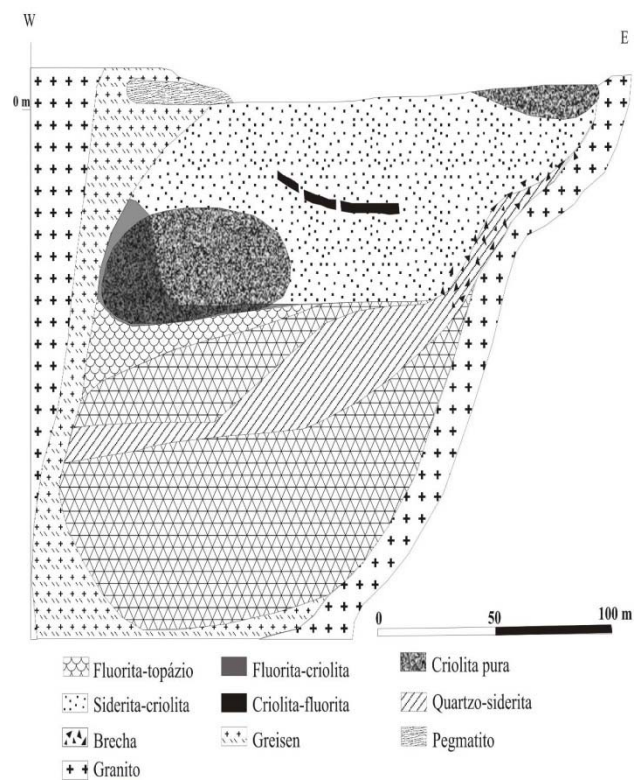


Figura 1.15 - Perfil do depósito criolítico de Ivigtut, segundo Pauly e Bailey (1999).

O modelo metassomático (BLAXLAND 1976; GOODENOUGH *et al.* 2000) foi desenvolvido a partir de dados isotópicos de Rb-Sr and Sm-Nd, e desvincula completamente rocha encaixante e fluido mineralizante. Este último teria sido um fluido carbonatítico, rico em F, originado no manto e com contaminação crustal mínima. Devido às suas baixas viscosidade e densidade, o fluido penetrou e atravessou rapidamente a crosta, sendo aprisionado na parte superior da intrusão quando esta ainda não estava consolidada.

Na classificação de Pollard (1992) para granitos mineralizados em metais raros, o granito Madeira pode ser definido como granito a Nb-Zr-REE que se divide em dois subtipos: (1) granitos peralcalinos, caracterizados pela presença de piroxênio ou anfibólio sódicos, valores altos de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , Fe, F, Nb, Zr e ETR, baixo valor de Ta/Nb e pirocloro como principal mineral de minério; e (2) granitos metaluminosos, que são caracterizados por: Fe-Li-micas, altos valores de Rb, F e Sn, baixos valores de CaO, Ba, Sr, Eu, baixa razão Ta/Nb e columbita e cassiterita como principais minerais de minério. Interessantemente, o depósito do granito Madeira possui todas as características que exemplificam estes dois tipos. Entretanto, até mesmo uma improvável mistura de magmas destes dois tipos não poderia gerar o granito Madeira, pois há que se explicar as excepcionais concentrações de F (média de 6 % em peso de F, LENHARO 1998).

Granitos mineralizados em Nb e Sn, com criolita disseminada, foram descritos na província Younger Granites, na Nigéria (KINNAIRD 1985; KINNAIRD *et al.* 1985; OGUNLEYE *et al.* 2006), onde, entretanto, não há depósito criolítico maciço associado.

### **1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE OS ETR: USOS, MERCADO, RESERVAS E DEPÓSITOS MUNDIAIS**

#### *1.3.1. Introdução*

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

Atualmente a China produz 97% dos ETR consumidos no mundo, porém, devido ao crescimento industrial deste país, as projeções indicam que em 2012 passará a consumir toda produção, especialmente de elementos como o neodímio, disprósio, térbio e ítrio, deixando o mundo dependente da descoberta de novas reservas e maior exploração das já existentes (STONE 2009; SERVICE 2010). Além disso, a China possui mais da metade das reservas de ETR do mundo e, recentemente, proibiu a exportação de európio, térbio e disprósio, que são os ETR mais escassos. O autor supracitado destaca a ironia da palavra disprósio, que em grego significa “difícil de obter”. Este fato fez, no presente ano, o Departamento de Energia dos EUA liberar, a fundo perdido, dois bilhões de dólares para estudos que viabilizem ajudar companhias de mineração a prospectar os ETR e para estudos de todos os tipos de processos tecnológicos que envolvam esses elementos. Steve Gorman da empresa Reuters anunciou em 31 de agosto de 2009 que as companhias japonesas mostraram grande interesse no sítio geológico canadense de Thor Lake. Além do Canadá, a Toyota também tem mostrado interesse pela ocorrência de ETR no Vietnã.

Cabe salientar que as pesquisas sobre ETR na China iniciaram em 1963, e tiveram como protagonista o doutor Xu Guangxian da Universidade de Pequim, que desenvolveu tese em Engenharia Química na Universidade de Columbia na década de 50, e que foi o pioneiro no desenvolvimento do processo de separação dos ETR de minerais. Somente poucos países são capazes de separar os ETR, por isso os altos preços. Também se destaca que a China possui o Instituto de Pesquisas em Terras Raras Baotou (sigla em inglês BRIRE), que atua há décadas.

Segundo Barbosa (2010), secretário de Políticas Econômicas do Ministério da Fazenda, existe a intenção do governo brasileiro de vir a produzir carros elétricos em larga escala. Neste caso, certamente o governo brasileiro vai depender da produção ou importação de ETR, ou dos componentes que utilizam estes elementos. Considerando que o país não produz ETR e que não desenvolveu tecnologia para isso, certamente não vão existir ETR disponível no mercado para venda, tornado essa meta inviável ou ficando na dependência de importação e transferência de royalties para o exterior com a importação de componentes dos motores e baterias. Por isso, se torna necessário estudar as reservas brasileiras conhecidas e nunca exploradas bem como desenvolver tecnologias necessárias para a separação destes elementos estratégicos.

### 1.3.2. Generalidade

Os ETR consistem de 15 elementos químicos conhecidos como lantanídeos, que quimicamente são similares ao ítrio e ao escândio. A expressão terras raras é um engano, pois não são terras, nem elementos raros. Porém, rochas com concentrações significativas desses elementos são raras.

Os ETR são caracterizados pelo preenchimento do subnível interno 4f e as diferenças nas configurações eletrônicas envolvem elétrons desse subnível, enquanto são os elétrons exteriores (dos subníveis *s*, *p* e, às vezes, *d* das camadas 5 e 6) que são envolvidos em ligações químicas com outros átomos. Esse grupo apresenta um marcante exemplo da regra de Oddo-Harkins, ou seja, os elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar, devido à maior estabilidade de seus núcleos atômicos. Isso gera um efeito “zig-zag” nos padrões de distribuição destes elementos, que é eliminado quando são normalizados por condritos ou outros padrões. Isso pode gerar controvérsias quanto ao padrão utilizado para a normalização: condritica x crustal. Segundo Morgan & Wandless (1980), no caso de normalização de minerais hidrotermais surge o problema do desconhecimento da composição da solução da qual o mineral cristaliza. Ao normalizar pelo condrito, se assume que a solução tinha composição próxima da condritica, o que só deve ser válido para soluções geradas nas cordilheiras meso-oceânicas. Portanto, em regiões continentais, os padrões de ETR nos fluidos hidrotermais são mais próximos dos enriquecidos em ETRL, característicos de rochas crustais (ígneas e sedimentares).

Os ETR são elementos litófilos (elementos enriquecidos na crosta terrestre) que ocorrem invariavelmente juntos nos sistemas naturais. Eles possuem raio iônico muito similar e todos são trivalentes, sendo que o cério pode ocorrer com a valência +4 e o eu +2 em alguns ambientes.

Somente quatro países possuem aproximadamente três quartos de todas as reservas de ETR reconhecidas na literatura. A Austrália tem 5%, a Rússia tem 6%, os EUA tem 13% e a China tem 52%.

No geral, os lantanídeos pesados (com Z de 65 a 73) são mais escassos do que os leves (com Z de 57 a 64).

No quadro 1.4 são apresentados os ETR e suas abundâncias na crosta terrestre, no condrito e em granitos.





Nos minerais formadores de rochas, os ETR tipicamente ocorrem como cátions trivalentes em carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos, porém o európio também ocorre com a valência +2 e o cério como +4.

Com base no raio iônico os ETR são classificados como elementos terras raras leves (ETRL, do La ao Eu), elementos terras raras pesados (ETRP, do Gd ao Lu, incluindo o Y). Alguns autores classificam em três grupos, acrescentando os elementos terras raras médios (ETRM do Nd ao Gd). Porém, os depósitos de ETR são classificados como do tipo ETRL ou ETRP, embora ambos possam ocorrer em um mesmo depósito. Minerais e depósitos de ETRL são mais abundantes que os de ETRP.

### *1.3.3. ETR na estrutura de minerais*

Os ETRL (La-Eu), também chamados de elementos do grupo de Ce, têm raio iônico semelhante ao do  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{Th}^{4+}$ , enquanto que os ETRP (Gd-Lu), que são os elementos do grupo do Y, têm raio iônico menor e que se aproxima do raio do  $\text{Mn}^{2+}$ . Entretanto, nos processos de substituição todos os ETR entram na estrutura de um mineral, porém em proporções diferentes, em função das diferenças de raio atômico com o elemento substituído. Os ETRP exibem número de coordenação irregular com o oxigênio, que varia de VI a IX, mais comumente com valor VIII, enquanto que os ETRL têm número de coordenação entre VII e XII, mais comumente IX. A substituição de ETR trivalentes por Ca requer algum tipo de mecanismo de compensação de cargas, isto é a dupla substituição. Em alguns casos, como por exemplo,  $\text{Eu}^{2+}\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}\text{Ce}^{4+}$  ocorrem substituições 1:1. A fluocerita-(Ce), a gagarinita-(Y) e a tveitita-(Y) são os fluoretos de terras raras mais simples, enquanto que a fluorita comumente contém ETR e Th em solução sólida e em coordenação VIII. O único modo de substituição do  $^{\text{VIII}}\text{Ca}$  na fluorita por  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Th}^{4+}$  é por meio de uma dupla substituição envolvendo o Na, conforme apresentado na figura 1.17.

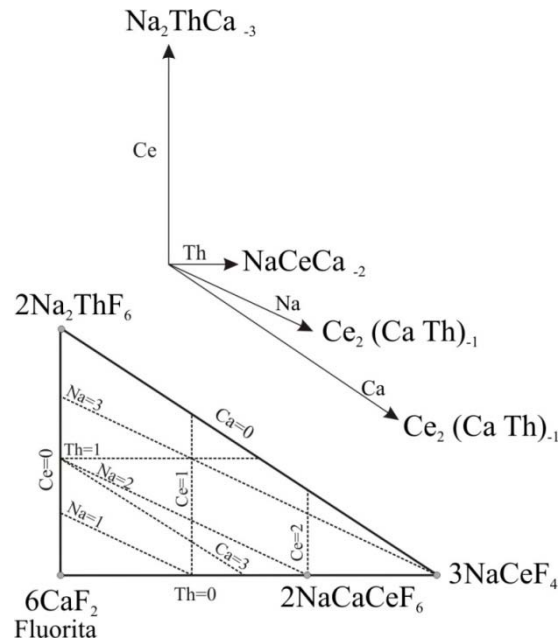


Figura 1.17 - Diagrama planar de vetores mostrando substituição de Ce e Th na fluorita por meio de uma dupla substituição envolvendo o Na.

A determinação das possibilidades de substituição está relacionada principalmente com os raios atômicos e com os números de coordenação dos elementos na estrutura dos minerais. Assim, o  $^{\text{VIII}}\text{Ca}$  da fluorita é mais facilmente substituído pelos ETRL, por terem menor diferença de raio atômico com o Ca, do que pelos ETRP. Burt (1989) apresenta tabelas onde constam os raios dos elementos químicos em função do número de coordenação (Quadro 1.5). Este autor também apresenta exemplos de substituições simples e duplas de ETR em diferentes sítios cristalográficos de minerais, incluindo vacâncias de cátions ou ânions ou mesmo troca no número de valência.

Os raios atômicos dos ETR com outros números de coordenação, VII e IX, por exemplo, são apresentados em Shannon (1976).

Outros elementos como Sc, Y e o próprio La podem ser considerados com os ETR verdadeiros, devido às transições nos subníveis eletrônicos d, ou seja, apresentam configuração eletrônica similar.

Valências						Raio (Å)
+1	+2	+3	+4	+6	+5	
			Zr			0,84
				U		0,86
		Sc				0,87
	Mg					0,89
	Zn					0,9
		Sb				0,91
Li	Fe (HS)					0,92
			Pb			0,94
	Mn					0,96
			Ce			0,97
		Lu				0,977
		Yb				0,985
		Tm				0,994
			U			1
		Er				1,004
		Ho				1,015
		Y				1,019
		Dy				1,027
		Tb				1,04
			Th			1,05
		Gd				1,053
		Eu				1,066
		Sm				1,079
		Pm				1,093
	Cd					1,1
		Nd				1,109
	Ca					1,12
		Pr				1,126
		Ce				1,143
		La				1,16
		Bi				1,17
Na+						1,18
	Eu					1,25
	Sr					1,26
	Pb					1,29
	Ba					1,42
K						1,51

Quadro 1.5 - raios de cátions similares aos dos ETR na coordenação VIII (cúbica).

Valência						Raio (Å)
+1	+2	+3	+4	+6	+5	
Rb						1,61
Cs						1,74
			Si			0,4
			Mn			0,53
		Al				0,535
					Mo	0,59
				Sb	W	0,6
			Ti			0,605
				Nb, Ta		0,64
		Fe				0,645
			Mo			0,65
			W			0,66
			Sn			0,69
	Mg		Zr			0,72
					U	0,73
	Zn					0,74
		Sc				0,745
Li		Sb		Bi		0,76
			Pb			0,775
	Fe (HS)					0,78
	Mn (HS)					0,83
		Lu				0,861
		Yb				0,868
			Ce			0,867
		Y				0,87

Quadro 1.5 continuação - raios de cátions similares aos dos ETR na coordenação VIII (cúbica).

O ítrio localiza-se no grupo IIIB (quinto período) da tabela periódica, tem número atômico 39 e massa atômica 88,906 u.m.a. Os raios iônicos (RI) do  $Y^{3+}$ , conforme o número de coordenação em que este elemento ocorre, são os seguintes:  $^{VI}Y = 0,900\text{Å}$ ,  $^{VII}Y = 0,960\text{Å}$ ,  $^{VIII}Y = 1,019\text{Å}$  e  $^{IX}Y = 1,075\text{Å}$  (SHANNON 1976). De acordo com Marsh (1939 *apud* GRAMACCIOLI *et al.* 1999), o Y comporta-se como se fosse um ETR com número atômico 67,6 (entre o Ho e Er), sendo considerado como um pseudolantanídeo (BAU; DULSKI 1995), porém, ao comparar os RI do Y para os diferentes números de coordenação, verifica-se que isso é válido somente para o  $^{VI}Y$ . O  $^{VII}Y$  tem RI entre o  $^{VII}Dy$  e o  $^{VII}Er$ , o  $^{VIII}Y$ , entre o  $^{VIII}Dy$  e o  $^{VIII}Ho$ , o  $^{IX}Y$ , entre o  $^{IX}Dy$  e o  $^{IX}Ho$ . Observa-se a inexistência do  $^{VII}Ho$ . Portanto, de acordo com os RI de Shannon (1976), com exceção da coordenação VI, o Y situa-se entre o Dy e Ho, o que concorda com o proposto por Bau e Bulski (1995), que definiram a posição desse elemento para fluidos hidrotermais ricos em flúor.

O comportamento geoquímico dos REY (Rare-Earth-Yttrium) tem sido utilizado para o entendimento de processos geológicos como magmatismo, metamorfismo, hidrotermalismo, intemperismo e outros, bem como em investigações sobre processos geoquímicos envolvendo a formação de depósitos minerais associados às rochas graníticas (GROSSI; DUTRA 1989).

#### *1.3.4. Minerais de Minério e Rochas portadoras de ETR*

A seguir (quadro 1.6) serão apresentados alguns minerais potencialmente importantes para a formação de jazidas de ETR. Destes, apenas será destacada a bastnaesita, a monazita, a xenotima e a loparita, por constituírem o principal minério das jazidas economicamente mais importantes em exploração.

Burt (1989) lista aproximadamente 190 minerais portadores de ETR, que também podem ser vistos com as respectivas concentrações em [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com) ou em Taylor e Pollard (1995).

Observa-se que existem também minérios lateríticos de ETR, com íons adsorvidos em caulinita e halloysita, e que a maioria dos minérios é de ETRL, que concentram especialmente a bastnaesita.

#### Bastnaesita-(Ce) = (Ce, La, Nd, Pr) (CO<sub>3</sub>)F

É um mineral amarelo ou marrom avermelhado, transparente a translúcido, do sistema hexagonal, grupo espacial P 62c, com clivagem imperfeita segundo {1011} e indistinta segundo {0001}. Tem brilho vítreo a graxo, hábito maciço granular ou prismático, traço incolor, dureza entre 4 e 4,5 e densidade entre 3,9 e 5.

A bastnaesita é a principal fonte mundial de ETR, especialmente dos ETRL, sendo explotada em principalmente carbonatitos, como em Mountain Pass, CA, USA; Província de Mainning, Sichuan, China; Província de Weishan, Shandong, China e no depósito de ferro-nióbio-ETR de Bayan Obo, China, que tem afinidade geológica com carbonatito e com depósito hidrotermal de óxido de ferro com Cu, Au e ETR associados, como o de Olympic Dam, Austrália, e Kiruna, Suécia (HAXEL *et al.* 2002). Destaca-se que a Y-bastnaesita é descrita apenas em Bayan Obo, enquanto que a La-bastnaesita em várias

minas de diferentes continentes e a Ce-bastanesita ocorre em dezenas de minas em praticamente todos os continentes, sendo Poços de Caldas o descrito para a América do Sul.

Mineral	Fórmula*	Óxido de ETR (peso %)†‡
Aeschynita	(Ln,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>	36
Allanita (orthite)	(Ca,Ln)2(Al,Fe) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	30
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	3
Ancylita	SrLn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)•H <sub>2</sub> O	46
Apatita	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,Cl,OH)	19
Bastnaesita	LnCO <sub>3</sub> F	76
Brannerita	(U,Ca,Ln)(Ti,Fe) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6
Britholita	(Ln,Ca) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F)	62
Cerianita	(Ce,Th)O <sub>2</sub>	81§
Cheralita	(Ln,Ca,Th)(P,Si)O <sub>4</sub>	5
Churchita	YPO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	44‡
Eudialyta	Na <sub>15</sub> Ca <sub>6</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> (Si,Nb)Si <sub>25</sub> O <sub>73</sub> (OH,Cl, H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	10
Euxenita	(Ln,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<40§
Fergusonita	Ln(Nb,Ti)O <sub>4</sub>	47
Florencita	LnAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	32§
Gadolinita	LnFeBe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	52
Huanghoita	BaLn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	38
Hydroxybastnaesita	LnCO <sub>3</sub> (OH,F)	75
Kainosita	Ca <sub>2</sub> (Y,Ln) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	38
Loparita	(Ln,Na,Ca)(Ti,Nb)O <sub>3</sub>	36
Monazita	(Ln,Th)PO <sub>4</sub>	71
Mosandrita	(Ca,Na,Ln) <sub>12</sub> (Ti,Zr) <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>31</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub>	<65§
Parisita	CaLn <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	64
Samarskita	(Ln,U,Fe) <sub>3</sub> (Nb,Ta,Ti) <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	12
Synchisita	CaLn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	51
Thalenita	Y <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>10</sub> (OH)	63§
Yttrotantalita	(Y,U,Fe)(Ta,Nb)O <sub>4</sub>	<24§

Quadro 1.6 - Teores de ETR dos principais minerais de minério que ocorrem em depósitos econômicos, segundo Castor e Hedrick (2006).

\* Fonte das fórmulas minerais: Mandarino 1981, com Ln = lantanídeo.

† Fonte dos conteúdos de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Frondel 1958; Overstreet 1967; Anon 1980; Kapustin 1980; Mazzi; Munno 1983; Mariano 1989.

‡ Onde mais de uma análise é avaliável, as análises com maiores conteúdos de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportadas (p.ex. é reportado o conteúdo de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a monazita do carbonatito de Mountain Pass; monazitas de pegmatitos e rochas metamórficas geralmente têm baixo conteúdo de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

§Cálculo estequiométrico do conteúdo de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Monazita-(Ce) = (Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>

É um mineral incolor, branco acinzentado, amarelo esverdeado ou marrom, subtransparente a subtranslúcido, do sistema monoclinico-beta, grupo espacial P 2(1)/n, com clivagem distinta segundo {001} e indistinta segundo {100}. Tem brilho adamantino a resinoso, ocorrendo como cristais finos normalmente maclados, traço branco acinzentado, dureza entre 5 e 5,5 e densidade entre 4,8 e 5,5. Suas fraturas são características, pois formam curvas suaves.

A monazita é um fosfato de ETR e tório, muito similar à bastnaesita por ser um minério de ETRL, porém contém um pouco mais ETRP, especialmente ítrio, disprósio e gadolínio.

Um aspecto negativo em minerar e processar a monazita é devido ao seu alto conteúdo de Th (4,5%-10% ThO<sub>2</sub>). O conteúdo radioativo tem eliminado a produção de monazita, exceto em pequenas quantidades no sudeste da Ásia e Índia. Ela é minerada tipicamente em depósitos de minerais pesados de areias fluviais ou eólicas (dunas de praias), sendo também um subproduto no processamento de ilmenita, rutilo, zircão ou cassiterita.

É um mineral com dezenas de ocorrências em todo o mundo, tendo a particularidade de ocorrer La-monazita em Sieglo Vinte Mine na Bolívia.

#### Xenotima-(Y) = YPO<sub>4</sub>

É um mineral com hábito maciço granular, prismático ou radial, com cores cinza ou marrom com tons de amarelo, verde ou vermelho. É um mineral opaco, do sistema tetragonal, grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd, com clivagem perfeita segundo {100}. Tem brilho vítreo ou graxo, traço branco, dureza entre 4 e 5 e densidade entre 4,4 e 5,1. Suas fraturas alongadas e produzidas pela intersecção com clivagens ou partições.

A xenotima é um mineral de ETRP minerado como subproduto em minas de estanho e, em menor extensão, como subproduto em depósitos de minerais pesados em areias e foi a principal fonte de ítrio, até que este elemento passou a ser explorado nas reservas de argilas lateríticas de Longnan (Província de Jiangxi, China), que contêm altas concentrações deste elemento adsorvido, implicando em baixo custo de exploração. Esta província é a principal fonte de ETR do mundo e o minério é decorrente provavelmente do intenso intemperismo de granitos portadores de xenotima. As argilas de Xunwu (Província de Jingxi, China) também têm íons de ETR adsorvidos e é enriquecida em ETRL, porém, tem maior quantidade de ETRP quando comparada com os minérios de ETR contendo bastnaesita, monazita e loparita. Este minério também é uma das principais fontes de Y conhecidas. A xenotima ocorre em muitos locais em todos os continentes, sendo que, por isso, não são aqui destacados outros locais.

Loparita-(Ce) = (Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O<sub>3</sub>

A loparita é um mineral preto, opaco, do sistema isométrico, grupo espacial P m3m, com clivagem imperfeita segundo {100}. Tem brilho adamantino metálico, ocorrendo como cristais maciços granulares ou cúbicos, comumente maclados, traço vermelho amarronzado, dureza 5,5 e densidade entre 4,77. Suas fraturas são características, pois formam curvas suaves, sendo muito quebradiço com fratura irregular produzindo muitos fragmentos.

A loparita é o mineral de minério de ETR menos conhecido, com ocorrência em Magnet Cove, Arkansas USA; na Mina de Poudrette, Quebec, Canadá; no depósito de Saimazhen, China; sendo minerada apenas na Península de Kola, Rússia, em Kovdor, Africanda e Kibhini. É um mineral que possui pequena quantidade de ETRP, similar a monazita, mas com conteúdo de ETR mais balanceado. A loparita é extraída de rochas porfíricas, em maciços alcalinos com urtitos e seus equivalentes feldspáticos juvito e malignito (HEDRICK *et al.* 1997).

É um mineral preto, opaco, do sistema cúbico, grupo espacial P m3m, com clivagem imperfeita segundo {100}. Tem brilho adamantino-metálico, ocorrendo como cristais cúbicos, maciço-granulares, comumente maclados, traço marrom avermelhado, dureza 5,5 e densidade 4,77. Assim como a monazita, é um mineral radioativo.

### *1.3.5. Principais Depósitos de ETR do Mundo*

A síntese das principais minas de ETR do mundo com localização e tipos de depósitos (CASTOR; HEDRICK 2006) é apresentada no quadro 1.7. Outros depósitos de ETR do mundo importantes podem ser vistos em <http://www.mindat.org/>.

Observa-se que os veios mais ricos em ETR no mundo contêm somente de 4 a 9% destes elementos, sendo que a maioria dos depósitos contém 1% de ETR ou menos.



Localização	Tipo de depósito	Localização	Tipo de depósito
Bayan Obo, China*	Depósito de Fe-REE-Nb	Orissa, Índia	Placeres costeiros com monazita como subproduto
Weishan, China*	Veios de bastnaesita-barita	Eneabba, Austrália	Placeres costeiros com monazita como subproduto
Maoniuping, China*	Veios de bastnaesita-barita	Capel e Yoganup, Austrália	Placeres costeiros com monazita como subproduto
Xunwu e Longnan, China*	Argila laterítica	Mount Weld, Austrália	Carbonatito lateritizado
Chavara, Índia*	Placeres costeiros com monazita como subproduto	Dubbo, Austrália	Complexo alcalino-carbonatítico
Perak, Malásia*	Xenotima como subproduto em placers com estanho	North Stradbroke Island, Austrália	Placeres costeiros com monazita como subproduto
Mountain Pass, USA*	Carbonativo com bastnaesita-barita	Elliot Lake, Canadá	Conglomerado uranífero
Lovozero, Rússia	Loparita em complexo peralcalino	Green Cove Springs, USA	Placer com monazita como subproduto
Aktys, Kirziquistão	Depósito polimetálico	Camaratuba, Brasil	Placeres costeiros com monazita como subproduto
Norte do Sri Lanka	Monazita como subproduto em placer costeiro	Steenkampskraal, África do Sul	Veio de monazita-apatita

Quadro 1.7 - Localização e tipos de depósito de ETR das principais minas do mundo.

\*Minas em operação.

As demais minas listadas foram recentemente ativadas e são potencialmente novas fontes.

### 1.3.6. Geologia das principais jazidas de ETR do mundo

A seguir serão descritos de forma sumária alguns aspectos de algumas das principais minas de ETR do mundo. Também serão citados alguns locais onde existem ocorrências potenciais para a exploração destes elementos.

#### Mountain Pass

A mina de Mountain Pass está localizada na Califórnia, USA, e o minério está concentrado principalmente em oito *plugs* de rochas alcalinas com composição variando de shonquinito (biotita, piroxênio sódico e microclínio, com apatita como acessório abundante) a carbonatito calcítico ou dolomítico. O corpo carbonatítico principal é composto por 60% de carbonato (calcita, dolomita, siderita e ankerita), 20% de sulfato (barita e celestita), 10 a 15% de bastnaesita e 10% de fases silicáticas, especialmente quartzo (WOYSKI 1980). Associado a bastnaesita também tem monazita e apatita como fontes de minério, porém a bastnaesita é o único mineral processado (CASTOR; NASON 2004). A composição do minério é, em média, Ce 50%, La 34%, Nd 11%, Pr 4%, Sm 0,5%, Gd 0,2%, Eu 0,1% e outros 0,1%. Os corpos carbonatíticos têm tamanhos entre 100 e 2000 metros e são cortados por cerca de 200 diques carbonatíticos tardios.

O evento carbonatítico tem a idade de 1,4Ba (DEWITT *et al.* 1987) e intrude granulito-gnaisses Pré-cambrianos e a rocha carbonatítica está associada com plútons ultrapotássicos alcalinos e com diques alcalinos e carbonatíticos; todos com idade e orientação similar (CASTOR 1991; CASTOR; NASON 2004).

### Thor Lake

O depósito de metais raros de Thor Lake está situado no Canadá, e é formado por um plúton peralcalino, rico em F, Zr e Y, composto pelas zonas mineralizadas intituladas Zona do Lago e Zona T, com origem hidrotermal em rochas magmáticas. Os ETR da zona T estão associados com Nb, Be, Zr e Ga e pertencem a uma assembléia de sienitos e granitos peralcalinos metassomatizados (TRUEMAN *et al.* 1988; PEDERSEN *et al.* 2007). Porém o complexo da zona do lago é interpretado como pertencendo a um aulacógeno, onde intrudem corpos plutônicos, que incluem gabro, sienito, quartzo sienito, nefelina-sodalita sienitos e granitos (DAVIDSON 1978, 1982). A idade U-Pb em zircão do granito de Hearne Channel é de  $2175 \pm 7$ Ma, enquanto que a do sienito de Thor Lake é de  $2094 \pm 10$ Ma. Pouco se sabe sobre a idade da mineralização, porém a idade de 2094Ma é atribuída aos processos hidrotermais (TAYLOR; POLLARD 1995).

A mineralogia de Thor Lake é extremamente complexa. Destaca-se, por exemplo, a existência de quartzo, k-feldspato, biotita, polilitionita, albita, clevelandita, minerais do grupo da bastnaesita, phenakita e minerais acessórios como fluorita, clorita, carbonatos, magnetita, zircão, anfibólio, columbita, monazita, xenotima, torita, fergusonita, synchysisita, alanita, eudialita, catapleíta, analcima e possivelmente mosandrita, que estão distribuídos em diferentes zonas entre vários plútons.

As reservas de ETR são variáveis nas diferentes porções do complexo e variam entre 0,46 milhões de toneladas com 0,17%  $Y_2O_3$ , 0,28% REO e 1,13 milhões de toneladas com 0,1%  $Y_2O_3$ , 0,2% REO (TRUEMAN *et al.* 1988; SINCLAIR *et al.* 1992).

### Depósito Strange Lake

Wood (1990) ressalta que a fluorita, um mineral acessório comum, é ocasionalmente o principal mineral associado com depósitos hidrotermais de ETR. Portanto, mesmo na presença de fluorita e com valores relativamente baixos de atividade do fluoreto livre, os ETR podem ser transportados por fluidos hidrotermais portadores de F. Os exemplos

de depósitos hidrotermais de ETR possibilitam verificar que esses fluidos concentram os ETR em níveis econômicos em baixa temperatura. Este é o caso do depósito de Zr-Y-ETR-Nb-Be em Strange Lake, Canadá, cuja formação da zona de minério está relacionada com um fluido hidrotermal rico em F e de baixa temperatura (em torno de 150°C). Apesar de ser notório pela sua concentração em Zr, este depósito também contém minério de Y e ETR, na forma de bastnaesita, gagarinita e gadolinita. Os minerais portadores de ETR e Y, assim como as inclusões fluidas em minerais derivados, indicam que esses elementos foram solúveis e transportados por aquele fluido hidrotermal.

### Olympic Dam

A mina de Olympic Dam está localizada no sul da Austrália e concentra Cu, U, Au, Ag e significativa quantidade de ETR. O minério está associado a brechas hematíticas com elevados teores de flúor e bário, que intrudem sedimentos, atestando uma gênese hidrotermal para o minério. Os teores de ETR nos veios hematíticos são da ordem de 5000ppm. A idade das mineralizações em Olympic Dam são mal definidas, com uma idade máxima em 1.590Ma (U-Pb em zircão) em granito ou monzodiorito ou vulcânicas félsicas do embasamento até  $676 \pm 200$  (Rb-Sr em folhelho). Os padrões de ETR encontrados são característicos de rochas graníticas, com anomalia negativa de Eu e  $Eu/Eu^*$  entre 0,33 e 0,71. A alteração sericítica promoveu enriquecimento especialmente em La e as substituições tardias por hematita promoveram enriquecimento em ETRL, chegando a 3.000 vezes o valor do condrito. Observa-se que o granito contém conteúdos de ETR similares e que o aumento de hematita é acompanhado pela abundância absoluta de ETR. Em microbrechas com quartzo e hematita os teores de ETR os valores de La chegam a 10.000 vezes o valor do condrito.

Os principais minerais de ETR identificados nas brechas de Olympic Dam são a bastnaesita, florencita, monazita e xenotima, sendo a bastnaesita o mais abundante.

### Bayan Obo, Jiangxi-Longnan e Xunwu

A mina de Bayan Obo se localiza na China, no interior da Mongólia, e constitui a maior mina conhecida de ETR do mundo (HAXEL *et al.* 2002). Esta mina está localizada em rochas carbonáticas sedimentares, que possuem um depósito polimetálico hidrotermal de ETR, Fe e Nb, com reservas de ETR estimadas entre 48 e 100 milhões de toneladas de  $ETR_2O_3$  com aproximadamente 6% em peso % de  $TR_2O_3$  (DREW *et al.* 1990).

Os estudos realizados indicam uma complexa evolução geológica, onde ocorreu a reação entre monazita, bastnaesita e apatita. Veios de calcita e anfibólio, intrudidos em mármore, coexistem com apatita e bastnaesita e estão separados de zonas com monazita e calcita, enquanto veios de aegirina e apatita intrudem rochas bandadas com aegirina-fluorita-magnetita-bastnaesita, que estão separadas de zonas com monazita e fluorita (SMITH *et al.* 1999). De acordo com Wang *et al.* (1994), a idade Th-Pb da mineralização em ETR é assunto polêmico e foi datada em 1600Ma (YUAN *et al.* 1992) e entre 555 e 400Ma (CHAO *et al.* 1997).

Existem dois importantes depósitos de ETR em lateritas na China, que são a Província de Jiangxi-Longnan e Xunwu. Nestes locais existem granitos, que foram intemperizados e que possuem ETR adsorvidos em caulinita e halloysita, associados a quartzo e feldspato residuais (REN 1985; WU; YUAN; BAI 1996).

#### Depósito Khaldzan-Buregtey

O depósito Khaldzan-Buregtey (Zr-Nb-ETR), localizado no oeste da Mongólia, é considerado por Kovalenko *et al.* (1995) análogo ao de Strange Lake, pois está relacionado com granitóides agpaíticos (peralcalinos). Além disso, há uma grande variedade de minerais de metais raros de Zr, Nb e Be similares, como a gagarinita, que é um dos minerais novos descobertos pelos autores nesse granito. O granito peralcalino da Nigéria também pertence a esse tipo. Apesar de estes depósitos serem similares em termos de volume de reservas, geologicamente eles são muito diferentes. Esses autores interpretam que a origem do magma granítico peralcalino, com metais raros, do depósito Khaldzan-Buregtey é o manto empobrecido em ETRL. Assim como no Strange Lake, em algumas variedades desse granito existe evidência de alteração pós-magmática, que inclui hematização, silicificação e fluoritização e a formação de polilitonita. Entretanto, a distribuição da mineralização em várias rochas ígneas albitizadas, silicificadas e epidotizadas da região indica que os metais raros são herança do estágio ígneo e, segundo os autores, o granito estéril, quando alterado, não se torna mineralizado em metais raros.

### Mount Weld

A porção lateritizada do carbonatito de Mount Weld, que se localiza no sul da Austrália, é enriquecida em ETRP e Y, cujas reservas são de 15,4 Mt., com teores de 11,2 %TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MARIANO 1989a) e 2,3 Mt. com 18% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WILLIS 2002). O minério formado pela ação intempérica formou churchita, que é um mineral rico em Y, enquanto que os ETRL formaram fosfatos e alumino-fosfatos de ETR (LOTTERMOSER 1990).

Segundo Castor e Hedrick (2006 *apud* O'DRISCOLL 1988), em Yangibana, no norte da Austrália, existe um depósito de ETR que contém cerca de 11%TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que se formou pelo processo intempérico sobre carbonatito associado a rochas alcalinas do início do Proterozóico.

### Khibina, Lovozero, Africanda e Kovdor, Península de Kola (Rússia)

Os carbonatitos do maciço alcalino de Khibina estão localizados na parte central da Província de Kola, que contém 24 complexos, com idade devoniana, associados com rochas ultrabásicas alcalinas e contêm diversas assembléias de minerais de ETR.

A gênese dos carbonatitos está associada a processos hidrotermais tardios, sendo que doze minerais de ETR já foram descritos, incluindo fluorcarbonatos de cálcio, bário e ETR, além de ancylita, burbankita, carbocernaíta e synchysita (ZAITSEV 1998). Segundo este autor, os carbonatitos de Khibina têm idades entre 362 e 377Ma (KRAMM *et al.* 1993).

O depósito alcalino ultrabásico de ETR-Nb do maciço de Tomtor se destaca pelos teores de ETR que variam entre valores baixos (0,5 a 0,7%) nos horizontes inferiores até valores entre 11 e 30% na parte superior do perfil.

As rochas ultramáficas dos maciços de Khibina e Lovozero são representadas principalmente por peridotitos e piroxenitos similares aos encontrados na suíte de Kovdor. O piroxênio ocorre como cumulus, parcialmente substituído por richterita e ou flogopita. Os ETR ocorrem em minerais acessórios, como a apatita e a titanita (>6 e 2% volume, respectivamente).

Em Kovdor ocorrem cumulos de dunitos, olivina piroxenitos e piroxenitos. A olivina e o clinopiroxênio ocorrem associados com flogopita, espinélio e nefelina como intercumulus. Os únicos minerais primários de ETR são a perovskita e a apatita. Nas rochas ultramáficas a apatita é o mineral menos comum; os dunitos contêm mais de 0,2% e os

piroxenitos chegam a conter 3% de apatita em volume. A única exceção são os piroxenitos de Vuoriyarvi e Africanda, nos quais a apatita chega a 8% do volume (KUKHARENKO *et al.* 1965).

A distribuição dos ETR nas rochas e minerais das rochas ultramáficas da Província Paleozóica de Kola possibilitam concluir que as fusões mais tardias (ijolitos e nefelina sienitos) são mais empobrecidas em ETR, o que é inerente em muitas intrusões de rochas ultramáficas das suítes alcalinas. Assim, a distribuição dos ETR de Kovdor é controlada principalmente pela cristalização da perovskita e, em menor extensão, pela apatita. A perovskita precipita junto com a olivina e clinopiroxênio nas fases iniciais de cristalização.

Em Khibina ocorre o contrário, pois existe uma mistura entre fusões fonolíticas com o magma de olivina melanefelinito inicial (primário) com a troca na ordem de cristalização. Neste caso os ETR se associam a titanatos e titânio silicatos enriquecidos nos elementos incompatíveis. Assim os ijolitos, que são tardios no processo são mais ricos em ETR e incorporam esses elementos principalmente na apatita e titanita (ARZAMASTSEV *et al.* 2008).

## Brasil

Os carbonatitos brasileiros contêm quantidades importantes de  $TR_2O_3$ , podendo ser destacados Araxá, com 4,4% na rocha (ISSA FILHO *et al.* 1984) e 13,5% no minério de gorceixita e goyazita (MARIANO 1989). Em Catalão I, estimam-se reservas de aproximadamente 2 Mt, com aproximadamente 12% destes óxidos, que também estão concentrados em minério fosfático laterítico (gorceixita, florencita e especialmente monazita). De forma geral, todos maciços alcalinos da Província do Alto Paranaíba, incluindo Araxá, Salitre I e II, Serra Negra, Tapira e outros, contêm elevados teores de  $TR_2O_3$ , principalmente concentrados nos perfis lateríticos. Segundo Lou-reiro *et al.* (1989) também são descritas significativas concentrações de ETR nos complexos alcalino-carbonatíticos de Mato Preto, no Paraná (monazita, rabdofanita, florencita e niocalita); na Barra do Rio Ibirapuã, entre o Paraná e São Paulo (bastnaesita, synchysita e ancylita).

Segundo Costa *et al.* (1991), o complexo de Maicuru, no Pará, contém até 17% de  $TR_2O_3$  associado também a fosfatos lateríticos.

Observa-se que são necessários um maior número de estudos para definir os teores de ETR em outros maciços alcalino-carbonatíticos brasileiros.

## Kiruna

Segundo Fritsch e Perdahl (1995), foi possível subdividir o minério de ferro com apatita e magnetita em dois tipos: a) minério de ferro do tipo Kiruna (Suécia), que ocorre em rochas vulcânicas e b) minério de ferro associado com processos deutéricos e/ou relacionado com rochas intrusivas. A apatita de Kiruna, formada nas fases tardias de processos magnéticos e com afinidade alcalina ou sub-alcalina, tem um teor de ETR entre 2000 e 7000ppm e são diferentes das existentes no norte, associadas à fosforitos, com teor de ETR inferior a 100ppm. O minério está associado aos processos de subducção de placa de crosta antiga, em ambiente intracontinental, que ocorreu desde o Paleoproterozóico até o Terciário. O minério de idade proterozóica ocorre principalmente em áreas cratônicas, enquanto que os mais jovens em cinturões dobrados.

## Outros locais

Outros locais com significativas concentrações de ETR são os complexos carbonatíticos do leste do Canadá, como o caso de Oka, de idade mesozóica, que possui diques de britholita com teores desconhecidos (MARIANO 1989). Já no complexo proterozóico de St-Honore, em Quebec, ocorrem zonas com bastnaesita e monazita, que concentram até 4,5% de ETRL (VALLEE; DUBUC 1970).

Também são importantes os diques carbonatíticos, com monazita, bastnaesita, florencita e goyazita de Kangankunde Hill, Malawi; os diques de Wigu Hill, na Tanzânia, que contêm mais de 20% de  $TR_2O_3$ , associado a monazita e fluorocarbonatos de ETR, com possível origem hidrotermal (DEANS 1966). Ainda na África destaca-se o carbonatito de Palabora, que pertence a um complexo alcalino do início do Proterozóico, onde os ETR estão associados à apatita.

Lateritas ricas em ETR ocorrem em várias localidades da África (ORRIS; GRAUCH 2002), sendo as lateritas do carbonatito de Mrima Hill (Quênia) relativamente bem estudadas.

Castor e Hedrick (2006) destacam também sills contendo bastnaesita associados ao carbonatito Terciário de Kizilçaören, na Turquia, e que está associado à fonólitos, traquitos e rochas piroclásticas. Estes autores (*apud* O'DRISCOLL 1988) destacam também a estrutura circular de Cerro Impacto, como sendo um provável carbonatito na região amazônica da Venezuela, e que contém cerca de 11% de ETR.

Também existem centenas de placeres portadores de ETR, como na Austrália (Eneabba), que possui monazita e xenotima. Além deste depósito de idade pré-cambriana, existem outros mais recentes (Mesozóico e Cenozóico).

No mangue de Pichavaram (Índia), que pertence a um complexo estuarino, ocorrem concentrações de ETR, principalmente de ETRL. Estas concentrações são devidas ao intenso intemperismo, e a ação de processos antropogênicos e biogeoquímicos. Também na Índia, nos estados de Kerala, Tamil Nadu e Orissa são descritos depósitos de argila laterítica com monazita e íons de ETR adsorvidos a argilas.

Sanematzu *et al.* (2009) descrevem granitos no Laos (distritos de Attapu e Xaisomboun do Vietnã) com potencial para a exploração de ETR (36 a 339ppm na rocha). Segundo estes autores, os ETR são concentrados no horizonte B do solo, sendo que os ETRP estão adsorvidos nos argilominerais (caulinita e illita) e os ETRL nos fosfatos.

Outros estudos de ETR em solos foram apresentados por Egashira *et al.* (1997) referente a concentração destes elementos em argilominerais na região central do Rio Meponga no Laos e por Chandrajith *et al.* (1999), em solos de três regiões diferentes do Sri Lanca.

A monazita como subproduto tem sido extraída de depósitos em praias do Brasil, Índia, Malásia, Tailândia, China, Taiwan, Nova Zelândia, Sri Lanca, Indonésia, Zaire, Coréia e Estados Unidos.

Verifica-se, assim, que as principais reservas de ETR estão associadas aos carbonatitos e rochas alcalinas associadas ou nas argilas da China decorrentes do intemperismo de rochas graníticas. Considerando que a xenotima é o melhor mineral para a exploração de ETR, especialmente por ser rica em ETRP, é fundamental o estudo detalhado da distribuição destes elementos no albite granito Madeira e a determinação dos locais onde as concentrações são maiores. Este item será discutido posteriormente no capítulo 5.

### 1.3.7. Reservas de ETR

As reservas de  $TR_2O_3$  são apresentadas na literatura com valores díspares, conforme pode ser verificado nas informações a seguir, porém sempre a China é o país com maiores reservas, com “monopólio natural” dos ETRP.

As reservas, os teores de  $TR_2O_3$ , tipos de depósitos e produção destes óxidos são apresentados por Castor e Hedrick (2006) e podem ser vistos no quadro 1.8.



Depósitos ou distritos	País	Reserva (TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em t)	Teor (%TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Tipo de depósito	Produção recente	Referências
Bayan Obo	China	48.000.000	6	Rico em ferro	Sim	DREW; MENG; SUN 1990
Araxá	Brasil	8.100.000	1,8	Laterita de carbonatito	Não	MORTEANI; PREINFALK 1996
Mountain Pass	United States	1.800.000	8,9	Carbonatito	Sim	CASTOR; NASON 2004
Mount Weld	Austrália	1.700.000	11,2	Laterita de carbonatito	Não	MARIANO 1989
Dubbo	Austrália	700.000	0,86	Traquito	Não	Austrálian Zirconia Ltd. 2000
Mrima Hill	Quênia	300.000	5	Laterita de carbonatito	Não	ORRIS; GRAUCH 2002
Nolan's Bore	Austrália	150.000	4	Veio	Não	ANON 2003
Xunwu and Longnan	China	Não conhecido	0,05-0,2	Laterita	Sim	WU; YUAN; BAI 1996
Lovozero	Rússia	Não conhecido	0,01	Sienito peralcalino	Sim	HEDRICK; SINHA; KOSYNKIN 1997
Maoniuping	China	Não conhecido	2	Veio	Sim	WU; YUAN, E BAI 1996
Weishan	China	Não conhecido	1,6	Veio	Sim	WU, YUAN; BAI 1996
Aktyus	Kirgizstan	Não conhecido	0,25	Não conhecido	Sim	Geological Survey of Qirziquistão 2004
Eneabba	Austrália	Não conhecido	0,001	Placer	Sim	GRIFFITHS 1984

Quadro 1.8 – Reservas, teores de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tipos de depósitos e produção no mundo.

As reservas mundiais atuais totalizam 88 milhões de toneladas de ETR, assim distribuídas:

- Austrália= 6%, principalmente em monazita La, Ce, Pr, Sm, Nd, Dy, Gd e Y.
- China= 30,9% em minério laterítico de Longnan e Xunwu; que produz todos os ETR e Y.
- EUA= 14,9% principalmente em bastnaesita; La, Ce, Pr, Sm, Nd.
- Índia= em argilas lateríticas com monazita 1,3%
- Malásia= < 1% em xenotima, que concentra todos ETR e Y
- CIS (“Commonwealth of Independent States”)= 21,8%. A CIS é uma organização de países formadores das Repúblicas Soviéticas, que foi criada posteriormente ao desmembramento da União Soviética.
- Outros= 25,2%

As informações mais recentes das tonelagens de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes países foram divulgadas no Sumário Mineral das *Commodities, United States Geological Survey*, de Janeiro de 2010 (HEDRICK 2010) e são:

- Estados Unidos= 13.000.000
- Austrália= 5.400.000
- Brasil= 48.000
- China= 36.000.000
- CIS= 19.000.000
- Índia= 3.100.000
- Malásia= 30.000
- Outros países= 22.000.000
- Total mundial (aproximado)≅ 99.000.000

### 1.3.8. Produção e Mercado

A Austrália foi o maior produtor de ETR até o início de 1990, porém, recentemente, a Rússia também tem sido um importante produtor. Durante a década de 1980 a China surgiu como o maior produtor do mundo.

No quadro 1.9 pode-se verificar a produção mundial estimada dos principais países produtores.

País	1983	1985	1987	1989	1991	1993	1995	1997	1999	2001	2003
Austrália	8.328	10.304	7.047	7.150	3.850	1.650	110	0	0	0	0
Brasil	2.891	2.174	2.383	1.377	719	270	103	0	0	0	0
China	na†	8.500	15.100	25.220	16.150	22.100	48.000	53.000	70.000	80.600	90.000
Índia	2.200	2.200	2.200	2.365	2.200	2.500	2.750	2.750	2.700	2.700	2.700
Quirziquistão	na	na	na	696	721	0	na	na	6.115	3.800	na
Malásia	601	3.869	1.618	1.700	1.093	224	452	422	631	281	450
Moçambique	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
África do Sul	0	0	660	660	237	237	0	0	0	0	0
Sri Lanka	165	110	110	110	110	110	110	110	120	0	0
Tailândia	164	459	270	368	229	127	0	7	0	0	0
Rússia	na	na	na	7.626	6.138	4.468	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
USA	17.083	13.428	11.100	20.787	16.465	17.754	22.200	10.000	5.000	5.000	0
Zaire	6	0	53	96	66	11	5	10.000	0	0	0
<b>Total</b>	31.439	41.047	40.541	68.155	47.978	49.449	75.730	68.288	86.566	94.381	95.150

Quadro 1.9 - Produção anual estimada (toneladas de óxidos de ETR) das minas de ETR do mundo, segundo Castor e Hedrick 2006.

Os principais países produtores de ETR são Austrália, China, Índia, Malásia, Rússia e Tailândia, sendo a China a maior produtora mundial.

- China = 92,8%
- CIS = 2,0%
- Malásia = 0,3%
- Índia = 2,7%
- Tailândia = 2,2%

Em Mountain Pass se estima a produção de 20.000 toneladas de óxidos de terras raras para o ano de 2012.

Hoje a China supre mais de 97% de todos ETR e aumenta os produtos que utilizam estes elementos. Estes produtos abrangem um grande espectro, desde os fosforados em *displays* eletrônicos a imãs em discos rígidos, telefones celulares, máquinas MRI (“magnetic resonance image”), que usam imãs e ondas de rádio no interior do corpo humano. Também são importantes em motores em mísseis teleguiados, o que será descrito posteriormente.

No ano de 2000 aproximadamente 60.000 toneladas de minério de ETR foram mineradas no mundo. Em 2012 a China produziu 88.000 toneladas de óxido de ETR, representando 90% da produção mundial, que foi de 98.200 toneladas (HEDRICK 2004). Em 2014 se espera que este número aumente para 200.000 toneladas.

Os Estados Unidos continuam sendo os principais consumidores e utilizam aproximadamente 29% metalurgia, 18% em materiais eletrônicos, 14% em catálises, 12% para produzir fosfatos de ETR para monitores de computador, iluminação, radares, televisores e filmes de raios X, 9% em conversores catalíticos na indústria automotiva, 6% para polimento de vidros e cerâmicas, 5% em imãs permanentes, 4% nos processos catalíticos de refinamento de petróleo e 3% em outros.

A França, assim como os Estados Unidos, também processa os ETR, contudo a matéria prima provém da China. Para obter os concentrados, especialmente dos ETRM são necessários vários métodos, que são seguidos de processos de purificação usando solventes para extração com ácidos e purificação seletiva.

No Brasil existe uma Unidade de Tratamento Químico da Monazita em Caldas/MG, com capacidade de produção de 1.560 t/ano de solução de cloreto de lantânio e

360 t/ano de hidróxido de cério, sendo que em Buena encontra-se paralisada a unidade piloto de extração por solvente que, de 1993 a 1996, produziu óxido de terras raras em elevados graus de pureza, para comprovar a eficácia de sua tecnologia. Atualmente, o IEN-Instituto de Engenharia Nuclear dá prosseguimento às pesquisas já iniciadas (DA SILVA 2002).

O Brasil importa óxido de cério e de praseodímio, cloretos e outros compostos de ETR, além de ligas metálicas desses elementos. A importação tem como origem países como os EUA, a China, a Bélgica e a Áustria. A exportação é extremamente discreta e não merece destaque.

Segundo estudos do CETEM/CNPq, as reservas brasileiras de ETR estão concentradas em *placers* marinhos do Rio de Janeiro, Bahia, Ceará e Piauí; em Pitinga (AM) associado ao minério de cassiterita e pirocloro/columbita, no Rio Sapucaí (MG), como subproduto de titânio, zircônio e ouro e em solos lateríticos de Tapira (MG), também associado ao titânio. São descritas ainda reservas associadas aos maciços alcalino-carbonatíticos de Catalão I (GO), Poços de Caldas (MG), Araxá (MG) e Mato Preto (PR).

Observa-se que as reservas descritas são predominantemente concentradas em monazita, sendo, portanto relativamente ricas em ETRL, o que não é o caso de Pitinga, onde estes elementos concentram principalmente na xenotima.

Segundo dados das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), o país detém cerca de 39.000 toneladas em reservas medidas e indicadas de monazita. Isso significa que, segundo os dados oficiais, representam menos de 1% das reservas mundiais que, segundo dados do DNPM, são cerca de 113 milhões de toneladas.

Os suprimentos futuros de ETR são previstos como oriundos de Bayan Obo e do Depósito de Mianning na China. Se espera que uma quantidade menor deva ser proveniente do carbonatito de Mt. Weld na Austrália, do depósito de areia com minerais pesados dos estados de Kerala, Orrisa e Tamil Nadu da Índia, e do carbonatito de Mountain Pass, Califórnia, USA.

Considerando que o Brasil possui reservas significativas de ETR, como, por exemplo, nas rochas alcalino-carbonatíticas de Catalão I e de outros maciços, localizados principalmente em Goiás e Minas Gerais, assim como no albita granito Madeira em Pitinga (AM) e em Seis Lagos (AM), torna-se fundamental iniciar estudos que estimem as reservas brasileiras e definam métodos de exploração e beneficiamento dos minérios de ETR.

### *1.3.9. Aplicações e Usos dos ETR*

De acordo com Castor e Hendrick (2006), os ETR podem ser classificados segundo suas aplicações e usos na indústria. Considerando que um mesmo elemento tem mais de uma aplicação, muitas vezes será apresentada mais de uma aplicação em um mesmo item, considerado o mais importante. Observa-se que estes elementos são constituintes essenciais desde os iPods até o míssil Patriot, por isso têm um papel fundamental no desenvolvimento de tecnologias de ponta.

#### Automotiva

Os ETR são importantes catalisadores para controle da poluição e conversores catalíticos para substratos automotivos, onde o cério é um ingrediente chave no processo da catálise automotiva; baterias recarregáveis; células combustíveis dos carros híbridos e plásticos coloridos. Relativamente aos carros híbridos, que permite utilizar gasolina e energia elétrica, seu motor e bateria, necessita de significativa quantidade de ETR, especialmente lantânio. O neodímio é um componente-chave de uma liga para construção de ímãs leves constituintes dos motores, como no caso do Prius, Honda Insight e Ford Focus. Já, o térbio e o disprósio são utilizados em pequenas quantidades nas ligas para preservar as propriedades magnéticas do neodímio em altas temperaturas, enquanto o lantânio é o principal ingrediente nas baterias desses carros. Destaca-se que para estas funções é estimado o consumo de mais de 40.000 toneladas de ETR por ano, pois cada motor elétrico Prius necessita 1 quilograma de neodímio e cada bateria de 10 a 15 kg de lantânio. Para se ter uma idéia do consumo de ETR, a Toyota planeja vender 1 milhão de Prius neste ano de 2010.

Um problema crítico é a estocagem de hidrogênio em baterias de níquel-hidreto metálico e células combustíveis. Existem cinco ligas de ETR que absorvem o hidrogênio, sendo o  $\text{LaNi}_5$  largamente usado em baterias recarregáveis e células de combustível em carros híbridos, sendo que a liga lantânio-ferro-boro descarrega o dobro da eletricidade do que a liga lantânio-níquel.

#### Vidro

Os ETR formam compostos utilizados no polimento de vidros; são usados em corantes e possibilitam descolorir os vidros; aumentam índice de refração; são redutores de

dispersão; estabilizadores de radiação e absorventes. Destacam-se, ainda, seus usos em telas de computadores, televisores e outros equipamentos, pois utilizam fosfato de európio, que permite a iluminação por detrás das telas. O cério é utilizado para polimento de vidros especiais, como as lentes ópticas utilizadas em campos de batalha, que também podem utilizar lantânio como aditivo. O cério pode ser usado na absorção de luz ultravioleta em vidros ou para descolorir o vidro e também para dar brilho aos cristais, enquanto que o neodímio absorve a luz ultravioleta. O lantânio, o samário e o gadolínio também são utilizados em vidros, possibilitando a absorção de luz infravermelha, melhorando o índice de refração e diminuindo a dispersão. Já o praseodímio é usado como corante em vidros sem modificar o índice de refração dos mesmos.

### Cerâmica

Os ETR são amplamente utilizados em cerâmicas estruturais para carregadores; cobertura de motores de jatos; moldes; refratários e pigmentos. Também são usados no polimento de cerâmicas, sendo que a zircônia estabilizada com ítrio é usada como cobertura de cerâmicas, servindo como barreira termal em porções aquecidas de máquinas e, com isso, “protege” a liga metálica. O ítrio transforma a estrutura tetragonal da zircônia para monoclínica.

### Química

Os ETR, quando utilizados em catalisadores permitem a quebra de fluidos em refinarias de petróleo. O ítrio é utilizado em zeólitas para quebrar os hidrocarbonetos complexos no processo de refinamento do petróleo. Transdutores sônicos de energia acústica Terfenol são desenvolvidos através da expansão e contração de elementos acústicos altamente afinados, dirigindo as ondas de alta pressão. As indústrias de petróleo utilizam esta propriedade na descida de instrumentos pela sondagem, para aumentar o suprimento estratégico de óleo. Esta energia acústica ou energia sonora resulta em uma troca na pressão. A introdução de energia acústica ou vibratória na formação de óleo afeta a recuperação de várias maneiras. As vibrações reduzem a tensão das superfícies entre o óleo e a rocha hospedeira, liberando o óleo para sair dos poros e fluir para o poço (sondagem). Esta mesma energia de vibração também promove a liberação de filmes da superfície que previne a saída de óleo para fora dos poros.

Os ETR também são utilizados em produtos farmacêuticos; catalisadores; controle de misturas e secantes.

Métodos avançados de filtragem de água são importantes na segurança das nações, nas atividades domésticas ou mesmo em casos militares, onde se deve destacar a criação das plataformas de geração de energia elétrica. Filtros com ETR possibilitam remover arsênio e micróbios das águas.

### Defesa

Para a defesa das nações os ETR são utilizados em *lasers*; direção e controle de mísseis, como o Patriot (“Phased Array Tracking to Intercept of Target”) e em radares; também como displays visuais; contadores de medidas eletrônicas; comunicação e blindagens. Dentre as aplicações dos ETR, podem ser destacados seus usos em mísseis e bombas teleguiados, onde são classificados como munições guiadas com precisão (em inglês PGM), que usam ímãs de samário-cobalto (HEDRICK; TEMPLETON 1991). Os ímãs de samário-cobalto têm muitas aplicações nos radares para focar a energia das microondas.

Computadores com ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro são usados em muitos sistemas de defesa. “Drive disks” de ETR de motores e acionadores são desenhados para opor-se a vibração, impacto e forças gravitacionais em aeronaves, tanques, mísseis e centros de comando e controle. Contadores de medidas eletrônicas (em inglês ECM) abrangem uma ampla gama de aplicações. Os sistemas ECM compreendem equipamentos para detectar uma ampla variedade de sinais eletrônicos e transmissões em campos de batalha.

Gadolínio aplicado como pintura ou cobertura é usado como uma medida defensiva contra a radiação por nêutrons, pois absorve as altas energias dessas partículas.

Os ETR também são utilizados em binóculos, mira de rifles e lasers e designadores de aeronaves, telescópios, microscópios, equipamentos de proteção dos olhos, fototelêmetro equipamentos para visão noturna, lentes de câmeras, filtros e lentes protetoras.

A liga de ETR denominada Terfenol-D é um excelente substituto dos materiais piezocerâmicos, incluindo sonares com alto poder de navios e submarinos. O ítrio é um dos ETR mais utilizados, sendo fundamental em lasers com infravermelho e supercondutores.

## Eletrônica

Na eletrônica os ETR são usados em capacitores; catodos; eletrodos; semicondutores; termistores (resistores que decrescem de resistência conforme a elevação da temperatura); tubos de ondas (TWTs); circuladores de rádio frequência e toróides; granadas de ferro-ítrio (YIG) ferritos. Os “lasers” utilizam uma granada com neodímio, ítrio e alumínio (IAG), enquanto que as granadas de ítrio e ferro (YIG) e de ítrio gadolínio (YGG) são usadas em modificadores de fase, moduladores e filtros.

## Iluminação

São componentes essenciais na produção de lâmpadas fluorescentes tricromáticas, onde requer bulbos de európio, térbio e ítrio; lâmpadas de mercúrio; lâmpadas de arco de carvão; mantas de gás; “auto headlamps” e fósforo incandescente.

## Imã

Os ETR são usados em imãs de *speakers*, *headphones* e celulares para amplificar o som, onde utilizam principalmente o neodímio. São o “coração” dos aparelhos que geram imagens por ressonância magnética, sendo também utilizados em imãs de refrigeradores; motores lineares; para “quebrar fechamento de sistemas” (*antilock breaking systems*); tape e disk drives; calibradores, como os manômetros; motores elétricos; bombas e ignição de máquinas.

Nas comunicações os tubos de onda (TWT) e clistrônios (tubo evacuado de elétrons), que geram e amplificam as microondas e ondas de rádio, possuem imãs de ETR. Eles são usados em satélites de comunicação, em pulsadores ou ondas contínuas em amplificadores de radar, e possibilitam os *links* nas comunicações. Também, as fibras dopadas com érbio e as fibras amplificadoras são necessárias aos sistemas de fibras ópticas de alta capacidade. Os amplificadores utilizam imãs de neodímio-ferro-boro, que também são usados em outros componentes de sistemas de som (*tape, hard disk e drives* de CD/DVD e vídeo games e onde utilizam imãs de neodímio. Observa-se que a geração de sons e ruídos é comum em guerras psicológicas, sendo utilizados para confundir e atormentar inimigos. Imãs permanentes de samário-cobalto ou neodímio-ferro-boro e ligas de térbio-ferro-níquel com



disprósio (Terfenol-D, que é uma liga magnetorestritiva) são usados em helicópteros para criar “som branco”, que neutraliza o som das pás do rotor. Os ETR também são componentes fundamentais em transformadores de sonares (CLARK 1980). Sensores monitores de barulho ou níveis de vibração em computadores também utilizam o Terfenol-D. Magnetos contendo térbio são usados como acionadores (“gatilhos”) e sonares; outras ligas são ímãs permanentes, como a de ferro com neodímio e boro. Os ETR têm a propriedade de reorientar os átomos liberando calor, e com isso produzir ímãs permanentes.

Observa-se que três quartos dos ímãs de neodímio produzidos no mundo são fabricados na China.

### Ímãs de Precisão

Ímãs contendo térbio são utilizados em sistemas de sonares; acionadores de precisão (“gatilhos”); posicionamento com precisão; telas vibratórias e ultra-som para matar bactérias.

### Médica

Os ETR são utilizados em agentes de contraste; imagens por ressonância magnética (MRI); tomografia por emissão de pósitrons (PET); traçadores de radioisótopos e emissores.

Transformadores ultra-sônicos de ETR, definidos como osciladores de frequência entre 16kHz e 1GHz, que não podem ser ouvidos pelos seres humanos, são usados em sonoquímica, soldas e máquinas ultra-sônicas, conversão de lixo, ferramentas médicas, ferramentas manuais e para matar bactérias.

Os ETR também são usados como sensores de oxigênio, podendo ser utilizados em muitos equipamentos que controlam os índices deste elemento fundamental para a vida.

### Metalúrgica

Os ETR são agentes em ligas metalúrgicas de alumínio, magnésio, ferro, níquel e ligas de aço; superligas; ligas pirofóricas; *flints* leves e armamentos.

Os óxidos de ETR misturados com tungstênio possibilitam a produção de soldas em altas temperaturas, substituindo o tório que é perigoso à saúde.

## Fósforo

Os ETR quando associados ao fósforo formam compostos importantes na produção de tubos de raios catódicos (CRTs); luz fluorescente; radares e “displays” de cabinas; intensificadores de telas de raios X e sensores de temperatura. Os fosfatos de ETR são utilizados em *displays* de aviões e outros equipamentos como em telas de televisão em cores (fósforo vermelho após ter sido dopado com európio). Também são utilizados em monitores de computador, como citado anteriormente. Tecnologias recentes usam ETR em telas de LCD (*liquid crystal digital*) e telas planas FPD (*flat panel displays*) de computadores, aeronaves e sistemas monitores de armas, que utilizam cristais líquidos nemáticos, filmes transistores (TFT) ou *displays* de plasma (PDP) (Asahi Glass Co. Ltd., 2003).

## Outras

Além do citado anteriormente, existe um número muito grande de outras aplicações dos ETR, podendo ser destacado seus usos em simuladores de gemas (gemas sintéticas); tecidos; refrigeração magnética; estoque de hidrogênio combustível; lubrificação; fotografia e usos nucleares.

Os refrigeradores necessitam ímãs com ETR, pois em temperatura ambiente não funcionariam sem a adição destes elementos.

Os ímãs de neodímio são usados em turbinas eólicas para a geração de energia e têm aplicação potencial para outros tipos de geração de energia renovável.

Aeronaves utilizam ímãs permanentes de samário-cobalto nos geradores de eletricidade e pequenas quantidades de ETR são usadas para mover os “flaps”, leme de aeronaves e outras embarcações.

Além disso, os ETR também permitem o controle da temperatura em fornos de microondas.

### 1.3.10. Geoquímica dos ETR

Conforme citado anteriormente, os ETR comumente têm valência +3, com exceção do Ce, que também pode ter valência +4 em condições oxidantes, e do Eu, que pode ter valência +2 em condições redutoras. O  $Ce^{4+}$  é importante no estudo dos processos intempéricos, enquanto que o  $Eu^{2+}$  concentra nos plagioclásios das rochas ígneas durante o processo de cristalização fracionada, gerando uma anomalia negativa no padrão de distribuição de ETR dessas rochas ("anomalia de Eu"). Devido à variação na valência do Ce, o La é comumente usado em estudos experimentais. Observa-se que de todos os ETR, o Pm não ocorre na natureza por causa da rápida desintegração de seus isótopos.

As interpretações geoquímicas com base nos ETR (excetuando o Eu e o Ce) são baseadas principalmente nos valores de raios iônicos, que decresce gradualmente com o aumento do número atômico, devido ao acréscimo de carga no núcleo, causando contração dos subníveis eletrônicos, em especial 5s e 5p. Esse fenômeno é denominado "contração dos lantanídeos". Devido a isso, esses elementos têm comportamento geoquímico diferente, sendo, por isso, agrupados em elementos terras raras leves (ETRL) e elementos terras raras pesadas (ETRP). Alguns autores consideram ainda os ETR intermediários como sendo os elementos terras raras médias (ETRM), que devido à imprecisão na definição são cada vez menos utilizados.

Os ETRL tendem a se concentrar em rochas altamente fracionadas, como nas rochas básicas e nos carbonatitos, enquanto que os ETRP e especialmente o Y tendem a se concentrar em rochas ácidas fracionadas, como os granitos alcalinos e os pegmatitos.

### Magmatismo

Com relação ao magmatismo, podem-se fazer as seguintes considerações a respeito dos ETR:

- A abundância e distribuição dos ETR são particularmente sensíveis à natureza das fases residuais e dos líquidos durante a evolução magmática, refletindo na composição das fases fluidas tardi e pós-magmática e na dos minerais formados (Pollard 1989);
- Alguns processos perturbam a evolução dos líquidos magmáticos, como a cristalização fracionada, podendo ocorrer a entrada dos ETRP nos minerais precoces, enquanto os ETRL concentram nas fases residuais;

- O  $\text{Eu}^{2+}$  se assemelha ao Sr, ocupando o lugar do Ca no plagioclásio em condições onde a fugacidade de oxigênio é baixa. A inexistência de anomalia positiva do Eu em anortositos (cumulatos), pode ser devida à alta fugacidade de oxigênio durante a cristalização (oxidação do  $\text{Eu}^{2+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ ) ou a fonte era empobrecida nesse elemento;
- Assim como nas demais rochas, nos granitos, os ETR têm um padrão de distribuição característico, onde, de uma forma geral, as ETRL são mais abundantes que as ETRP e o Eu é sempre empobrecido (anomalia negativa). Nos granitóides alcalinos e peralcalinos, essas características são acentuadas;
- Os ETR são mais abundantes nas rochas félsicas que nas máficas. Nas félsicas, os principais minerais acessórios que contêm esses elementos são o zircão, a titanita, a alanita e a monazita, enquanto nas máficas são a olivina, o piroxênio, o espinélio, a granada e o plagioclásio;
- A granada retém os ETRP; a hornblenda, a titanita e a apatita os ETRM, embora estes dois últimos também possam reter os ETRL, que entram também na composição da monazita e da alanita.

### Hidrotermalismo

Nos processos posteriores à formação da rocha magmática, podem ocorrer mudanças nas condições de Eh e pH dos fluidos hidrotermais, ocasionando a quebra dos complexos de ETR com ligantes fortes (GIERÉ 1996). Entretanto, o fracionamento dos ETR é variável e complexo nesses sistemas. Leroy *et al.* (1988), ao estudar os depósitos de Margnac e Lê Bernadan, no Maciço Central Francês, observou que no granito com processos de epissienitização estéril não há fracionamento significativo de ETR; no entanto, se este processo é acompanhado de mineralização, como no caso de pechblenda (uraninita com impurezas) e coffinita ( $\text{USiO}_4$ ), ocorre fracionamento significativo. Segundo este autor, a superposição da ação supergênica promoveu um intenso enriquecimento relativo em ETR no epissienito com pechblenda e um empobrecimento no epissienito com coffinita. Lottermoser (1992 *apud* BAU; DULSKI 1995) também atesta que a geoquímica dos ETR é utilizada para estudos de mineralizações hidrotermais e Smith (1974 *apud* BAU; DULSKI 1995) sugeriu que o conteúdo de Y em fluoritas pode ser usado como ferramenta de exploração geoquímica.

Segundo Gieré (1996), as terras raras têm forte tendência a formar complexos aquosos, nos quais elas ocorrem como cátions isolados somente em soluções a baixas

temperaturas. Em fluidos hidrotermais uma variedade de ligantes incluindo  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  são candidatas para complexar os ETR (BAU; DULSKI 1995).

Para íons com cargas e raios similares (como Y, Ho e Dy) as diferenças no comportamento químico são devidas as diferentes ligações covalentes, que promovem as modificações nas constantes de estabilidade dos complexos.

Os trabalhos de Walker & Choppin (1967 *apud* GRAMACCIOLI *et al* 1999) e Brookins (1989 *apud* GRAMACCIOLI *et al* 1999) reportam as constantes de estabilidade dos complexos de flúor com Sc, Y e ETR. De acordo com estes trabalhos, quanto maior for k (constante de estabilidade a 25°C) maior facilidade têm um determinado ETR de entrar em uma estrutura. A estabilidade dos complexos aumenta com o decréscimo do raio, assim os complexos mais estáveis são os com cátions de maior número atômico. Por isso os ETRP formam complexos com mais facilidade que os ETRL. Raciocínio similar pode ser realizado para os outros elementos químicos. Assim, como valores de k dependem exclusivamente do raio iônico, os complexos de Y devem ser tão estáveis quanto os de Dy e os complexos com o Sc (o  $Sc^{3+}$  tem raio pequeno) têm muito mais estabilidade que os de ETR correspondentes, por isso a grande diferenciação entre o Sc e os outros elementos, incluindo lantanídeos pesados, em ambientes ricos em flúor. Apesar disso, estudos relativos ao comportamento geoquímicos do Sc e do Y, com respeito aos ETR, evidenciam que há influência dos elétrons do subnível 4f confirmando que o comportamento químico não pode ser explicado somente com base no raio iônico (subnível 3d).

O enriquecimento em Y que envolve espécies como a gadolinita-(Y) e a xenotima-(Y) não tem nenhuma influência seletiva da estrutura cristalina, mas está ligada a origem e composição química da solução que deposita esses minerais (GRAMACCIOLI *et al.* 1999). Assim, os ETR não são controlados por parâmetros cristaloquímicos, mas refletem os processos que controlam a composição química do fluido. Recentemente, Montero *et al.* (1998 *apud* GRAMACCIOLI *et al.* 1999) verificou que a formação de complexos com flúor e outros ligantes são essenciais para o enriquecimento em ETR e em HSFE (high-field strengt elements).

Em pegmatitos da província de Kola existem minerais de Y com concentrações anômalas de Yb, chegando a formar minerais próprios deste elemento. Porém, estes minerais de Yb mostram anomalia negativa de Y. Nestes casos, o enriquecimento ou empobrecimento de Y (ou Yb) são conseqüências um do outro, sendo, segundo Gramaccioli *et al.* (1999), decorrente da remoção seletiva do Y pela ação de agentes complexantes no fluido. Esses pegmatitos contêm uma boa quantidade de fluorita que está estritamente associada com os

minerais de Yb. Esses autores explicam esse fenômeno considerando, em especial, os íons fluoretos como agentes complexantes, pois nessas condições os complexos de Y têm maior estabilidade que os complexos de ETR. Entretanto, provavelmente devido à diminuição da temperatura ocorreu deposição de fluorita, o que reduziu a atividade dos íons fluoretos no fluido, levando a ruptura parcial desses complexos. Devido a essa diferença de atividade dos complexos, esse estágio foi marcado pela formação de minerais específicos de ETR (os ricos em Yb) e, bem no final do processo, o enriquecimento de Y no fluido. Esses autores também afirmam que a ação seletiva da estrutura cristalina deve ter contribuído para a concentração dos ETRP em minerais específicos de Y, como a xenotima.

Segundo Bau e Dulski (1995), as anomalias de Ce e de Eu permitem obter informações sobre a temperatura e as condições de oxi-redução em fluidos, mas não possibilitam avaliar a especiação dos ETR e a composição aniônica de fluidos hidrotermais. Entretanto, o fracionamento de Y e Ho, elementos que não são afetados pelo controle cristalográfico, pode fornecer essas informações. Como esses elementos são semelhantes, se espera que as razões Y/Ho em rochas e em minerais sejam constantes e próximas da do condrito C1 de Anders e Grevesse (1989). Bau e Dulski (1995) constataram que nas rochas ígneas com fusão parcial ou cristalização fracionada e em sedimentos clásticos não há fracionamento desses elementos, sendo as razões Y/Ho próximas das do condrito (Fig. 2). Entretanto, estes autores verificaram também que as soluções aquosas de baixa temperatura, como água do mar, apresentam razões Y/Ho acima da do condrito e esse fracionamento também é evidenciado em sistemas hidrotermais de média temperatura (de 110 até > 250°C - Fig. 1.18) e pela anomalia positiva de Y normalizado.

Bau e Duski (1995) afirmam que o fracionamento Y-Ho observado em soluções aquosas se deve aos complexos ETR-F, cuja estabilidade, estudada em mono-flúor-complexo  $(ETR, Y)F^{2+}$ , cresce conforme o número atômico. Neste caso, o Y comporta-se como um pseudolantanídeo pesado, como o Lu. Segundo esses autores, por esta razão, durante a migração de fluidos hidrotermais ricos em F ocorre um aumento da razão Y/Ho, entretanto a influência de ligantes fracos, como complexos de carbonatos, faz com que o Y comporte-se como um pseudolantanídeo leve a médio, como ocorre em sideritas hidrotermais, onde tem comportamento similar ao do Sm (BAU; DUSKI 1995). Neste caso a razão Y/Ho decresce com a migração do fluido. Esses autores verificaram também, que a precipitação progressiva de fluoritas cogenéticas e não simultâneas apresenta correlações negativas entre as razões Y/Ho e La/Ho (Fig. 1.19).

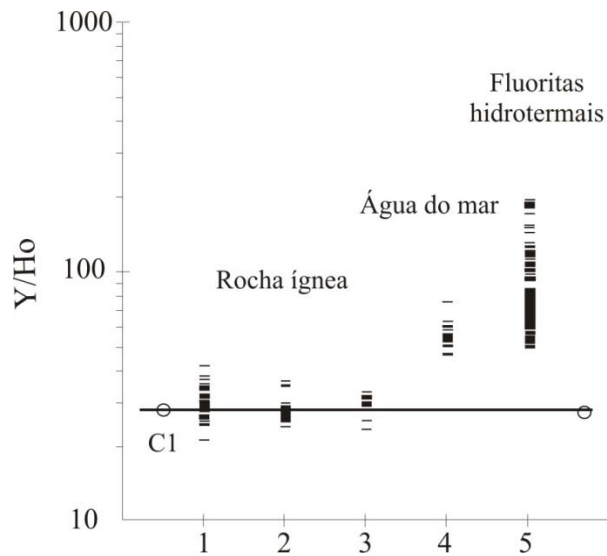


Figura 1.18 - Razão Y/Ho de rochas ígneas máficas e félsicas (1, 2, 3), água do mar do Pacífico sul (4), e fluoritas de veios hidrotermais (5), comparando com o condrito C1 (ANDERS; GREVESSE 1989), segundo Bau & Dulski (1995). 1: n=35, dados de Govindaraju (1989, *apud* BAU; DULSKI 1995); 2: n=20 dados de Garbe-Schönberg (1993, *apud* BAU; DULSKI 1995); 3: n=15, dados de Tepper *et al* (1993 *apud* BAU; DULSKI 1995); 4: n=18, dados de Bau *et al* (1995 *apud* BAU; DULSKI 1995); 5: n=205 dados de Bau & Dulski (1995).

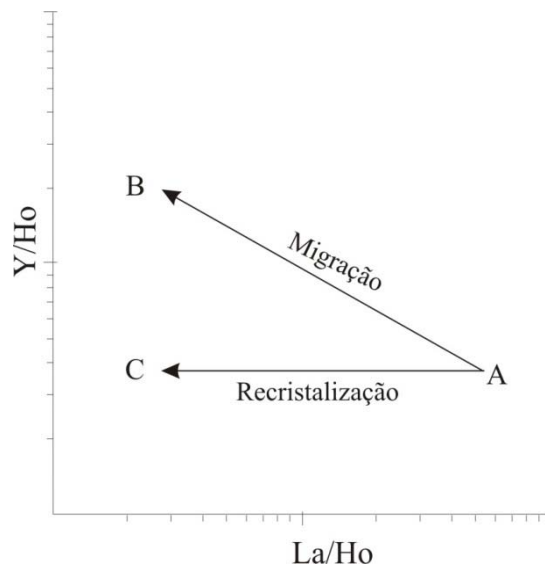


Figura 1.19 - Diagrama esquemático Y/Ho vs La/Ho de Bau e Duski (1995), ilustrando o padrão de migração (A-B) gerado durante a migração de um fluido aquoso, no qual a especiação dos REY é dominada por fluorcomplexos, e padrão de recristalização (A-C) gerado por perda parcial de uma fase enriquecida em ETRL durante a recristalização de fluorita.

O fracionamento de ETRL-ETRP no sistema hidrotermal com precipitação de fluorita foi explicado por Chesley *et al.* (1991 *apud* BAU; DULSKI 1995), com a precipitação contemporânea de uma fase rica em ETRL (como monazita ou alanita). Bau e Dulski (1995)

acrescentam que pode haver também, durante a recristalização da própria fluorita, perda de uma fase rica em ETRL, a qual precipitou com a fluorita originalmente ou que exsolveu desta. Devido a isso, a razão La/Ho decresce. Assim, o padrão de distribuição horizontal no diagrama Y/Ho versus La/Ho é denominado de recristalização (Fig. 3), informando sobre a distribuição inicial dos ETR.

A ausência de correlações nos padrões de distribuição neste tipo de diagrama indica a existência fluoritas não cogenéticas. É comum a aplicação de estudos isotópicos de Sm-Nd para conhecer a distribuição inicial de ETR e determinar a cogeneticidade de minerais hidrotermais. Porém, o uso do diagrama Y/Ho versus La/Ho é muito mais simples e econômico.

Segundo Bau e Dulski (1995), se todos os REY fossem incorporados na estrutura cristalina da fluorita, a razão REY/Ca das soluções lixiviantes deveria ser constante e independente do grau de dissolução, entretanto, os experimentos mostram que as razões desde La/Ca até Gd/Ca (pela ordem dos números atômicos) decrescem fortemente com a dissolução. Esses autores afirmam que este decréscimo ocorre porque as amostras, em muitos casos, correspondem às fluoritas de diferentes gerações ou a não identificação de uma fase precoce rica em ETRL.

Bau e Duski (1995) destacam que os padrões de ETR e Y não permitiram definir se as fluoritas de tufos riolíticos têm origem magmática/pegmatítica ou magmatogênica/vulcanogênica ou em rochas ígneas. Assim, esses padrões não dão informações sobre a origem dos fluidos.

#### 1.3.11. Efeito Tetrad

O efeito *tetrad* é o fracionamento dos ETR decorrente do aumento ou diminuição da estabilidade dos complexos devido à interação dos elétrons do subnível 4f em relação aos seus vizinhos lantanídeos.

Segundo Masuda *et al.* (1987 *apud* IRBER 1999), os padrões de ETR normalizados podem ser subdivididos em quatro tetras, segmentos constituídos por quatro elementos (La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho e Er-Lu). A figura 1.20 mostra dois padrões de distribuição de ETR, sendo um com efeito *tetrad* e outro sem. Note que os subgrupos de elementos correspondem a 4 curvas suaves para os ETR estáveis, com descontinuidades entre Nd e Pm, até o Gd e entre Ho e Er. No padrão com esse efeito, observam-se segmentos da curva para cima e as mínimas internas no La, no Nd-Pm, no Gd, no Ho-Er e no Lu (exceto



Eu). O mínimo se refere ao grau de preenchimento teórico do subnível 4f com o máximo de elétrons. Isso deixa o Gd numa posição única, pois ele marca a mudança de elétrons pares e ímpares no preenchimento do orbital 4f, pertencendo na 2ª e na 3ª tetra. O Pm é instável em ambientes naturais.

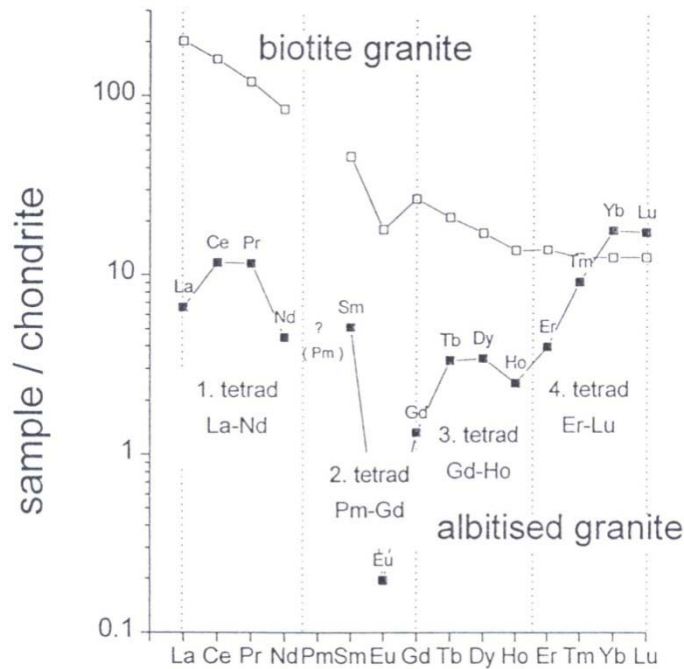


Figura 1.20 - Padrões de distribuição de ETR normalizados pelo condrito e subdivididos em quatro tetras. Observe um deles com e outro sem o efeito *tetrad* (IRBER 1999).

Somente a primeira e a terceira tetra podem ser utilizadas para quantificar o efeito *tetrad*, porque a segunda tetra é camuflada pela ausência de Pm na natureza e pelo comportamento distinto do  $\text{Eu}^{2+}$  em sistemas magmáticos com baixa fugacidade de oxigênio e alta temperatura. A quarta tetra é pouco desenvolvida e, segundo Irber (1999), isso pode ser explicado devido a superposição do aumento da estabilidade dos complexos de ETRP (menor raio iônico, especialmente o Lu), em relação ao efeito *tetrad* pouco pronunciado.

Masuda & Ikeuchi (1979 *apud* MASUDA *et al.* 2000) identificaram o efeito *tetrad* em padrões de distribuição de ETR normalizados pelo condrito em amostras de ambiente marinho. Além disso, foi verificado (MASUDA *et al.* 1987 *apud* MASUDA *et al.* 2000) que existem dois tipos de efeito *tetrad*, tipo M e tipo W, que são conjugados entre si, isto é, côncavo e convexo. Frequentemente, as águas do mar exibem efeito *tetrad* do tipo W,

enquanto os hidróxidos precipitados (BAU 1999) e resíduos de reações aquosas mostram padrão tipo M.

Segundo Irber (1999), em granitos altamente evoluídos somente o tipo M é conhecido (Fig. 1.20), que implica na remoção do padrão tipo W. A presença de efeito *tetrad* indica condições de sistema aberto durante a cristalização do granito. Segundo este autor, esse efeito foi registrado em rochas magmáticas e em precipitados de fluidos hidrotermais, entretanto trabalhos recentes relacionam o efeito *tetrad* a rochas ígneas altamente diferenciadas, que são interpretadas como transicionais entre o fim de sistema magmático e hidrotermal de alta temperatura.

Segundo Monecke *et al* (2002), os dados de rocha total não são suficientes para determinar se esse efeito é desenvolvido durante a cristalização fracionada ou devido a outros processos, como interações rocha-fluido. O efeito *tetrad* convexo das amostras de rocha total não pode ser explicado pela remoção de um respectivo efeito *tetrad* côncavo complementar de um fluido hidrotermal, pois os precipitados hidrotermais de endo e exocontato exibem somente o efeito *tetrad* convexo. Assim, o efeito *tetrad* seria uma característica do sistema magma-fluido antes da cristalização magmática ou ele foi herdado de um fluido externo durante ou depois do emplacamento do magma. O grau de efeito *tetrad* em fluidos hidrotermais parece ter decrescido com o tempo e também com a distância do granito mineralizado devido à alteração das rochas encaixantes. Entretanto, o Y é enriquecido nas amostras precipitadas a partir de fluido hidrotermal com prolongada interação com a rocha encaixante. Os dados de fluorita desses autores mostram que o comportamento do Eu no fluido também não está relacionado com o efeito *tetrad*, conseqüentemente diferentes fatores físico-químicos controlam a ocorrência de ambos os fenômenos.

Os autores concluem que, em contraste com o efeito *tetrad*, o comportamento anômalo do Eu e do Y parece estar relacionado a processos que ocorrem durante uma intrusão sub-vulcânica de um sistema magma-fluido ou a variações sistemáticas nas condições físico-químicas durante a migração do fluido, depois da separação nos subsistemas magma e fluido. Portanto, as razões Y/Dy não condríticas desses autores e a anomalia negativa de Eu, ambas sem relação com o efeito *tetrad* desenvolvem-se independentemente durante o processo de formação do minério. Esses parâmetros geoquímicos podem ser usados para reconstruir diferentes aspectos da evolução do fluido neste tipo de depósito.

Os melhores métodos de análise de ETR para quantificar o efeito *tetrad* são ICP-MS, ICP-AES e SSMS (IRBER 1999).

### Quantificação do Efeito *Tetrad*

Masuda *et al.* (1994, 1995 e 1998 *apud* MASUDA *et al.* 2000) desenvolveram um método matemático para quantificar o “efeito tetrad”, onde o do tipo W tem valores negativos e o do tipo M, valores positivos.

O cálculo proposto para essa quantificação determina o desvio em um padrão de ETR com efeito *tetrad* quando comparado com um padrão de ETR hipotético, livre deste efeito (Fig. 1.21).

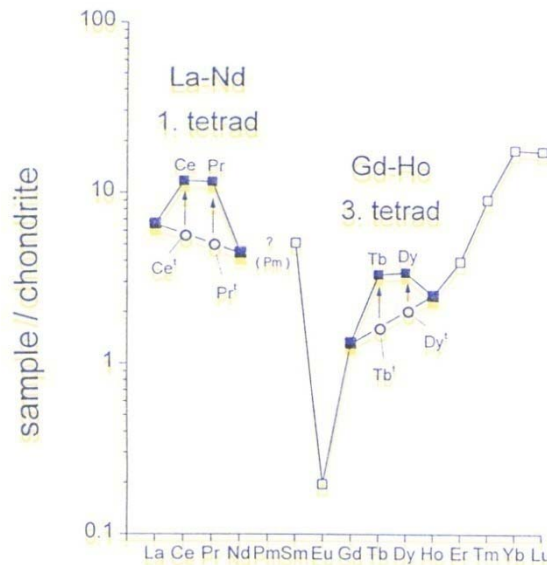


Figura 1.21 - Diagrama esquemático mostrando os princípios para o cálculo do grau de efeito *tetrad* ( $TE_{1,3}$ ).

Este cálculo foi desenvolvido para rochas graníticas e, para sua utilização, Irber (1999) selecionou padrões sem anomalia de Ce e sem padrão zig-zag errôneo devido à falta de precisão analítica. De acordo com este autor, para determinar um padrão de ETR livre de efeito *tetrad*, os pontos extremos da tetra isolada La-Nd (Gd-Ho) servem como referência para desenhar de uma linha virtual e o desvio do Ce e Pr (e Tb e Dy) desta linha expressa a contribuição da respectiva tetra (equações 1 e 2). A média geométrica dos valores da primeira e terceira tetra produz o valor do efeito *tetrad* (equação 3).

**Equação 1:**  $t1 = (Ce/Ce^t \times Pr/Pr^t)^{0,5}$

**Equação 2:**  $t3 = (Tb/Tb^t \times Dy/Dy^t)^{0,5}$

sendo:  $Ce/Ce^t = Ce_{CN}/(La_{CN}^{2/3} \times Nd_{CN}^{1/3})$

$$Pr/Pr^t = Pr_{CN}/(La_{CN}^{1/3} \times Nd_{CN}^{2/3})$$

$$Tb/Tb^t = Tb_{CN}/(Gd_{CN}^{2/3} \times Ho_{CN}^{1/3})$$

$$Dy/Dy^t = Dy_{CN}/(Gd_{CN}^{1/3} \times Ho_{CN}^{2/3})$$

$\text{Ln}_{\text{CN}}$ : Concentração de lantanídeo normalizado pelo condrito

**Equação 3:** Grau do efeito *tetrad* =  $\text{TE}_{1,3} = (t_1 \times t_3)^{0,5}$

De acordo com Irber (1999), os valores calculados de efeito *tetrad* (equação 3) variam de 1,00 até valores muito maiores do que 1,00 e somente aqueles com  $\text{TE}_{1,3} > 1,10$  são considerados como representantes “efeito tetrad” significativo.

Monecke *et al.* (2002) propuseram um método de quantificação do efeito *tetrad* equivalente a este (IRBER 1999), entretanto, consideram o desvio padrão devido a erros analíticos.

O fracionamento de elementos com raio iônico e carga similares é sensível às mudanças na composição da magma durante sua diferenciação, por isso as razões K/Rb, Sr/Eu, Eu/Eu\*, Y/Ho e Zr/Hf são plotadas em diagramas binários *versus* o efeito *tetrad*.

O diagrama K/Rb *vs*  $\text{TE}_{1,3}$  mostra uma correlação negativa (Fig. 1.22a). Com o aumento da diferenciação, o Rb fraciona preferencialmente para o magma residual, assim razão K/Rb decresce para valores menores do que 50 em sistemas magmáticos altamente diferenciados (sistemas pegmatíticos hidrotermais). No trabalho de Irber (1999), as amostras com  $\text{K/Rb} < 100$  mostram valores de efeito *tetrad* significativo ( $\text{TE}_{1,3} > 1,10$ ).

A razão Y/Ho  $> 28$  (razão no condrito) tem correlação positiva (Fig. 1.22b) com o  $\text{TE}_{1,3}$  em rochas graníticas (Irber 1999). Bau e Dulski (1995) sugerem que a complexação por F é principal causa para valores  $> 28$ , enquanto a complexação por carbonatos gera valores  $< 28$ .

Nos granitos estudados por Irber (1999), amostras com razão Zr/Hf  $< 25$  mostram valores de efeito *tetrad* significativo, com correlação negativa (Figura 1.22c) e as razões  $< 20$  evidenciam forte alteração hidrotermal. Em sistemas aquosos com fluorita hidrotermal (BAU 1996) as razões Zr/Hf são  $\ll 20$ , diferente das verificadas nos sistemas silicáticos (sem hidrotermalismo).

Em sistemas graníticos, a razão Sr/Eu decresce no magma residual com a diferenciação, pois o coeficiente de partição do Sr é maior do que o do Eu. As amostras de granitos com razões  $> 300$  apresentam efeito *tetrad* ( $\text{TE}_{1,3} > 1,10$ ), com correlação positiva (Fig. 1.23a). Isso se deve ao decréscimo nas concentrações de Eu, frequentemente abaixo do limite de detecção. Esse comportamento resulta em uma pronunciada anomalia negativa de Eu ( $\text{Eu/Eu}^* < 0,05$ ), mostrando valores de efeito *tetrad* significativo ( $\text{TE}_{1,3} > 1,10$ ) nas amostras com  $\text{Eu/Eu}^* < 0,2$  (Fig. 1.23b). Para o autor, essa anomalia negativa de Eu pronunciada, em combinação com o efeito *tetrad*, indica um fracionamento significativo de Eu para fluidos

aqueos coexistentes, fora do sistema magmático silicático, pois o efeito *tetrad* identifica condições de sistema aberto durante a cristalização do granito.

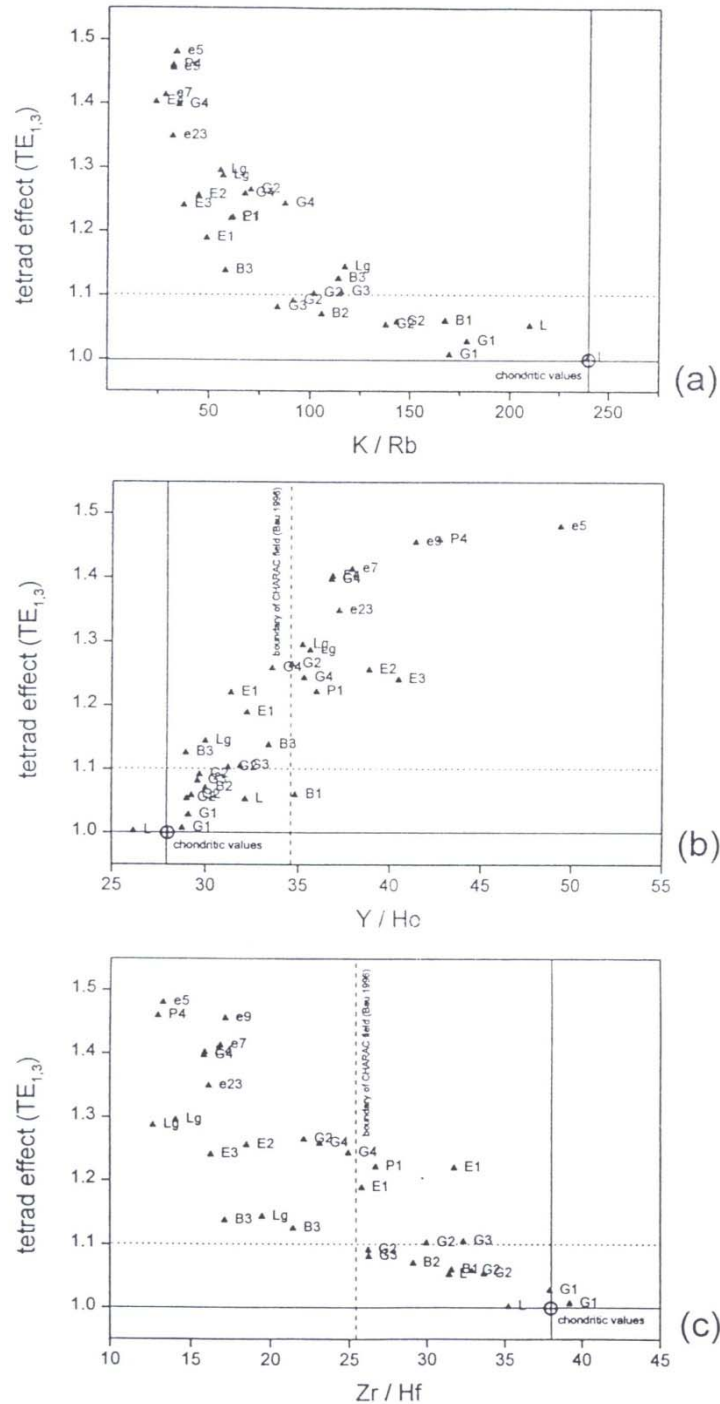


Figura 1.22 - Efeito *tetrad* vs. (a) K/Rb, (b) Y/Ho, (c) Zr/Hf. As linhas contínuas marcam os valores condriticos e as linhas pontilhadas definem os limites do efeito *tetrad* visível ( $TE_{1,3} > 1,10$ ).

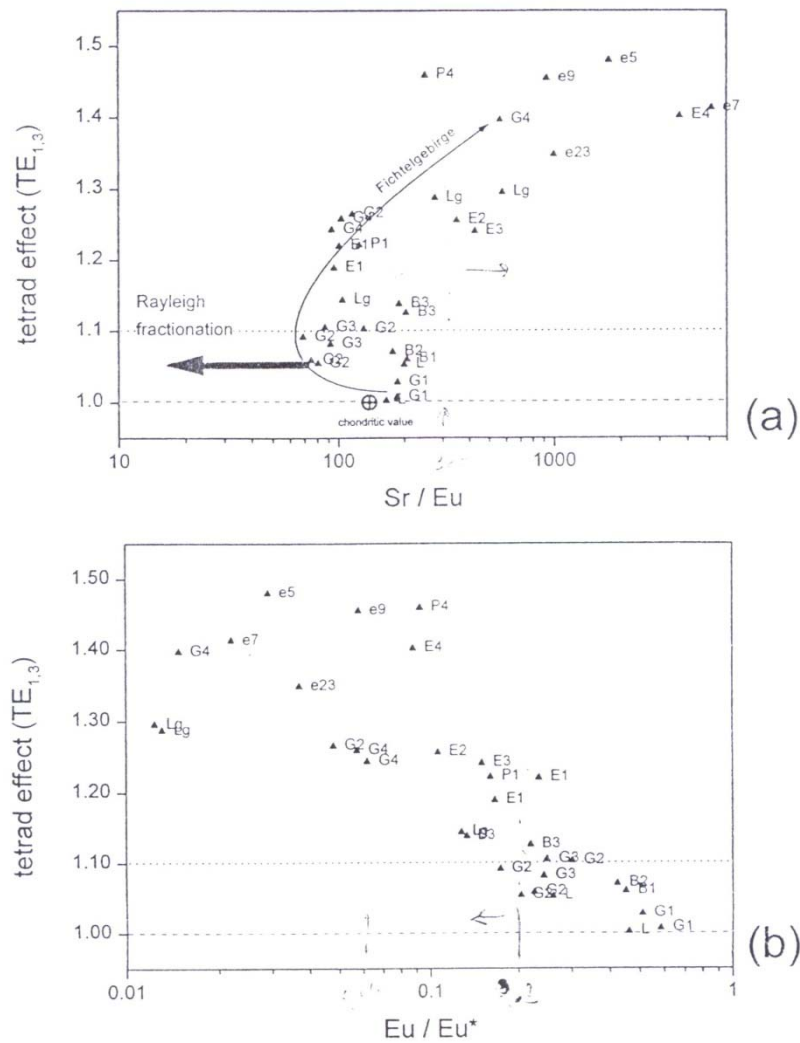


Figura 1.23 - Efeito *tetrad* vs. (a) Sr/Eu, (b) Eu/Eu\*. As linhas contínuas marcam os valores condriticos e as linhas pontilhadas definem os limites do efeito *tetrad* visível ( $TE_{1,3} > 1,10$ ).

Nos estudos do efeito *tetrad* relacionado com razões de elementos traços em granitos peraluminosos, Irber (1999) constatou que este efeito se desenvolve paralelamente com a diferenciação do granito, sendo mais significativo em granitos altamente diferenciados e com alto fracionamento das razões K/Rb, Sr/Eu, Eu/Eu\*, Y/Ho e Zr/Hf. Os fracionamentos Sr/Eu e Eu/Eu\* são apenas parcialmente explicados com o fracionamento mineral. Os resultados apontam o coeficiente de partição como o único controle das mudanças no comportamento dos elementos nas fusões graníticas altamente diferenciadas.

Minerais acessórios como a granada, a apatita, a fluorita, a monazita e a xenotima têm o mesmo efeito *tetrad* que as encaixantes, assim, herdaram a assinatura dos ETR da fusão e não contribuem para o efeito *tetrad* com fracionamento mineral.

Segundo Goldschmidt (1937 *apud* IRBER 1999), a complexação química é o principal fator para o fracionamento em sistemas aquosos, que tem influência mínima em fusões silicáticas puras, onde o raio e a carga controlam o comportamento dos elementos traços (charge and radius controlled, CHARAC de BAU 1996).

A correlação do efeito *tetrad* com as razões de elementos traços, em particular Y/Ho e Zr/Hf, sugere que os princípios físico-químicos similares desses pares de elementos são os responsáveis pelo fracionamento desses elementos em sistemas magmáticos altamente diferenciados (IRBER 1999).

Segundo Akagi *et al.* (1993 *apud* IRBER 1999), a origem do “efeito tetrad” é comumente atribuída à interação dos elétrons do subnível 4f com os elétrons de valência do agente complexante. Em amostras onde o “efeito tetrad” é muito pouco pronunciado, a interação dos elétrons do subnível 4f aumenta ou diminui muito pouco a estabilidade do complexo em relação à dos lantanídeos vizinhos. Isso se superpõe ao aumento de estabilidade gradual comum dos complexos do La ao Lu (HAAS *et al.* 1995 *apud* IRBER 1999). Segundo Dzhurinskii (1980 *apud* IRBER 1999), o maior grau de preenchimento do subnível 4f dos ETRP e as menores distâncias do núcleo atômico reduz as possibilidades do orbital 4f interferir com o ligante e influenciar o comportamento da complexação. O desenvolvimento concordante dos padrões de fracionamento de pares geoquímicos (Y/Ho e Zr/Hf) com os dos ETR (efeito *tetrad*) sugere uma causa comum, como o aumento da influência de complexos químicos fortes que controla o fracionamento dos elementos em sistemas transicionais silicato-aquosos em fusões graníticas diferenciadas.

O efeito nefelauxético (expansão da nuvem de elétrons decorrente do preenchimento do subnível 4f) em uma ligação de um lantanídeo com um complexo flúor-aquoso difere daquele existente com oxigênio em uma fase cristalina (IRBER 1999). Segundo este autor, a diferença resulta no efeito *tetrad*, gerado durante o fracionamento dos ETR. Este efeito pode ocorrer em duas situações: 1) na transição de sistema magmático silicático para um sistema hidrotermal de alta temperatura e 2) na coexistência de um magma silicático com um fluido tardio aquoso de alta temperatura cristalizando minerais. Em ambos os casos há forte complexação dos ETR por F. Irber (1999) verificou a importância da complexação por F no fracionamento de ETR pela correlação positiva do efeito *tetrad* com os conteúdos de F em rocha total (Fig. 1.24), pois, este autor considera o F como o agente complexante mais importante nos fluidos dos estágios tardios dos granitos por ele estudados, devido à presença de topázio e fluorita, indicativos disto segundo Wood (1990).

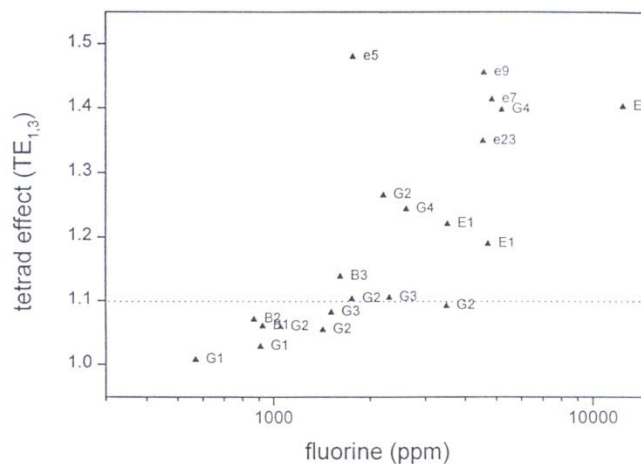


Figura 1.24 - Efeito *tetrad* ( $TE_{1,3}$ ) vs. Concentração de F (ppm) em rocha total. A linha pontilhada define o limite do efeito *tetrad* visível ( $TE_{1,3} > 1,10$ ).

As constantes de complexação dos ETR com F podem ser consistentes com o efeito *tetrad* (BECKER; BILAL 1985 *apud* IRBER 1999), ou não Wood (1990), permanecendo como uma questão não totalmente esclarecida. Entretanto, os altos valores de efeito *tetrad* são exclusivos de granitos altamente diferenciados, com minerais tardios, como, albita, Li-mica, turmalina, topázio e/ou fluorita.

De acordo com este autor, os complexos de fluoretos com La e Lu possuem as maiores constantes de estabilidade em relação a complexos de sulfato, de cloreto e de hidróxidos a 25 °C e a 300°C (Tab. 1.1), assim, os complexos de ETR por F devem predominar sobre outros complexos de ETR. Este autor afirma que os resultados das análises termodinâmicas indicam que o F forma complexos muito fortes com os ETR, e o Cl complexos muito fracos. Todas as constantes de estabilidade dos complexos de ETR aumentam fortemente e monotonicamente com a temperatura, sendo máximo para fluoretos e mínimo para cloretos. Além disso, o Cl migra mais para a fase vapor, enquanto o F é retido principalmente na fusão (WOOD 1990).

	$La^{3+}$		$Lu^{3+}$	
	25°C	300°C	25°C	300°C
$SO_4^{2-}$	3,62	7,71	3,60	7,90
<b>F<sup>-</sup></b>	<b>3,72</b>	<b>8,07</b>	<b>4,66</b>	<b>14,30</b>
Cl <sup>-</sup>	0,49	2,33	0,23	1,31
OH <sup>-</sup>	-8,54	-2,38	-7,64	-0,96

Quadro 1.10 - Constante de estabilidade dos complexos de sulfato, de fluoreto, de cloreto e de hidróxidos (Wood 1990).



Segundo Wood (1990), o transporte dos ETR por complexos de fluoretos em soluções naturais depende do grau de atividade do íon fluoreto livre. Os ETRP são mais fortemente complexados pelo F do que os ETRL, sendo que a força de atração nos complexos de ETRP aumenta mais com a temperatura do que a nos complexos de ETRL. A estabilidade dos íons de ETR divalentes, incluindo  $\text{Eu}^{2+}$  (mas não só este) aumenta muito mais com a temperatura do que a das ETR trivalentes.

#### **1.4 O FOCO DO ESTUDO: JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E RESULTADOS ESPERADOS**

As duas revisões bibliográficas apresentadas acima mostraram de forma contundente 4 fatos que, independentemente de qualquer aspecto científico, já se constituem em justificativas para a realização do presente trabalho: (1) Os ETR são absolutamente fundamentais para a indústria e tecnologia atuais; (2) dentro de 3 anos não haverá mais ETR disponíveis no mercado mundial de commodities minerais; (3) Pitinga representa indubitavelmente uma jazida com um potencial extraordinário para exploração de ETR em grande escala e; (4) Pitinga representará o primeiro caso mundial de produção de ETR a partir de granito não havendo, portanto, exemplos que facilitem a elaboração do projeto de exploração dos ETR nesta mina. Assim, conhecer as composições químicas típicas, suas variações, as associações com outros minerais e os padrões de distribuição daqueles que serão explorados como minerais de minério de ETR neste depósito é, portanto, indispensável e urgente.

Do ponto de vista científico, os minerais enfocados já despertam um grande interesse pelo simples fato de serem minerais de ETR e Y. Nestes, os conteúdos de outros elementos são quase sempre relacionados a substituições químicas bastante complexas, causando modificações nas suas estruturas e modificações estequiométricas, notadamente nos casos de fluoretos, como são os casos da gagaritina, da fluocerita e da waimirita. Por outro lado, os minerais aqui enfocados despertam também interesses específicos bastante distintos entre si.

A xenotima apresenta-se como o principal, talvez único, fostatato formado no estágio magmático da evolução do albita granito. Formou-se, portanto, num ambiente extremamente rico em F, mas não se trata de mineral portador de hidroxila, como a apatita, não tendo, portanto, um sítio ideal para acomodar em sua estrutura a presença deste elemento

“exigida” pela alta fugacidade de F do ambiente em que se formou. Neste sentido, caracterizar e compreender o comportamento químico e estrutural de uma xenotima formada em tal ambiente representa um tema científico de grande originalidade. A existência de diferentes tipos de xenotima – cristais disseminados no albita granito, grandes cristais em zonas de albita granito pegmatítico e cristais na zona de transição do albita granito de núcleo para o de borda – vem a enriquecer e facilitar o estudo permitindo comparações entre cristais formados em diferentes ambientes no sistema albita granito.

O estudo realizado no mestrado demonstrou que a gagarinita e a fluocerita ocorrem sempre associadas. Os dados então disponíveis justificaram a interpretação desta associação como resultado da exsolução de fluocerita a partir de uma gagarinita instável. Mas, o fato é que a compreensão da natureza desta associação requer dados adicionais para definir entre as hipóteses de exsolução ou intercrescimento. Assim, diversos estudos adicionais foram efetuados no quadro desta tese procurando responder esta questão e também obter novas informações sobre o significado da associação destes dois minerais raros dentro do contexto evolutivo do sistema albita granito, notadamente para entender as causas da associação espacial entre este par de minerais e o depósito criolítico maciço.

Quanto à waimirita, o simples fato de tratar-se de um possível novo mineral já justifica sua inclusão nesta tese de mineralogia, mais ainda por ser esta voltada para minerais de Y e ETR. Por outro lado, trata-se mineral de ETR tardio na paragênese do albita granito, de modo que seu estudo complementa os anteriores no sentido de se estar acompanhando a evolução do Y e ETR em minerais, desde o estágio magmático (xenotima) e tardi a pós-magmático (gagarinita e fluocerita) até os estágios de baixa temperatura (waimirita).

Esta tese tem como objetivo caracterizar os minerais de ETR e Y do albita granito [xenotima, gagarinita-(Y), fluocerita-(Ce) e waimirita], buscando identificar e explicar as suas particularidades mineralógicas (composicionais, cristalográficas e texturais) e, sempre que possível, relacioná-las com o ambiente de formação do mineral. Espera-se obter, interpretar e discutir uma série de informações que contribuirão para o entendimento da evolução do sistema albita granito da mina Pitinga e para a exploração destes minerais como minerais de minério de ETR e Y.

## 2. ESTUDO DA XENOTIMA

### 2.1 INTRODUÇÃO

As existências de concentrações bastante altas de Y no albíta granito já são conhecidas desde as sondagens efetuadas nesta rocha nos anos 80. As concentrações de Y muito freqüentemente situam-se em torno de 0,2% de Y e em diversos locais atingem 0,7%. Entretanto, nunca despertaram maior interesse, pois, sabe-se informalmente, eram em parte atribuídas à criolita disseminada, o que só mais tarde foi verificado não ser verdade, uma vez que as concentrações de Y neste mineral são bastante baixas (MINUZZI 2005) e, em outros casos, foram interpretadas como relacionadas a zonas de *greisens* e estas têm ocorrência relativamente restrita. Além disso, os cristais de xenotima observados macroscopicamente no albíta granito pegmatítico são facilmente confundidos com feldspato, de modo que, macroscopicamente, era, de fato, difícil de reconhecer que aquele mineral, por vezes bastante abundante, fosse a xenotima. Assim, apesar da presença deste mineral ter sido reconhecida em lâminas petrográficas do albíta granito (LENHARO 1998; COSTI 2000), a empresa mineradora nunca se dispôs a investigar a origem destas anomalias. O interesse por estas anomalias só foi despertado quando o geólogo Orlando Minuzzi, em seu trabalho sobre o depósito criolítico maciço, identificou a gagarinita-(Y) e, paralelamente, o geólogo J. Ferron suspeitou que aqueles cristais dos pegmatitos pudessem ser xenotima e encaminhou amostras para análise por difratometria de raios x na UFRGS (Fig. 2.1).

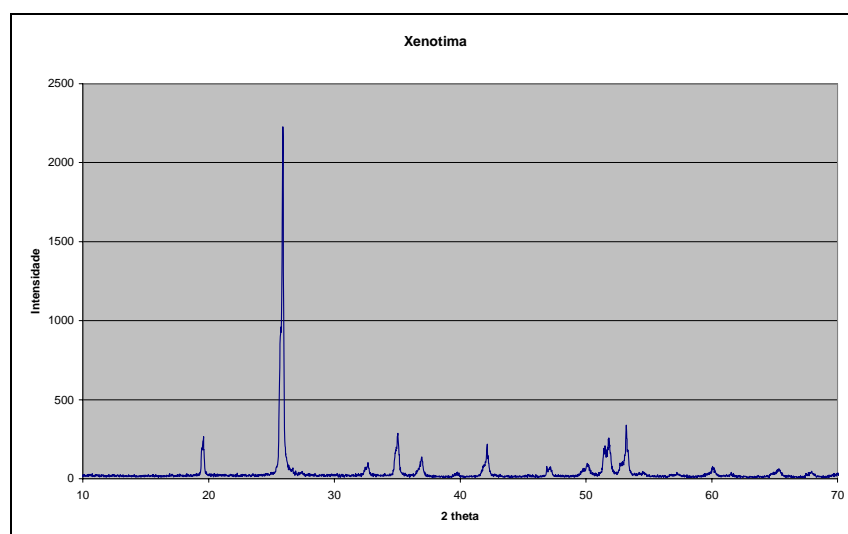


Figura 2.1 - Difratograma de raios x da xenotima do albíta granito Madeira.

O grupo da xenotima é constituído pela xenotima-(Y), mais comumente designada xenotima, pela xenotima-(Yb) e pela pretulita ( $\text{ScPO}_4$ ) (HUMINICKI; HAWTORNE 2002). A xenotima, idealmente  $\text{YPO}_4$ , é tetragonal, com grupo espacial  $I4_1/amd$  e isoestrutural com o zircão (NI *et al.* 1995). Ela acomoda ETRP no sítio do Y, devido às similaridades entre estes elementos. Ela constitui, conjuntamente com a monazita, bastnasita e loparita, o grupo de principais minerais de minério de elementos terras raras. Os trabalhos mais antigos reportam principalmente suas propriedades diagnósticas, pois pode ser facilmente confundida com o zircão e com a titanita (HUTTON 1947; DEER *et al.* 1966).

A xenotima tem sido descrita como mineral acessório em rochas graníticas das mais variadas composições (POINTER *et al.* 1988; THORPE *et al.* 1990; MILLER *et al.* 1992; WARD *et al.* 1992; WARK; MILLER 1993; CASILLAS *et al.* 1995; FÖRSTER, RHEDE 1995; BEA 1996; FÖRSTER 1998). Também é comumente encontrada em pegmatitos graníticos (AMLI 1975; DEMARTIN *et al.* 1991; PETERSEN; GULT 1993; MASAU *et al.* 2000), em migmatitos e em rochas metamórficas de baixo a alto grau (SUZUKI; ADACHI 1991; SAGON; SABOURDY 1993; FRANZ *et al.* 1996; PAN 1997; SABOURDY *et al.* 1997; ASAMI *et al.* 2002), em veios de ouro (KERRICH; KING 1993), em depósitos tipo placer (VAN EMDEN *et al.* 1997) e em rochas hidrotermais (KOSITCIN *et al.* 2003).

Em granitos formados por fusão parcial, a xenotima herdada pode ser usada para compreender a evolução e determinar a idade da rocha fonte. Ela também pode ser utilizada como geotermômetro em par com a monazita (HEINRICH *et al.* 1997; GRATZ, HEINRICH 1997; ANDREHS; HEINRICH 1998) ou com a granada (PYLE; SPEAR 2000), sendo um importante mineral em datações radiométricas (SUZUKI; ADACHI 1991; RHEDE *et al.* 1996; COCHERIE *et al.* 2007). Sua estabilidade em diferentes ambientes geológicos tem sido reportada (WOLF; LONDON 1995; BROSKA *et al.* 2005).

Diversos trabalhos evidenciaram variações composicionais na xenotima de acordo com a rocha hospedeira e uma maior abundância em granitos peraluminosos pobres em Ca (BEA 1996; WARK; MILLER 1993; FÖRSTER, 1998). Alguns trabalhos revelam que sua ocorrência precoce no magma é responsável pelo empobrecimento em Y e ETRP nas fácies mais diferenciadas de granitos (WARK; MILLER 1993; FÖRSTER 1998). A distribuição de elementos-traço neste mineral indica em que condições do magma ele se formou e se sua formação teve participação de fluidos hidrotermais (KOSITCIN *et al.* 2003).

## 2.2 MÉTODOS

Para este estudo foram re-examinadas quase duas centenas de amostras macroscópicas e lâminas petrográficas do albita granito de núcleo, do albita granito pegmatítico, de veios pegmatíticos, do albita granito de borda, do albita granito transicional e de *greisens* associados à fácies albita granito, disponíveis na UFRGS. Estas amostras estão amplamente distribuídas no albita granito. Cerca de 60 destas amostras, também constituindo um conjunto com uma ampla distribuição no albita granito, foram selecionadas para estudos ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da UFRGS. Finalmente, 8 amostras, cujas localizações podem ser observadas nas figuras 2.2 e 2.3, foram selecionadas para estudos petrográficos e análises por microsonda eletrônica. Os critérios para seleção destas 8 amostras serão apresentados no item específico destas análises.

O estudo ao MEV efetuado em equipamento marca JEOL, modelo JSM-5800 teve como objetivo principal definir as relações da xenotima com outros minerais magmáticos portadores de ETR, como o pirocloro, o zircão e a torita, e identificar as possíveis inclusões minerais existentes naquele mineral. Nesta etapa, foi efetuada uma caracterização preliminar das composições dos diferentes tipos de xenotima associados ao albita granito, visando à seleção de amostras e de elementos para análise por microsonda eletrônica (MSE).

As análises por MSE foram realizadas no Bureau des Recherches Scientifiques et Minières (Orléans, França), em aparelho CAMECA, modelo SX 50. Para determinação das concentrações de P, Y, Si, U, Ca, Na, F e ETRP (Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu), as condições de análise foram: aceleração da voltagem 15kV, corrente do feixe de 20nA e feixe focalizado. Os demais ETR (ETRL, Tb e Tm), Th e Pb não foram analisados por não terem sido detectados nas análises ao MEV e nem nos testes realizados na MSE. Ainda por MSE, foram realizadas análises químicas de elementos menores e elementos traço (U, Th, Pb) para construção de isócrona.

As condições de análise para a datação da xenotima foram: aceleração da voltagem 30 kV e corrente do feixe de 200 nA. O cálculo da idade foi efetuado segundo Cocherie e Legendre 2007.

As análises por difração de raios X pontual foram realizadas no Institute des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO- França) em goniômetro de textura INEL, com tubo de cobalto CPS 120, também da marca INEL, e geradores XRG 3000. As análises foram efetuadas sobre lâminas petrográficas, utilizando corrente de 35nA e aceleração da voltagem de 30kV. Os ângulos de inclinação foram de  $\omega = 5^\circ$ ,  $\psi = 0^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $2,5^\circ$  e de  $\varphi = 0-$

355°, com passo de 5°. O tempo de aquisição foi de 10s, para cada ponto, totalizando tempo de 8h para cada lâmina.

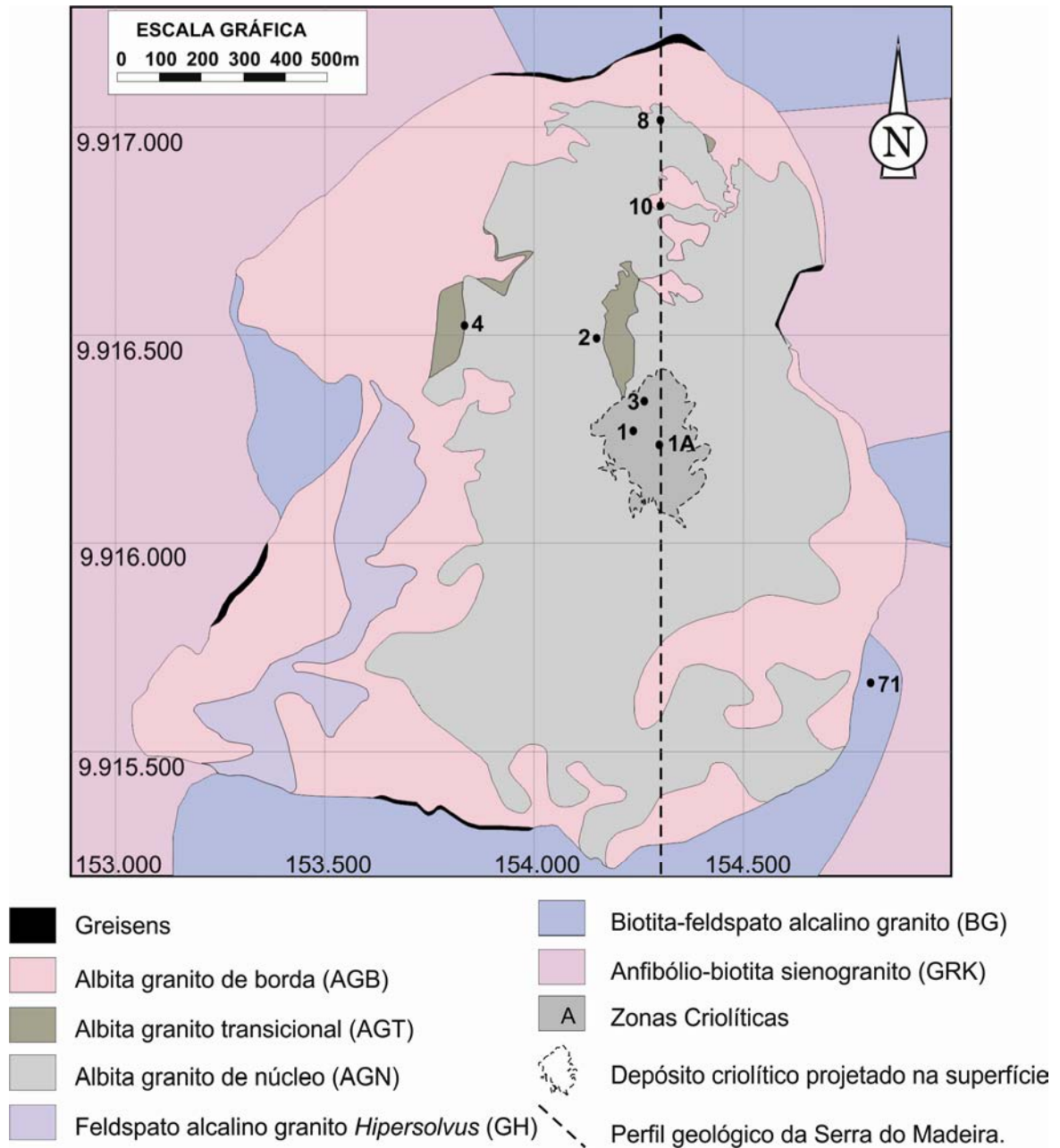


Figura 2.2 - Mapa geológico do granito Madeira (Minuzzi 2005) com localização das amostras de xenotima.

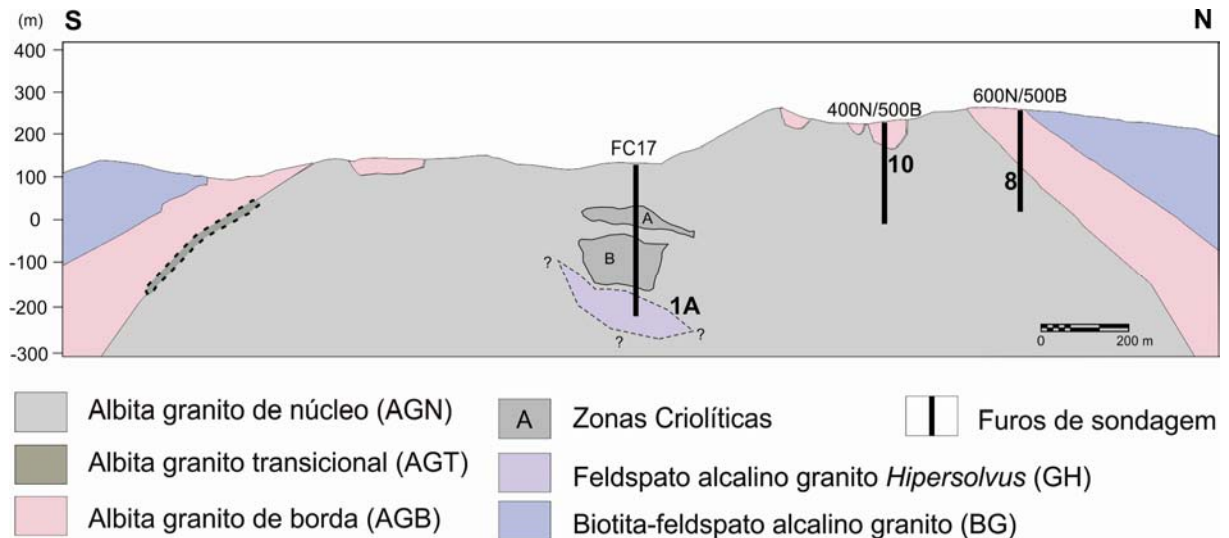


Figura 2.3 - Perfil geológico N-S do albita granito, com as zonas criolíticas A e B (Minuzzi 2005) e alguns furos de sonda com amostras de xenotima.

## 2.3 RESULTADOS

### 2.3.1 Petrografia e análises ao MEV: distribuição e relações com outros minerais portadores de ETR e Y

A xenotima disseminada do albita granito de núcleo ocorre como cristais magmáticos dispersos na matriz da rocha (Fig. 2.4a, b e c), atingindo até 1% (por vol.). Os cristais têm dimensões, em geral, entre 0,05mm e 0,44mm. Mais frequentemente são subeuédricos a euédricos, na forma de prismas curtos (Fig 2.4a, b) e alongados (Fig 2.4c). São claramente mais precoces do que a matriz da rocha, composta por albita, quartzo, feldspato potássico (ortoclásio e/ou microclínio), criolita, polilitionita, mica escura (tetraferrífera) e riebeckita, encontrando-se frequentemente inclusos nestes minerais (Fig. 2.4a). Além destes minerais tardios em relação à xenotima disseminada, encontram-se associados também zircão, torita, pirocloro/columbita, cassiterita e, provavelmente, esfalerita, que pertencem a mesma paragênese ou uma paragênese precoce em relação à da xenotima.

A xenotima ocorre no albita granito transicional, isto é em porções mais externas o albita granito de núcleo, próximo ao contato com o AGB. Nesta rocha, que é caracterizada, entre outros aspectos, pela presença de fluorita secundária ao invés de criolita, a xenotima é subédrica a euédrica formando primas alongados, com aproximadamente 0.3cm de comprimento e 0.02cm de largura (Fig. 2.4d, e, f), atingindo até 3% (por vol.). Além dos

minerais tardios que formam a matriz (albita, K-feldspato, quartzo, riebeckita e as micas) associados estão o cassiterita (Fig. 2.4f), torita, pirocloro/columbita e zircão.

A xenotima também ocorre no albita granito pegmatítico e, mais raramente, em veios de forma tabular. Estas zonas pegmatíticas são muito freqüentes no albita granito de núcleo e relativamente raras no albita granito de borda. O albita granito pegmatítico é constituído por agregados de polilitionita, quartzo, K-feldspato, criolita, torita e xenotima (Fig. 2.4g, h, i, j, k, l). Este último mineral forma cristais marrons, prismáticos com cerca de 4cm de comprimento por 0.5cm de largura, apresentando contatos retilíneos com a mica tetraferífera (Fig. 2.4g), indicando equilíbrio entre os dois minerais. Nesta porções do albita granito, a xenotima pode constituir até 30% (por vol.) da amostra.

Ao MEV foram identificadas no zircão associado com xenotima disseminada freqüentes inclusões de torita e pirocloro, ambos subédricos, com dimensões em geral da ordem de 5µm a 10µm (Fig.2.5 a, b). Na xenotima dos pegmatitos há inclusões de torita eventualmente maiores, atingindo 20µm, e, nestes casos, têm formas alongadas, irregulares a ovaladas (Fig. 2.5c, d, e). Nestes cristais de xenotima podem ocorrer vênulas (Fig. 2.5f) preenchidas por um material com composição não definida contendo F, Y, Ca e ETR e óxido de ferro, que foram liberados da alteração da torita precoce inclusa. Estas vênulas têm dimensões de 50µm de comprimento por cerca de 2µm de espessura (Fig. 2.5f) e são restritas à xenotima não penetrando em minerais que fazem contato com a xenotima, com exceção para o óxido de ferro que penetra nas clivagens da mica (Fig. 2.4i, j).

Nas amostras mais afetadas por processos de alteração hidrotermal, notadamente no caso da argilização que ocorre em partes mais próximas ao depósito criolítico maciço, a xenotima desaparece por completo da rocha, assim como ocorre com outros minerais primários como albita e feldspato potássico.

Algumas das anomalias de Y encontradas no albita granito correspondem a *greisens*. Costi (2000) descreve a ocorrência de xenotima em *greisen* da borda norte do albita granito, disposto ao longo do contato entre o albita granito de borda e o biotita granito. O *greisen* é constituído principalmente por quartzo (entre 85 e 95% p. vol.). Torita, xenotima, zircão, fluorita, mica branca, clorita, sulfetos e catapleiita completam a paragênese. A xenotima apresenta-se como cristais de granulação média a grossa (3 a 6mm), subédricos a euédricos, sempre com formas quadráticas e baixa refringência. Seus cristais, em geral túrbidos, exibem duas clivagens subortogonais e, localmente, mostram corrosão de suas faces. Por outro lado, no estudo de *greisens* das bordas leste e sul do albita granito, Ferreira (2008)



não observou a presença de xenotima; o mineral portador de Y foi tentativamente identificado como Y-pirocloro.

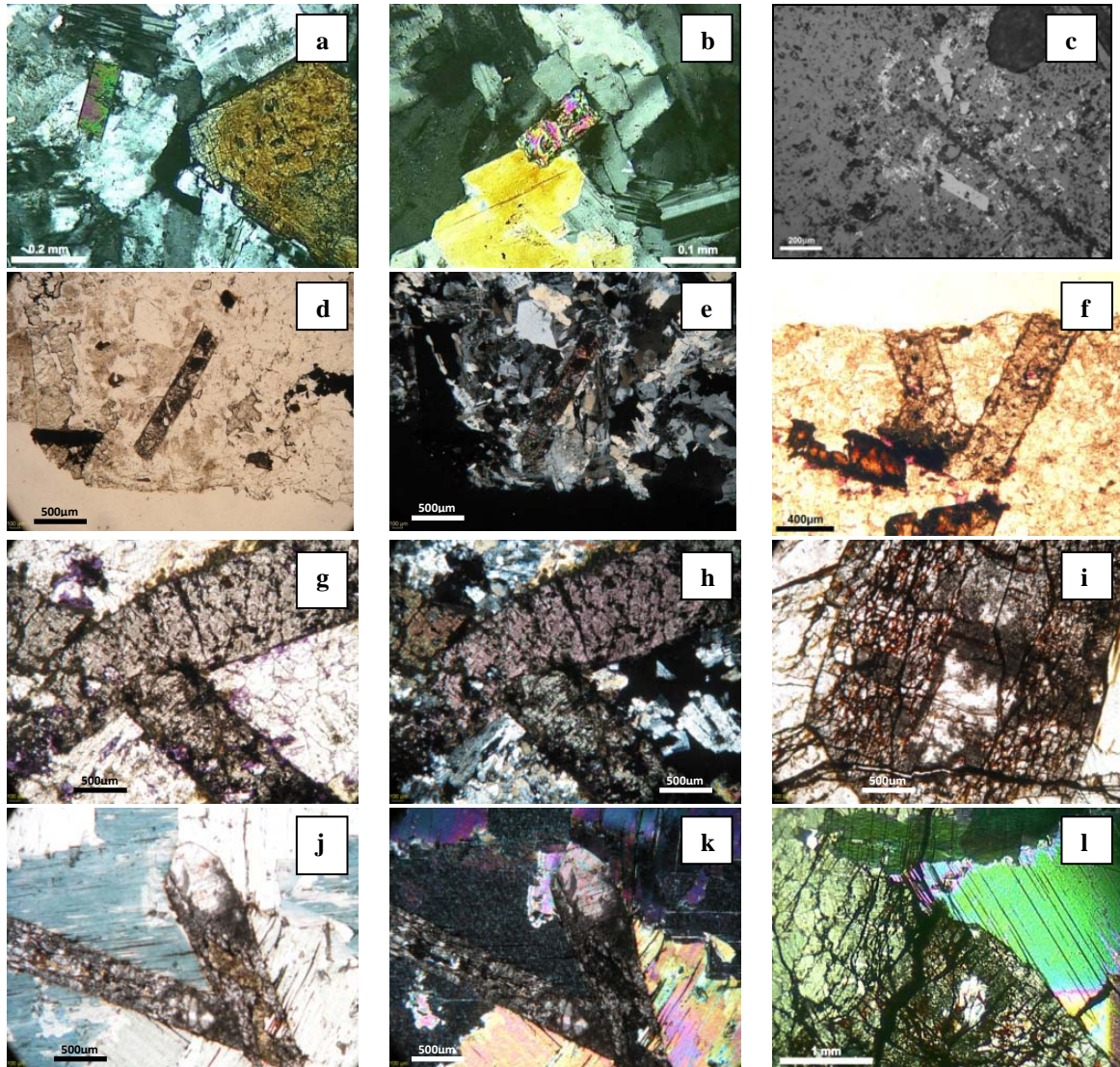


Figura 2.4 - Fotomicrografias em microscópio óptico de lâminas com xenotima do albíta granito. (a) xenotima subofítica em ortoclásio associados com zircão em matriz de feldspato albitizado, com albíta e criolita (albíta granito de núcleo, LP, amostra 8); (b) xenotima em contato com mica polilitionita na matriz quartzo-albító-feldspática com criolita (albíta granito de núcleo, LP, amostra 10); (c) grãos de xenotima em meio argilizado (albíta granito de núcleo, LR, amostra 1A); (d) xenotima em meio a matriz quartzo-albító-feldspática, destacando-se pelo relevo (albíta granito de núcleo, LN, amostra 8, lâmina secundária); (e) xenotima em meio a matriz quartzo-albító-feldspática (albíta granito de núcleo, LP, amostra 8, lâmina secundária); (f) xenotima, cassiterita e fluorita secundária em matriz quartzo-feldspática (albíta granito transicional, LN, amostra 71); (g) dois cristais de xenotima crescidos ortogonalmente em meio a matriz quartzo-albító-feldspática (albíta granito transicional, LN, amostras 71, lâmina secundária); (h) dois cristais de xenotima crescidos ortogonalmente em meio a matriz quartzo-albító-feldspática (albíta granito transicional, LP, amostras 71, lâmina secundária); (i) megacristal de xenotima (albíta granito pegmatítico, LN, amostra 1); (j) dois cristais de xenotima em meio a polilitionita (albíta granito pegmatítico, LN, amostra 2); (k) dois cristais de xenotima em meio a polilitionita (albíta granito pegmatítico, LP, amostra 2); (l) xenotima com fraturas preenchidas por torita e óxidos de ferro em contato com polilitionita (albíta granito pegmatítico, LP, amostra 1). Abreviações: LN= luz natural transmitida; LP= luz polarizada; LR= luz refletida.

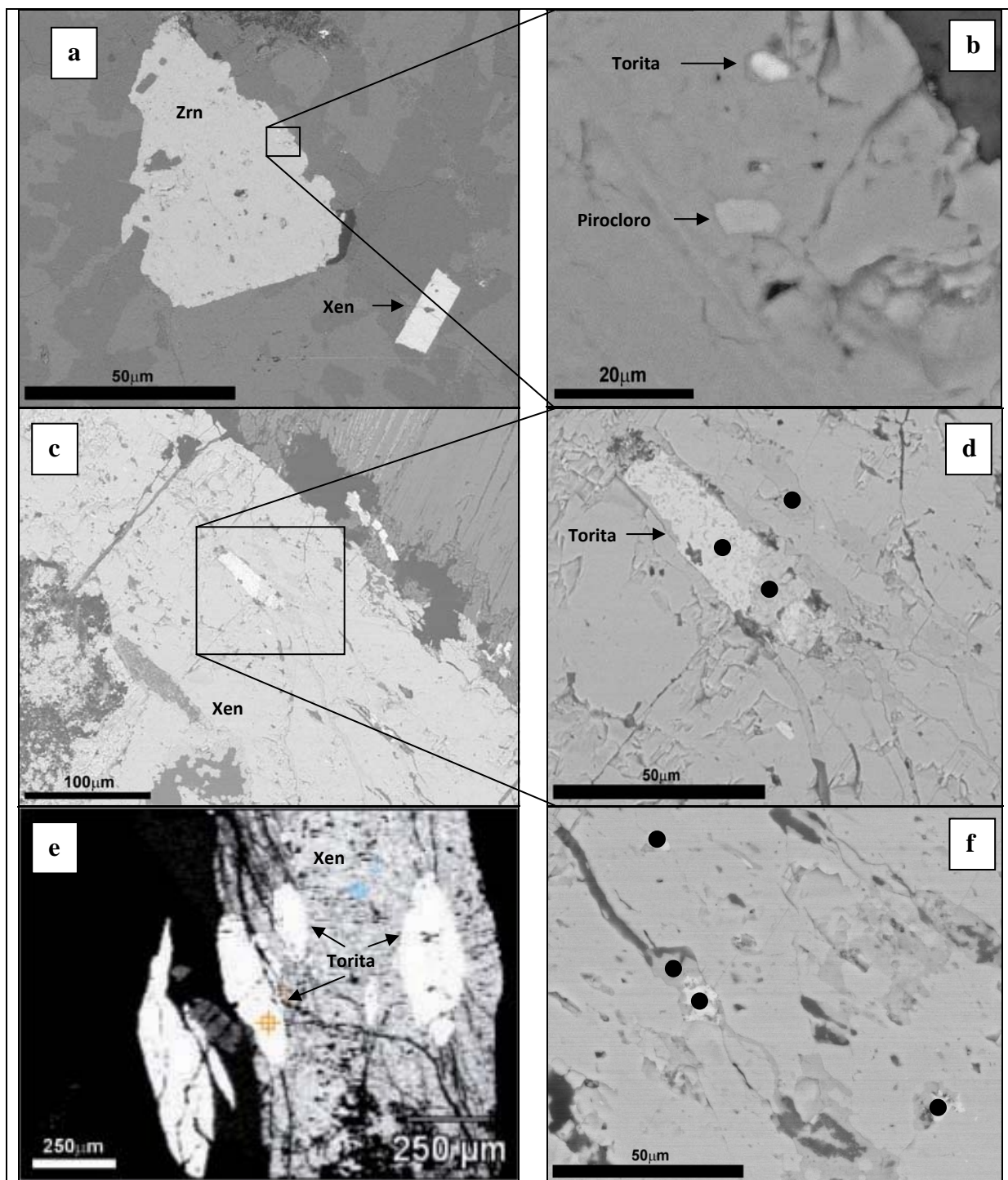


Figura 2.5 - Imagens de xenotima ao MEV. (a) zircão e xenotima com (b) detalhe das inclusões do zircão, identificadas como pirocloro e torita; (c) xenotima com inclusão de torita; (d) detalhe da torita inclusa e indicação do locais analisados por EDS ao MEV (e) xenotima com inclusões de torita de maiores dimensões; (f) detalhe das fraturas preenchidas por torita e material ainda não identificado de composição F, Y, Ca e ETR, possivelmente Sc e Ti.



### 2.3.2 Análises por microsonda eletrônica

Para análise por MSE foram selecionadas 8 amostras, assim distribuídas: 3 amostras de albita granito de núcleo com xenotima disseminada, magmática; 4 amostras de albita granito pegmatítico; 1 amostra de albita granito transicional. A xenotima do albita granito de borda, pela sua raridade, e a xenotima dos *greisens*, pelas pequenas possanças destes, dificilmente serão exploradas e não foram, portanto, enfocadas neste primeiro trabalho sobre este mineral.

As amostras (8, 10 e 1A) representativas da xenotima disseminada do albita granito de núcleo foram coletadas a partir de testemunhos de sondagens e formam um perfil (Fig. 2.2 e 2.3). A amostra 8 provém da borda desta fácies, a amostra 10 de uma posição intermediária e a amostra 1A provém de parte central. Esta última foi coletada no albita granito de núcleo intercalado na Zona Criolítica B com dois objetivos. O primeiro foi verificar se a formação deste depósito de criolita hidrotermal causou alguma modificação na composição da xenotima disseminada (magmática). Cabe registrar que não foram observadas nas lâminas petrográficas evidências de que tais alterações tenham ocorrido, mas, como o pirocloro magmático foi afetado pelo hidrotermalismo e, em muitos casos, sua alteração só pode ser identificada pelas análises químicas (MINUZZI *et al.* 2006), a possibilidade de que a xenotima tenha tido o mesmo comportamento deveria ser considerada. O segundo objetivo foi investigar se a presença de gagarinita-(Y), mineral especialmente associado à Zona Criolítica B, exerce alguma interferência na composição da xenotima ou vice-versa.

As amostras 1, 2, 3 e 4, representativas da xenotima do albita granito pegmatítico, provém de afloramentos nas frentes de lavra. Os cristais de xenotima analisados nestas amostras têm dimensões entre 0.5cm e 4cm. Para completar a coleção de amostras representativas do minério de Y, foi selecionada uma amostra de albita granito transicional (amostra 71, Fig. 2.4d, e, f).

Análises representativas da xenotima disseminada, da xenotima do albita granito pegmatítico e da xenotima do albita granito transicional são apresentadas nas tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente. As fórmulas estruturais foram calculadas com base no somatório dos cátions dos dois sítios igual a dois átomos, ou seja,  $(Y+ETR+Ca+Na+Th+U) + (P+Si)=2$ . O oxigênio foi calculado a partir do conteúdo de F.

Considerando a dificuldade de realizar este cálculo de fórmula estrutural devido a presença de  $F^{-1}$  que ocupa o lugar o  $O^{-2}$ , foi considerada a possibilidade da presença de  $OH^{-1}$ . Para confirmar isso foram realizadas análises por Espectroscopia Raman por Jean

Michel Beny do BRGM, que estudou 2 cristais, fazendo dois espectros sobre cada um, um paralelo ao alongamento do cristal (paralelo ao eixo z) e outro perpendicular. Não foram observadas as vibrações características do grupo OH (Fig. 2.6).

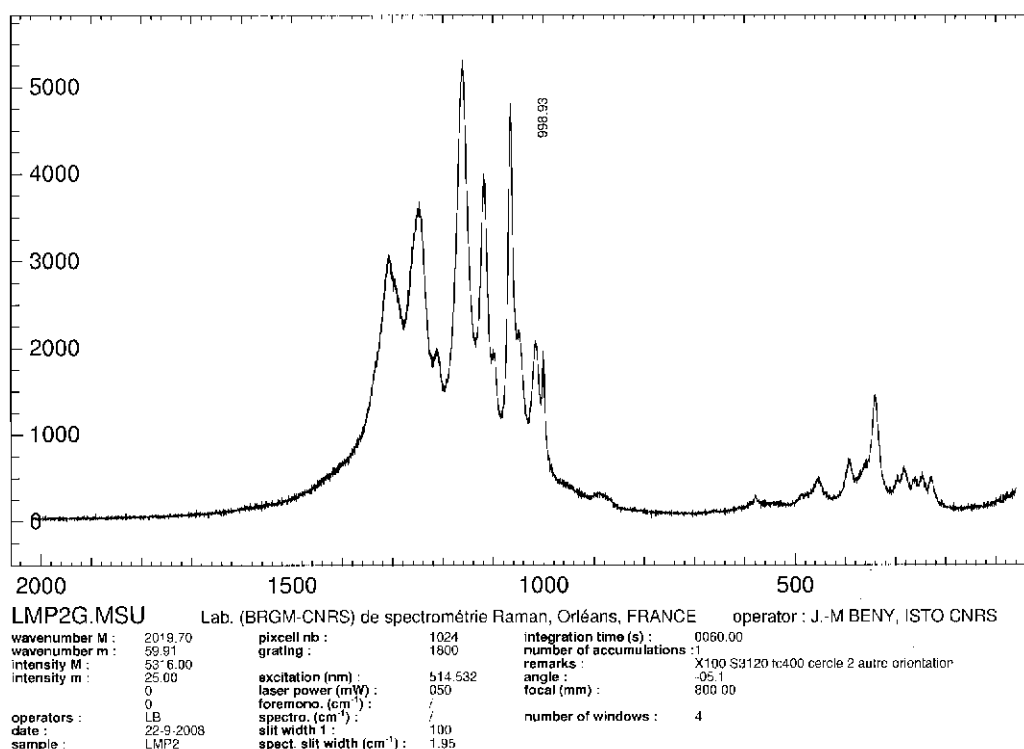
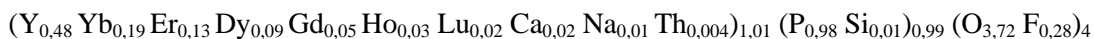


Figura 2.6 - Espectro Raman de xenotima do albita granito (cristal 1, amostra 2).

Observa-se que os picos mais finos podem indicar que o cristal tem uma composição química próxima da ideal, ou seja, com menos substituições, ou melhor cristalinidade, ou ainda esses dois fatores juntos.

### Xenotima disseminada do albita granito de núcleo

As variações de composição química da xenotima disseminada (Tab. 2.1) são relativamente pequenas. Não se observou nenhuma variação sistemática relacionada à posição da amostra (borda, posição intermediária ou parte central do albita granito de núcleo) ou internamente aos cristais (núcleo e borda). A fórmula estrutural média (de 21 análises) abaixo apresentada é, portanto, muito representativa.



Como o Sc não foi detectado, a composição em termos de pólos é xenotima-(Y)<sub>72</sub>, xenotima-(Yb)<sub>28</sub>. Th e Na foram detectados em todas as análises e ocorrem em pequenas quantidades. O mesmo ocorre com o Si, elemento que, na xenotima, ocorre em substituição do P. Observa-se que o valor de P na fórmula estrutural é inferior a 1 em 8 das 10 xenotimas (Tab. 2.1). Nestes 8 casos, mesmo somando o Si ao P, o valor 1 não é atingido, caracterizando-se, assim a existência de vacâncias no sítio IV. O flúor foi detectado em todas as análises. As concentrações variam de 0,05% a 1,98%, correspondendo a valores de 0,013 a 0,623 na fórmula estrutural.

Com o cálculo da fórmula estrutural efetuado na base da soma dos cátions e o número de O sendo reduzido ao se considerar a substituição deste elemento pelo F, criam-se deficiências nas cargas negativas e, conseqüentemente, desequilíbrios de cargas. Estes variam de +0,008 a +0,450 e são forçosamente maiores nas análises que detectaram mais F. Por outro lado, observa-se que os cristais que têm menos F (análises 57 e 62, Tab. 2.1) são os que apresentam distribuição de cátions mais equilibrada (valores próximos de 1 para os dois sítios de cátions, respectivamente). Portanto, o método utilizado no cálculo da fórmula estrutural foi apropriado.

Algumas relações entre o F e outros elementos podem ser observadas com clareza diretamente nas fórmulas estruturais: os cristais de xenotima mais ricos em F apresentam menores conteúdos de P, maiores conteúdos de Si e maiores conteúdos de Na. O índice da correlação negativa entre o P e o F (Fig. 2.7b) é -0,94. A correlação entre o Si e o P apresenta valor bem abaixo do esperado (-0,64) para dois elementos que supostamente substituem um ao outro. Apesar do intervalo de variação da concentração de Ca na xenotima disseminada ser relativamente pequeno, a existência de uma correlação negativa entre este elemento e o F é muito clara (Fig. 2.7c). Uma correlação positiva (+0,80) entre o Si e Th também foi constatada (Fig. 2.7d). Estes dados mostram que a presença do F interfere muito na cristaloquímica da xenotima, modificando os padrões de substituição normalmente esperados, e criando vacâncias no sítio fosfato. Os mecanismos de compensação da substituição de parte do O por F são, portanto, bastante complexos. Este assunto será retomado nas discussões.

A figura 2.8 mostra que os padrões de distribuição dos ETRP e Y em todos os tipos de xenotima determinados nas análises por MSE são praticamente idênticos e são muito semelhantes aos padrões de distribuição destes elementos nas 3 variedades de albíta granito.

Tabela 2.1. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima disseminada do albita granito de núcleo.

Xenotima disseminada										
	75	43	45	47	50	53	54	56	57	62
ThO <sub>2</sub>	0,37	0,65	1,28	0,39	0,09	1,14	0,24	0,19	0,00	0,16
SiO <sub>2</sub>	0,19	0,23	0,35	0,22	0,12	0,26	0,18	0,10	0,05	0,05
CaO	0,00	0,03	0,27	0,00	0,04	0,03	0,11	0,03	0,00	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,06	0,08	0,03	0,03	0,14	0,69	0,04	0,05	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30,20	28,84	28,88	30,17	30,19	29,40	27,96	30,69	32,30	31,82
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,25	7,08	7,47	7,86	7,66	7,63	7,51	8,33	6,90	6,56
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,26	24,35	23,69	23,40	23,21	24,75	24,04	23,68	23,41	23,36
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,08	4,24	3,62	4,95	3,92	4,21	4,37	4,16	3,98	3,86
F	3,04	4,03	4,00	2,46	2,74	4,70	5,10	1,86	0,30	0,11
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,57	10,51	10,64	11,96	11,84	11,22	11,00	11,63	10,88	10,05
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,64	16,04	15,72	15,23	15,73	14,11	14,94	16,83	16,81	18,40
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	2,16	2,74	2,94	2,39	2,53	2,79	2,37	2,44	1,81
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	1,70	1,56	1,49	1,95	2,02	1,78	1,62	1,75	2,38
UO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,08	0,00
Total	100,73	99,91	100,30	101,09	99,90	102,12	100,72	101,53	98,95	98,62
F=O	1,28	1,70	1,69	1,04	1,15	1,98	2,15	0,78	0,13	0,05
Total	99,44	98,22	98,61	100,06	98,75	100,14	98,58	100,75	98,83	98,57
Fórmula estrutural										
P	0,968	0,950	0,952	0,968	0,979	0,950	0,915	0,974	1,016	1,008
Y	0,509	0,505	0,491	0,472	0,473	0,503	0,494	0,472	0,463	0,465
Gd	0,051	0,055	0,047	0,062	0,050	0,053	0,056	0,052	0,049	0,048
Dy	0,076	0,089	0,094	0,096	0,095	0,094	0,093	0,101	0,083	0,079
Ho	0,024	0,027	0,034	0,035	0,029	0,031	0,034	0,028	0,029	0,021
Er	0,114	0,128	0,130	0,142	0,143	0,135	0,134	0,137	0,127	0,118
Yb	0,204	0,190	0,187	0,176	0,184	0,164	0,176	0,192	0,190	0,210
Lu	0,024	0,020	0,018	0,017	0,023	0,023	0,021	0,018	0,020	0,027
Ca	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,016	0,017	0,018	0,018
Na	0,004	0,005	0,006	0,002	0,003	0,010	0,051	0,003	0,004	0,003
Th	0,003	0,006	0,011	0,003	0,001	0,010	0,002	0,002	0,000	0,001
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Si	0,007	0,009	0,014	0,008	0,005	0,010	0,007	0,004	0,002	0,002
F	0,364	0,496	0,493	0,295	0,332	0,568	0,623	0,221	0,035	0,013
O	3,636	3,504	3,507	3,705	3,668	3,432	3,377	3,779	3,965	3,987
Balanço de cargas	+0,284	+0,385	+0,392	+0,222	+0,273	+0,450	+0,342	+0,151	+0,044	+0,008

Fórmula estrutural calculada para (Y+ETR+Ca+Na+Th+U) + (P+Si)= 2; O= 4-F

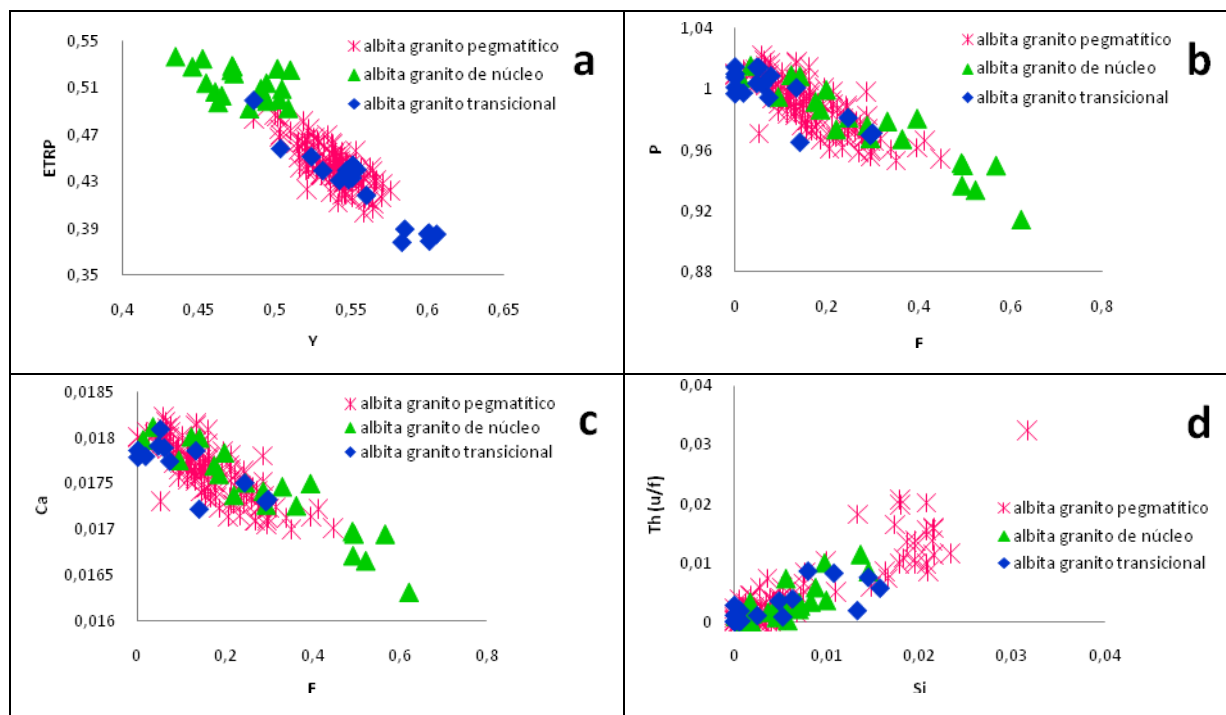
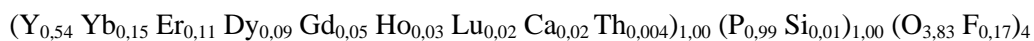


Figura 2.7 - Diagramas binários de correlação entre a xenotima do albite granito de núcleo, do albite granito pegmatítico e do albite granito transicional. (a) Y vs ETRP; (b) F vs P; (c) F vs Ca; (d) Si vs Th. O conteúdo de elementos é dado em unidades por fórmula estrutural.

### Xenotima do albite granito pegmatítico

A xenotima do albite granito pegmatítico (Tab. 2.2) também não apresenta variações sistemáticas de composição conforme a localização das amostras. Nos cristais, a única variação sistemática é um enriquecimento muito discreto de Y na borda (somente um cristal apresentou-se fora deste padrão). Sua fórmula estrutural média é fornecida abaixo.



A composição em termos de pólos é xenotima-(Y)<sub>0,78</sub>, xenotima-(Yb)<sub>0,22</sub>. Comparativamente à xenotima disseminada, ela é mais rica em Y (Fig. 2.7a) e mais pobre em ETR. Th e Si (Fig. 2.7d) ocorrem em concentrações desde muito baixas até as mais altas entre as xenotimas estudadas e a correlação positiva destes dois elementos é mais significativa (+0,89). O conteúdo de P é maior do que na xenotima disseminada do albite granito de núcleo, mas ainda assim, vacâncias também ocorrem (mesmo somando-se o Si), sendo menos frequentes e menores do que nesta. O F foi detectado em todas as análises, mas com concentrações bem mais baixas do que na xenotima disseminada, de 0,07% a 0,59%,

correspondendo a valores de 0,020 a 0,161 da fórmula estrutural. Os desequilíbrios de cargas também são bem menores, de +0,031 a +0,137. As relações entre o F e outros elementos são basicamente as mesmas; as diferenças são dadas apenas pelas correlações serem ora melhores, ora piores. Por exemplo, a correlação entre o F e o P é melhor (-0,82) e a correlação entre o Si e o P é pior (-0,76) do que na xenotima disseminada.

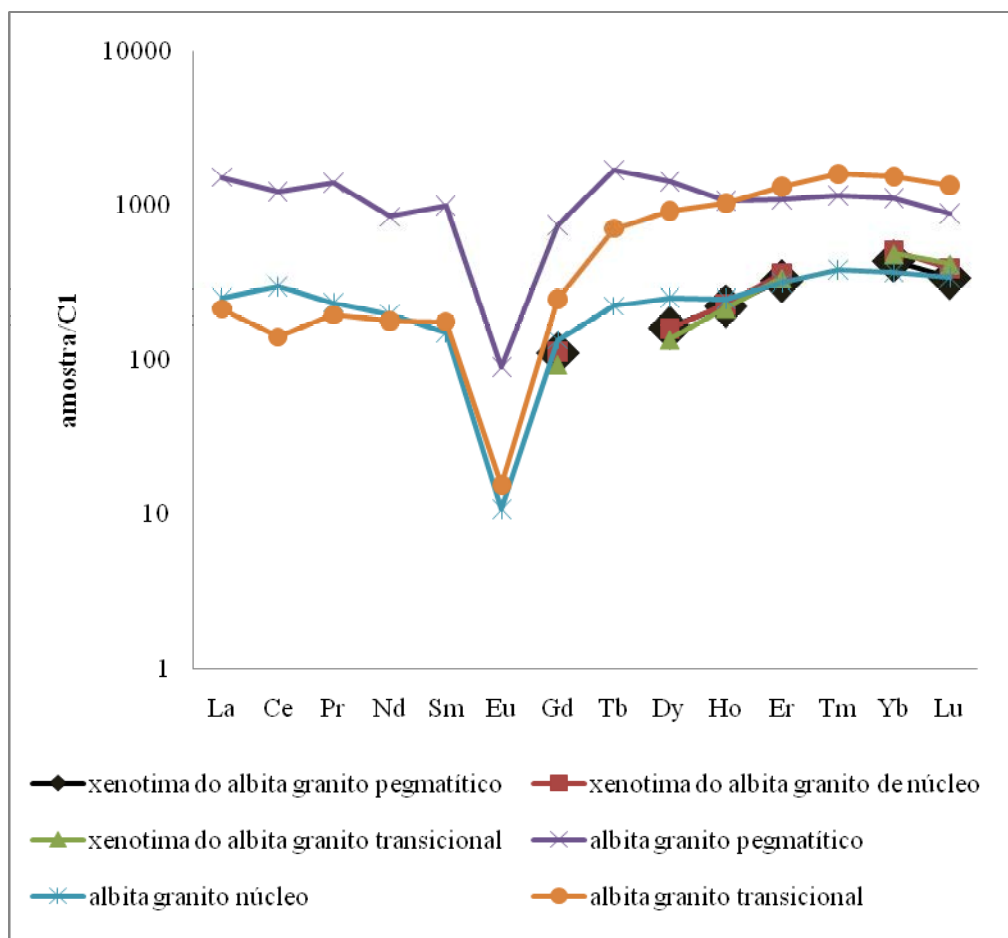


Figura 2.8 - Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo condrito C1 de Anders e Grevesse (1989) da xenotima do albita granito comparado com o das amostras de rocha total do albita granito (análises ICP-MS realizadas no laboratório Act Lab, Canadá, capítulo 5).



Tabela 2.2. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima do albita granito pegmatítico.

	6	76	60	61	78	6	8	22	34	37
ThO <sub>2</sub>	0,04	0,11	0,13	0,39	0,09	0,29	0,11	0,00	0,00	0,17
SiO <sub>2</sub>	0,05	0,02	0,01	0,03	0,03	0,04	0,01	0,07	0,00	0,06
CaO	0,03	0,00	0,05	0,01	0,00	0,04	0,00	0,06	0,07	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,49	32,14	33,24	32,82	32,14	31,99	31,30	31,46	33,49	32,23
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,47	7,77	6,21	6,31	6,09	7,54	7,46	7,64	6,37	7,22
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,25	26,98	28,05	29,07	28,13	26,83	26,45	27,81	28,93	28,24
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	4,07	3,73	3,65	3,90	4,40	3,69	3,79	3,59	3,72
F	0,81	1,40	0,64	0,87	0,85	1,07	0,97	1,32	0,18	1,35
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,72	9,93	9,59	9,29	9,51	10,49	11,01	10,51	9,49	10,23
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,41	14,07	15,24	14,78	15,06	14,25	14,41	13,55	13,62	13,92
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,71	2,80	2,13	2,27	2,01	2,63	2,44	2,68	2,30	2,11
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39	1,34	1,80	1,62	1,83	1,45	1,79	1,33	1,75	1,28
UO <sub>2</sub>	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00
Total	99,60	100,62	100,82	101,12	99,63	101,01	99,64	100,24	100,13	100,55
F=O	0,34	0,59	0,27	0,37	0,36	0,45	0,41	0,56	0,07	0,57
Total	99,26	100,03	100,55	100,76	99,28	100,56	99,23	99,68	100,06	99,98
Fórmula estrutural										
P	1,003	0,996	1,010	0,997	0,994	0,989	0,983	0,978	1,013	0,992
Y	0,529	0,525	0,536	0,555	0,547	0,522	0,522	0,544	0,550	0,547
Gd	0,050	0,049	0,044	0,043	0,047	0,053	0,045	0,046	0,043	0,045
Dy	0,088	0,092	0,072	0,073	0,072	0,089	0,089	0,090	0,073	0,085
Ho	0,031	0,033	0,024	0,026	0,023	0,031	0,029	0,031	0,026	0,024
Er	0,111	0,114	0,108	0,105	0,109	0,120	0,128	0,121	0,107	0,117
Yb	0,149	0,157	0,167	0,162	0,168	0,159	0,163	0,152	0,148	0,154
Lu	0,015	0,015	0,020	0,018	0,020	0,016	0,020	0,015	0,019	0,014
Ca	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,017	0,018	0,018
Na	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001
Th	0,000	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
Si	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,003	0,000	0,002
F	0,094	0,161	0,073	0,099	0,098	0,124	0,114	0,154	0,020	0,155
O	3,906	3,839	3,927	3,901	3,902	3,876	3,886	3,846	3,980	3,845
Balanco de cargas	+0,081	+0,137	+0,076	+0,078	+0,071	+0,088	+0,064	+0,091	+0,031	+0,125
Fórmula estrutural calculada para (Y+ETR+Ca+Na+Th+U) + (P+Si)= 2; O= 4-F										

### Xenotima do albita granito transicional

No caso do albita granito transicional, todas as análises de xenotima (Tab. 2.3) foram efetuadas em cristais de uma mesma amostra. Texturadamente, os cristais são semelhantes, mas em termos de composição, observa-se que existem aparentemente dois tipos de xenotima nesta amostra distinguidos pelos conteúdos de Y (Fig. 2.7a). Neste diagrama, observa-se que a xenotima mais rica em Y forma um grupo isolado no qual os conteúdos de Y são os maiores detectados em todas as xenotimas analisadas. Os cristais do outro grupo têm composições que se superpõem às da xenotima do albita granito pegmatítico. A fim de confirmar a existência dos dois grupos composicionais são necessários mais estudos nas amostras de xenotima associada ao albita granito transicional.

Na xenotima mais rica em Y, este elemento ocupa em torno de 60% do respectivo sítio, sem maiores variações. Na outra xenotima, os conteúdos de Y, Yb e outros ETR são mais variados, superpondo-se, em parte, à xenotima disseminada e, em parte, à xenotima de pegmatito. Por outro lado, as duas xenotimas do albita granito transicional são semelhantes as demais xenotimas da rocha por apresentarem substituições por Ca, Na e Th no sítio do Y bastante limitadas; P e Si apresentam uma correlação negativa (-0,76) melhor do que as das xenotimas do albita granito de núcleo e do transicional; o F foi detectado na grande maioria das análises, mas com concentrações sistematicamente bem mais menores do que as das xenotimas anteriores. A fórmula estrutural abaixo é uma média de 6 cristais da xenotima mais rica em Y do albita granito transicional.

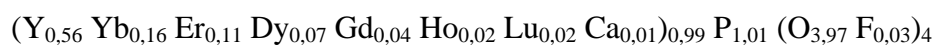


Tabela 2.3. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima do albita granito transicional.

	21	28	29	33	51	53	54	55	57	58
ThO <sub>2</sub>	0,00	0,01	0,12	0,22	0,00	0,34	0,13	0,00	0,10	0,43
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,02	0,07	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,15	0,14
CaO	0,00	0,06	0,00	0,01	0,04	0,04	0,00	0,00	0,03	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,08	0,02	0,04	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,59	32,82	33,14	33,26	32,35	33,11	33,99	33,31	33,19	33,15
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,61	5,68	5,06	6,07	7,68	4,68	3,41	5,49	6,09	7,42
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,16	31,09	31,23	31,43	25,14	30,69	31,09	29,26	27,97	27,68
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91	2,93	2,80	3,44	3,61	2,94	1,71	3,58	3,09	4,14
F	0,00	0,68	0,41	0,00	0,64	0,42	0,47	0,00	0,54	0,16
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,25	8,23	8,79	8,51	11,18	8,98	9,51	10,66	11,16	10,68
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,14	12,96	13,02	12,08	16,65	14,35	16,43	15,44	15,12	14,38
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	2,21	2,10	2,30	2,69	2,09	1,41	2,20	2,19	2,25
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	1,95	1,75	1,84	2,08	1,74	2,02	1,78	1,70	1,55
UO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,02	0,04	0,00
Total	97,53	98,67	98,51	99,20	102,11	99,45	100,25	101,75	101,38	102,04
F=O	0,00	0,29	0,17	0,00	0,27	0,17	0,20	0,00	0,23	0,07
Total	97,53	98,38	98,33	99,20	101,84	99,27	100,06	101,75	101,16	101,97
Fórmula estrutural										
P	1,008	1,009	1,014	1,010	0,995	1,004	1,014	0,997	1,003	0,998
Y	0,606	0,601	0,601	0,600	0,486	0,585	0,583	0,550	0,531	0,524
Gd	0,035	0,035	0,034	0,041	0,043	0,035	0,020	0,042	0,037	0,049
Dy	0,054	0,066	0,059	0,070	0,090	0,054	0,039	0,063	0,070	0,085
Ho	0,018	0,026	0,024	0,026	0,031	0,024	0,016	0,025	0,025	0,025
Er	0,095	0,094	0,100	0,096	0,128	0,101	0,105	0,118	0,125	0,119
Yb	0,157	0,143	0,144	0,132	0,184	0,157	0,177	0,166	0,164	0,156
Lu	0,025	0,021	0,019	0,020	0,023	0,019	0,022	0,019	0,018	0,017
Ca	0,000	0,002	0,000	0,000	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
Na	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,006	0,002	0,002	0,002
Th	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,003	0,001	0,000	0,001	0,003
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,005
F	0,000	0,078	0,047	0,000	0,073	0,047	0,052	0,000	0,060	0,018
O	4,000	3,922	3,953	4,000	3,927	3,953	3,948	4,000	3,940	3,982
Balanco de cargas	+0,013	+0,092	+0,076	+0,018	+0,041	+0,039	+0,052	-0,026	+0,050	0,000
Fórmula estrutural calculada para (Y+ETR+Ca+Na+Th+U) + (P+Si)= 2; O= 4-F										

### 2.3.3 Parâmetros cristalográficos da xenotima

Os parâmetros cristalográficos  $a$  e  $c$  da xenotima (Quadro 2.1) foram determinados em amostras que foram também analisadas por MSE: amostra 2 (albita granito pegmatítico) e amostra 71 (albita granito transicional). Não foi possível efetuar as medidas na xenotima disseminada do albita granito de núcleo devido ao tamanho muito diminuto dos cristais. Os parâmetros obtidos possibilitaram calcular o volume da célula unitária e a densidade utilizando as respectivas fórmulas estruturais anteriormente apresentadas. Observa-se que a xenotima do albita granito pegmatítico tem parâmetro  $a$  menor do que o da xenotima do albita granito transicional, enquanto que, contrariamente, o seu parâmetro  $c$  é maior do que o da xenotima do albita granito transicional. A xenotima do albita granito pegmatítico tem volume ligeiramente menor do que aquela da xenotima do albita granito transicional, o que implica a existência de modificações na sua estrutura cristalina. Quanto à densidade, ela apresenta um valor significativamente maior do que a da xenotima do albita granito transicional, o que deve estar relacionado a uma soma de dois fatores: o menor volume de sua cela unitária e o maior conteúdo de ETR, elementos mais pesados do que o Y.

Tabela 2.4. Parâmetros cristalográficos da xenotima do albita granito Madeira.

	xenotima do pegmatito-2	xenotima do albita granito transicional-71
$a$ (Å)	6,884	6,900
$c$ (Å)	6,009	5,987
Volume (Å <sup>3</sup> )	284,752	285,034
Densidade calculada	5,1463	5,0333

### 2.3.4 Datação da xenotima do albita granito pegmatítico

Os dados obtidos por MSE permitiram a construção de isócrona e determinação de uma idade de 1838 +/- 145Ma para a xenotima do albita granito. A idade obtida é compatível com a esperada para essa fácies, mas o erro é muito grande, de modo que esta datação não atingiu seu objetivo principal que era tentar obter uma idade mais precisa do que as já disponíveis para o albita granito. Assim sendo e para não fugir do escopo desta tese, deixaremos a discussão das implicações desta datação para os colegas do grupo de pesquisa da UFRGS envolvidos com o estudo do contexto geológico de Pitinga.

## 2.4 DISCUSSÃO

O estudo mostra que a xenotima do albita granito não apresenta variações químicas extremas, mas, no detalhe, apresenta particularidades que permitem distinguir 4 variedades em termos de composição e claramente relacioná-las às respectivas variedades de rocha. (1) A xenotima do albita granito de núcleo é a mais rica em ETR (0,48 a 0,54 por unidades de fórmula) e em F (até 0,65 por unidades de fórmula). (2) A xenotima do albita granito pegmatítico tem tipicamente conteúdos de ETR (0,39 a 0,49 por unidades de fórmula) e de F (até 0,5 por unidades de fórmula) menores do que a anterior. No albita granito transicional ocorre (3) uma xenotima com conteúdo de ETR semelhante ao da xenotima do albita granito pegmatítico, mas tipicamente mais pobre em F (até 0,33 por unidades de fórmula) e (4) uma xenotima igualmente pobre em F, mas que se distingue por ser a mais pobre em ETR (0,37 a 0,42 por unidades de fórmula) dentre todas as anteriores.

Em todos os casos, os cristais não apresentam zonação ou variação significativa do núcleo para a borda, como é observado em alguns casos descritos na literatura (VAINSHTEIN *et al.* 1956; AMLI 1975; SABAUDY *et al.* 1997). Na literatura, verifica-se que as xenotimas que possuem as mais altas concentrações de ETR contêm mais de 2% de ETRL, entretanto esses elementos não foram detectados na xenotima do albita granito Madeira. Verificou-se que o pirocloro, por ser mais precoce, é uma das fases minerais que retém esses elementos (MINUZZI 2005).

Os conteúdos dos actínídeos U e Th e de Ca também são relativamente muito baixos e as substituições do tipo coffinítica ( $U(SiO_4)_{1-x}OH_x$ ) ou brabantítica ( $CaTh(PO_4)_2$ ), verificadas em xenotimas de outras localidades (FRANZ *et al.* 1996; FÖRSTER 1998) não ocorrem na xenotima do albita granito Madeira. Por outro lado, a correlação positiva entre o Si e o Th nas xenotimas do albita granito pegmatítico (+0,89) e do albita granito de núcleo (+0,80) indica a ocorrência de substituição do tipo torita (FÖRSTER 1998),  $Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$ . Esta substituição também deve ocorrer na xenotima do albita granito transicional, onde o coeficiente determinado não é significativo devido ao baixo conteúdo desses elementos.

Algumas similaridades químicas foram observadas entre a xenotima em estudo e a descrita por Förster (1998), com proveniência em um granito tipo A peraluminoso, pobre em Ca e com mica litínifera. Ambas apresentam conteúdos anômalos de ETRP substituindo o Y, com razões Y/Ho mais baixas que a do condrito, razão U/Th < 1 e a presença de F na estrutura cristalina. Em amostras de xenotima de outras localidades a substituição do Y por

ETRP é muito menor, principalmente do Y por Dy e Gd (DEMARTIN *et al.* 1991; FRANZ *et al.* 1996; MASAU *et al.* 2000; ASAMI *et al.* 2002; BROSKA *et al.* 2005, MOGILEVSKY *et al.* 2006). Todas essas características são acentuadas na xenotima em estudo. Ainda em comparação com a xenotima apresentada por Förster (1998), destaca-se que a xenotima do albita granito não contém ETRL e, mesmo assim, seu conteúdo de ETRP é superior à soma de ETR da xenotima comparada. Observa-se também que o Gd e o Dy são menos abundantes na xenotima em estudo e as substituições por actínídeos e Ca são muito reduzidas.

Segundo Förster (1998), a xenotima incomum descrita por ele deve ter se formado a partir da quebra do zircão ou da torita, ou de ambos, o que explicaria os altos conteúdos de ETRP. Além disso, uma reação metassomática entre os grãos de xenotima e um líquido silicatado residual rico em voláteis, ou uma solução supercrítica, reprecipitaria franjas ou domínios de xenotima com os mesmos padrões de ETRP e a mesma razão Y/Ho, contendo, entretanto, algum conteúdo de flúor. Isso explicaria o fato da xenotima apresentar os mesmos padrões de ETR que a rocha hospedeira, entretanto, não justifica as variações na razão U/Th da xenotima descrita descrita por este autor.

Apesar da torita do albita granito ser precoce em relação à xenotima, as texturas observadas em imagens ao MEV mostram que a desestabilização da torita inclusa na xenotima devido aos processos tardios não pode ser a razão de formação da xenotima. Além disso, a ausência de franjas e descontinuidades nos grãos de xenotima contendo F permite afirmar que não houve reprecipitação da xenotima com F estrutural no caso do albita granito.

A razão U/Th < 1 na xenotima do albita granito Madeira difere daquela da xenotima de outras localidades que incorporam muito mais U do que Th na estrutura cristalina (DEMARTIN *et al.* 1991, FRANZ *et al.* 1996; SABAUDY *et al.* 1997; ASAMI *et al.* 2002; BROSKA *et al.* 2005). Isso ocorre sobretudo na presença de monazita, cuja estrutura acomoda melhor o Th, enquanto a estrutura da xenotima acomoda melhor o U devido às diferenças de raio iônico (FÖRSTER 1998). Observa-se que o albita granito Madeira é mais enriquecido em Th do que em U e não contém monazita.

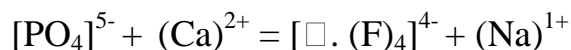
No intuito de compreender melhor as diferenças químicas aqui apresentadas, a xenotima em estudo foi comparada às formadas com a participação de fluido aquoso (diagenético e hidrotermal). Quanto aos ETR, pode se dizer que a xenotima do albita granito se aproxima muito da xenotima de origem ígnea, principalmente devido ao baixo conteúdo de Eu e Gd e ao alto conteúdo de Yb (KOSITCIN *et al.* 2003). Entretanto, segundo esses autores, a xenotima de origem hidrotermal tem baixas concentrações de U e Th e razão U/Th < 1, normalmente verificadas também em xenotima de origem diagenética. Esses autores afirmam

que o fator que discrimina melhor a origem hidrotermal da xenotima é sobretudo o baixo conteúdo de U. Sugere-se, no presente estudo, que o baixo conteúdo de U na xenotima de Pitinga poderia ser explicado como decorrente da presença de pirocloro, que concentrou o U (MINUZZI *et al.*, 2005).

Segundo Kositcin *et al.* (2003), a presença de flúor na estrutura cristalina e também o baixo conteúdo de U indicam a formação da xenotima com a participação de um fluido rico em voláteis. Isto é aplicável no caso da xenotima do albita granito pegmatítico, mas menos provável nos casos das xenotimas do albita granito de núcleo e do albita granito transicional, onde o mineral é claramente precoce dentro da paragênese magmática. Por outro lado, os diferentes conteúdos típicos de F encontrados nas variedades de xenotima de Pitinga estão em perfeita concordância sobre o que se conhece das rochas. As concentrações de F mais baixas ocorrem na xenotima do albita granito transicional (entre o de núcleo e o de borda). Neste último, não ocorre criolita e o principal mineral de F é a fluorita (da paragênese secundária). As maiores concentrações de F ocorrem na xenotima do albita granito de núcleo, onde a alta fugacidade de F no magma é evidenciada pela presença de criolita magmática formada ao longo de todo o processo de cristalização do magma (BASTOS NETO *et al* 2009).

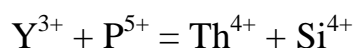
A incorporação do F na estrutura da xenotima só pode ocorrer em substituição ao O. Este tipo de substituição tem sido descrito em minerais de diversos tipos, ocorrendo através de substituições acopladas, para compensar o desequilíbrio de cargas causado pela diferença entre o  $F^{-1}$  e o  $O^{-2}$ , e envolvendo a criação de vacâncias, para acomodar as distorções relacionadas aos diferentes raios destes dois ânions (BARBANSON, BASTOS NETO 1992). No caso das xenotimas de Pitinga, diversos fatos corroboram a atuação de processos semelhantes. Por um lado, a correlação negativa entre F e P apresenta um valor de -0,86 para todas as xenotimas e, cabe destacar, de -0,94 para a xenotima mais rica em F. Por outro lado, constata-se que, quanto maior é a concentração de F na xenotima, maior é a vacância no sítio IV do mineral e que o envolvimento de outros cátions na substituição está muito bem evidenciado pela ótima correlação do F com o Ca (negativa), do F com o Si (positiva, bem marcada na xenotima do albita granito de núcleo), além do muito evidente enriquecimento em Na.

A correlação negativa entre o F e o P, somada à correlação positiva entre o F e o Si sugeriria uma substituição direta, do tipo  $O^{2-} + P^{5+} = F^{-1} + Si^{4+}$  que, entretanto, é impossível devido à assimetria que ela provocaria se ocorresse a substituição de apenas 1 O do anion  $PO_4$ . Fazem-se necessárias substituições do tipo:



Estas equações permitem compatibilizar praticamente todas as características observadas nas xenotimas com F: correlações entre F e P, e entre F e Ca (negativa), enriquecimento em Na na xenotima mais rica em F e empobrecimento em actínídeos.

As relações verificadas entre Si e Th, assim como a presença de Si no sítio IV que não fosse relacionada à substituição do O por F, seriam explicadas pela substituição do tipo torita.



Entretanto, ficou evidenciado neste trabalho que o F também deve exercer controle sobre a presença de elementos como o Si ou sobre a razão ETR/Y (a xenotima mais rica em ETR é a mais rica em F; a mais rica em Y é a mais pobre em F). Sugere-se aqui que este controle seja exercido indiretamente, ou seja, não por uma substituição envolvendo o halogênio e os metais citados, mas, sim, pelas modificações que a incorporação do halogênio causa na estrutura da xenotima, caracterizada por uma diminuição de volume e, conseqüentemente, por uma maior dificuldade para aceitar cátions maiores. Neste sentido, uma xenotima com mais F incorporaria preferencialmente os ETR em detrimento do Y. E este é exatamente o caso de Pitinga.

Os valores de parâmetros cristalográficos, volume e densidade obtidos nas duas xenotimas estudadas foram comparados com outras xenotimas naturais e compostos sintéticos com estrutura de xenotima. Na Figura 2.9, observa-se como a substituição do Y por ETR na xenotima promove variações nos parâmetros cristalográficos. O padrão sintético  $\text{YPO}_4$  de Krstanovich (1965 *apud* Ni *et al.* 1995) tem parâmetro  $c$  menor do que os do  $\text{TbPO}_4$  e  $\text{DyPO}_4$  e consideravelmente maior do que os do  $\text{HoPO}_4$ ,  $\text{ErPO}_4$ ,  $\text{TmPO}_4$ ,  $\text{YbPO}_4$  e  $\text{LuPO}_4$ , que são sintetizados puros descritos por Ni *et al.* (1995). Observa-se que isso reflete exatamente as diferenças de raios atômicos.

As duas xenotimas de Pitinga são as que apresentam os menores valores de parâmetro  $c$  entre todas as xenotimas naturais (Fig. 2.9a). No conjunto, isto é compatível com os seus conteúdos totais de ETR e, principalmente, com a predominância de Yb e Er. Entretanto, no detalhe, comparando-se as duas xenotimas de Pitinga entre si e com o padrão sintético  $\text{YPO}_4$ , constata-se que as relações estão invertidas: a xenotima do albíta granito transicional - a mais rica em Y e que deveria, portanto, estar mais próxima do sintético  $\text{YPO}_4$  - tem o parâmetro  $c$  menor do que o da xenotima do albíta granito pegmatítico.



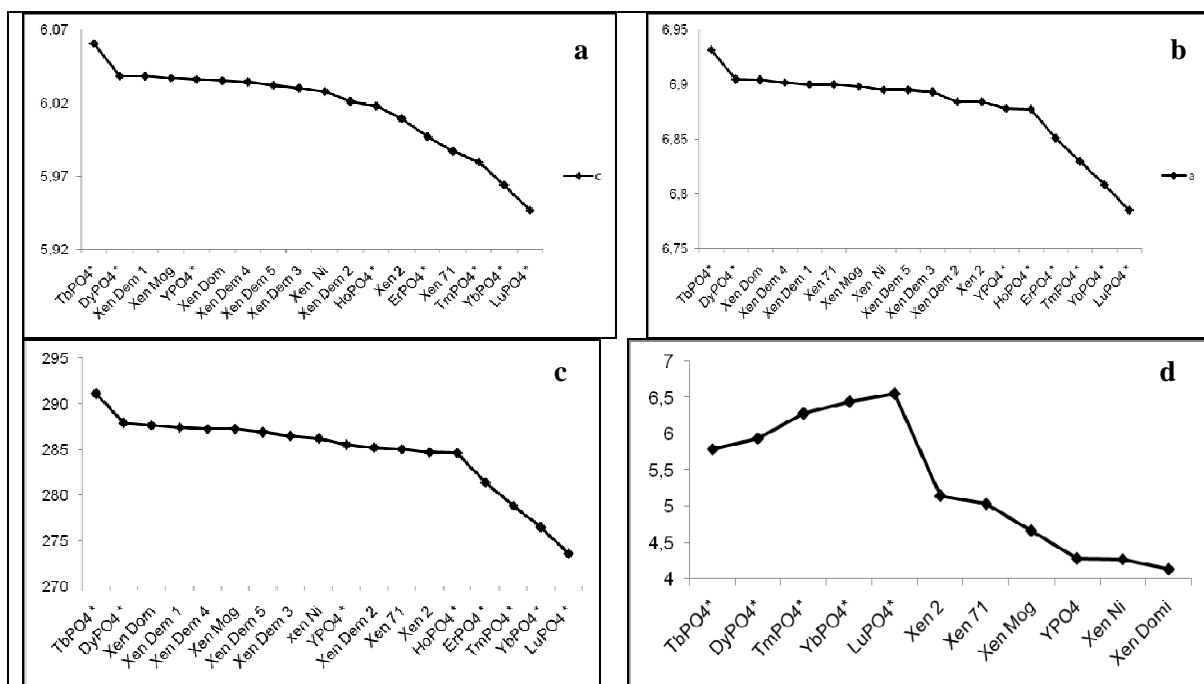


Figura 2.9 - Variação dos parâmetros estruturais em xenotima natural e em compostos sintéticos com estrutura de xenotima. (a) parâmetro cristalográfico  $c$ ; (b) parâmetro cristalográfico  $a$ ; (c) volume da célula unitária de xenotima; (d) densidade.

Abreviações: \* = compostos sintéticos de Ni *et al.* (1995); Xen = amostras de xenotima naturais; 71 e 2 = amostras deste trabalho; Ni = Ni *et al.* (1995); Dom = card 110254, obtido no banco de dados da Universidade de Orléans; Mog = xenotima de Novo Horizonte, Brasil, com parâmetros determinado por Mogilevsky *et al.*, (2006); Dem: xenotimas naturais proveniente dos Alpes, dados em Demartin *et al.*, 1991, onde, Dem 1 = xenotima de ambiente fissural próximo ao Mont Blanc; Dem 2 = xenotima de pegmatito, próximo ao Monti di Gorduno; Dem 3 = xenotima de ambiente fissural do Monte Prosa; Dem 4 = xenotima de pegmatito em Lovonchio e Dem 5 = xenotima de ambiente fissural em Piz Blas.

Na figura 2.9b, observa-se que, mais uma vez, as xenotimas de Pitinga ocupam posições invertidas entre si: a xenotima do albita granito transicional (a mais rica em Y) é a mais distante do pólo sintético  $YPO_4$ . A xenotima do albita granito apresenta o menor valor de parâmetro  $c$  de todas as xenotimas naturais e este valor é muito próximo daquele do pólo sintético  $YPO_4$ . Conclui-se, portanto, que as dimensões dos parâmetros das xenotimas de Pitinga estão sendo afetadas por um fator além da substituição do Y pelos ETR. Esta idéia da atuação simultânea de 2 fatores é reforçada pelo fato dos parâmetros  $a$  e  $c$  modificarem-se em diferentes proporções. Este fator adicional pode estar diretamente relacionado à substituição de O por F ou ser relacionado às substituições, envolvendo outros cátions, que ocorreram para compensar a introdução deste halogênio no lugar de parte do O.

Somente um estudo mais detalhado poderá definir as importâncias relativas das substituições acima mencionadas nas modificações dos parâmetros e se uma dada substituição afeta especificamente mais um parâmetro do que outro. Independentemente desta definição, o

presente estudo mostra que o conjunto de substituições promoveu distorções na estrutura cristalina da xenotima do albita granito pegmatítico e na xenotima do albita granito transicional, resultando em redução nos volumes das respectivas celas unitárias e, conseqüentemente, em densidades maiores. A xenotima do albita granito pegmatítico, a mais rica em F das duas estudadas, apresenta o menor volume de cela unitária verificado entre todas as xenotimas naturais disponíveis na bibliografia consultada. É muito provável que a cela unitária da xenotima do albita granito de núcleo, a mais rica em F dentre as xenotimas de Pitinga, seja ainda menor.

## 2.5 CONCLUSÕES

O estudo da xenotima associada ao albita granito Madeira permitiu as seguintes conclusões.

- 1) Em todas as amostras estudadas do albita granito, a xenotima ocorre como mineral da paragênese magmática da rocha. Ela ocorre como cristais disseminados no albita granito de núcleo e no albita granito transicional, com dimensões em geral de 0,05 a 0,5mm, ou na forma de cristais milimétricos a centimétricos, no albita granito pegmatítico.
- 2) O conjunto de xenotimas estudadas não apresenta variações químicas extremas quanto aos cátions presentes, sendo caracterizado em geral por um alto conteúdo de ETR (de 0,37 a 0,54 u.f.e.), maior do que a grande maioria das xenotimas da literatura.
- 3) No detalhe, a xenotima do albita granito pode ser dividida em 3 variedades quanto aos conteúdos de ETR: xenotima com maior conteúdo de ETR, a qual ocorre disseminada no albita granito; xenotima com conteúdo intermediário de ETR, que é típica do albita granito pegmatítico, mas também ocorre no albita granito transicional e; xenotima com menor conteúdo de ETR, a qual é aparentemente restrita ao albita granito transicional.
- 4) Quanto ao conteúdo de F, a xenotima do albita granito mostra 3 comportamentos: na xenotima disseminada no albita granito, o F está presente em todos os cristais e

- geralmente com altas concentrações; na xenotima do albita granito pegmatítico, o F também está sempre presente, mas as concentrações são tipicamente menores do que as da anterior; a xenotima do albita granito transicional apresenta tipicamente as concentrações de F mais baixas ou não apresenta este elemento em sua composição.
- 5) Este padrão de distribuição do F na xenotima conforme as rochas hospedeiras, reflete exatamente as condições de fugacidade F esperadas conforme o modelo evolutivo do sistema albita granito de Bastos Neto *et al.* (2009).
  - 6) Os padrões de distribuição dos ETRP em todas as variedades composicionais de xenotima são muito semelhantes aos das respectivas rochas em que ocorrem.
  - 7) Os conteúdos dos actínídeos U e Th e de Ca são relativamente muito baixos e a correlação positiva entre o Si e o Th indica a ocorrência de substituição do tipo torita (FÖSTER 1998),  $Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$ .
  - 8) A incorporação do F na estrutura da xenotima deve ocorrer segundo as substituições  $[PO_4]^{5-} + (Th)^{4+} = [\square, (F)_4]^{4+} + (Y, ETR)^{3+}$  e  $[PO_4]^{5-} + (Ca)^{2+} = [\square, (F)_4]^{4+} + (Na)^{1+}$  que permitem compatibilizar praticamente todas as características observadas nas xenotimas com F: correlações entre F e P, e entre F e Ca (negativa), enriquecimento em Na na xenotima mais rica em F e empobrecimento em actínídeos.
  - 9) As xenotimas de Pitinga apresentam os menores valores de parâmetro  $\underline{c}$  entre todas as xenotimas naturais, o que é compatível com os seus alto conteúdo total de ETR e, principalmente, com a predominância de Yb e Er.
  - 10) Comparando-se os parâmetros das xenotimas de Pitinga entre si e com o padrão sintético  $YPO_4$ , constatam-se discrepâncias (relações invertidas com o padrão sintético e modificações dos parâmetros  $\underline{a}$  e  $\underline{c}$  em diferentes proporções) provavelmente relacionadas à substituição de O por F ou às substituições, envolvendo outros cátions, que ocorreram para compensar a introdução deste halogênio no lugar de parte do O.

### 3. ESTUDO DA GAGARINITA E FLUOCERITA

#### 3.1 INTRODUÇÃO

A gagarinita é um mineral raro e seu nome homenageia o astronauta russo Yuri Gagarin. A primeira ocorrência foi descrita por Stepanov e Severov (1961), em granitos albitizados, associados com veios de quartzo-microclínio nos maciços Verkhnee Espe e Vent (Cazaquistão). Esses autores revelam que a gagarinita também foi encontrada em rochas análogas na Rússia, sendo posteriormente registrada sua ocorrência no Depósito de Nb-Ta Katungino (Rússia) e em outras localidades, como Shar Tolgoi (Mongólia), Gjerdingselva (Noruega), Washington Pass (USA) e em depósito de metais raros com criolita do leste da Sibéria.

Segundo Prokof'ev & Ryabenko (1988), a gagarinita é um mineral típico de rochas alcalino-metálicas enriquecidas em flúor e formadas a partir de granitos relativamente ricos em álcalis, ocorre freqüentemente associada com riebeckita, micas litíferas e com minerais acessórios como o pirocloro, o zircão e a bastnaesita. Esses autores estudaram brevemente inclusões fluidas neste mineral. A fórmula geral da gagarinita é:



Os ETR ocorrem substituindo parcialmente o Y e os conteúdos de Na e Ca podem ser muito variados. Sua estrutura cristalina é discutida na literatura. Alguns autores chegaram a considerá-la do sistema trigonal (VORONKOV *et al.* 1962, DIB *et al.* 1987), mas a maioria dos trabalhos indica este mineral como pertencente ao sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/m$  (STEPANOV, SEVEROV 1961, PYATENKO, VORONKOV 1962, KABALOV *et al.* 1993, KAMENETSKAYA, KAMENETSKII 1994, HUGHES, DREXLER 1994 e JAMBOR *et al.* 1996). Os cátions na gagarinita estão distribuídos em dois sítios cristalográficos, um com  $^{\text{VI}}\text{Na}$  e outro com  $^{\text{IX}}(\text{Ca}, \text{Y} \text{ e } \text{ETR})$ . Neste último, Pyatenko & Voronkov (1962) demonstraram que pode haver também a presença de  $^{\text{IX}}\text{Na}$  até o limite máximo de 0,5 átomos por unidade de fórmula. Jambor *et al.* (1996) recalcularam os parâmetros cristalográficos de duas amostras de gagarinita e os discutiram com os dados da literatura, definindo que a unidade celular da gagarinita tem aproximadamente as dimensões:  $a = 5,9$  a  $6,0$  e  $c = 3,5$  a  $3,6$ .

A fluocerita foi descrita pela primeira vez em pegmatitos de Finbo e Broddbo na Suécia (PALACHE *et al.* 1951), sendo posteriormente observada em outras localidades.

Sua fórmula estrutural é  $(\text{Ce, La})\text{F}_3$ . Pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/mcm$  (PALACHE *et al.* 1951), estando os cátions localizados em um único sítio, com número de coordenação IX (KANAZAWA, KAMITANI 2006). A densidade deste mineral é relativamente alta ( $5.93 - 6.14 \text{ g/cm}^3$ ) e os hábitos comuns em que ocorre são prismático e tabular, podendo ocorrer também de forma maciça e irregular. As clivagens são  $\{0001\}$  distinta e  $\{1120\}$  indistinta e a fratura é conchoidal. Ao microscópio óptico a fluocerita é incolor e uniaxial negativa. Os parâmetros de célula unitária são em torno de  $a = 7,12$  e  $c = 7,28$ . A alteração ocorre geralmente para bastnaesita e cerianita na presença de fluido hidrotermal rico em  $\text{CO}_2$ .

### 3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

Neste trabalho foram realizadas análises utilizando as seguintes técnicas: petrografia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microsonda eletrônica (MSE), fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X pontual (DRX) e microtermometria de inclusões fluidas (IF).

O microscópio eletrônico utilizado é de marca JEOL, modelo JSM-5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME-UFRGS). As análises para a obtenção de imagens e mapas de elementos foram realizadas em corrente de 15Kv e 20nA, cujos resultados permitiram determinar as quantidades modais das duas fases em diferentes secções das lâminas petrográficas. Para isso, foram utilizados os programas de tratamento de imagens Adobe Photoshop 7.0 e Scion Image 0.4.0.3.

A microsonda eletrônica utilizada é da marca Cameca, modelo SX-50, do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. As análises foram realizadas utilizando energia de 15kv e corrente de 25nA, com tempo de contagem de 10s para o Ca, Na, Al, Si e F, sendo que para os ETR e o Y, a corrente foi de 20kv e 40nA, com tempo de contagem de 20s por elemento. Para corrigir os erros causados por interferências nas posições de picos e *backgrounds* dos ETR foram usados fatores de correções propostos por Åmli e Griffin (1975).

A fim de confirmar os teores de Na e Ca da gagarinita, foram realizadas análises complementares utilizando o Espectrômetro por Fluorescência de Raios X pertencente ao Centro de Pesquisas em Geoquímica-UFRGS. O aparelho utilizado é do modelo Rigaku, marca RIX 2000, com tubo de Ródio, que operou com energia de 50kv e

corrente de 40nA. Para estas análises, a gagarinita ( $d \cong 4,40$ ) foi separada da criolita ( $d \cong 2,9$ ) com diodo-metil ( $d = 3,3$ ). As micas e os minerais opacos associados foram separados por catação, com auxílio de lupa binocular Carl Zeiss, Citoval 2. Observa-se que a fluocerita não pode ser separada da gagarinita hospedeira e que as análises foram realizadas em pastilha prensada.

As análises por difração de raios X pontual foram realizadas em lâminas petrográficas utilizando um goniômetro de textura da marca INEL, com tubo de cobalto CPS 120, também da marca INEL, e geradores XRG 3000, pertencentes ao Laboratório de Difração de raios X do Instituto de Ciências da Terra de Orléans (França). Para estas análises foi utilizada uma corrente de 35nA, com aceleração da voltagem de 30Kv. Os ângulos de inclinação foram de  $\omega = 14^\circ 21'$ ,  $\psi = 0$  a  $80^\circ$ , com passo de  $2,5^\circ$  e de  $\varphi = 0-355^\circ$ , com passo de  $5^\circ$ . O tempo de aquisição foi 10s em cada ponto.

Com base nos resultados das análises por difração de raios X, foi realizado o cálculo dos parâmetros cristalográficos da gagarinita e da fluocerita. Para isso, foi utilizado o programa "Least-squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters", Versão LCLSQ 8.5 (BURNHAM 1993), assumindo que esses dois minerais pertencem ao sistema hexagonal e ao grupo espacial P6(3)/m. Os picos de difração tomados como referência para os cálculos foram obtidos nas fichas JCPDS 15-0069 da gagarinita e 38-0452 da fluocerita.

Duas amostras contendo gagarinita foram selecionadas para confecção de lâminas bipolidas (amostras FC8 e 25) com o objetivo inicial de verificar as temperaturas de cristalização destes minerais e obter subsídios que possibilitassem discutir as hipóteses de exsolução ou co-precipitação, sendo necessário, para isso, realizar a petrografia das inclusões fluidas e as análises microtermométricas.

Para a obtenção dos dados microtermométricos, foi realizada previamente a petrografia das inclusões fluidas da amostra FC8 no microscópio óptico Leitz Laborlux de 12 polegadas e com aumento de até 500 vezes da UFRGS. Para isso, uma placa de rocha, com  $30\mu\text{m}$  de espessura, foi descolada da lâmina de vidro com acetona, sendo assim obtidos pequenos fragmentos, que foram analisados separadamente. A petrografia das inclusões fluidas da amostra 25 foi realizada em um microscópio óptico Leica, contendo uma máquina fotográfica da marca Olympus acoplada, pertencente ao Instituto de Ciências da Terra de Orléans (ISTO). As inclusões fluidas de maior tamanho da amostra 25 foram fotografadas e a lâmina foi marcada por uma fina ponta de diamante em 53 pequenos círculos, que se descolaram da lâmina de vidro instantaneamente.

As primeiras análises microtermométricas foram realizadas em alguns fragmentos da amostra FC8 em platina Chaixmeca, acoplada ao microscópio Olympus BH2 do Laboratório de Inclusões Fluidas da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). A continuidade das análises foi realizada nos pequenos círculos da amostra 25, na platina Linkam THMS600, com alimentação de 18 voltz e intensidade máxima de 4 Amperes do ISTO. Este equipamento é comandado por computador que utiliza o programa Labview 7.1. A aquisição de imagens foi realizada em uma máquina fotográfica Marlin, equipada com captor CMOS 2/3”, com velocidade de aquisição de 25 imagens por segundo (tamanho das imagens de 1280 x 1024 pixels<sup>2</sup>). Posteriormente, os resultados obtidos da amostra 25 foram corrigidos através da curva de calibração obtida por Mouna El Mekki, a partir de inclusões sintéticas de uma cerâmica (CsPbCl<sub>3</sub> - ponto triplo do CO<sub>2</sub> puro a -56,6°C; ponto crítico da água pura a 374°C) apresentando transições sólido-sólido. Para os cálculos desta correção, para o cálculo da salinidade e gráficos de correlações, foi utilizado o programa Microsoft Excel, enquanto que a construção dos histogramas foi realizada no programa Sigma Plot 1.0.

As análises ao microscópio eletrônico de transmissão foram realizadas no CME-UFRGS e no Laboratório do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade de Orléans, utilizando pó de amostra. Para medir os planos de átomos das imagens em campo claro foi utilizado o programa *DigitalMicrograph 3.4* do CME da Universidade de Orléans. Para as imagens em campo escuro (imagens de difração de raios X) foi realizada uma calibração do difratômetro, o que forneceu dados para o cálculo da constante comprimento de onda ( $\lambda$ L). Para isso, utilizou-se uma amostra policristalina de ouro (estrutura cúbica), onde todos os parâmetros necessários são conhecidos. Posteriormente, foram obtidas as distâncias interplanares pela razão do valor medido e a constante  $\lambda$ L.

### **3.3 RESULTADOS**

#### *3.3.1 Petrografia*

A gagarinita foi identificada em três furos de sonda (FC8, FC13 e FC17), realizados para pesquisa e cubagem do depósito criolítico maciço (Fig. 3.1). Foi observada entre as cotas -94m e -140m. Esse intervalo corresponde à base da Zona B do depósito criolítico maciço. Observa-se que a gagarinita ocorre como cristais isolados, se destacando pela cor rosa acastanhada. Os cristais são translúcidos, com brilho vítreo a resinoso e com

fraturas irregulares. Amostras macroscópicas ao longo destes furos (FCs) evidenciam a presença do albita granito de núcleo, do feldspato alcalino granito *hipersolvus* e de pegmatitos (da auréola pegmatítica de COSTI 2000). Em todos os furos se observa efeitos de alterações hidrotermais com intensidades variadas, incluindo processos de criolitização, oxidação, silicificação, fluoritização e argilização. As principais características destas rochas, conforme observadas nos furos citados são descritas abaixo.

### Albita granito de núcleo

O albita granito de núcleo é cinza, tem textura predominante porfirítica e eventualmente seriada apresenta localmente uma foliação horizontal irregular, marcada por fraturas finas preenchidas por óxidos de ferro avermelhados, minerais opacos que contornam os fenocristais e minerais da matriz. Essa rocha é composta por quartzo (26%), albita (26%), feldspato potássico (25%), criolita (5%), mica incolor (4%), mica verde (3%), zircão (2%), anfibólio (riebeckita 2%) e acessoriamente pirocloro, cassiterita, torita, opacos e fluorita (7%). Os fenocristais são de quartzo, feldspato potássico e mica, associados com zircão, pirocloro, cassiterita, torita, riebeckita e minerais opacos. A matriz é composta por albita, feldspato potássico, quartzo e criolita. Adicionalmente foram observados minerais secundários em fraturas, como quartzo, topázio, fluorita e argilominerais.

O feldspato potássico é predominantemente o microclínio; ortoclásio ocorre em pequenas quantidades. O quartzo, por vezes, apresenta textura *snowball*, caracterizada por inclusões de cristais amebóides de criolita e ripas de albita marcando linhas de crescimento, indicando crescimento parcialmente simultâneo. Nessa associação os contatos entre os fenocristais de quartzo, o feldspato potássico, a riebeckita, a mica e o zircão, indicam cristalização em equilíbrio. Entretanto, é evidente a corrosão dessa associação mineralógica pela matriz albítica e por criolita. Além disso, são observadas pequenas fraturas preenchidas por sílica ou pela matriz albítica com criolita e argilominerais de alteração. Os contatos da criolita disseminada com a albita são irregulares e os cristais maiores de criolita são nitidamente maclados.



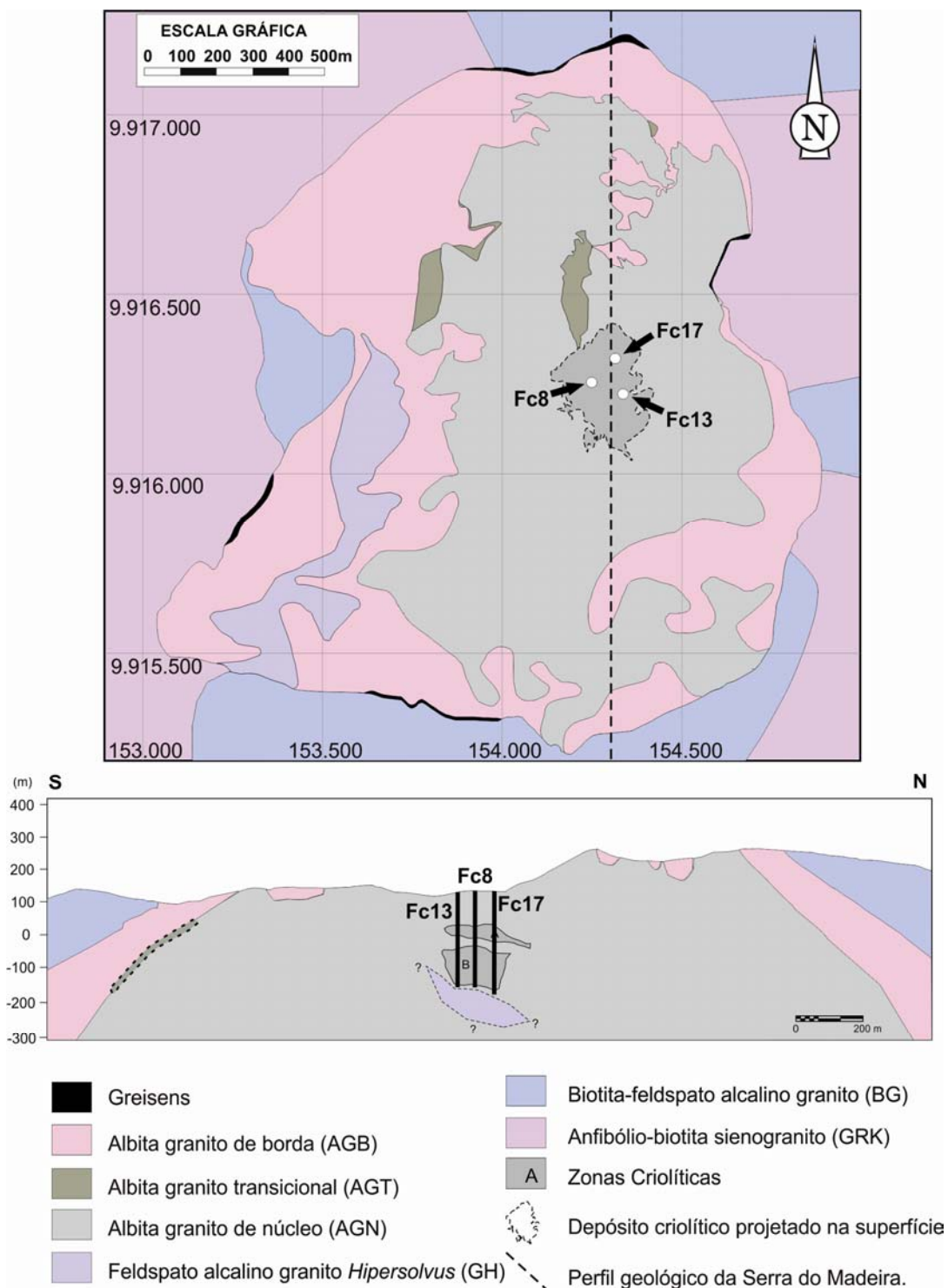


Figura 3.1 - Mapa do albita granito (MINUZZI 2005) com a localização dos furos de sonda onde foi constatada a presença de gagarinita.

As micas apresentam bordas corroídas pela matriz albítica, e em alguns casos podem estar intercrescida com fenocristais de quartzo. Sua clivagem é destacada por óxidos/hidróxidos de ferro, por vezes cortada por criolita. Observam-se micas com tons esverdeados devido a processos de cloritização. Nos grãos onde a cloritização é mais intensa, ocorrem minerais opacos associados. Localmente a riebeckita é corroída por criolita e pela matriz albítica. O pirocloro e a torita ocorrem disseminados na matriz. Os minerais opacos podem ser galena e óxidos de ferro. Os cristais de zircão contêm inúmeras inclusões microgranulares, cuja composição reconhecida ao MEV é compatível com óxidos de ferro, albita, feldspato potássico, quartzo, cassiterita, torita e pirocloro. Nas amostras em que há aumento do conteúdo de criolita, ocorre um aumento significativo no número de cristais de zircão, em alguns casos formando agregados com a criolita. Muitas vezes o zircão apresenta golfos de corrosão provocados pela matriz.

A formação dos minerais magmáticos parece ter ocorrido de maneira contínua e simultânea, formando inicialmente pirocloro, torita, zircão e cassiterita, passando em seguida a cristalizar também os fenocristais de quartzo, feldspato potássico, incluindo também um pouco de albita, as micas, riebeckita e criolita. Esses últimos minerais indicam um aumento no conteúdo de voláteis no sistema. Todos os minerais dessa primeira assembléia são claramente corroídos pela matriz albítica cinza com a qual se associam cristais de quartzo, feldspato alcalino, opacos e notadamente a criolita disseminada em posição intergranular. A gradual exsolução de fluidos aquosos permite a formação de pegmatitos e ocorrência dos processos hidrotermais até formar as lentes maciças.

### Auréola pegmatítica

A auréola pegmatítica foi originalmente reconhecida por Costi (2000) no entorno do depósito criolítico maciço. Localmente, ocorre intercalada nos bolsões de criolita maciça. Nos testemunhos aqui estudados ela é constituída quase que exclusivamente por grandes cristais de feldspato alcalino mesoperítico (constituído por albita e microclínio), e acessoriamente por mica (sem contatos reativos) e quartzo. A presença abundante de quartzo microcristalino e de alguns veios de argila indica um intenso processo de silicificação.

### Feldspato alcalino granito *hipersolvus*

Esta rocha ocorre na zona central do albita granito de núcleo. Nos testemunhos estudados, ela está afetada por albitização, tem cor cinza a vermelho claro, textura porfirítica composta por fenocristais de feldspato potássico e raros fenocristais de quartzo, sua matriz é composta por feldspato potássico, quartzo, mica, e acessoriamente zircão. Em geral os fenocristais de feldspato potássico são amplamente substituídos por albita *chessboard*. Uma textura comum é substituição da mica por lamelas curtas de mineral marrom escuro não identificado.

### Detalhes das amostras com gagarinita e fluocerita

Especificamente nas amostras com gagarinita-(Y), além de criolita, observam-se principalmente associados mica incolor (polilitionita) e argilominerais, tais como ilita, caulinita, dickita, esmectita, clorita e sepiolita. Outros minerais associados são o ortoclásio freqüentemente alterado, o quartzo com extinção ondulante, a riebeckita e uma mica escura, denominada por Costi (2000) como tetraferrífera, além dos acessórios zircão, pirocloro, torita e minerais opacos, como a hematita. Os minerais secundários são produto da ação de processos hidrotermais tardios.

A fluocerita está sempre inclusa na gagarinita, de tal forma que a gagarinita não ocorre sem inclusões de fluocerita e a gagarinita é a sua única hospedeira. As formas da fase inclusa são variadas (Figs. 3.2 e 3.3), gerando texturas que em breve serão discutidas. Inicialmente, observa-se que a fluocerita não ocorre nos limites das bordas dos grãos de gagarinita, exceto em duas situações. Uma delas é quando a gagarinita ocorre formando agregados, e os cristais de fluocerita se localizam no limite entre dois grãos (Fig. 3.2e). A outra exceção é quando a criolita posterior corrói a borda da gagarinita e a fluocerita, que é aparentemente mais resistente ao fluido criolítico ficando parcial ou totalmente na criolita (Fig. 3.2f).



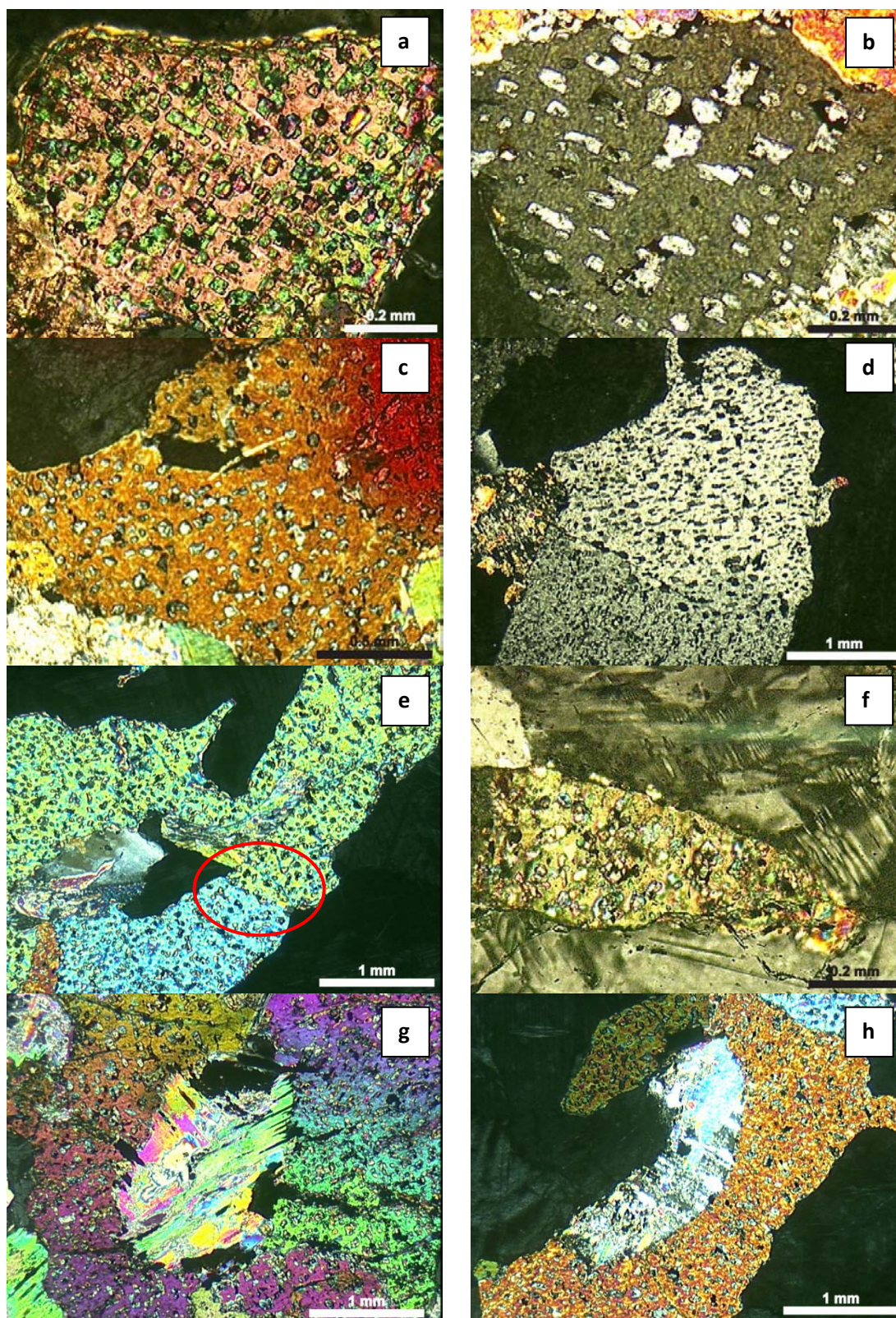


Figura 3.2 - Fotomicrografias em luz polarizada da gagarinita e da fluocerita do albite granito Madeira. (a) grãos de fluocerita com duas orientações preferenciais na gagarinita corroída por criolita; (b) grãos de fluocerita subédricos de dimensões irregulares com uma orientação incipiente; (c) grãos de fluocerita anédricos, arredondados sem orientação preferencial; (d) grãos fluocerita com uma orientação preferencial em diferentes grãos de gagarinita; (e) destaque para o contato entre dois grãos de gagarinita, onde cristais de fluocerita ocorrem exatamente no meio do contato, sem estar relacionados claramente com nenhum dos grãos de gagarinita; (f) gagarinita em meio a criolita dos bolsões com contatos reativos; (g) polilitionita incluída na gagarinita com hematita entre as clivagens; (h) feldspato alcalino alterado em contato com a gagarinita.



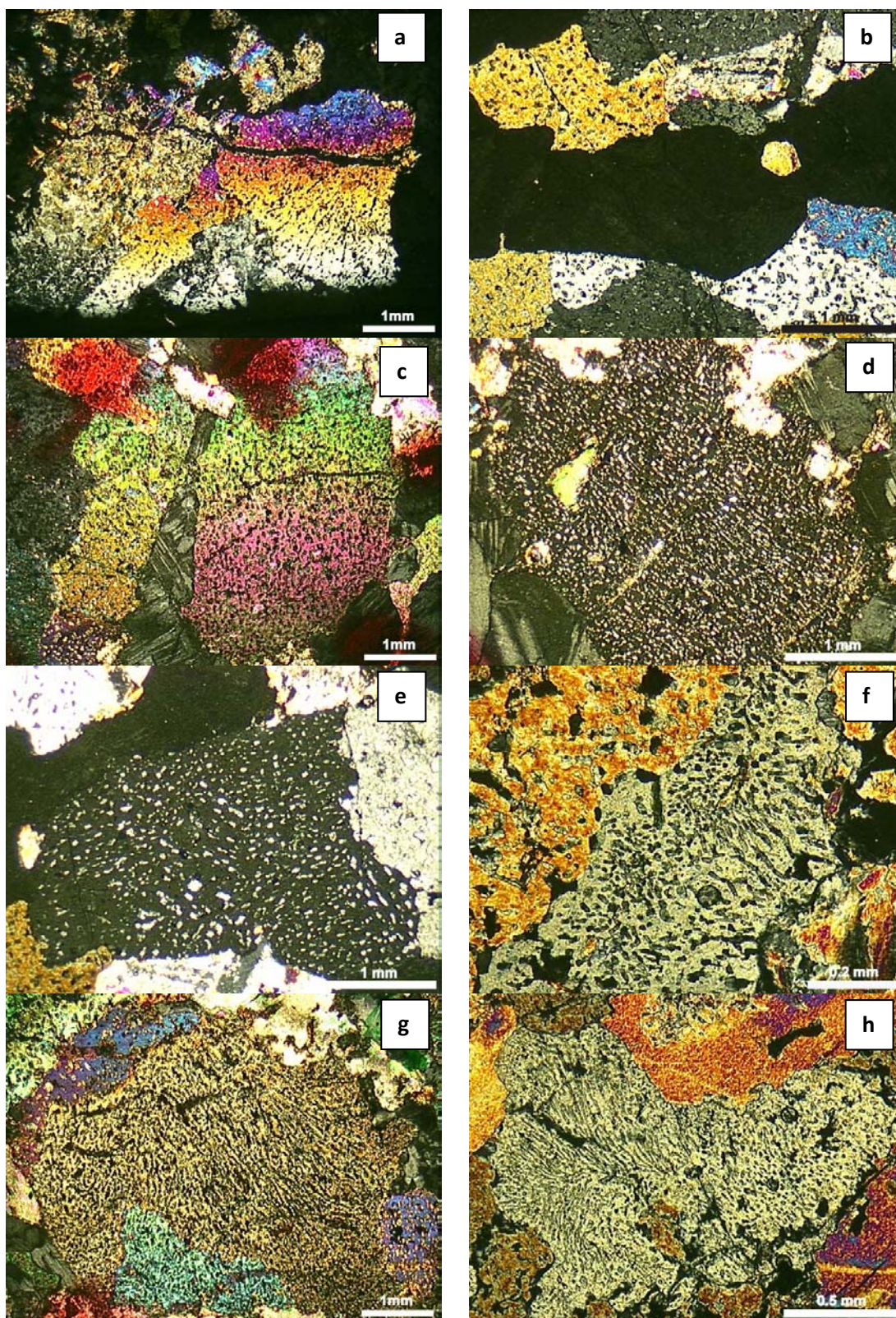


Figura 3.3 - Fotomicrografias em luz polarizada da gagarinita e da fluocerita do albite granito Madeira. (a) (b) (c) criolita maclada ou não, claramente posterior a grãos e agregados de gagarinita; (d) grãos de fluocerita com orientação pronunciada na gagarinita, inclusão de polilitionita; (e) grãos de fluocerita com orientação irregular-em curva; (f) (g) (h) padrão de orientação na forma de *stringlets*.

Além da corrosão da borda de cristais de gagarinita por criolita, outra evidência da criolita ser tardia em relação à gagarinita são as fraturas na gagarinita preenchidas por criolita. Em imagens de elétrons retroespalhados ao MEV, observa-se irregularidades na gagarinita, na forma de buracos, provavelmente provocados por criolita, pois alguns são parcialmente preenchidos por este mineral. Embora tenha sido confirmada a existência de diferentes gerações de criolita (MINUZZI *et al.* 2006), a criolita associada à gagarinita é provavelmente a criolita mais tardia dos bolsões, a criolita branca. Mas isto pode ser apenas casual, devido à criolita branca ser predominante na parte inferior da zona criolítica B. A hematita entre fraturas na gagarinita e entre as lamelas de micas também é visivelmente tardia. Por outro lado, a gagarinita algumas vezes corrói a polilitonita evidenciando, além de ser posterior, um desequilíbrio, que provavelmente favorece alteração desta mica para os argilominerais associados.

Em análises ao MEV permitiram confirmar que além da fluocerita ocorrem inclusos na gagarinita hematita tardia, localizada entre fraturas e contatos de grãos, um único grão de zircão arredondado e raros grãos de minerais não identificados devido à composição complexa.

### 3.3.2 *Química mineral e fórmula estrutural*

Os resultados das análises químicas por microsonda eletrônica e as fórmulas estruturais da gagarinita e da fluocerita são apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente. Observa-se que diversas formas de cálculo das fórmulas estruturais foram testadas. O melhor resultado foi obtido ao fixar o número de cátions, tanto para a gagarinita quanto para a fluocerita. Assim, a gagarinita foi calculada com base em  $(Ca+Y+ETR)= 2$  e a fluocerita foi calculada na base no somatório de cátions igual a 1 ( $ETR= 1$ ).

Conforme dito anteriormente, na gagarinita os conteúdos de Na e Ca podem ser muito variados e os ETR ocorrem substituindo parcialmente o Y. A composição da gagarinita do albita granito Madeira difere daquelas referidas por outros autores por apresentar conteúdos menores de Ca e Na e conteúdos maiores de Y e ETR (Tab. 4). No presente caso, a gagarinita contém maior conteúdo de Y do que o de ETR. Entre os ETR, o conteúdo mais alto é o de Dy, sendo o conteúdo dos ETR mais pesados, como Yb, muito inferior.



Tabela 3.1. Resultados das análises químicas da gagarinita (em peso %) por microsonda eletrônica\*.

	AG1	AG2	AG3	AGA1	AGA2	AG20	AG21	AG22	AG24	AG26	AY5	AY7	AF20
F	36,76	37,92	36,17	38,44	38,83	37,41	40,27	39,71	37,47	38,45	34,86	38,51	38,62
Na	2,09	2,25	1,91	1,80	1,80	3,51	1,55	1,43	1,69	1,38	1,46	2,04	1,60
Ca	8,04	8,00	7,96	8,07	8,32	8,37	8,34	8,19	7,65	8,23	8,20	7,77	8,42
Y	31,10	31,48	30,74	32,11	30,73	31,04	31,23	32,25	30,69	32,09	31,26	30,90	31,61
La	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,04	0,01	0,02	0,00	0,00
Ce	0,37	0,36	0,74	0,26	0,44	0,49	0,45	0,27	0,38	0,43	0,68	0,53	0,35
Nd	2,51	1,84	2,44	1,51	1,89	1,91	1,87	1,31	1,95	2,10	2,63	2,16	1,58
Sm	1,99	1,91	2,04	1,82	1,82	1,92	1,78	1,74	1,82	1,89	1,96	1,88	1,84
Eu	0,06	0,04	0,06	0,08	0,04	0,04	0,03	0,04	0,14	0,07	0,06	0,13	0,07
Gd	4,17	4,17	4,07	4,33	4,35	4,12	4,20	4,32	4,26	4,24	4,17	4,14	4,23
Dy	7,24	7,11	7,12	7,32	7,18	7,13	6,79	7,28	6,74	7,36	7,03	6,78	7,10
Er	3,74	3,82	3,82	3,86	3,74	3,63	3,75	3,85	3,81	3,80	3,67	3,63	3,87
Yb	1,51	1,43	1,32	1,48	1,30	1,48	1,43	1,44	1,42	1,60	1,54	1,44	1,47
Total	99,56	100,32	98,41	101,08	100,45	101,04	101,70	101,82	98,05	101,67	98,49	100,85	101,71
Fórmula estrutural com base em (Ca+ETR+Y)=2													
F	5,56	5,80	5,51	5,83	5,92	5,68	6,12	6,01	5,88	5,72	5,21	5,97	5,83
Na	0,26	0,28	0,24	0,23	0,23	0,44	0,19	0,18	0,22	0,17	0,18	0,26	0,20
Ca	0,58	0,58	0,58	0,58	0,60	0,60	0,60	0,59	0,57	0,58	0,58	0,57	0,60
Y	1,00	1,03	1,00	1,04	1,00	1,01	1,01	1,04	1,03	1,02	1,00	1,02	1,02
La	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nd	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03
Sm	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Gd	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Dy	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13	0,12	0,13	0,12	0,12	0,13
Er	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07
Yb	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
Balanco de cargas	0,06	-0,10	0,12	-0,21	-0,35	0,13	-0,62	-0,42	-0,29	-0,16	0,30	-0,37	-0,23

\*Com correção dos valores, devido às interferências dos ETR (Åmli e Griffin, 1975).

Conforme a literatura, em geral, a fluocerita pode ser cérica ou lantânica e, mais raramente, rica em Gd. No albita granito Madeira, a fluocerita contém mais Ce, com conteúdos similares de La e Nd e têm muitas vezes Er e Yb abaixo do limite de detecção.

Tabela 3.2. Resultados das análises químicas de fluocerita (em peso %) por microsonda eletrônica\*

	AY1	AY2	AY4	AY6	AY8	AY11	AF2	AF4	AF20	AF22	AF26	AF27	AF28
F	33,78	35,33	34,41	34,34	35,27	35,04	36,30	34,52	36,29	36,26	32,43	36,95	33,63
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,39	0,00	0,00
Al	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Si	0,00	0,01	0,03	0,00	0,06	0,05	0,04	0,00	0,01	0,01	0,07	0,00	0,05
Ca	0,03	0,11	0,03	0,11	0,02	0,03	0,08	0,07	0,04	0,10	1,81	0,15	0,12
Y	0,27	0,33	0,19	0,49	0,15	0,27	0,22	0,30	0,27	0,29	1,55	0,29	0,24
La	12,92	10,42	11,38	14,68	9,24	10,35	8,96	12,24	10,89	10,38	6,47	12,76	8,35
Ce	42,90	43,50	42,87	45,10	41,87	39,79	40,73	44,29	43,57	42,39	38,42	43,58	41,84
Nd	7,86	10,36	10,52	6,61	13,25	13,82	13,19	7,98	9,48	10,57	13,26	8,64	13,13
Sm	1,04	1,33	1,20	0,67	1,42	2,40	1,40	0,76	1,06	1,30	1,67	0,95	1,42
Eu	0,38	0,62	0,51	0,43	0,60	0,65	0,76	0,51	0,48	0,56	0,68	0,53	0,72
Gd	0,25	0,45	0,38	0,43	0,32	0,50	0,37	0,38	0,38	0,33	0,39	0,38	0,42
Dy	0,20	0,31	0,11	0,28	0,14	0,11	0,18	0,31	0,23	0,17	0,25	0,24	0,30
Er	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Yb	0,02	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,04	0,01	0,05
Total	99,84	103,12	101,80	103,42	102,50	103,13	102,44	101,67	102,98	102,54	97,68	104,73	100,56
Fórmula estrutural com base em 1 cátion													
F	3,77	3,84	3,76	3,65	3,86	3,79	4,04	3,79	4,01	4,03	3,30	4,01	3,70
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09	0,01	0,01
Y	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
La	0,20	0,15	0,17	0,21	0,14	0,15	0,14	0,18	0,16	0,16	0,09	0,19	0,13
Ce	0,65	0,64	0,64	0,65	0,62	0,58	0,62	0,66	0,65	0,64	0,53	0,64	0,62
Nd	0,12	0,15	0,15	0,09	0,20	0,20	0,20	0,12	0,14	0,16	0,18	0,13	0,19
Sm	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
Eu	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Gd	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Dy	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Balanco de cargas	-0,78	-0,86	-0,77	-0,67	-0,9	-0,83	-1,05	-0,8	-1,05	-1,02	-0,52	-1,03	-0,72

\*Com correção dos valores, devido às interferências dos ETR (Åmli e Griffin, 1975).

Ao comparar o diagrama de distribuição dos ETR na gagarinita e na fluocerita (composições médias) observa-se um comportamento oposto entre estes (Fig. 3.4). A gagarinita é empobrecida em ETRL e enriquecida em ETRP e tem anomalia negativa de Eu, enquanto que a fluocerita é enriquecida em ETRL e empobrecida em ETRP e não tem anomalia de Eu.



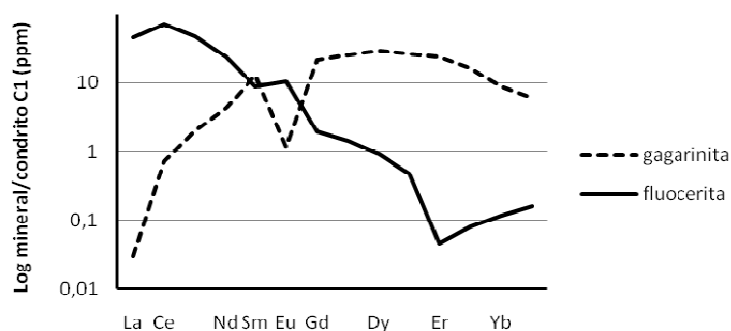


Figura 3.4 - Diagrama multielementar de ETR, comparando a gagarinita e a fluocerita, normalizadas pelo condrito C1 de Anders e Grevesse (1989).

### 3.3.3 Estudos ao microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As texturas apresentadas pela gagarinita e fluocerita permitem reflexões a respeito do processo de formação. Assim, elas podem indicar exsolução da fase fluocerita a partir de uma gagarinita metaestável com uma composição química diferente ou a co-precipitação de minerais em condições eutéticas. A fim de verificar estas relações, foram escolhidas áreas em grãos de gagarinita contendo diferentes quantidades e tamanhos de grãos de fluocerita. Estas áreas foram fotomicrografadas em microscópio óptico e por elétrons retroespalhados no MEV. Nestas imagens foram determinadas as quantidades modais de gagarinita e fluocerita e foram medidos os comprimentos maiores dos grãos da fase inclusa. Os resultados destas medidas permitiram relacionar: (i) o tamanho médio dos grãos de fluocerita com a densidade de distribuição dos grãos de fluocerita em diferentes imagens e escalas; (ii) o tamanho maior dos grãos de fluocerita com o número de grãos de fluocerita de diferentes imagens. As relações obtidas são apresentadas na figura 3.5. Verifica-se que não há proporcionalidade entre a densidade de grãos e o tamanho destes ou em relação ao comprimento dos grãos de fluocerita.

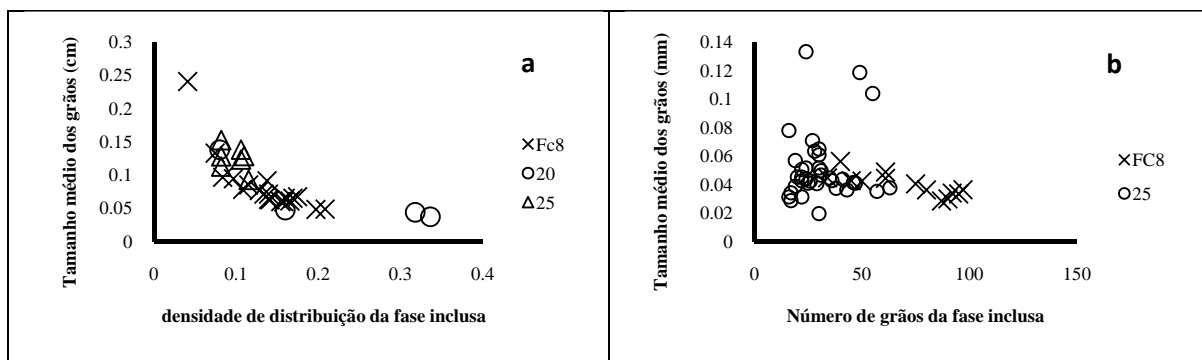


Figura 3.5 - Gráficos da relação entre: (a) a densidade de distribuição dos grãos de fluocerita e o tamanho médio destes grãos e (b) número de grãos de fluocerita e o maior comprimento destes grãos.

Para avaliar o critério que estabelece que, no caso de exsolução, os elementos químicos que concentram na fase inclusa devem estar relativamente empobrecidos na fase hospedeira foram realizados mapas de distribuição de elementos ao MEV. Esses mapas foram obtidos em secções de igual área, contendo diferentes quantidades de fluocerita, para verificar como ocorre a transição de alguns elementos, especialmente no contato entre as duas fases. Os resultados obtidos (Fig. 3.6) foram muito melhor observados para os ETRL do que para os ETRP, pois à medida que aumenta o número atômico ocorrem interferências nas medidas por EDS. Por isto, nesta figura são apresentadas somente as imagens dos ETRL e do Ítrio.

Nestas imagens, verifica-se uma redução brusca nos conteúdos dos ETRL na gagarinita próximo ao contato com a fluocerita. Tanto nos locais onde há abundância de cristais de fluocerita, quanto naqueles onde estes são numerosos e, independente dos tamanhos dos grãos, a distribuição de elementos é semelhante, tanto na gagarinita quanto na fluocerita.

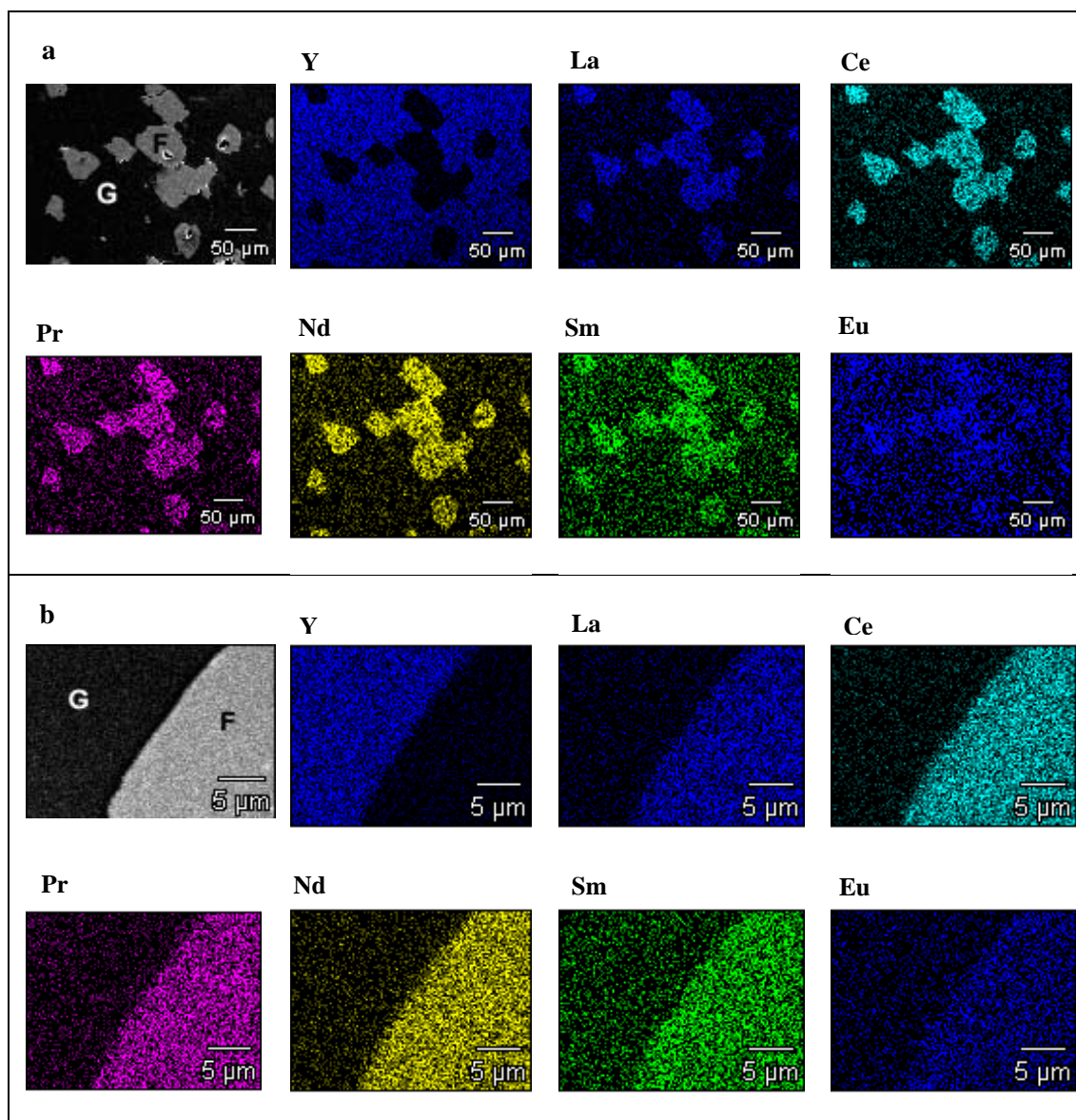


Figura 3.6 - Mapas de distribuição de elementos na gagarinita (G) e fluocerita (F) obtidos por MEV em imagens de elétrons retroespalhados em área da gagarinita. (a) com muitos grãos de fluocerita e (b) com poucos grãos de fluocerita.

### 3.3.4 Dados estruturais por difração de raios X pontual e por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O principal objetivo das análises por difração pontual de raios X realizadas foi confirmar se a fase inclusa na gagarinita era fluocerita, já que nas análises por difração em pó realizadas anteriormente apareciam somente os dois picos principais da fluocerita. Considerando somente as análises químicas, existia a possibilidade de ser um polimorfo deste

mineral. Observa-se que dois dos principais planos atômicos da fluocerita tem distância interplanar muito grande, sendo assim somente detectáveis em análises com alto ângulo 2theta. As análises pontuais permitiram confirmar que o mineral previamente identificado é a fluocerita e, com isso, calcular os parâmetros cristalográficos deste mineral.

Os resultados destas análises na gagarinita são apresentados na tabela 3.3 e os na fluocerita na tabela 3.4. Os dois casos são comparados àqueles descritos na literatura.

Tabela 3.3. Parâmetros cristalográficos, volume e densidade ( $\rho$ ) da gagarinita do albíta granito Madeira e da literatura.

<b>Albíta granito Madeira</b>	<b>A (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math></b>
FC8_11 Na <sub>0,24</sub> Ca <sub>0,58</sub> Y <sub>1,01</sub> ETR <sub>0,39</sub> F <sub>5,81</sub>	5,99957	3,50762	109,3413	4,3867
FC8_12 Na <sub>0,24</sub> Ca <sub>0,58</sub> Y <sub>1,01</sub> ETR <sub>0,39</sub> F <sub>5,81</sub>	5,97946	3,52974	109,2944	4,3886
25_1	5,99250	3,53473	109,9268	
25_2	5,98084	3,53141	109,3963	
<b>Literatura</b>				
(Y,Ca,Na)F <sub>6</sub> amostra do Cazaquistão (STEPANOV; SEVEROV 1961)	5.99	3.53	109,69	4,277
Mesma amostra (VORONKOV <i>et al.</i> 1962)*	5.99(3)	3.53(2)	109,69	4,1
Na <sub>1,23</sub> Ca <sub>0,12</sub> Y <sub>1,28</sub> ETR <sub>0,24</sub> F <sub>6</sub> (KABALOV <i>et al.</i> 1993)	5,9855	3,5469	110,05	4,41
Lago Gjerdingen, Noruega (RAADE & HANG 1980)	6.004(2)	3.553(1)		
NaCa(Y,ETR)F <sub>6</sub> (KAMENETSKAYA & KAMENETSKII 1994 <i>apud</i> JAMBOR <i>et al.</i> 1996)	6,0403	3,5899	113,43	4,37
Na <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,95</sub> ETR <sub>0,32</sub> Y <sub>0,72</sub> F <sub>5,41</sub> (HUGHES; DREXLER 1994)	5,9871	3,54137	109,93	4,46
Diversos autores (JAMBOR <i>et al.</i> 1996)	5.9-6.0	3.5-3.6		
Washington Pass, Okanogan County USA (JAMBOR <i>et al.</i> 1996)	5.999(1)	3.549(1)	110,61	
Kazakhstan (JAMBOR <i>et al.</i> 1996)	6.006(1)	3.548(1)	110,837	

\*Sistema cristalino trigonal

Tabela 3.4. Parâmetros cristalográficos, volume e densidade ( $\rho$ ) da fluocerita do albíta granito Madeira e da literatura.

<b>Albíta granito Madeira</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math></b>
FC8_11 (ETRL) <sub>0,98</sub> F <sub>3,76</sub>	7,2146	7,1914	324,1669	6,4642
FC8_12 (ETRL) <sub>0,98</sub> F <sub>3,76</sub>	7,22383	7,25462	327,8541	6,3915
25_1	7,23484	7,27839	329,9313	
25_2	7,20951	7,25732	326,6766	
<b>Literatura</b>				
CeF <sub>3</sub> Koksbang (1986 <i>apud</i> Mincryst)	7,1292	7,2871	320,8037	6,123
Gd <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> F <sub>2,8</sub> Otroschenko <i>et al.</i> (1985 <i>apud</i> Mincryst)	3,955	7,055	95,57	6,5
CeF <sub>3</sub> Wyckoff (1964 <i>apud</i> Mincryst)	4,107	7,273	106,24	6,16
LaF <sub>3</sub> * Zalkin <i>et al.</i> (1966 <i>apud</i> Mincryst)	7,185	7,351	328,65	5,94
LaF <sub>3</sub> * Maximov & Schulz (1985 <i>apud</i> Mincryst)	7,188	7,35	328,88	5,89
La <sub>0,85</sub> Sr <sub>0,15</sub> F <sub>2,85</sub> * Radaev <i>et al.</i> (1991)	7,188	7,369	329,73	5,6
	7,12	7,28	319,61	6,14

\*Sistema cristalino trigonal

Putnis (1992) discute detalhadamente o processo de exsolução em minerais e apresenta imagens de alta resolução dos contatos entre as fases hospedeiras e a exsolvidas. Assim, na tentativa de verificar o contato entre a gagarinita e a fluocerita em escala nanométrica, foram realizadas análises ao MET. Considerando que as distâncias interplanares da gagarinita e da fluocerita são muito diferentes, e, como consequência, seus parâmetros cristalográficos também são diferentes, estas análises poderiam fornecer evidências a favor da hipótese de exsolução ou co-precipitação. Porém, nas inúmeras imagens obtidas, não foram observadas interfaces de contato entre a gagarinita e a fluocerita, o que impediu um estudo mais detalhado. Provavelmente ocorreu a separação entre estes minerais durante o processo de cominuição da amostra. Também foram realizadas tentativas de preparar amostras por *cross section*, porém os resultados não foram satisfatórios, pois a amostra sempre quebrava durante o processo de preparação.

Observa-se que as imagens em campo claro da gagarinita e as imagens por difração de raios X na fluocerita possibilitaram medir os parâmetros cristalográficos destes minerais e confirmar os valores determinados por difração de raios X (Fig. 3.7)

### 3.3.5 *Inclusões fluidas*

Nas observações ao microscópio óptico foi verificada a presença de inclusões fluidas (IF) na gagarinita e na fluocerita, o que possibilitou o estudo microtermométrico preliminar aqui apresentado.

As amostras FC8 e 25 foram selecionadas para confecção de lâminas bipolidas com os objetivos de estabelecer as condições de formação (temperaturas de cristalização e composição dos fluidos) da gagarinita e fluocerita e obter subsídios que possibilitassem discutir as hipóteses de exsolução ou co-precipitação. Para isso, foram realizados estudos da petrografia das IF e análises microtermométricas seguidas pela elaboração de histogramas e gráficos com os resultados obtidos.

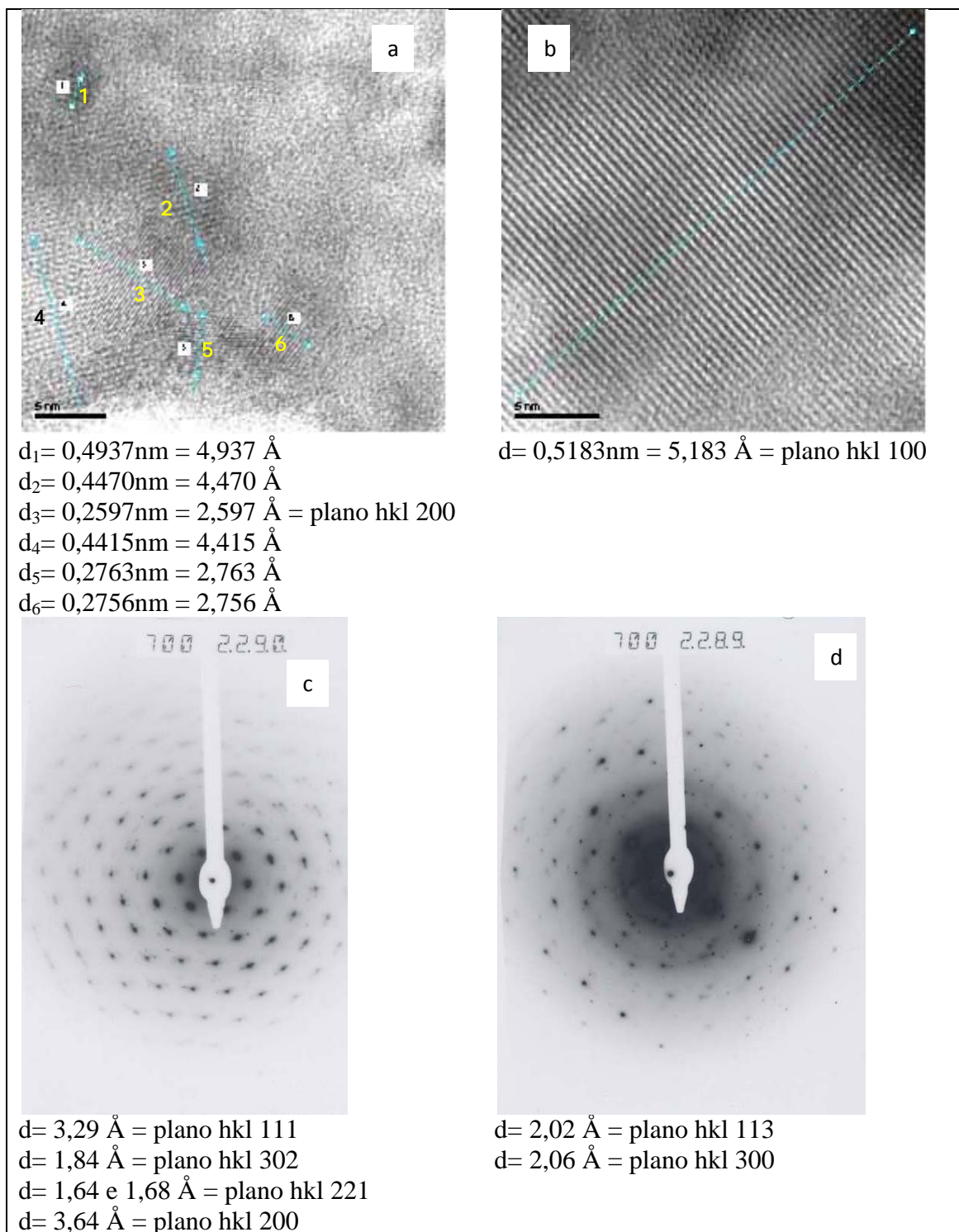


Figura 3.7 - Imagens por microscopia eletrônica de transmissão, com medidas de planos atômicos. (a) e (b) imagens campo claro na gagarinita; (c) e (d) imagens por difração pontual de raios X na fluorita.

## Gagarinita

As inclusões fluidas presentes na gagarinita podem ser agrupadas em 3 conjuntos ou associações de inclusões fluidas ou FIA (“*Fluid Inclusions Assemblage*”):

- 1) Inclusões fluidas primárias isoladas bifásicas (Fig. 3.8a), trifásicas e polifásicas de diversas formas, tamanhos e graus de preenchimento;
- 2) Faixas com nuvens de inclusões fluidas tubulares bifásicas dispostas nas proximidades dos cristais de fluocerita (Fig.3.8b);
- 3) Trilhas de inclusões fluidas monofásicas claras secundárias, cortando cristais de fluocerita (Fig. 3.8c).

Este estudo preliminar enfocou principalmente a FIA 1, cujos fluidos são, em princípio, relacionados com a formação da gagarinita por se tratar de inclusões fluidas petrograficamente classificáveis como primárias e por estas inclusões fluidas apresentarem-se com dimensões passíveis de efetuar o estudo microtermométrico com boas condições de observação das mudanças de fase.

As inclusões fluidas da FIA 1 são incolores e os seus tamanhos variam de 4 e 29 $\mu$ m. Foram verificadas formas cúbicas, retangulares, triangulares, losangulares, poligonais irregulares, ovais, arredondadas, vermiformes e amebóides, sendo, na maioria, bifásicas (L+V) e trifásicas (L+V+S), mas ocorrem também inclusões polifásicas. Observa-se que muitas vezes ocorrem cristais negativos (Fig. 3.8d), e que essas inclusões podem conter fases sólidas acidentais. O grau de preenchimento destas inclusões varia de 8 a 25% de fase vapor e são frequentemente observadas evidências de estrangulamento. As inclusões saturadas, com cubos de halita, evidenciam que são inclusões com altas salinidades.

A FIA 2, por sua disposição no entorno das inclusões de fluocerita (Fig. 3.8.b), provavelmente está ligada com a formação deste mineral e poderia fornecer importantes informações para o problema exsolução vs co-precipitação, no entanto o tamanho diminuto destas inclusões (são alongadas, mas a largura é extremamente fina) tornou o estudo microtermométrico inviável nos equipamentos utilizados.

A FIA 3 é constituída por inclusões fluidas aquosas de forma arredondada, com tamanhos em torno de 1 $\mu$ m e está relacionada aos fluidos secundários mais recentes, provavelmente de baixa temperatura.

As análises microtermométricas das inclusões fluidas da FIA 1 na gagarinita indicaram ampla variação da temperatura de congelamento, de -15 a -75 °C, enquanto que a

temperatura do eutético varia pouco, sendo mais freqüentes temperaturas entre  $-55$  e  $-40^{\circ}\text{C}$ , o que indica sistemas salinos complexos com a presença de diversos sais além do NaCl. As temperaturas de fusão do hidrato situam-se num intervalo entre  $-30$  e  $-25^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de fusão do gelo situa-se entre  $-10$  e  $-4^{\circ}\text{C}$ . No aquecimento, as temperaturas de homogeneização das IF bifásicas variaram de  $100^{\circ}\text{C}$  até  $250^{\circ}\text{C}$ . Não ocorreu homogeneização das inclusões trifásicas até  $350^{\circ}\text{C}$  e não foi possível ir além desta temperatura sem perda de visualização. A temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  representa, portanto, uma temperatura mínima para a cristalização da gagarinita.

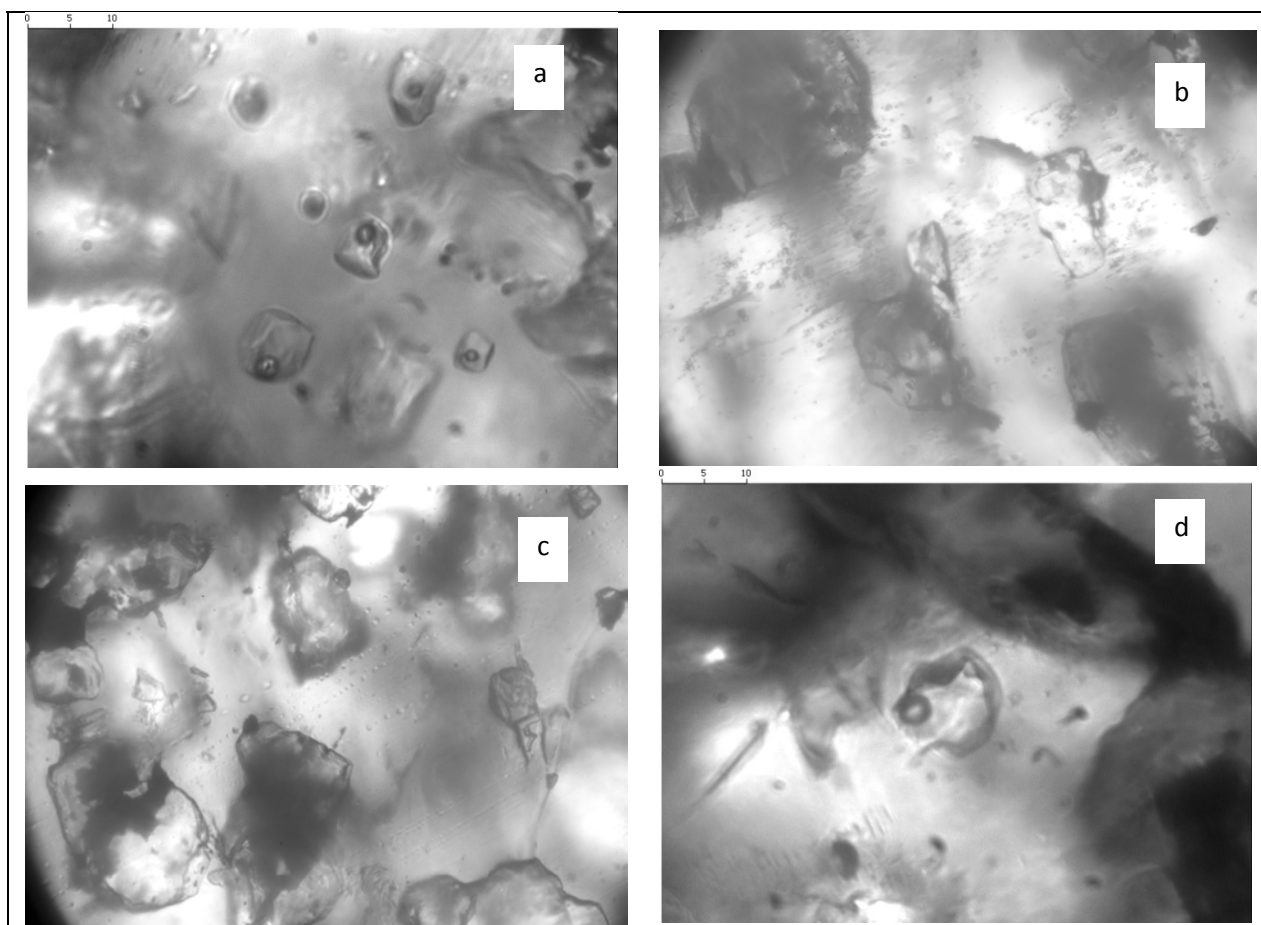


Figura 3.8 - Inclusões fluidas na gagarinita do albite granito Madeira. (a) Inclusões primárias bifásicas isoladas da FIA 1. (b) Inclusões tubulares bifásicas ao redor dos cristais de fluocerita da FIA 2. (c) Trilhas de inclusões monofásicas líquidas secundárias da FIA 3. (d) Inclusão fluida como cristal negativo.



A salinidade das inclusões fluidas foi determinada utilizando as equações definidas com o diagrama de fase NaCl-H<sub>2</sub>O (POTTER *et. al.* 1978), que leva em conta a temperatura de fusão do gelo. Em geral, os resultados mostraram que predominam inclusões fluidas bifásicas de alta salinidade, mas eventualmente ocorrem inclusões com baixa salinidade. Foram obtidas salinidades distribuídas entre 2% e 21% em equivalente NaCl, com uma maior concentração de salinidades entre 10% e 15% eq. NaCl (Fig. 3.9). O intervalo de variação da salinidade é compatível com os valores de salinidade encontrados em diversos outros minerais do albita granito.

### Fluocerita

As IF na fluocerita são raras e de difícil observação devido à imperfeição do polimento relacionada às interfaces com a gagarinita e aos efeitos de reflexão da luz nestas interfaces, sempre muito próximas do campo de visão devido às pequenas dimensões da própria fluocerita. As dimensões das inclusões fluidas são, mais frequentemente, no entorno de 5µm ou bem menores. As inclusões fluidas são principalmente poligonais irregulares, são bifásicas (líquido-gás - Fig. 3.10). Não parecem relacionadas a planos de fratura e, levando-se em conta as dimensões da fluocerita, parecem isoladas, o que indicaria serem primárias. As inclusões fluidas neste mineral são extremamente frágeis. Em apenas duas inclusões foi possível efetuar medidas por resfriamento e este acarretou em crepitação, impedindo a realização subsequente do aquecimento. O resfriamento forneceu para estas IF os seguintes dados. As temperaturas de congelamento foram -45 e -61°C. As temperaturas do eutético foram -50 e -57°C, indicando um sistema salino complexo, semelhante ao da gagarinita. As temperaturas do início da fusão do hidrato foram -32 e -28°C. As temperaturas da fusão final do gelo foram -7 e -11°C. Estas últimas indicam salinidades na faixa de 8% a 10% eq. NaCl.

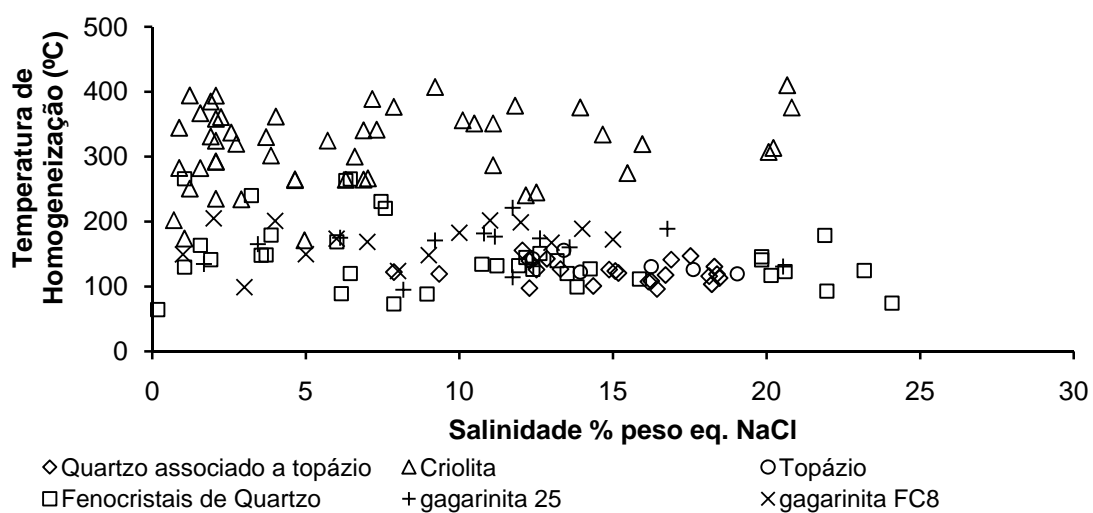


Figura 3.9 - Relação entre a salinidade e temperatura de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas aquosas de diferentes fases minerais do albita granito.

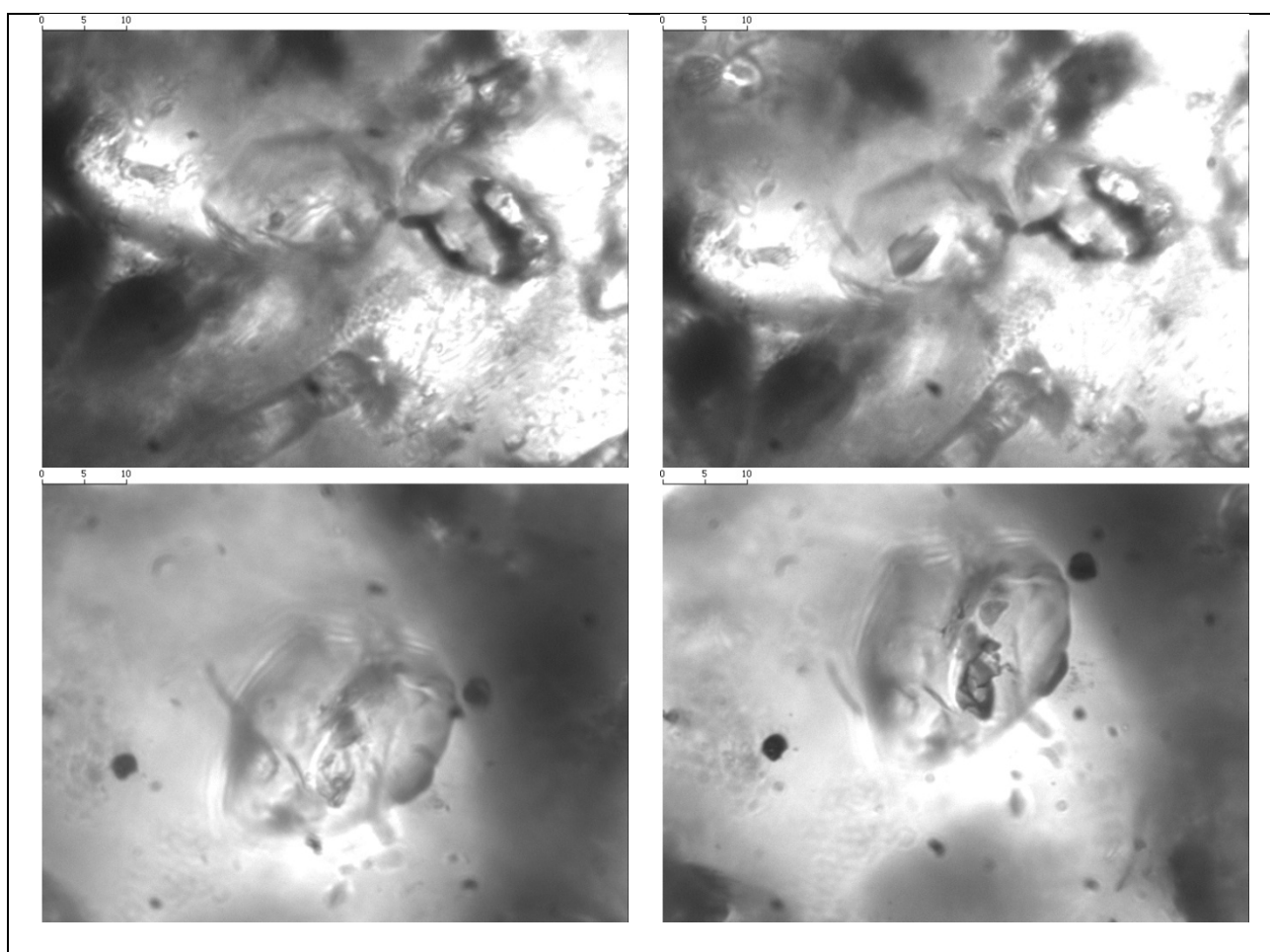


Figura 3.10 - Inclusões fluidas na fluorocrita, lado a lado, antes e depois do resfriamento.

### 3.4 DISCUSSÃO

A gagarinita de Pitinga apresenta alto conteúdo de Y e ETRP, sendo, portanto, relativamente pobre em Na e Ca, o que é bastante contrastante com as gagarinitas descritas na literatura (Tab. 3.3). A pobreza em Na pode ser atribuída à cristalização simultânea de minerais como a albita e a criolita que incorporaram preferencialmente este cátion. O ETR mais abundante é o Dy (em torno de 7%). No caso de exsolução, calculando-se a composição da gagarinita inicial (somando as composições da gagarinita e da fluocerita, proporcionalmente às abundâncias relativas e às densidades de cada mineral), conforme Pires (2005), o padrão de distribuição dos ETR obtido é bastante plano, como é o padrão do albita granito. Os parâmetros cristalográficos calculados para este mineral ( $a = 5,97$  a  $5,99$  e  $c = 3,50$  a  $3,53$ ) são compatíveis com aqueles definidos por Jambor *et al.* (1996).

A fluocerita de Pitinga é cérica e apresenta conteúdos significativos de La e Nd, e, em alguns casos, pequenas quantidades de Na e Ca. A composição difere das encontradas na literatura (Tab. 3.4), que apresentam composições mais próximas dos pólos La ou Ce, e não contém Na e Ca. Seu parâmetro cristalográfico  $a$  é maior do que os obtidos por outros autores e o parâmetro  $c$  é menor (Tab. 3.4). À luz dos dados disponíveis as modificações nos parâmetros é atribuída à sua composição particular, caracterizada pela presença de La e Nd em solução sólida.

As texturas apresentadas pela gagarinita e fluocerita permitem reflexões a respeito do processo de formação. Assim, elas podem indicar exsolução da fase fluocerita a partir de uma gagarinita metaestável com uma composição química diferente ou a coprecipitação de minerais em condições eutéicas. Discutindo esses processos, Černý *et al.* (1998) afirmam que, sempre que há exsolução, a densidade de distribuição da fase inclusa é inversamente proporcional aos tamanhos dos grãos. A existência de controle cristalográfico local, a distribuição e forma dos grãos da fase inclusa também favorecem a hipótese da exsolução. Estes autores também verificaram, para o caso de exsolução, que os elementos químicos que concentram na fase inclusa estão relativamente empobrecidos na fase hospedeira. Por fim, eles informam que nem sempre esses critérios são conclusivos em relação à exsolução, pois é um processo que pode ocorrer simultaneamente com a coprecipitação.

Não foi verificada a existência de proporcionalidade entre a densidade de grãos e o tamanho destes ou em relação ao comprimento dos grãos de fluocerita, o que seria esperado para a hipótese de exsolução. Entretanto, segundo Černý *et al.* (1998), esse critério

não é conclusivo, pois a exsolução e co-precipitação podem ocorrer simultaneamente, o que explicaria as significativas correlações estatísticas se considerar algumas amostras separadamente, como por exemplo no caso da amostra FC8 (-0,81) da figura 3.5a.

Cristais de fluocerita orientados foram observados. Entretanto, em nenhum caso esses cristais acompanham linhas de crescimento da gagarinita, o que se esperaria em uma co-precipitação. Adicionalmente, essa orientação (Figs. 3.2a, b, d e 3.3d) demonstra a existência do controle cristalográfico local. A fase inclusa está orientada provavelmente segundo planos de fraqueza ou clivagens da fase hospedeira, favorecendo a hipótese de exsolução.

O fato de haver cristais de fluocerita exatamente no meio de dois grãos de gagarinita não define exsolução ou co-precipitação, pois ambos os processos poderiam formar esta configuração. Entretanto, a co-precipitação não explicaria porque não são observados cristais de fluocerita nas bordas da gagarinita, em contato com outro mineral (a não ser quando a gagarinita é corroída pela criolita, apresentando borda de reação). O processo de exsolução explica isso muito bem, pois pode haver difusão de elementos em direção a uma borda quimicamente semelhante.

Os estudos ao MEV permitiram verificar que ocorre uma redução brusca nos conteúdos dos ETRL na gagarinita próximo ao contato com a fluocerita. Tanto nos locais onde há abundância de cristais de fluocerita, quanto naqueles onde estes são numerosos e, independente dos tamanhos dos grãos, a distribuição de elementos é semelhante, tanto na gagarinita quanto na fluocerita. Isto aparentemente é um fato que favorece a hipótese de co-precipitação, porém o processo de exsolução pode ter ocorrido num intervalo de tempo suficiente para que houvesse a homogeneização das fases. Ainda tratando da composição, a presença de Ca e Na na estrutura da fluocerita de Pitinga, apesar das quantidades serem muito pequenas, é mais facilmente explicada como herdada da gagarinita, o que favorece a hipótese de exsolução.

Os dados de petrografia das inclusões fluidas favorecem a hipótese de exsolução, pois a origem das abundantes inclusões fluidas tubulares na proximidade imediata dos cristais de fluocerita dificilmente não seria relacionada à formação deste último mineral a partir da gagarinita. No caso de coprecipitação, inclusões formadas na gagarinita, por interferência da presença de fluocerita, teriam provavelmente uma distribuição contornando os cristais de fluocerita e não uma orientação direcionada aos mesmos. No que tange aos dados de salinidade, a ampla variação de valores encontrada nas inclusões primárias da gagarinita, associada à salinidade baixa a média das inclusões da fluocerita, obtida em apenas

duas inclusões, permite compatibilizar qualquer uma das duas hipóteses. A título de contribuição para trabalhos futuros, registra-se a idéia de que, se um dado cristal de gagarinita apresentar inclusões de salinidade desde baixa a alta ou apenas inclusões de alta salinidade e a fluocerita apresentar apenas inclusões de baixa salinidade, a única possibilidade seria a de exsolução. Pois co-precipitação exige fluidos semelhantes. Já a exsolução pode gerar fluidos menos salinos no mineral exsolvido, uma vez que o líquido aprisionado nas inclusões fluidas do novo mineral provém das inclusões do mineral hospedeiro e, nestas inclusões, a salinidade do líquido pode ter sido reduzida devido à cristalização dos minerais de saturação. Tentativamente, interpreta-se as IF trifásicas como primárias e as IF bifásicas da FIA 1 e as tubulares da FIA 2 como IF geradas pela exsolução.

Os mapas de distribuição dos ETRL ao MEV mostraram homogeneidade na distribuição destes na gagarinita, independente dos cristais de fluocerita, e, no caso de exsolução, se esperaria um empobrecimento destes elementos na gagarinita próxima ou ao redor da fase inclusa. Um dado levantado no estudo de inclusões fluidas pode ter implicações nesta questão da distribuição dos elementos. Trata-se do sistema de inclusões fluidas alongadas (FIA 2 da gagarinita) direcionadas aos cristais de fluocerita. Este sistema pode ter representado vias que favoreceram grandemente a mobilidade de cátions, contribuindo assim para a homogeneização da composição químicas da gagarinita.

Em síntese, a maioria das evidências levantadas neste trabalho favorece a hipótese de exsolução. Mas há que se registrar que não há argumentos para contrapor ao único critério de Černý *et al.* (1998) que favorece a hipótese de coprecipitação para a fluocerita de Pitanga: a ausência de relação inversamente proporcional entre a densidade de distribuição da fase inclusa e o tamanho médio dos grãos.

A discussão das implicações do estudo da gagarinita e da fluocerita na evolução do sistema albita granito serão apresentadas no Capítulo V, em integração com os estudos dos demais minerais de Y e ETR.

### **3.5 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES**

- 1) A gagarinita ocorre na base da Zona Criolítica B, entre as cotas -94m e -140m, como cristais isolados, acastanhados, translúcidos, com brilho vítreo a resinoso e com fraturas irregulares. Sua formação provavelmente foi associada à formação do albita granito pegmatítico e à da auréola pegmatítica de Costi (2000).

- 2) Não há gagarinita sem inclusões de fluocerita, nem fluocerita não incluída em gagarinita. Os dois minerais se formaram anteriormente à criolita maciça. As inclusões de fluocerita podem ter as mais variadas formas e dimensões. Os cristais de fluocerita podem ser orientados, mas não acompanham linhas de crescimento da gagarinita e sim planos de fraqueza ou clivagens da fase hospedeira. Não há proporcionalidade entre densidade e tamanho dos grãos de fluocerita.
- 3) A composição da gagarinita difere daquelas referidas por outros autores por apresentar conteúdos menores de Ca e Na e conteúdos maiores de Y e ETR. No presente caso, a gagarinita contém maior conteúdo de Y do que o de ETR. Entre os ETR, o conteúdo mais alto é o de Dy, sendo o conteúdo dos ETR mais pesados, como o Yb, muito inferior.
- 4) A fluocerita do granito Madeira é do tipo cérica; contém quantidades significativas e similares entre si de La e Nd. Os conteúdos de Na e Ca, embora baixos, foram provavelmente herdados da fase hospedeira.
- 5) Estudos ao MEV mostram uma redução brusca nos conteúdos dos ETRL na gagarinita próximo ao contato com a fluocerita, tanto onde há abundância de cristais de fluocerita, quanto onde estes são pouco numerosos. As composições dos dois minerais são independentes do tamanho dos grãos de fluocerita e das densidades relativas de gagarinita e fluocerita.
- 6) Os estudos estruturais por difração de raios X pontual e por microscopia eletrônica de transmissão permitiram confirmar o mineral previamente identificado como fluocerita e determinar seus parâmetros cristalográficos ( $a = 5,97$  a  $5,99$  e  $c = 3,50$  a  $3,53$ ). Seu parâmetro cristalográfico  $a$  é maior do que os obtidos por outros autores e o parâmetro  $c$  é menor. À luz dos dados disponíveis as modificações nos parâmetros é atribuída à sua composição particular, caracterizada pela presença de La e Nd em solução sólida.
- 7) As inclusões fluidas na gagarinita são agrupadas em 3 FIA (*Fluid Inclusions Assemblage*). FIA 1: incolores, tamanhos de 4 e 29 $\mu$ m, formas cúbicas, retangulares, triangulares, losangulares, poligonais irregulares, ovais, arredondadas, vermiformes e

amebóides; predominantemente bifásicas (L+V) e trifásicas (L+V+S) com freqüentes fases sólidas acidentais, grau de preenchimento de 8 a 25% de fase vapor, com freqüentes evidências de estrangulamento, temperatura do eutético (entre -55 e -40°C) indicando sistemas salinos complexos, salinidades distribuídas entre 2% e 21% em equivalente NaCl, com uma maior concentração entre 10% e 15% em eq. NaCl; as bifásicas crepitaram após o resfriamento ou durante aquecimento até a temperatura máxima de 250°C. As trifásicas formaram-se provavelmente a uma temperatura mais alta; a temperatura de 350°C (mais alta obtida antes da perda de visualização) deve representar a temperatura mínima de cristalização da gagarinita. FIA 2: inclusões finas e alongadas, dispostas no entorno das inclusões de fluocerita e provavelmente ligadas à formação deste mineral. FIA 3: aquosas, arredondadas, com tamanhos em torno de 1µm e relacionada aos fluidos secundários mais recentes, provavelmente de baixa temperatura.

- 8) As IF na fluocerita (raras e de difícil observação) têm dimensões no entorno de 5µm ou menores, têm formas poligonais irregulares, são bifásicas e parecem isoladas (provavelmente são primárias); em apenas 2 inclusões foi possível determinar: temperaturas de congelamento de -45 e -61°C, temperaturas do eutético de -50 e -57°C, temperaturas do início da fusão do hidrato de -32 e -28°C e temperaturas da fusão final do gelo de -7 e -11°C, indicando salinidades na faixa de 8% a 10% em eq. NaCl.
- 9) Tentativamente, interpreta-se as IF trifásicas da FIA 1 como IF primárias da gagarinita inicial e as IF bifásicas da FIA 1 e as IF da FIA 2 como formadas na gagarinita quando da exsolução da fluocerita. Os fluidos presentes nestas últimas, assim como os fluidos das IF da fluocerita seriam, portanto, derivados das próprias IF da gagarinita inicial.
- 10) O conjunto de dados levantados pelas diversas técnicas empregadas favorece muito a hipótese de ex-solução da fluocerita a partir de uma gagarinita inicial de composição meta-estável, corroborando Pires (2005), em detrimento da hipótese de co-precipitação para explicar a formação dos dois minerais.

#### **4. WAIMIRITA: UM NOVO MINERAL DESCOBERTO NA MINA DE PITINGA**

A descrição da waimirita foi realizada com base nas recomendações da “International Mineralogical Association” (IMA) para a proposição de novos minerais. Este capítulo foi organizado seguindo o roteiro da IMA.

##### **4.1 NOME PROPOSTO E RAZÃO PARA ESCOLHA**

O nome waimirita foi proposto em função de o mineral ter sido descoberto na reserva indígena Waimiri-atroari, na qual se localiza a mina e a área em estudo.

**4.2 DESCRIÇÃO DA OCORRÊNCIA** (geográfica e geológica, paragênese e lista dos minerais associados, particularmente aqueles em equilíbrio com o novo mineral).

O veio portador da waimirita se localizava na frente de lavra na porção norte do AGN. A paragênese da rocha encaixante do veio portador da waimirita foi descrita anteriormente. Este veio cortava a porção superior desta subfácies, em local onde foi explorado o minério de cassiterita e, devido ao fato de se localizar em uma frente de lavra, foi dinamitado e lavrado. Por isso, não existe mais exemplares deste novo mineral, a não ser as amostras que foram coletadas pelo Dr. José Tadeu M. M. de Ferron, que aventou a hipótese de ser um novo mineral.

O veio com waimirita foi descrito por este geólogo como tendo aproximadamente três metros de comprimento e três centímetros de espessura (informação verbal). Subsequentemente, este veio foi destruído com o processo de lavra.

A waimirita ocorre associada com um mineral com hábito acicular ou formando prismas muito alongados, sendo, provavelmente, algum polítipo da caulinita (haloisita ou dickita). As análises ao MEV indicaram somente a presença somente de silício e alumínio, daí a hipótese de ser um polimorfo da caulinita e com origem hidrotermal. A fim de ilustrar esta relação é apresentada a figura 4.1.



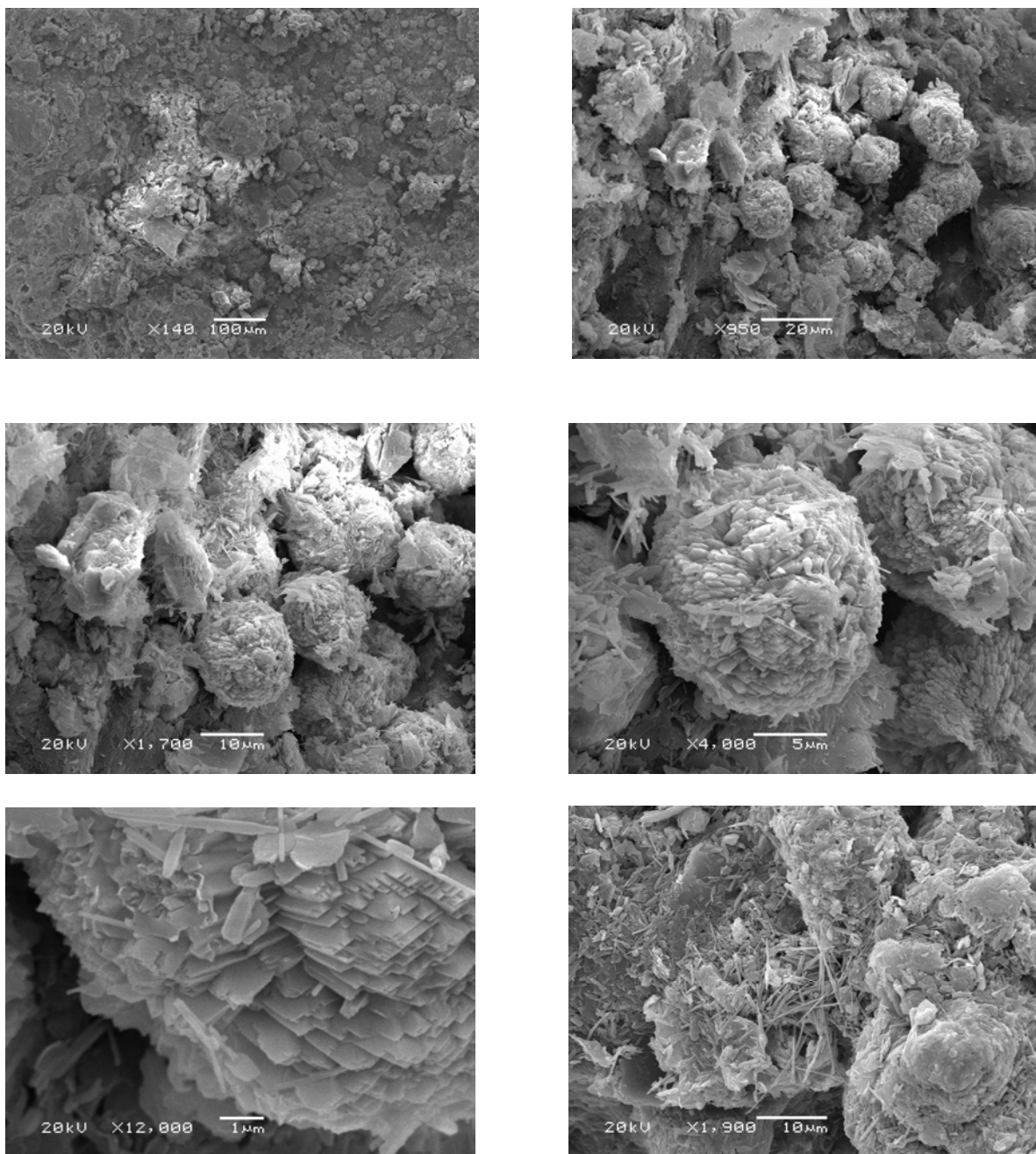


Figura 4.1 - Imagens ao MEV de cristais de wairerita (agregados esféricos de placas) e de mineral polítipo da caulinita (prismas alongados).

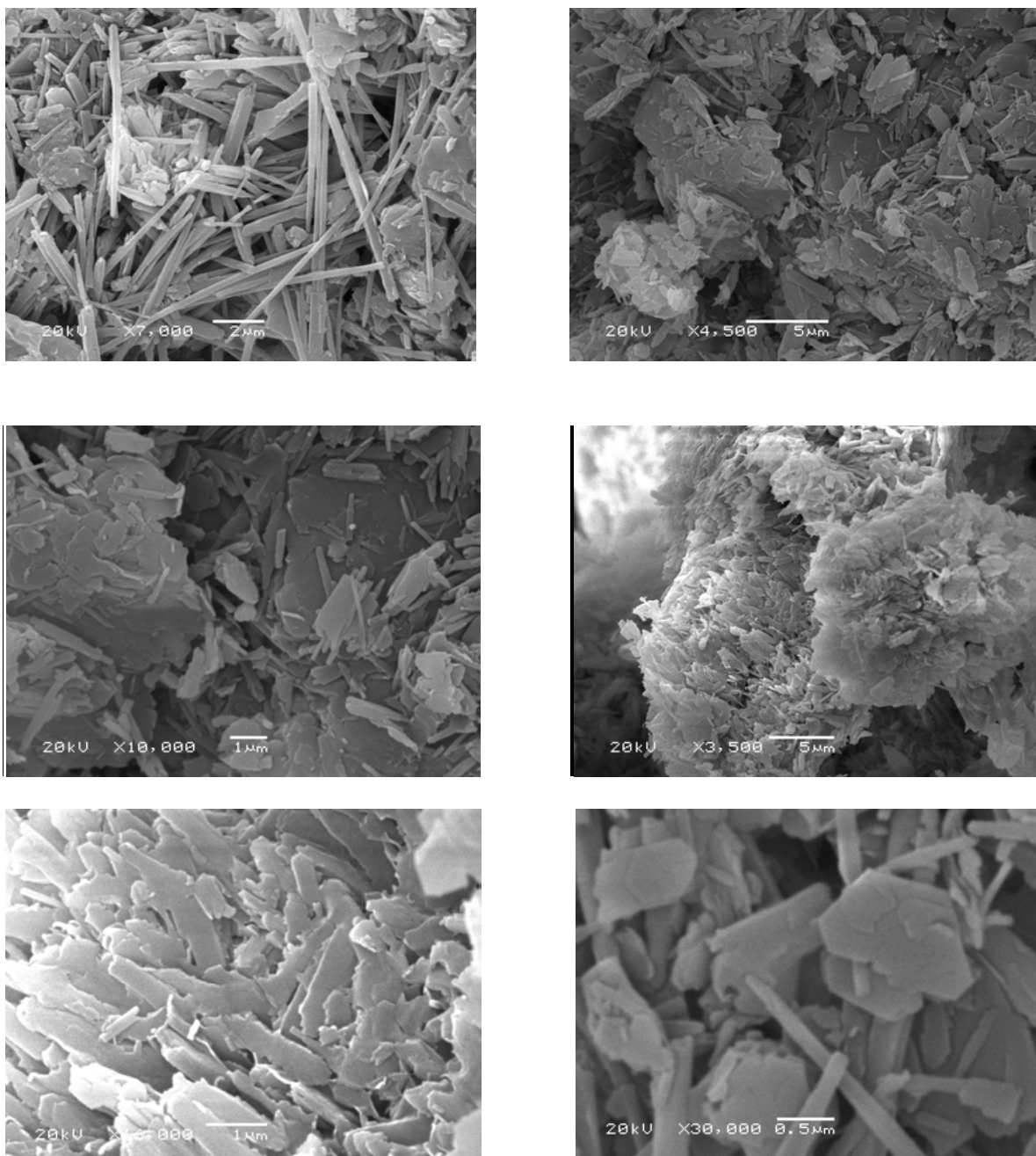


Figura 4.1 continuação – Imagens ao MEV de cristais de wairerita (agregados esféricos de placas) e de mineral polítipo da caulinita (prismas alongados).

A fácies albita granito de núcleo, conforme dados anteriores, é composta por um número relativamente grande de minerais devido à evolução complexa desta subfácies onde ocorreu a superposição de processos hidrotermais ao magmático inicial, conforme descrito anteriormente. Dos minerais mais comuns em associação pode-se destacar o quartzo, ortoclásio, albita (como minerais essenciais), criolita, zircão, polilitionita, riebeckita, cassiterita, pirocloro/columbita, torita, helvita/genthelvita, gagarinita, fluorita, hematita e

clorita como minerais secundários. É importante destacar que a rocha hospedeira do veio portador de waimirita possui altos teores de flúor, ETR e Y, além de outros elementos menos significativos para o estudo da waimirita.

### 4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MÉTODOS DE ANÁLISE

A composição química da waimirita foi determinada inicialmente ao MEV e por análises com microsonda eletrônica.

As análises por MEV (JEOL, JSM5800) foram realizadas utilizando energia de 20Kv, corrente de 10nA, durante 100 segundos, enquanto que as por microsonda (Cameca SX50) foram realizadas com energia de 20Kv e corrente de 40nA durante 20 segundos para as análises de cada um dos ETR e Y e 15Kv e 25nA para analisar Ca, Na, Al, Si e F; com o mesmo tempo de contagem. Para corrigir os erros devido às interferências nas posições dos picos dos ETR e *backgrounds* se utilizou o fator de correção proposto por Åmli and Griffin (1975).

As análises por microsonda eletrônica realizadas somente em massas de cristais de waimirita não detectaram a presença do polítipo do grupo da caulinita, porém nas análises ao MEV foi comprovada a existência de mineral deste grupo, já que apresentam como cátions detectáveis somente o Si e o Al.

Com base nos resultados das análises por microsonda, apresentados na tabela 4.1, foi possível calcular a fórmula deste novo mineral.

- a) Fórmula empírica:  $(Ca, Na, ETR, Y)F_3$
- b) Fórmula simplificada:  $(ETR, Y)F_3$

Observa-se que para a análise dos cristais do polítipo da caulinita, o ideal será o uso de MEV com WDS, já que é muito difícil separar esta fase da waimirita sem provocar alterações na composição química destes minerais.

Tabela 4.1. Resultado das análises da waimirita por microsonda eletrônica (em peso %) e fórmula estrutural

	AW1	AW5	AW7	AW	AW9	AW10	AW11	AW12	AW13	AW15	Média
F	30,29	32,85	31,07	35,84	32,62	30,68	32,63	36,47	37,66	31,26	33,14
Na	0,03	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,09	0,03	0,07	0,05	0,05
La	0,20	0,25	0,26	0,23	0,20	0,2	0,23	0,20	0,24	0,15	0,22
Ce	0,25	0,24	0,23	0,21	0,28	0,27	0,27	0,20	0,29	0,23	0,25
Sm	0,54	0,58	0,70	0,58	0,58	0,58	0,59	0,60	0,65	0,60	0,60
Nd	0,64	0,62	0,47	0,62	0,66	0,59	0,65	0,56	0,67	0,58	0,61
Yb	4,77	5,26	5,08	5,45	4,91	4,96	5,21	5,21	5,45	4,89	51,22
Eu	0,07	0,03	0,10	0,05	0,06	0,04	0,02	0,06	0,05	0,01	0,05
Gd	4,23	4,5	4,42	4,66	4,16	4,09	4,5	4,4	4,58	4,22	43,8
Dy	7,94	8,2	7,78	8,35	7,8	7,83	8,07	7,95	8,46	7,71	80,12
Er	6,13	6,71	6,76	7,15	6,4	6,17	6,62	6,84	7,24	6,26	66,34
Ca	0,93	0,92	0,96	1,03	1,04	0,86	1,06	0,87	0,92	0,97	0,96
Y	41,88	36,00	37,46	36,62	36,88	39,22	38,7	33,24	33,24	38,97	37,22
Total	97,95	96,28	95,38	100,88	95,69	95,6	98,71	96,7	99,59	95,94	97,27

Fórmula da waimirita para 100% em peso.											Média
F	68,76	74,47	72,98	75,65	74,2	72,37	73,27	77,51	77,67	72,75	74,29
Na	0,06	0,11	0,08	0,09	0,09	0,09	0,17	0,06	0,12	0,11	0,1
Ca	1	0,99	1,07	1,03	1,12	0,96	1,13	0,88	0,9	1,07	1,02
La	0,06	0,08	0,08	0,06	0,06	0,06	0,07	0,05	0,07	0,04	0,06
Ce	0,07	0,07	0,07	0,06	0,08	0,08	0,08	0,05	0,08	0,07	0,07
Sm	0,15	0,16	0,21	0,15	0,16	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17
Nd	0,19	0,18	0,14	0,17	0,19	0,18	0,19	0,15	0,18	0,18	0,18
Yb	1,18	1,3	1,3	1,26	1,22	1,28	1,28	1,21	1,23	1,24	1,26
Eu	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01
Gd	1,16	1,23	1,25	1,18	1,14	1,16	1,22	1,13	1,14	1,18	1,18
Dy	2,1	2,17	2,13	2,06	2,07	2,16	2,11	1,97	2,03	2,09	2,1
Er	1,58	1,72	1,8	1,71	1,65	1,65	1,69	1,65	1,69	1,65	1,68
Y	20,31	17,44	18,8	16,51	17,92	19,76	18,56	15,09	14,65	19,38	17,83
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fórmula estrutural calculada considerando dois cátions por fórmula unitária.

#### 4.4 DADOS CRISTALOGRAFICOS

Os dados cristalográficos, como o sistema cristalino, a classe cristalina, o grupo espacial, os parâmetros de cela, o volume da cela unitária e o número de fórmulas por unidade de célula necessitam serem determinados em cálculos de refinamento de estrutura das análises por difração de raios X.

As análises por difração foram realizadas, conforme descrição a seguir, mas ainda não foi feito o refinamento de estrutura e o refinamento atômico.

As análises por difração de raios X foram realizadas em difratômetro D-5000 - Siemens, do Centro de pesquisas em Geoquímica (CPGq) desta universidade em duas amostras; a primeira varredura abrangeu o intervalo entre 2 a  $82^{\circ}2\theta$ , com passo de  $0,02^{\circ}2\theta$  e tempo de 1s, utilizando radiação Co-K $\alpha$  e filtro de níquel. A segunda análise, no mesmo equipamento, teve o passo de  $0,0037^{\circ}2\theta$  por segundo, sendo necessárias 6 horas para a análise total e as posições dos picos foram idênticas às da primeira análise.

Os seguintes valores de distância interplanar e intensidade relativa dos picos foram determinados para a waimirita: 3,43 (100); 3,20 (87,27); 2,89 (64,54); 1,93 (54,54); 3,62 (52,72); 1,86 (47,27); 1,91 (32,72); 1,84 (29,09); 2,06 (28,18); 3,70 (22,72); 2,49 (22,27); 1,98 (20,00); 1,67 (17,27); 1,71 (16,36); 1,77 (14,54); 1,75 (13,63); 1,46 (11,81); 1,55 (10,00); 1,42 (10,00); 2,19 (9,09); 1,49 (9,00); 1,43 (9,00); 1,59 (7,27); 2,42 (6,36); 1,44 (6,36); 2,33 (5,45); 1,39 (5,45) e 2,58 (4,54).

#### 4.5 CRISTALOQUÍMICA

Neste item a IMA prevê a descrição geral, sítios cristalográficos dos cátions e fórmula estrutural do novo mineral, o que só será possível após conhecer a estrutura cristalina. Porém, considerando os raios iônicos do Y, ETR e F para diferentes números de coordenação (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>), verifica-se que a razão raio do cátion/raio do ânion têm valores variáveis entre 0,67 e 0,77. Segundo as regras de Pauling, existe a possibilidade dos cátions (Y e ETR) terem números de coordenação 6 ou 8, o que deve ser mais bem investigado, relacionando as proporções dos ETR e Y presentes com os conteúdos de flúor. Certamente com refinamento de estruturas utilizando o método de Rietveld será

possível determinar a estrutura cristalina e definir a organização dos átomos na estrutura da waimirita.

#### **4.6 APARÊNCIA GERAL E PROPRIEDADES FÍSICAS**

Enquadram-se neste item descrições do tamanho de grão ou do cristal, morfologia, tipo de agregado, cor, risco, brilho, transparência, dureza, tenacidade, clivagem, partição, fratura, densidade medida e calculada de acordo com o prescrito por Mandarino (1981a).

A waimirita ocorre em vênulas e macroscopicamente é branca e maciça, não sendo possível identificar, mesmo com auxílio de uma lupa ou microscópio óptico, seus cristais ou o agregado deles.

O que se vê é apenas uma massa branca, sem pleocroísmo, e que não possibilita determinar as propriedades ópticas.

Ao MEV (Figura 4.1), observam-se cristais ( $\cong 1\mu\text{m}$ ) em forma de placas, que formam agregados arredondados (esféricos).

#### **4.7 OUTROS DADOS**

Análises por espectroscopia no infravermelho indicaram a possibilidade da waimirita ser um mineral hidratado. Porém, devido à associação desta com um mineral do grupo a caulinita (um polítipo), a água identificada pode estar contida apenas neste mineral. Análises pontuais por infravermelho nos permitiriam ter certeza disto. Finalmente, para saber se tem  $\text{H}_2\text{O}^+$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}^-$  e o conteúdo desses íons por fórmula unitária é necessário realizar análises termo diferenciais.

O resultado de uma análise representativa por transmitância é apresentado na figura 4.2, onde se destacam os picos da água (M-OH) na região próxima a  $3700\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu<sup>®</sup> DR-8001, com transformações de Fourier, Infrared FTIR-8300, dotado de feixe laser de He-Ne a 633nm (0,5 mW) Carver Laboratory Press, modelo C n. 34000-978 e prensa hidráulica Perkin-Elmer<sup>®</sup>. Este equipamento pertence à Central Analítica do Curso de Química desta Universidade.

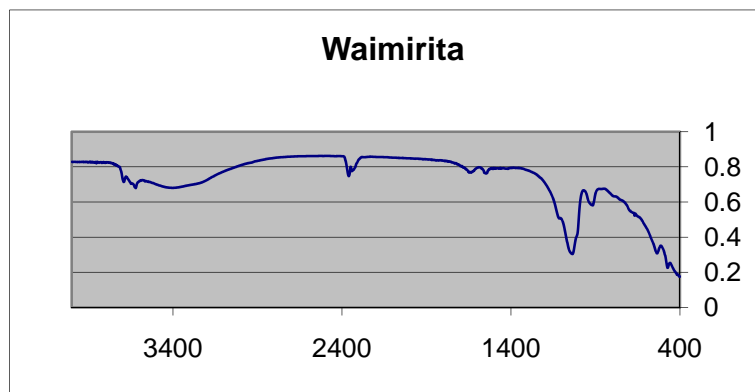


Figura 4.2 - Espectroscopia no infravermelho de waimirita associada a um mineral do grupo da caulinita.

Observa-se que com a proposição à IMA deste novo mineral, amostras da waimirita serão enviadas a museus reconhecidos pela importância ou pelo reconhecimento de sua coleção mineral, de acordo com o critério estabelecido por este órgão Dunn e Mandarino (1987) e Dunn (1988).

O cálculo da densidade da waimirita foi realizado com base no apresentado por Dana (1974) e é descrito a seguir.

$$P_p = \text{picnômetro} = 29,1852 \text{ g}$$

$$P_p + m = \text{picnômetro} + \text{mineral} = 31,2965 \text{ g}$$

$$P_p + m + a = \text{picnômetro} + \text{mineral} + \text{água} = 55,6466 \text{ g}$$

$$P_p + a = \text{picnômetro} + \text{água} = 54,1156 \text{ g}$$

$$dW = \frac{P_p + m - P_p}{P_p + a + P_p + m - P_p - P_p + m + a}$$

$$dW = \frac{31,2965 \text{ g} - 29,1852 \text{ g}}{54,1156 \text{ g} + 31,2965 \text{ g} - 29,1852 \text{ g} - 55,6466 \text{ g}}$$

$$dW = \frac{2,1113}{0,5803}$$

$$dW = 3,6382$$

Assim, pode-se concluir que a waimirita é  $\cong 3,64$  vezes mais pesada do que a água.

## 5. GEOQUÍMICA DE ETR E Y EM ROCHA TOTAL

A distribuição dos ETR e Y na diferentes fácies que constituem o granito Madeira é abordada nas linhas abaixo. A finalidade do trabalho é subsidiar os estudos mineralógicos dos capítulos anteriores, dentro do contexto geral desta tese que tem como enfoque avaliar o potencial da jazida Pitinga para exploração de ETR e Y. Assim, procura-se aqui, principalmente, caracterizar a distribuição dos ETR e Y nas diferentes fácies do granito Madeira. Não se trata, portanto, de um estudo de geoquímica de ETR e Y dirigido para a resolução de questões petrogenéticas. Assim, discussões desta natureza foram evitadas na medida do possível. Por outro lado, tratando-se de ETR e sendo o albíta granito uma rocha particularmente rica em F, uma breve investigação da possibilidade de existência de efeito *tetrad* não poderia ser descartada deste trabalho.

O estudo foi baseado nas análises de 46 (quarenta e seis) amostras de rocha total de efetuadas pelo projeto “Modelos genético e prospectivo do distrito mineiro de Pitinga (AM)”. A figura 5.1 apresenta a localização das amostras analisadas. As análises químicas foram efetuadas por ICP-MS nos laboratórios ACME e Act Labs, ambos no Canadá.

### 5.1 RESULTADOS

#### 5.1.1 *Concentrações de ETR no albíta granito*

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados das análises das amostras do albíta granito de núcleo e albíta granito de borda, respectivamente.

A concentração de ETR no albíta granito de núcleo varia de 180,76 ppm a 12.168,04 ppm, com uma concentração média de 1.725 ppm. Embora a amostra que forneceu a maior concentração de ETR seja proveniente da parte externa do albíta granito de núcleo, a maioria das amostras onde são verificadas altas concentrações provém de partes mais centrais deste corpo.

A título de comparação apenas, a concentração média da cassiterita no albíta granito de núcleo é de 1.700 ppm e as concentrações dos subprodutos Ta e Nb são da ordem de 200 ppm e de 2.000 ppm, respectivamente.

A média dos ETRL no AGN é de 1.126 ppm e a dos ETRP de 731 ppm. Embora exista em média mais ETRL, é importante destacar que, ao analisar as amostras



separadamente, verifica-se que, de um total de 20 amostras, 15 são mais ricas em ETRP, e apenas 5 em ETRL. A média de ETRP destas 15 amostras é de 556 ppm, enquanto que as de ETRL é de 356 ppm.

Destaca-se que a xenotima do albita granito de núcleo praticamente não possui ETRL. Portanto, esses elementos estão concentrados em outros minerais, como o pirocloro, torita e, subordinadamente, zircão. Todos têm distribuição errática e as percentagens modais de zircão são extremamente altas e comumente ultrapassam os 5%. Análises por microsonda em pirocloro confirmam a significativa presença de ETRL neste mineral. Relativamente à torita, ainda não foram realizadas análises por esta técnica, mas, segundo a literatura, é um mineral que comumente concentra esses elementos. Os locais com maiores concentrações de pirocloro certamente terão maiores concentrações de ETRL, diferentemente daqueles que têm xenotima. Nos trabalhos anteriores foi verificado que o pirocloro é precoce em relação à xenotima (capítulo 2). Destaca-se o fato de que as amostras com maiores teores de ETRL são as que possuem maiores conteúdos de Tb e Dy, que são elementos com grande valor econômico.

No albita granito de borda, as concentrações de ETR variam de 154,5ppm a 6.848,20 ppm, com uma média de 1.125ppm que é em torno de 35% menor do que a concentração média da fácies de núcleo.

As concentrações de Y no albita granito de núcleo variam de 35,6 ppm a 7.846,1 ppm, com uma média de 825 ppm. No albita granito de borda, as concentrações deste elemento variam de 30,9 ppm a 1.600 ppm, com um valor médio de 345 ppm. Como esperado, as variações de concentração do Y entre as diversas amostras acompanham perfeitamente as variações de ETR.

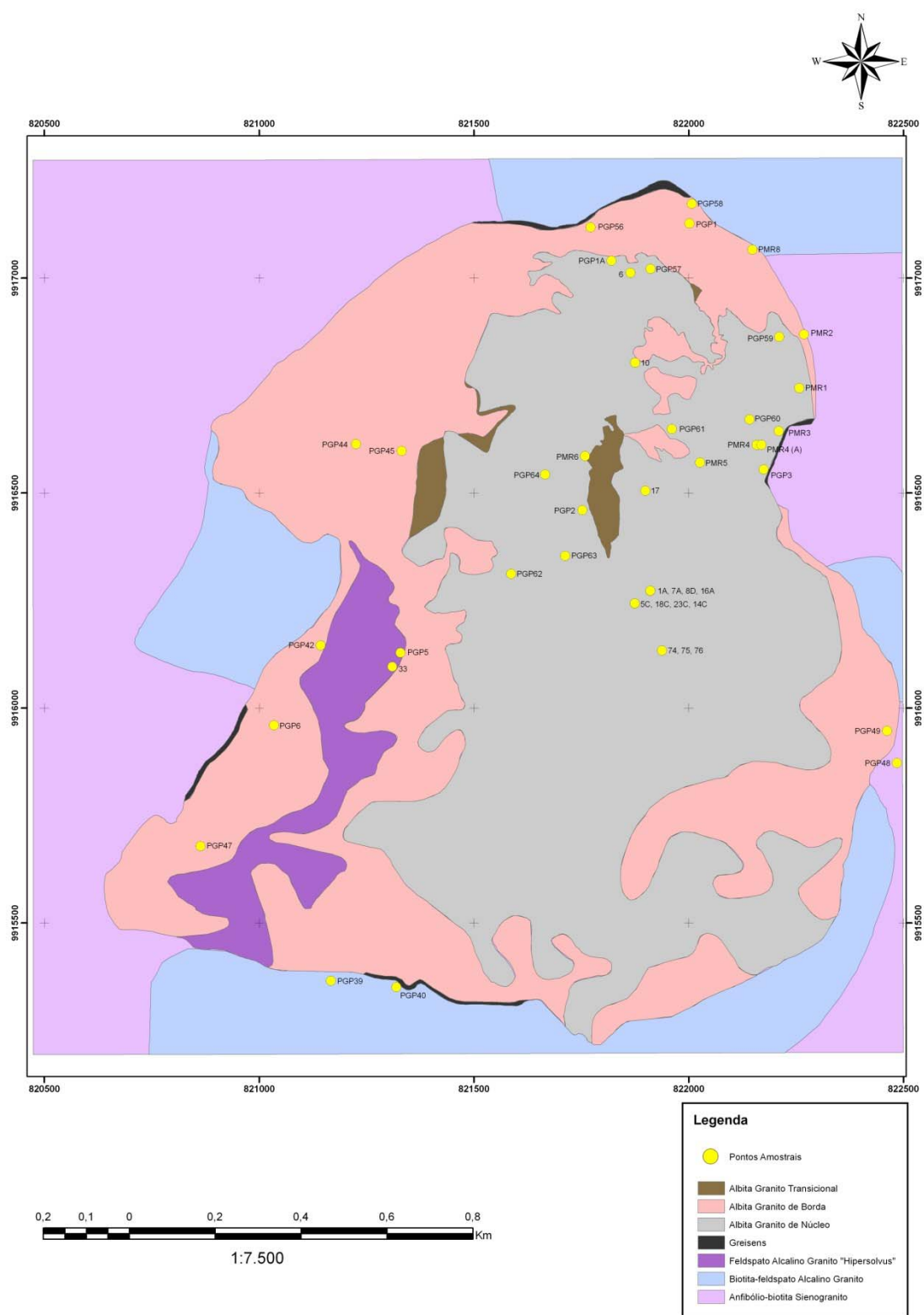


Figura 5.1 - Mapa geológico do granito Madeira (Minuzzi 2005), com localização das amostras selecionadas para análise química de rocha total.

Tabela 5.1: Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS do albíta granito de núcleo (AGN).

	PGP1A	PGP57	6	PGP59	PGP3	PGP60	PMR4A	PGP3	PGP60	10	PGP61
SiO <sub>2</sub>	70,13	69,93	71,9	70,18	70,8	70,5	66,07	70,8	70,5	69,52	69,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,34	12,64	12,83	12,05	12,77	12,16	13,54	12,77	12,16	13,02	12,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03	2,73	2,3	2,3	2,17	2,39	0,59	2,17	2,39	1,54	2,49
MgO	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,24	0,01	0,01	0,01	0,62	0,01	2,94	0,62	0,01	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	5,48	6,96	4,97	6,28	4,96	6,55	3,21	4,96	6,55	6,18	6,2
K <sub>2</sub> O	4,32	3,84	4,47	4,29	4,45	3,74	5,32	4,45	3,74	3,52	4,2
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,03	0,018	0,03	0,02	0,03	0,011	0,02	0,03	0,027	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,01	0,02	0,02	0,04
MnO	0,04	0,05	0,051	0,06	0,05	0,03	0,03	0,05	0,03	0,025	0,06
F	1,416	2,146	1,72	2,296	1,116	1,896	2,9	11160	18960	2,33	1,966
Nb	1591,9	1828,1	1300	1272,5	1563,7	1482,6	1800	1563,7	1482,6	1140	2089,3
Sn	1934	730	1600	1538	2193	874	1740	2193	874	485	2550
Ta	172,8	189,8	179	125,9	177	150,5	237	177	150,5	156	233,2
Th	747,6	1416,2	1020	467,8	1031,5	1448,4	989	1031,5	1448,4	258	901,3
U	283,3	455,4	229	403,9	223,1	359,8	453	223,1	359,8	331	232,4
Zr	4859,9	9516,1	3657	7947,1	5416	8472,7	1421	5416	8472,7	3585	7235,7
Pb	770,4	700,6	5520	687,9	508,8	503	3500	508,8	503	3600	602,1
Y	1282,6	250,2	100	92,2	123,6	221,8	1000	123,6	221,8	51,7	314,7
La	184,6	23,1	12,2	17,9	15,6	21,8	75,2	15,6	21,8	19,6	15,4
Ce	250,3	97,8	49,8	80,1	58,9	91,4	67	58,9	91,4	73,4	54,9
Pr	83,35	12,1	5,92	9,32	6,89	10,76	23,9	6,89	10,76	8,33	6,92
Nd	243,7	35,1	31,3	24,5	21,2	31	129	21,2	31	32	20,5
Sm	122,7	18,4	10,5	9,9	12	14,7	45,3	12	14,7	8,37	12,3
Eu	3,04	0,4	0,232	0,18	0,29	0,29	1,62	0,29	0,29	0,16	0,3
Gd	124,1	20,82	16,1	8,51	13,66	15,67	92,5	13,66	15,67	8,63	17,53
Tb	56,86	11,73	5,61	4,25	7,47	8,78	50,2	7,47	8,78	2,71	11,23
Dy	353,72	90,82	41,1	34,37	57,05	72,47	439	57,05	72,47	20,1	92,98
Ho	67,79	22,15	9	9,39	14,3	18,69	112	14,3	18,69	4,91	23,48
Er	208,26	84,18	35,7	40,99	55,71	75,06	403	55,71	75,06	21,3	95,86
Tm	34,22	15,76	7,96	8,6	10,69	15,02	73,8	10,69	15,02	5,11	20,55
Yb	222,02	119,58	54,9	72,44	80,47	114,51	468	80,47	114,51	36,6	156,87
Lu	25,43	16,38	7,91	10,66	11,33	15,65	60	11,33	15,65	5,48	21,04
ETRL	887,69	186,90	109,95	141,90	114,88	169,95	342,02	114,88	169,95	141,86	110,32
ETRP	1092,40	381,42	178,28	189,21	250,68	335,85	1698,50	250,68	335,85	104,84	439,54
ETRT	1980,09	568,32	288,23	331,11	365,56	505,80	2040,52	365,56	505,80	246,70	549,86
ETRL/ETRP	0,81	0,49	0,62	0,75	0,46	0,51	0,20	0,46	0,51	1,35	0,25
Y/Ho	18,92	11,30	11,11	9,82	8,64	11,87	8,93	8,64	11,87	10,53	13,40
Zr/Hf	12,11	14,23	11,95	18,05	11,72	14,43	7,32	11,72	14,43	15,00	9,90
La/Yb	0,83	0,19	0,22	0,25	0,19	0,19	0,16	0,19	0,19	0,54	0,10
Y/Yb	5,78	2,09	1,82	1,27	1,54	1,94	2,14	1,54	1,94	1,41	2,01
K/Rb	0,0004	0,0005	-	0,0006	-	-	-	0,0005	0,0005	-	0,0004
Sr/Eu	6,81	12,50	241,38	47,22	105,17	4,48	83,95	105,17	4,48	287,50	61,33
Eu/Eu*	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Ce/Ce*	0,88	2,52	1,72	2,83	2,40	2,60	0,49	3,37	3,68	2,13	2,29
T <sub>1</sub>	0,51	1,68	1,06	1,89	1,36	1,64	0,20	1,36	1,64	1,15	1,32
T <sub>3</sub>	1,95	2,36	1,31	1,89	2,22	2,30	2,27	2,22	2,30	1,07	2,80
Efeito tetrad	0,99	3,96	1,39	3,57	3,01	3,77	0,45	3,01	3,77	1,22	3,70

Tabela 5.1 (continuação): Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS do albíta granito de núcleo (AGN).

	RE PGP61	PGP2	PGP64	17	PGP62	PGP63	23C	5C	5D	1A	7A
SiO <sub>2</sub>	70	70,84	70,9	70,3	70,38	70,17	51,32	72,42	70,53	69,3	72,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,31	12,51	12,94	12,29	12,94	12,91	17,45	10,37	12,23	13,25	13,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	2,31	1,91	2,28	1,83	1,96	1,72	2,21	1,6	3,35	2,48
MgO	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01	0,03	0,01	0,15	0,01	0,27	0,01
CaO	0,01	0,01	0,1	0,17	0,12	0,47	0,04	2,3	0,1	1,29	0,27
Na <sub>2</sub> O	6,19	6,26	4,33	6,16	4,44	4,69	11	0,01	5,53	3,52	4,76
K <sub>2</sub> O	4,22	4,08	4,15	3,47	4,39	4,21	6,61	4,14	3,96	5,5	4,7
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,05	0,03	0,02	0,02	0,04	0,014	0,152	0,03	0,425	0,076
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,14	0,02
MnO	0,06	0,05	0,03	0,051	0,03	0,04	0,043	0,025	0,024	0,078	0,023
F	1,936	1,636	1,506	4,37	1,396	1,906	15,3	4,02	3,33	0,97	1,22
Nb	2039,6	840,8	1592,4	1510	1550,8	1242,2	2150	103	1020	64,4	89,5
Sn	2961	1162	1572	2260	1860	1869	129	21	579	8	34
Ta	234,4	86,8	167,7	222	177,9	124,8	230	8,4	138	0,47	6,86
Th	988,5	157,8	265,1	601	365,6	259,5	257	32,6	295	81,1	30,1
U	225,4	146,9	373,9	286	241,6	289,1	720	18,6	389	5,93	17,7
Zr	6661,5	3903,4	5434,1	9050	4749,6	5509,2	5850	295	7203	408	272
Pb	576,4	918,1	2000,4	6130	810,6	1059,2	1370	53	2580	347	222
Y	302,7	35,6	2515,4	86,1	7846,1	1778,5	170	227	84,4	1000	321
La	15,6	15,5	1244,8	13,7	2061,1	309,5	69,9	55,7	18,9	238	40,9
Ce	54,3	56,7	2698,5	50,6	3635,2	1036,9	283	147	78,2	611	114
Pr	6,77	7,09	417,91	6,11	629,39	172,52	31	16,8	9,19	71,7	14,2
Nd	20,3	22,5	1209,2	28,7	1937,9	634,4	98,8	82,4	39,9	333	64,6
Sm	12,3	7,2	376,6	10	768,7	246,4	20,1	25,4	9,87	76,8	19,1
Eu	0,3	0,12	12,7	0,23	28,3	9,45	0,347	0,686	0,18	2,6	0,443
Gd	17,25	5,45	342,27	16,2	730,9	314,77	20,4	35,8	11,4	89	24,1
Tb	11,13	2,08	137,57	4,71	277,56	146,24	6	7,43	3,51	26,7	7,41
Dy	92,03	14,53	766,19	32,2	1270	951,85	45,8	44,2	27,5	207	52,7
Ho	22,81	3,55	132,52	6,75	155,27	185,27	11,1	8,09	6,91	45,6	11,4
Er	92,45	13,97	359,92	27,4	328,73	537,11	43,1	22,2	29,8	157	37,1
Tm	19,77	3,12	53,38	6,68	46,73	77,1	8	2,86	6,73	25	5,66
Yb	153,36	25,19	315,67	49,5	272,02	441,86	56,6	14,1	48,6	141	30,7
Lu	19,93	3,76	35,9	7,73	26,64	50,67	8,09	1,67	6,9	17,9	3,76
ETRL	109,57	109,11	5959,71	109,34	9060,59	2409,17	503,15	327,99	156,24	1333,10	253,24
ETRP	428,73	71,65	2143,42	151,17	3107,85	2704,87	199,09	136,35	141,35	709,20	172,83
ETRT	538,30	180,76	8103,13	260,51	12168,44	5114,04	702,24	464,34	297,59	2042,30	426,07
ETRL/ETRP	0,26	1,52	2,78	0,72	2,92	0,89	2,53	2,41	1,11	1,88	1,47
Y/Ho	13,27	10,03	18,98	12,76	50,53	9,60	15,32	28,06	12,21	21,93	28,16
Zr/Hf	9,56	13,00	13,10	12,73	11,71	13,89	21,75	18,44	20,35	30,68	20,15
La/Yb	0,10	0,62	3,94	0,28	7,58	0,70	1,23	3,95	0,39	1,69	1,33
Y/Yb	1,97	1,41	7,97	1,74	28,84	4,03	3,00	16,10	1,74	7,09	10,46
K/Rb	0,0004	0,0006	0,0004		0,0006	0,0005					
Sr/Eu	55,67	30,83	1,90	478,26	0,90	2,40	112,39	141,40	233,33	40,38	74,49
Eu/Eu*	0,02	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Ce/Ce*	2,27	2,24	1,65	1,79	1,36	1,65	2,52	1,60	1,99	1,61	1,62
T <sub>1</sub>	1,27	1,31	0,74	1,01	0,56	1,16	1,43	0,61	1,22	0,62	0,71
T <sub>3</sub>	2,86	1,35	1,69	1,04	1,85	2,00	0,99	0,69	1,04	1,09	1,11
Efeito tetrad	3,62	1,77	1,26	1,04	1,04	2,32	1,41	0,42	1,27	0,67	0,79

Tabela 5.2: Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS do albíta granito de borda (AGB).

	PGP1	PGP56	PGP58	PMR8	PGP44	PGP45	PGP6A	PGP6B	PGP42	PGP47	PGP49	PMR2	18C
SiO <sub>2</sub>	72,38	73,38	71,78	73,34	73,9	85,43	74,7	78,43	85,27	74,51	73,14	74,07	71,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,28	14,25	12,44	12,77	12,63	6,29	11,97	8,38	5,51	12,16	13,43	13,41	13,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79	0,65	2,93	2,57	2,21	1,86	2,53	3,03	2,45	2,03	1,24	2,19	1,86
MgO	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,06	0,19	0,01	0,01	0,01
CaO	0,25	0,12	1,17	0,68	0,42	0,01	0,41	0,28	0,21	0,65	0,02	0,34	0,02
Na <sub>2</sub> O	3,77	3,88	3,76	3,75	4,74	0,04	3,92	3,54	0,08	3,84	3,78	4,44	6,03
K <sub>2</sub> O	5,14	6,46	4,92	5,37	4,17	3,84	4,53	1,45	4,41	4,27	4,59	4,22	4,49
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,01	0,03	0,033	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,07	0,02	0,026	0,042
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,03	0,08	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02
MnO	0,04	0,03	0,05	0,014	0,02	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,02	0,019	0,029
F	0,138	0,068	0,606	0,48	0,239	0,016	0,211	0,419	0,133	0,356	0,133	0,25	4,81
Nb	1709,7	1658,1	2063,2	1690	1364,4	1102,3	820,9	1300,9	1397,1	737,8	1955,9	1450	1120
Sn	2316	108	2334	2500	494	985	113	2227	489	93	2282	2720	368
Ta	192,7	208,7	205,9	194	139,2	98,6	79,7	120,1	145,7	88,8	207,5	187	151
Th	248,4	157,8	4279	283	507,8	663,4	179,5	448,2	210,4	36,1	2419,1	552	111
U	254,2	258,9	350,1	318	510,3	359,3	299,3	654	328,5	283,4	501,3	391	500
Zr	5343,9	3744,2	6628,1	3082	4482,8	2922,9	4737,1	8315,8	9088,4	5359,1	8667,2	4886	8736
Pb	1010,7	191,5	1286,5	10000	362	122,1	1667,8	8827	20	145,5	954,1	1800	1780
Y	175,3	86,4	621,7	1000	342,5	48,4	32,5	79,2	86,3	39,3	1600,4	352	30,9
La	26,9	25,1	30,3	101	218,9	19,5	13,2	31,7	25,1	17	1459,1	142	25,3
Ce	104,1	85,6	121,3	306	99,2	74,2	56,2	95,1	82,2	47,6	844,8	306	103
Pr	11,96	11,02	15,43	48,3	67,48	9,55	6,66	12,33	10,63	6,44	531,6	76,5	10,9
Nd	31,7	31,2	50,6	261	213,2	25,7	19,4	37,5	31,3	18,4	1769,7	412	33,3
Sm	11,2	12,7	28,2	85,2	55,4	7,6	5,6	10	11,2	4,7	484,1	152	6,56
Eu	0,21	0,25	0,71	1,93	1,58	0,14	0,08	0,25	0,2	0,1	17,01	3,72	0,108
Gd	10,29	10,39	39,83	110	44,8	5,49	3,88	7,79	8,88	3,23	302,16	160	4,49
Tb	5,36	4,89	21,49	42,8	15,67	2,64	1,63	3,1	3,61	1,24	103,9	46,7	1,41
Dy	41,03	32,62	162,47	313	92,46	20,65	11,53	25,42	24,89	9,23	573,26	286	11,3
Ho	10,09	6,5	37,69	65,8	17,71	5,49	3,14	7,57	6,73	2,65	96,06	48,3	3,2
Er	39,84	22,77	129,91	230	58,14	22,72	14,09	33,91	29,67	12,34	280,85	136	16,2
Tm	7,97	4,72	22,12	43,3	10,44	4,99	3,31	7,72	6,55	2,9	45,53	20,9	4,22
Yb	64,28	38,8	148,59	264	78,05	40,87	27,49	67,87	57,47	24,74	304,94	116	33,1
Lu	9,3	5,64	18,44	30,9	10,67	6,04	4,49	10,75	8,58	3,93	35,19	14,4	5,58
ETRL	186,07	165,87	246,54	803,43	655,76	136,69	101,14	186,88	160,63	94,24	5106,31	1092,22	179,17
ETRP	188,16	126,33	580,54	1099,80	327,94	108,89	69,56	164,13	146,38	60,26	1741,89	828,30	79,50
ETRT	374,23	292,20	827,08	1903,23	983,70	245,58	170,70	351,01	307,01	154,50	6848,20	1920,52	258,67
ETRL/ETRP	0,99	1,31	0,42	0,73	2,00	1,26	1,45	1,14	1,10	1,56	2,93	1,32	2,25
Y/Ho	17,37	13,29	16,50	15,20	19,34	8,82	10,35	10,46	12,82	14,83	16,66	7,29	9,66
Zr/Hf	11,00	10,04	10,06	12,33	17,01	17,10	20,56	21,83	16,72	20,65	13,26	16,56	30,33
La/Yb	0,42	0,65	0,20	0,38	2,80	0,48	0,48	0,47	0,44	0,69	4,78	1,22	0,76
Y/Yb	2,73	2,23	4,18	3,79	4,39	1,18	1,18	1,17	1,50	1,59	5,25	3,03	0,93
K/Rb	0,0011	0,0011	0,0012	-	0,0020	0,0025	0,0021	0,0011	0,0026	0,0024	0,0013	-	-
Sr/Eu	15,71	11,20	7,46	13,47	2,97	12,14	53,75	20,80	12,50	103,00	0,25	6,18	148,15
Eu/Eu*	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02
Ce/Ce*	2,66	2,28	2,25	1,27	0,34	2,46	2,59	2,06	2,19	2,02	0,39	0,83	2,64
T <sub>1</sub>	1,54	1,30	1,45	0,77	0,14	1,55	1,66	1,04	1,20	1,01	0,19	0,57	1,46
T <sub>3</sub>	2,10	2,02	2,28	1,56	1,34	1,81	1,44	1,32	1,37	1,25	1,40	1,16	0,99
Efeito tetrad	3,25	2,62	3,31	1,20	0,19	2,80	2,39	1,38	1,64	1,26	0,26	0,66	1,45

Os padrões de distribuição dos ETR normalizados ao condrito para o albíta granito de núcleo e o albíta granito de borda, são mostrados nas figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

No albíta granito de núcleo (AGN), a maioria das amostras indicam enriquecimento em ETRP ou padrão horizontalizado, comprovada pela razão La/Yb com média igual a 1. Anomalia negativa de Eu é bem pronunciada, sendo a média da razão Eu/Eu\* igual a 0,07. Entretanto a dispersão no diagrama de distribuição dos ETR é grande, tornando a média pouco representativa.

No albíta granito de borda (AGB), o enriquecimento de ETRP é evidente, com a razão La/Yb média de 0,8. As raras amostras com leve enriquecimento de ETRL têm anomalia negativa de Ce. A anomalia negativa de Eu é tão pronunciada como no AGN, sendo a razão Eu/Eu\* média igual a 0,08.

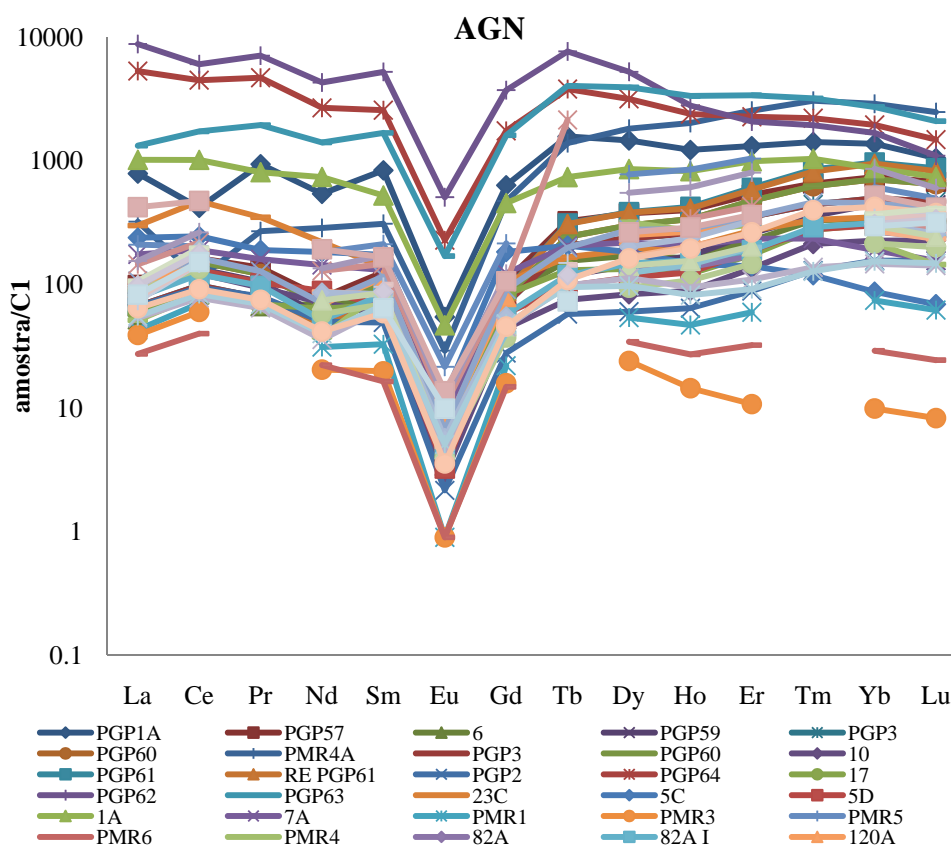


Figura 5.2 - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da subfácies albíta granito de núcleo (AGN).

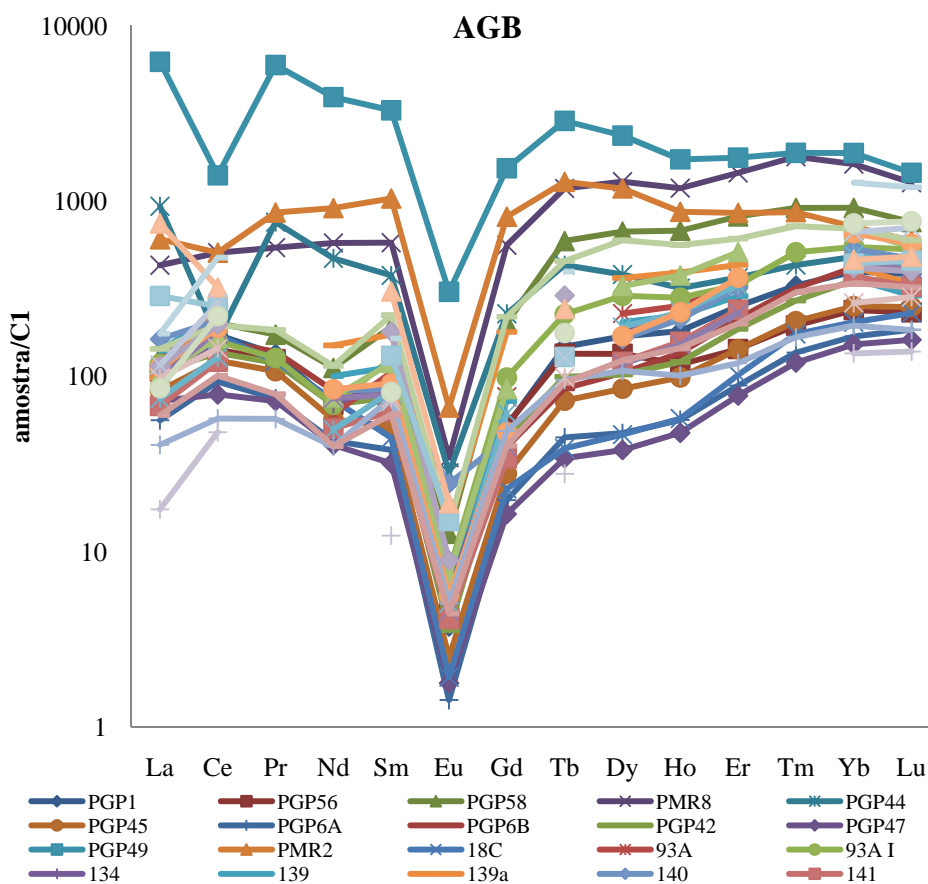


Figura 5.3 - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da subfácies albíta granito de borda (AGB).

É importante destacar o fato de o albíta granito Madeira ser muito pobre em Ca, o que implica a impossibilidade de formar apatita. Por isso, o fósforo se liga aos ETR, principalmente nos processos finais da cristalização, formando xenotima, que é o mineral de minério de ETR e Y nesta fácies. Portanto, a xenotima se concentra principalmente nas fases pegmatóides tardias, onde chega a formar cristais subédricos com até 5cm de comprimento. A pequena quantidade de cálcio no magma gerador do albíta granito também implicou a cristalização de U-Pb pirocloro e não de Ca pirocloro, que é o mineral comumente encontrado em outros granitos.

Os dados de análises químicas apresentados nas tabelas foram correlacionados estatisticamente. Este procedimento foi realizado para todo conjunto de análises e para grupos separados. Observa-se que não foram verificadas correlações importantes dos elementos maiores, menores e traços com os ETR ou com o Y. Isso pode ser explicado pelo fato destes elementos estarem concentrados em diferentes minerais (xenotima, torita, pirocloro, zircão),

que têm distribuição errática na rocha. O AGN possui porções pegmatíticas e veios tardios que cortam esta sub fácies e que são portadores de torita e xenotima.

### 5.1.2 Comparação com as demais fácies do granito Madeira e Depósito Criolítico Maciço (DCM)

Os resultados das análises químicas das demais fácies do granito Madeira e do depósito criolítico maciço podem ser observados na tabela 5.3, 5.4. As concentrações de ETR nestas rochas e no depósito criolítico maciço são muito menores do que no albita granito. Estas rochas não representam minério de ETR e Y.

Os padrões de distribuição dos ETR nas diferentes fácies, subfácies e no DCM são apresentadas nas figuras 5.3 (anfíbólio-biotita sienogranito-GRK), 5.4 (biotita-feldspato alcalino granito-BG), 5.5 (feldspato alcalino granito hipersolvus-GH), 5.6 (albita granito de borda-AGB), 5.7 (albita granito de núcleo-AGN) e 5.8 (depósito criolítico-DCM) e foram normalizados pelo condrito C1 (ANDERS; GREVESSE 1989).

No anfíbólio biotita sienogranito (RK) observa-se um padrão típico de granitos, destacando que os ETRL são enriquecidos em relação aos ETRP (Nardi 1989). Isto também é destacado pela razão La/Yb, cuja média é de 12,4. A anomalia negativa de Eu é pouco pronunciada, sendo a razão Eu/Eu\* em média de 0,31.

O padrão de distribuição dos ETR do biotita feldspato alcalino granito (BG) mostra uma dispersão dos ETRP, com conteúdos muito variáveis. Assim, a média é parcialmente representativa dos padrões apresentados pelos granitos. Verifica-se na maioria das amostras um enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP, mas este é menor do que o da fácies mais precoce, sendo a razão La/Yb em média 6,7; decorrente do aumento nos conteúdos dos ETRP. Devido a isso, em duas amostras, o padrão de distribuição dos ETR é quase horizontalizado. A anomalia de Eu é mais pronunciada que na fácies mais precoce, sendo a razão Eu/Eu\* em média de 0,15.

Similarmente ao biotita feldspato alcalino granito (BG), parte das amostras analisadas do feldspato alcalino granito *hipersolvus* (GH) mostram algum enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP, mas há três exceções, com pequeno enriquecimento em ETRP. A média da razão La/Yb igual a 6,9 e a anomalia de Eu também é similar a do biotita feldspato alcalino granito, sendo a razão Eu/Eu\* igual a 0,13. Os dados apresentados anteriormente estão sumarizados no quadro 5.1.



Tabela 5.3: Resultados das análises químicas em rocha total por ICP-MS das fácies anfibólio biotita sienogranito (GRK), biotita feldspato alcalino granito (BG), feldspato alcalino granito hipersolvus (GH) e do depósito criolítico (DCM).

	GRK PGP48	BG PGP39	BG PGP40	BG 75	GH PGP5	GH PMR22	DCM PGP2A	DCM PGP2B	DCM FC12 14C	DCM FC17 16A	DCM L54 C54
SiO <sub>2</sub>	71,6	75,02	74,89	74,38	73,98	73,6	1,25	8,52	0,71	4,38	1,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,03	13,1	12,9	11,92	12,82	12,94	24,29	23,33	22,09	24,45	24,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,36	0,69	1,03	2,58	2,3	2,21	0,04	0,04	0,04	0,12	0,04
MgO	0,38	0,06	0,07	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	1,01	0,7	0,79	1,04	0,62	0,59	0,11	0,08	0,03	0,04	0,04
Na <sub>2</sub> O	3,6	3,91	4,07	3,59	4,47	4,54	45,03	42,92	48	45,31	47,64
K <sub>2</sub> O	5,18	5,22	5,2	4,98	4,38	4,37	0,04	0,04	0,1	0,61	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,44	0,14	0,13	0,144	0,17	0,136	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MnO	0,12	0,01	0,03	0,031	0,04	0,038	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
F	0,283	0,422	0,416	1,04	0,603	0,64	5,276	5,356	6,336	7,296	6,446
Nb	26,4	31,5	30,9	122	133,9	104	15,2	66,8	13,1	50,5	1,9
Sn	18	12	11	29	57	52	203	79	5	564	2
Ta	2,5	5,2	4,8	8,53	13,1	6,48	1,4	2,1	0,6	4,9	0,2
Th	73	70,5	63,5	32,6	99,2	59,6	7,2	10,5	5	25,2	1,8
U	13,2	37,3	25,6	21,9	30,7	13	0,6	1	2,2	20,7	0,5
Zr	426,8	187,3	177,6	635	702,3	441	7	8	39,7	291,4	2,8
Pb	65,3	46,7	39,1	333	55,8	478	10000	951,8	11,5	13	64
Y	115,8	100	68,8	576	644,7	564	17,1	58,2	5,2	11,3	1,7
La	96,6	79,6	58,1	73,6	64	66,2	0,5	2,1	0,9	2,1	0,8
Ce	202,3	163,3	127,8	201	166,2	136	0,8	4,8	1,6	4,8	0,7
Pr	23,35	18,68	13,12	27,5	23,66	22,1	0,2	0,8	0,19	0,56	0,12
Nd	88	64,8	43,6	137	101,1	99,6	0,9	2,7	0,5	1,7	0,6
Sm	14,6	11,3	7,1	41,7	30,7	28,5	0,5	1,4	0,2	0,6	0,2
Eu	1,51	0,63	0,34	1,25	1,17	1,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Gd	14,07	10	6,24	53,3	38,44	34	0,68	2,11	0,21	0,52	0,32
Tb	3,07	2,12	1,36	15,7	16,3	12,7	0,29	1,05	0,08	0,26	0,11
Dy	18,67	12,19	7,85	107	126,76	102	2,42	7,81	0,63	2,18	0,84
Ho	4,31	2,81	1,97	22,3	31,92	24,1	0,67	2,01	0,2	0,74	0,2
Er	13,78	9,74	7,03	69,6	122,68	97,1	2,64	7,62	0,87	3,41	0,73
Tm	2,36	1,85	1,36	9,99	24,21	20,7	0,52	1,47	0,22	0,83	0,09
Yb	17,15	14,27	10,8	52,6	188,87	140	3,69	9,66	2,26	6,9	0,53
Lu	2,43	2,19	1,64	6,43	23,84	18	0,47	1,16	0,47	1,19	0,06
ETRL	426,36	338,31	250,06	482,05	386,83	353,48	2,95	11,85	3,44	9,81	2,47
ETRP	75,84	55,17	38,25	336,92	573,02	448,60	11,38	32,89	4,94	16,03	2,88
ETRT	502,20	393,48	288,31	818,97	959,85	802,08	14,33	44,74	8,38	25,84	5,35
ETRL/ETRP	5,62	6,13	6,54	1,43	0,68	0,79	0,26	0,36	0,70	0,61	0,86
Y/Ho	26,87	35,59	34,92	25,83	20,20	23,40	25,52	28,96	26,00	15,27	8,50
Zr/Hf	31,38	23,12	21,93	24,05	17,69	18,77	5,38	10,00	15,88	18,80	5,60
La/Yb	5,63	5,58	5,38	1,40	0,34	0,47	0,14	0,22	0,40	0,30	1,51
Y/Yb	6,75	7,01	6,37	10,95	3,41	4,03	4,63	6,02	2,30	1,64	3,21
K/Rb	0,0083	0,0054	0,0054	-	0,0015	-	0,0017	0,0006	0,0041	0,0025	0,0002
Sr/Eu	44,04	49,52	89,71	60,80	15,90	25,00	3194,00	3276,00	68,00	320,00	478,00
Eu/Eu*	0,11	0,06	0,05	0,03	0,03	0,03	0,09	0,03	0,24	0,09	0,20
Ce/Ce*	1,64	1,70	1,88	1,43	1,51	1,23	0,86	1,50	1,71	1,89	0,75
T <sub>1</sub>	0,54	0,55	0,60	0,67	0,71	0,52	0,43	0,74	0,56	0,70	0,16
T <sub>3</sub>	0,64	0,60	0,59	1,06	1,58	1,41	1,53	1,90	1,18	1,66	1,23
Efeito tetrad	0,34	0,33	0,36	0,71	1,12	0,74	0,66	1,40	0,66	1,16	0,20

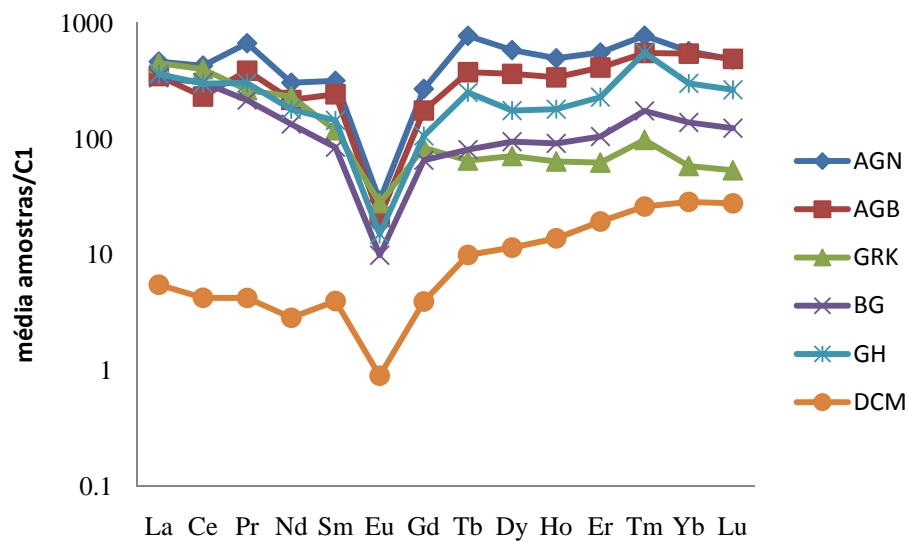


Figura 5.4 - Distribuição média dos ETR normalizados pelo condrito C1 das diferentes fácies, subfácies e do DCM do granito Madeira.

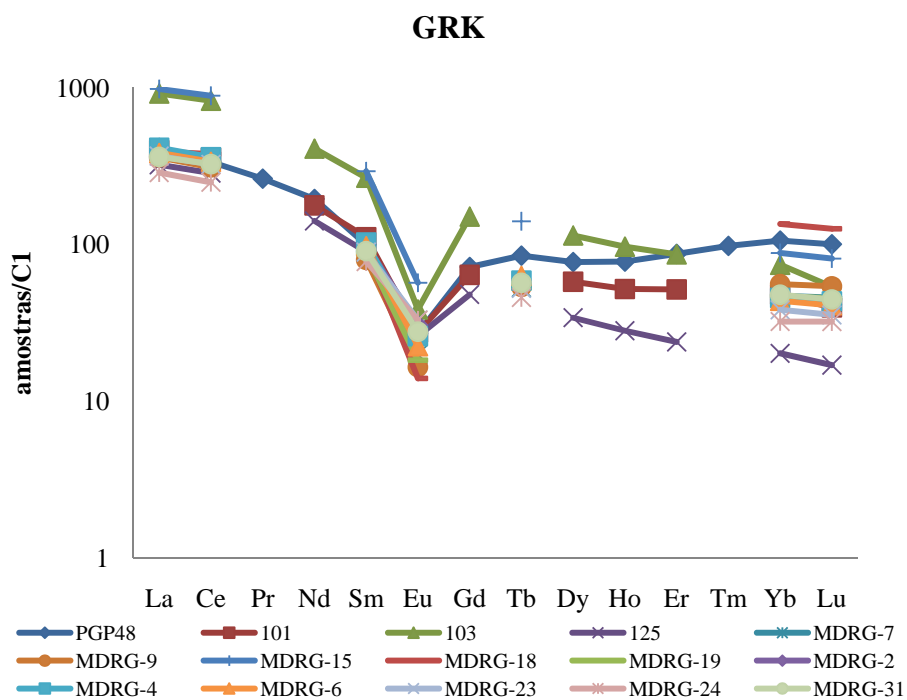


Figura 5.5 - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da fácies anfibólio-biotita sienogranito (GRK).

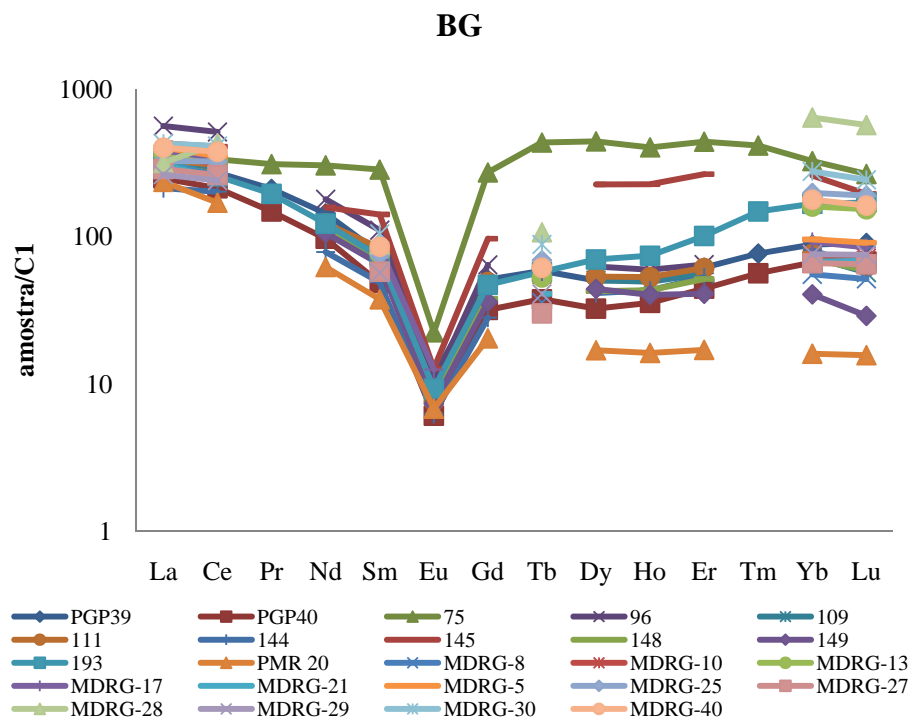


Figura 5.6 - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da fácies biotita-feldspato alcalino granito (BG).

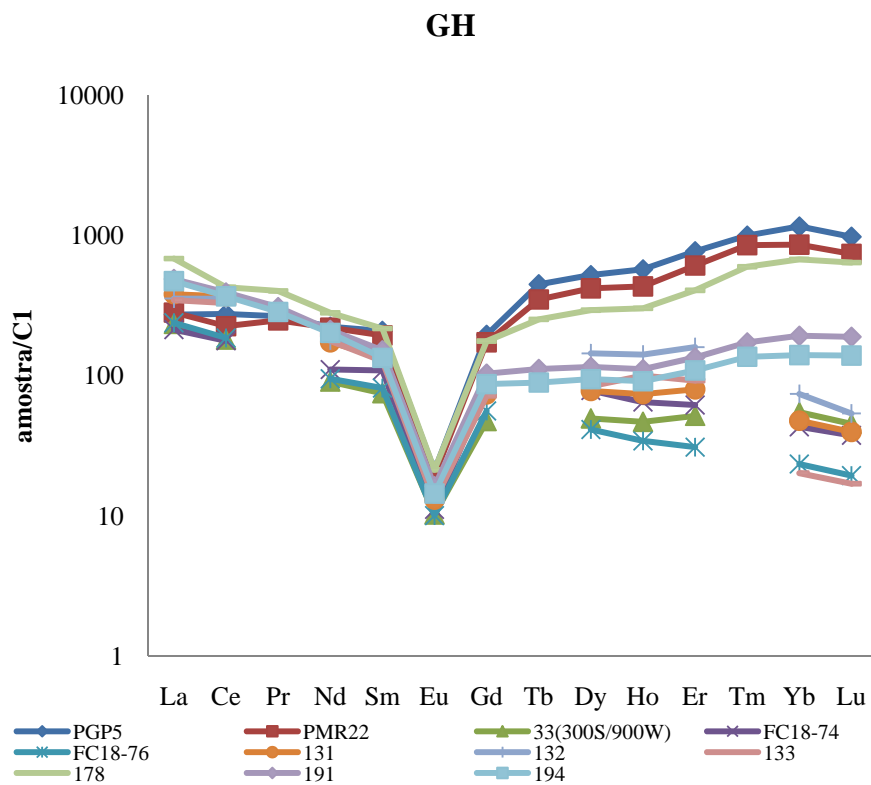


Figura 5.7 - Padrões de distribuição dos ETR das amostras da fácies feldspato alcalino granito hispersolvus (GH).

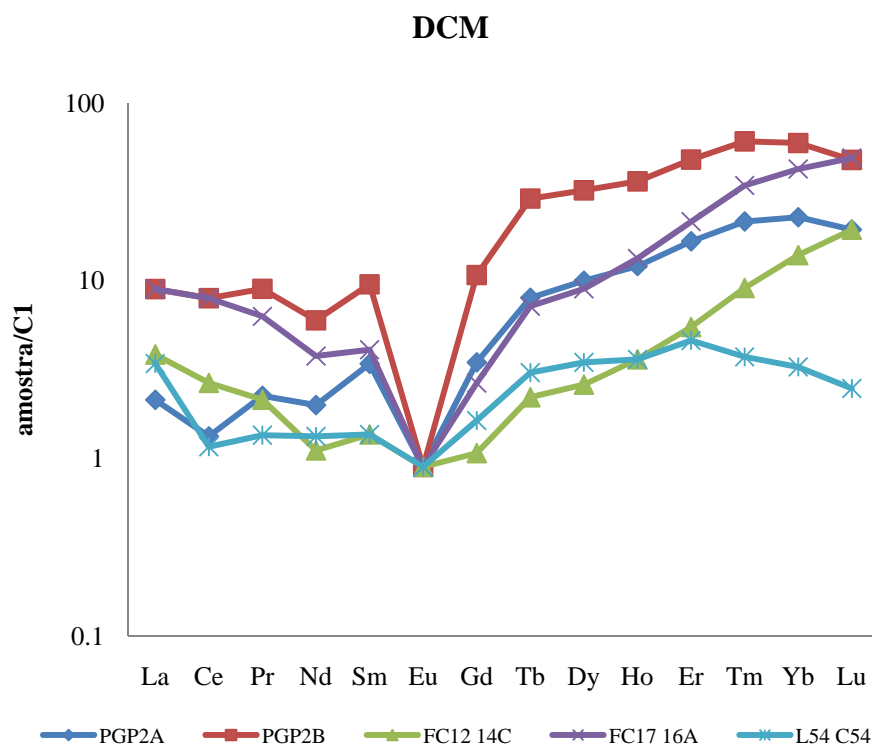


Figura 5.8 - Padrões de distribuição dos ETR das amostras do depósito criolítico (DCM).

Fácies/Razões	RK	BG	GH	AGN	AGB	DCM
La/Yb	12,4	6,7	6,9	1,0	0,8	0,27
Eu/Eu*	0,31	0,15	0,13	0,07	0,08	0,35

Quadro 5.1: Razões La/Yb e Eu/Eu\* nas fácies RK, BG e GH; nas subfácies do albíta granito (AGN e AGB) e no DCM.

Neste quadro pode se verificar o significativo aumento relativo dos ETRP em relação aos ETRL da borda para o centro do granito Madeira. Esta tendência não segue o estabelecido para os processos de cristalização verificados em granitos de outras localidades, onde os ETRL aumentam relativamente aos ETRP nas fases tardias devido ao maior raio iônico. Certamente a presença do flúor, cujos teores aumentam na fácies mais tardia (albíta granito), foi responsável pela inversão desta tendência.

Também verifica-se que, com o avanço no processo de cristalização, ocorre uma redução na razão Eu/Eu\*, significando que houve redução nos teores desse elemento com o avanço do processo de cristalização, de maneira similar aos demais ETRL.

Com a evolução do granito Madeira, houve enriquecimento dos ETRP e os ETRL permaneceram praticamente constantes (Fig. 5.2). Também é possível verificar que, embora o DCM seja relativamente pobre em ETR, ele apresenta maior razão ETRP/ETRL.

### 5.1.3 Efeito tetrad

A fim de estudar melhor a influência do flúor na complexação dos ETR, foram realizados os cálculos para verificar a presença de efeito *tetrad*. Também foram relacionados os valores deste efeito com as anomalias de Eu e de Ce, por serem elementos com valências variáveis e que podem indicar variações na fugacidade de oxigênio nas rochas. Os dados utilizados para estas correlações são apresentados nas tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.

Inicialmente, observa-se que com o estudo dos padrões de distribuição dos ETR nas diferentes fácies foi possível constatar que apresentam sempre uma significativa anomalia negativa de Eu e que o Ce tem anomalia negativa na maioria das amostras do AGB e variável nas demais.

Algumas porções do AGN menos enriquecidas em ETR (em torno de 100 vezes maiores do que o C1) apresentam efeito na primeira tetra ( $TE_1 \cong 1,34$ ), sendo estas amostras mais enriquecidas em ETRP. Esta subfácies também apresenta efeito na terceira tetra ( $TE_3 \cong 1,87$ ). O efeito tetrad total desta fácies é  $TE_t \cong 2,48$ . A quase totalidade das porções extremamente ricas em ETR (valores maiores do que 1000 vezes ao do C1) não apresentam efeito tetrad, significando que este fenômeno não está relacionado simplesmente com a abundância destes elementos. Observa-se que não existe correlação estatística entre o efeito tetrad e a anomalia negativa de Eu. Nesta subfácies ocorrem aleatoriamente anomalias positivas e negativas de Ce, que impedem verificar o efeito tetrad na primeira tetra.

Assim como no AGN, o padrão de distribuição de ETR do AGB também apresenta anomalia negativa de Eu, com alguns dados indicando efeito na primeira tetra ( $TE_1 \cong 1,45$ ). Esta subfácies também apresenta efeito na terceira tetra ( $TE_3 \cong 1,58$ ). O efeito tetrad total desta fácies é  $TE_t \cong 2,12$ . No caso do AGB não é possível relacionar a presença do efeito a alta ou baixa abundância dos ETR. Também não existe correlação do efeito tetrad com a anomalia de Eu nesta subfácies. As anomalias negativas de Ce apresentam pequena correlação com o efeito tetrad ( $\cong 0,75$ ) e não devem ter significado geoquímico.

É importante destacar que o padrão de distribuição dos ETR do granito hipersolvus também apresenta anomalia negativa de Eu, forte enriquecimento de ETRP e

efeito na terceira tetra ( $TE_3 \cong 1,49$ ). Deve-se destacar que em apenas duas amostras este efeito foi calculado e não existe sentido realizar correlações estatísticas com a anomalia de Eu ou Ce. As análises do DCM apresentaram efeito na terceira tetra ( $TE_3 \cong 1,71$ ). Também, pelo fato do efeito só existir em duas amostras, não existe sentido em correlações com o Eu e o Ce.

As demais fácies (anfíbólio biotita sienogranito e biotita feldspato alcalino granito) não apresentaram efeito tetrad.

Os valores de Y, ETRL, ETRP e as razões ETRL/ETRP, Y/Yb, Y/Ho, La/Yb, K/Rb, Sr/Eu, Zr/Hf, Eu/Eu\*, Ce/Ce\* (tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4) foram correlacionados com o efeito tetrad e com os conteúdos de flúor no AGN e no AGB. Não foram obtidos resultados expressivos nestas correlações, conforme verificado por Irber (1999) ao estudar granitos peraluminosos da Alemanha. Provavelmente, a inexistência de correlação seja devida ao fato da fácies albíta granito ser peralcalina. A fácies biotita granito é peraluminosa e necessita ser mais bem investigada.

## 5.2 DISCUSSÃO

Na evolução do granito Madeira, a correlação das fácies mais precoces (anfíbólio biotita sienogranito, biotita feldspato alcalino granito, feldspato alcalino granito *hipersolvus* e albíta granito de borda) é caracterizada pela correlação negativa de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  (-0,91) e entre  $SiO_2$  e  $Na_2O$  (-0,97) e pela correlação positiva entre  $Al_2O_3$  e  $Na_2O$  (+0,87). Ao observar os dados químicos de rocha total, uma consideração a ser feita é que a abundância de flúor interfere nos processos de cristalização. O AGN é extremamente rico em  $Na_2O$  (5,67%) e F (1,58%), mas a concentração de F no magma foi tamponada pela cristalização da criolita nesta subfácies, de modo que não se espera que a fusão residual tenha sido mais rica do que a das demais partes do albíta granito (BASTOS NETO *et al.* 2009).

A solubilidade de flúor é muito maior em fusões subaluminosas do que em sistemas peralcalinos (DOLEJS; BAKER 2007). Por isso, a razão álcali:alumina na fusão tem efeito significativo na solubilidade do flúor (BASTOS NETO *et al.* 2009). Contudo, segundo estes autores, não existem evidências que o AGN evoluiu de uma fusão subaluminosa, ou mesmo que a fase fluida do AGN tenha sido mais rica em flúor que a o AGN comum. De qualquer modo, a influência do flúor no processo evolutivo desta subfácies é indiscutível. Na literatura é destacado o fato do flúor causar enriquecimento mais pronunciado dos ETRP nos termos mais diferenciados. Certamente a complexação dos ETRP, que possuem menores raios

iônicos que os ETRL (SHANNON 1976), ocorre com maior facilidade, fato este que foi verificado na maioria das amostras do AGN.

Os ETR das rochas graníticas estão concentrados principalmente em minerais acessórios e vários autores têm demonstrado que os valores dos coeficientes de partição são fortemente relacionados com o grau de polimerização dos magmas ácidos, dependendo assim da composição desses líquidos (NARDI 1989). Assim, além do controle direto que este elemento exerce na complexação dos ETR, ele exerce também um controle adicional indireto sobre os ETR, uma vez que ele tem forte influência na polimerização do magma.

Destaca-se que as porções pegmatíticas do AGN são saturadas em H<sub>2</sub>O (COSTI 2000). Esta fusão rica em H<sub>2</sub>O também é rica em F e em elementos incompatíveis, como o ETR e Y. Por isso ocorre a cristalização de gagarinita com inclusões de fluocerita nestas porções e a xenotima cristaliza como cristais centimétricos, diferentemente da verificada nas porções não pegmatóides, onde os cristais são micrométricos. Os feldspatos destas paragêneses, assim como a polilitionita, também são pegmatóides. Além disso a xenotima comumente aparece intercrescida com torita e esta com zircão, porém não foi observada a relação entre a xenotima e o zircão, embora existam em uma mesma lâmina.

Em síntese, a riqueza de F do albita granito explica os importantes conteúdos de ETR desta fácies em relação às demais fácies, assim como explica as maiores concentrações de ETRP em relação aos ETRL.

Mineyev (1963) afirma que os ETR formam complexos com os elementos alcalinos e o flúor e migram para as porções apicais das intrusões graníticas. No caso do AGN estes elementos estão ainda mais concentrados nas porções pegmatíticas e provavelmente eram muito ricos na porção apical do granito. Assim, no que tange aos ETR, um fator a considerar na lavra e beneficiamento do granito Madeira é que as maiores concentrações de xenotima localizam-se nas partes centrais e nos níveis superiores do corpo. De forma geral, pode-se afirmar que as partes mais internas do AGN (mais afastadas da borda) tiveram condições de cristalização mais estáveis e possuem uma quantidade maior de albita granito pegmatítico. Considerando que junto com a xenotima existem outros minerais de interesse econômico (pirocloro/columbita, cassiterita, polilitionita e zircão), a lavra deverá contemplar a exploração de vários minérios e adequar os processos de beneficiamento para processá-los separadamente.

A anomalia negativa de Ce no AGB deve ser mais bem estudada em trabalhos futuros. Esta subfácies é descrita na literatura (MINUZZI 2005) como sendo mais oxidada e, assim, o teor de Ce<sup>4+</sup> deve ser relativamente maior. Portanto, deveria ocorrer uma anomalia

positiva deste elemento, de maneira similar ao que ocorre nos perfis intempéricos, devido a oxidação do  $Ce^{3+}$  para  $Ce^{4+}$ , o que não é verificado. Outra possibilidade pode estar relacionada ao  $Ce^{4+}$ , que por ter raio menor se assemelha mais aos ETRP (menor raio) e teria concentrado mais no AGN, onde os elementos com maior raio concentram mais nas fases finais do processo de cristalização. A possibilidade do flúor ser o responsável pela complexação do Ce como causa desta anomalia deve ser descartada, pois, embora o conteúdo F no AGN seja de 16002ppm e no AGB de 7457ppm, não existe correlação entre estes elementos nestas subfácies. Este fato pode estar relacionado com a alta fugacidade de oxigênio durante a cristalização do AGB.

O efeito *tetrad* era esperado na fácies albíta granito pois, segundo Irber (1999), está relacionado às rochas ígneas diferenciadas, que são interpretadas como transicionais entre o fim de sistema magmático e hidrotermal de alta temperatura. Este autor também verificou a importância da complexação por F no fracionamento de ETR pela correlação positiva do efeito *tetrad* com os conteúdos de F em rocha total. Ele considera, ainda, que o F é o agente complexante mais importante nos fluidos dos estágios tardios dos granitos por ele estudados, sendo a presença de topázio e fluorita indicativos disto (WOOD 1990).

O efeito *tetrad* não tem relação com a localização das amostras no granito, ou seja, ocorre aleatoriamente dentro do granito. De uma forma geral, é possível verificar que o efeito *tetrad* aparece nas porções do granito relativamente mais ricas em flúor (AGN = 2,7%, AGB = 0,6%, granito hipersolvus = 0,6%) e no DCM, enquanto o anfibólio-biotita sienogranito e o biotita-feldspato alcalino granito, que não apresentam esse efeito têm, respectivamente, 0,2 e 0,4% de flúor. Nestas porções, este efeito é muito mais freqüente na terceira tetra, o que está provavelmente relacionado ao enriquecimento relativo em ETRP nas fácies tardias. As correlações estatísticas do efeito *tetrad* com a razão ETRL/ETRP e com os teores de flúor ou com as anomalias de Eu ou Ce, não mostraram valores significativos, indicando que este efeito não deve ser devido simplesmente a existência de flúor no magma que originou o granito Madeira. Assim, outros fatores devem ter influenciando a existência do efeito *tetrad* neste granito. Não foram realizadas correlações com fatores físicos que interferem no processo de cristalização, como, por exemplo, a temperatura.

### 5.3 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

- 1) No granito Madeira, as maiores concentrações de ETR ocorrem no albíta granito; as fácies mais precoces (granito rapakivi e biotita granito) podem localmente apresentar



concentrações de ETR relativamente altas, mas não se trata de rochas com potencial para serem exploradas para estes elementos.

- 2) Os padrões de distribuição dos ETR no albita granito são claramente relacionados à riqueza desta rocha em flúor.
- 3) A ocorrência de feito tetrad parece estar em muitos casos diretamente relacionada à riqueza de F na rocha. Mas, possivelmente, este não é o único controle para a ocorrência deste efeito.
- 4) As concentrações de ETR na subfácies albita granito de núcleo variam de 180,76 a 12.168,04 ppm, com um valor médio de 1.725 ppm. No albita granito de borda, as concentrações de ETR são da ordem de 35% menores do que aquelas da subfácies de núcleo.
- 5) Com algumas exceções, as maiores concentrações de ETR ocorrem nas amostras coletadas nas partes mais centrais do albita granito de núcleo. Acredita-se que análises de um número maior amostras permitirão delimitar com uma boa precisão uma zona de minério mais rico na parte central do corpo. Portanto, a possibilidade de explorar apenas minério com teor relativamente alto pode e deve ser considerada em Pitinga.
- 6) Em outras partes do mundo há depósitos explorados para ETR nos quais as concentrações destes elementos são ainda menores do que as de Pitinga. Trata-se de depósitos de tipo *placer*, nos quais os custos de desmonte do minério são muito baixos e não há custos de moagem, viabilizando a exploração de minério de baixo teor. No caso de Pitinga, a produção apenas de ETR a partir da rocha dura com as concentrações encontradas seria totalmente inviável economicamente, mas, como já ocorre o desmonte e britagem do albita granito para produção de cassiterita, pirocloro e columbita, a exploração de ETR como subproduto certamente pode ser facilmente viabilizada.
- 7) Um possível inconveniente para a exploração dos ETR em Pitinga é que as concentrações encontradas não correspondem apenas à xenotima: uma parte dos ETR se encontra em zircão, pirocloro e, possivelmente, também na torita. Por outro lado, os

ETR mais valiosos são os ETRP, que caracteristicamente ocorrem na xenotima. Além disso, as amostras de albita granito com as maiores concentrações de ETRL são também as que apresentam as maiores concentrações de Dy, o mais valioso dos ETRP. A possibilidade de separação de ETR a partir do pirocloro, quando da obtenção da liga de Fe-Ta-Nb, deve ser levada em consideração pelos mineradores. Já no caso do zircão e torita, há questões adicionais a serem consideradas por tratar-se de minerais com alto conteúdo de elementos radioativos (U e Th, respectivamente).

## **6 DISCUSSÃO INTEGRADA DOS DADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS**

### **6.1 IMPLICAÇÕES DO ESTUDO NO ENTENDIMENTO DA EVOLUÇÃO DO SISTEMA ALBITA GRANITO**

A cristalização do granito Madeira ocorreu da borda para o centro do plúton, sendo que as fácies mais tardias são mais diferenciadas e enriquecem em elementos incompatíveis como os ETR, Y, Sn, Nb, Ta, Zr e outros. O aumento significativo nos teores de flúor para as fases finais promoveu grandes modificações nos processos de cristalização, invertendo a ordem de cristalização de muitos minerais e promovendo, também, enriquecimento de elementos do grupo 1A da tabela periódica, especialmente do Na. Com isto houve a formação de significativa quantidade de albita e dos bolsões de criolita formadores do DCM. Entretanto, observa-se que, no estudo geoquímico do granito Madeira, o depósito criolítico deve ser analisado separadamente do resto do corpo granítico por ser produto da cristalização de um fluido hidrotermal residual e não de um magma. Por isso as concentrações dos elementos químicos neste corpo não seguem a evolução observada para as demais porções do granito. A criolita maciça é pobre em ETR e Y, não havendo maiores considerações a serem feitas aqui sobre o depósito criolítico.

O albita granito (AGN e AGB) tem composição muito diferente das demais fácies, o que é bem expressivo na análise dos elementos menores e traços, como o Nb, Ta, Pb, Sn, Th, U, Zr, Y e ETR. A comparação do AGN com o AGB possibilitou concluir que existem muitos elementos com comportamento similar, porém ocorrem diferenças significativas principalmente nos teores de Na e F (menores no AGB) e nos conteúdos de Y e ETRP, também relativamente menores no AGB. Durante a cristalização do AGB, o Y e os ETRP devem ter se concentrado mais na fase fluida e, provavelmente, promoveram a cristalização de maior quantidade de xenotima nas porções pegmatíticas do AGN. Este comportamento é contrário do esperado, pois os ETRL, por terem maior raio, deveriam ser mais incompatíveis, certamente isso também é decorrente das altas concentrações de flúor. Destaca-se que esta informação tem um significado econômico importante no caso de exploração de ETR e Y no albita granito.

Relativamente aos padrões de distribuição dos ETR nas diferentes fácies, foi possível constatar que eles apresentam sempre uma significativa anomalia negativa de Eu e que o Ce tem anomalia negativa na maioria das amostras do AGB e variável nas demais amostras. A possibilidade de o flúor ser o único responsável pela

complexação do Ce e causar esta anomalia deve ser descartada, pois, embora o conteúdo médio de F no AGN seja 16.002 ppm e no AGB de 7.457 ppm, não existe correlação entre estes elementos nestas subfácies. Isso significa que a complexação dos ETR pelo flúor foi afetada por outros fatores.

Das diferentes razões entre elementos cabe destacar a de Y/Ho, onde é possível verificar que os conteúdos de Ho aumentam mais para as fases tardias do que o de Y, fazendo com que esta razão seja menor no albíta granito (AGN e AGB); assim neste caso o Ho é mais incompatível do que o Y. De acordo com Bau e Dulski (1995), o fracionamento Y-Ho depende da composição do fluido e é gerado durante a migração deste. Em soluções aquosas, a estabilidade dos ETR cresce conforme o número atômico. Em soluções com precipitação de fluorita, onde a especiação dos ETR é dominada por flúor-complexos, o Y comporta-se como um pseudolantanídeo mais pesado como o Lu, entretanto sob a influência de ligantes fracos, o Y atua como um pseudolantanídeo leve a médio. Por isso é muito importante conhecer os agentes complexantes.

Considerando que o Y tem correlação maior com os ETRL no AGN do que com os ETRP, e que ocorre o contrário no AGB, esse elemento não pode ser somado aos ETRL ou aos ETRP nestas subfácies a fim de realizar cálculos estatísticos. Portanto, o comportamento do Y, algumas vezes como ETRL outras como ETRP, é muito complexo e deve ser mais bem estudado em trabalhos futuros. Tanto o Zr quanto o Hf aumentam para as fases mais tardias, porém o Hf é mais incompatível que o Zr fazendo com que a razão Zr/Hf diminua para as fases finais da cristalização.

O efeito tetrad não tem relação com a localização das amostras no granito, ou seja, ocorre aleatoriamente dentro do granito. De uma forma geral, é possível verificar que o efeito tetrad aparece nas porções do granito relativamente mais ricas em flúor (AGN = 2,7%, AGB = 0,6%, granito hipersolvus = 0,6%) e no DCM, enquanto o anfibólio-biotita sienogranito e o biotita-feldspato alcalino granito, que não apresentam esse efeito têm, respectivamente, 0,2 e 0,4% de flúor. Nestas porções, este efeito é muito mais freqüente na terceira tetra, o que está provavelmente relacionado ao enriquecimento relativo em ETRP nas fácies tardias. As correlações estatísticas do efeito tetrad com a razão ETRL/ETRP e com os teores de flúor ou com as anomalias de Eu ou Ce, não mostraram valores significativos, indicando que este efeito não deve ser devido simplesmente à existência de flúor no magma que originou o granito Madeira. Assim, outros fatores devem ter influenciando a existência do efeito tetrad neste granito.

Dos diversos modelos propostos para a evolução do sistema albita granito de Pitinga, apenas 2 deles permanecem em discussão à luz do conhecimento atual. São eles o desenvolvido por Costi e colaboradores, revisado por Costi *et al.* (2009), e o desenvolvido por Bastos Neto e colaboradores, revisado por Bastos Neto *et al.* (2009).

Segundo o modelo de Costi, o magma do albita granito evoluiu para uma fusão extremamente enriquecida em F e este enriquecimento levou à sua segregação em duas fusões distintas, uma rica em água e pobre em F que originou os pegmatitos existentes na porção central do corpo e outra pobre em água e rica em F que originou o depósito criolítico maciço. Ainda segundo este modelo, o albita granito de borda foi formado pelo autometassomatismo do albita granito de núcleo. O modelo de Bastos Neto considera que este extremo enriquecimento em F não ocorreu, pois a fugacidade de F no magma foi tamponada pela cristalização de criolita desde o estágio inicial até o estágio mais tardio da evolução magmática. O magma teve um conteúdo de água finito, gerando uma transição magmático-hidrotermal abrupta e o início da formação do depósito criolítico maciço em ambiente hidrotermal. O presente estudo gerou diversas informações com implicações nos modelos acima.

A xenotima disseminada do albita granito de núcleo é um pouco mais rica em ETR do que as demais e é muito mais rica em F do que as demais xenotimas. Ela não apresenta variação composicional significativa entre amostras da borda ou do centro do corpo de albita granito de núcleo, nem zonação na escala de cristal. Estes dados são condizentes com a idéia de que a fugacidade de F no magma albita granito de núcleo, embora tivesse sido alta, foi constantemente tamponada pela cristalização de criolita. Uma variação na fugacidade de F no magma só ocorreu quando da exsolução de uma fase aquosa, dando origem ao albita granito pegmatítico, cuja xenotima possui menos F do que a xenotima disseminada. Esta variação foi, portanto, contrária à proposta por Costi que defende o enriquecimento em F ao longo do processo de cristalização do albita granito de núcleo. Por outro lado, o fato da xenotima mais rica em F (a disseminada) ser também a que possui o maior conteúdo de ETR é coerente com o demonstrado no estudo de geoquímica de ETR em rocha total, no sentido de que o F é o principal responsável pela riqueza e padrão de distribuição dos ETR no albita granito.

No albita granito de borda, a mineralização de F é representada por fluorita secundária a qual, segundo o modelo de Costi, substituiu a criolita primária, o que implica que o magma das partes do albita granito de núcleo que se transformaram em albita granito de borda também tiveram uma alta fugacidade de F, caso contrário não teriam ocorrido

condições necessárias para a formação de criolita magmática. Entretanto, a baixa (ou nula) concentração de F da xenotima do albita granito transicional parece indicar condições de fugacidade de F muito inferiores às observadas no albita granito de núcleo. Há que se considerar, portanto, a possibilidade de que o albita granito de borda tenha sido originalmente uma rocha com características distintas daquelas do albita granito de núcleo e que a fluorita que nele ocorre seja relacionada a um aporte de F e não à transformação de criolita primária. Este aporte poderia ser atribuído a fluidos hidrotermais ascendentes e/ou migrando lateralmente a partir da zona central do albita granito, onde ocorre o depósito de criolita maciça, cuja origem hidrotermal foi comprovada pelo estudo detalhado de suas inclusões fluidas efetuado por Bastos Neto *et al.* (2009). A interação com fluidos provenientes das encaixantes também pode ser possível, haja vista a necessidade do aporte de Ca para explicar a recristalização de fluorita.

O albita granito pegmatítico representa a ocorrência de condições de saturação de água na fusão e sua abundância nas partes centrais do albita granito são relacionadas a uma cristalização progressiva e sem perturbação, da borda para o centro do corpo. Esta fase rica em água foi claramente enriquecida também em Na, Al, F, como indicado pelos grandes cristais de criolita e pela presença de gagarinita, mas também foi enriquecida em elementos incompatíveis como Zr, Th, U, ETR e Y, como é de se esperar para um pegmatito.

A mineralização de gagarinita formou-se neste “estágio pegmatítico” e os estudos aqui efetuados apontam que a origem da fluocerita associada ocorreu por exsolução. Neste sentido, conforme suposto por Pires (2005), existiu uma gagarinita inicial metaestável, cuja composição foi calculada por esta autora. Esta composição é extremamente interessante por tratar-se, comparativamente às composições deste fluoreto disponíveis na literatura, da mais rica em ETR, de ter o maior conteúdo de Y + ETR e de ser a única com  $Y/REE \cong 1$ , e por ter um padrão de distribuição dos ETR idêntico ao do albita granito. A gagarinita inicial reflete exatamente o que foi a composição do sistema albita granito neste estágio em que se formou o albita granito pegmatítico, associado à exsolução de uma fase aquosa e caracterizado pela riqueza em F e ETR. Neste sentido, a coexistência de uma fusão também enriquecida em F, mas depletada em água, como geradora do depósito criolítico (Costi 2000) é muito pouco provável que tenha ocorrido.

## 6.2 SÍNTESE DOS PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES DOS ESTUDOS MINERALÓGICOS

Em todas as amostras do albita granito estudadas, a xenotima pertence à paragênese magmática. Ela ocorre como cristais disseminados no albita granito de núcleo e no albita granito transicional (com dimensões de 0,05 a 0,5mm no primeiro e duas a três vezes maiores no segundo), podendo constituir excepcionalmente até 1% por vol. da rocha, ou na forma de cristais milimétricos a centimétricos no albita granito pegmatítico.

Não se observa variações químicas extremas no conjunto de xenotimas associadas a esta rocha que são caracterizadas por um alto conteúdo de ETRP (de 0,37 a 0,54 unidades por fórmula). Mas, no detalhe, foram constatadas variações sistemáticas nos conteúdos de ETRP e Y que são claramente relacionadas às variações texturais do albita granito: a xenotima disseminada no albita granito é a que possui as maiores concentrações de ETRP (0,48 a 0,54 unidades por fórmula). A xenotima do albita granito pegmatítico possui um conteúdo intermediário de ETRP (0,39 a 0,49 unidades por fórmula). O albita granito transicional possui dois tipos de xenotima, uma com conteúdo de ETR semelhante ao albita granito pegmatítico e outro com as menores quantidades de ETRP verificadas neste mineral (até 0,33 unidades por fórmula).

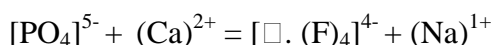
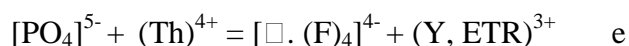
Relativamente aos demais minerais associados à xenotima, pode-se afirmar que o pirocloro, a torita, o zircão e a cassiterita são precoces, sendo que o pirocloro retém os ETRL e o U, que poderiam ser incorporados na xenotima. Dessa forma, os ETR que substituem o Y são essencialmente os ETRP e destes, os conteúdos de Gd e Dy são relativamente menores. Mesmo assim, a xenotima do albita granito Madeira tem maior conteúdo de ETR do que as verificadas na literatura. Os padrões de distribuição dos ETRP em todas as variedades composicionais de xenotima são muito semelhantes aos das respectivas rochas em que elas ocorrem.

Os conteúdos dos actínídeos U e Th e de Ca em todas as variedades de xenotima são relativamente muito baixos e a correlação positiva entre o Si e o Th indica a ocorrência de substituição do tipo torita:  $Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$ .

Quanto ao conteúdo de F, a xenotima do albita granito mostra 3 comportamentos bastante distintos. Na xenotima disseminada no albita granito, o F está presente em todos os cristais analisados e geralmente com altas concentrações (atinge até 0,65 unidades por fórmula). Na xenotima do albita granito pegmatítico, o F também foi detectado em todas as análises, mas as concentrações são tipicamente menores (até 0,5 unidades por

fórmula) do que as xenotima da anterior. A xenotima do albita granito transicional apresenta as concentrações de F mais baixas (até 0,33 unidades por fórmula) ou não apresenta este elemento em sua estrutura.

A incorporação do F na estrutura da xenotima deve ocorrer segundo as substituições:



As substituições acima permitem compatibilizar algumas das principais características químicas observadas nas xenotimas ricas em F: correlações negativas entre F e P, e entre F e Ca, enriquecimento em Na e empobrecimento em actínídeos.

As xenotimas de Pitinga apresentam os menores valores de parâmetro  $c$  entre todas as xenotimas naturais, o que é compatível com os seus altos conteúdos totais de ETR e, principalmente, com a predominância de Yb e Er. Comparando-se os parâmetros das xenotimas de Pitinga entre si e com o padrão sintético  $\text{YPO}_4$ , constatam-se discrepâncias (relações invertidas com o padrão sintético e modificações dos parâmetros  $a$  e  $c$  em diferentes proporções) provavelmente relacionadas à substituição de O por F ou às substituições, envolvendo outros cátions, que ocorreram para compensar a introdução deste halogênio no lugar de parte do O.

Os dados obtidos por MSE nos cristais de xenotima permitiram a construção de uma isócrona e a determinação da idade de  $1838 \pm 145\text{Ma}$  para este mineral. A idade obtida é compatível com a esperada para essa fácies, mas o erro é muito grande, de modo que esta datação não possibilitou atingir o objetivo principal, que era tentar obter uma idade mais precisa do que as já disponíveis para o albita granito.

A gagarinita ocorre na base da Zona Criolítica B, entre as cotas -94m e -140m, como cristais isolados, acastanhados, translúcidos, com brilho vítreo a resinoso e com fraturas irregulares. Sua ocorrência é associada ao albita granito pegmatítico e à auréola pegmatítica no entorno do depósito criolítico maciço. Não há gagarinita sem inclusões de fluocerita, nem fluocerita não incluída em gagarinita. Os dois minerais se formaram anteriormente à criolita maciça.

As inclusões de fluocerita na gagarinita podem ter as mais variadas formas e dimensões. Os cristais de fluocerita podem ser orientados, mas não acompanham linhas de



crescimento da gagarinita e sim planos de fraqueza ou clivagens da fase hospedeira. Não há proporcionalidade entre densidade e tamanho dos grãos de fluocerita.

A composição da gagarinita difere daquelas estudadas por outros autores por apresentar conteúdos menores de Ca e Na e conteúdos maiores de Y e ETR. No presente caso, a gagarinita contém maior conteúdo de Y do que o de ETR. Entre os ETR, o conteúdo mais alto é o de Dy, sendo o conteúdo dos ETR mais pesados, como o Yb, muito inferior.

A fluocerita do granito Madeira é do tipo cérica. Ela contém quantidades significativas e similares entre si de La e Nd. E possui também Na e Ca, ambos com baixos conteúdos que foram provavelmente herdados da fase hospedeira.

Na gagarinita ocorre uma redução brusca nos conteúdos dos ETRL na próximo ao contato com a fluocerita, tanto onde há abundância de cristais de fluocerita, quanto onde estes são pouco numerosos. As composições dos dois minerais são independentes do tamanho dos grãos de fluocerita e das densidades relativas de gagarinita e fluocerita.

Os estudos estruturais por difração de raios X pontual e por microscopia eletrônica de transmissão possibilitaram determinar os parâmetros cristalográficos da fluocerita de Pitinga ( $a = 5,97$  a  $5,99$  e  $c = 3,50$  a  $3,53$ ). O parâmetro cristalográfico  $a$  é maior do que o obtido por outros autores e o parâmetro  $c$  é menor. À luz dos dados disponíveis, as modificações nestes parâmetros são atribuídas à presença significativas de La e Nd em solução sólida.

As inclusões fluidas na gagarinita foram agrupadas em 3 FIA (*Fluid Inclusions Assemblage*). A FIA 1 é constituída por inclusões fluidas predominantemente bifásicas (L+V) e trifásicas (L+V+S), com grau de preenchimento de 8% a 25% de fase vapor e com freqüentes evidências de estrangulamento. A temperatura do eutético (entre  $-55^{\circ}\text{C}$  e  $-40^{\circ}\text{C}$ ) indica sistemas salinos complexos e as salinidades distribuem-se entre 2% e 21% em equivalente NaCl, com uma maior concentração entre 10% e 15% em eq. NaCl. A temperatura mínima de formação da gagarinita foi de  $350^{\circ}\text{C}$  (temperatura mínima das inclusões trifásicas). As temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas variam desde  $100^{\circ}\text{C}$  até  $250^{\circ}\text{C}$ . Tentativamente interpreta-se estas IF como relacionadas à exsolução.

A FIA 2 da gagarinita é constituída por inclusões extremamente finas (sem condições de realização de análises microtermométricas) e alongadas, dispostas no entorno das inclusões de fluocerita. Essas inclusões não estão orientadas e não caracterizam a cicatrização de fraturas e estão relacionadas a outro evento indicando que a fluocerita não se formou no mesmo momento que a gagarinita, favorecendo a hipótese de exsolução. A FIA 3 é

constituída por inclusões aquosas relacionadas a fluidos secundários mais recentes, provavelmente de baixa temperatura.

As inclusões fluidas da fluocerita são raras, pequenas ( $<5\mu\text{m}$ ) e de difícil observação por causa de efeitos de reflexão da luz na interface com a gagarinita hospedeira. As inclusões são poligonais irregulares, bifásicas e parecem isoladas (provavelmente são primárias). Em apenas 2 inclusões foi possível determinar: temperaturas de congelamento de  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-61^{\circ}\text{C}$ , temperaturas do eutético de  $-50^{\circ}\text{C}$  e  $-57^{\circ}\text{C}$ , temperaturas do início da fusão do hidrato de  $-32^{\circ}\text{C}$  e  $-28^{\circ}\text{C}$  e temperaturas da fusão final do gelo de  $-7^{\circ}\text{C}$  e  $-11^{\circ}\text{C}$ , indicando salinidades na faixa de 8% a 10% em eq. NaCl.

A integração do conjunto de dados levantados pelas diversas técnicas empregadas no estudo da gagarinita e da fluocerita mostra que a hipótese de que estes minerais se formaram por co-precipitação é muito pouco provável. O estudo indica como hipótese muito mais provável que a fluocerita tenha se formado por ex-solução a partir de uma gagarinita inicial meta-estável. As relações de corte entre a fluocerita e a criolita maciça de veios que cortam cristais de gagarinita mostram que a exsolução ocorreu anteriormente à formação da criolita maciça.

O abaixamento da temperatura do sistema desestabilizou a gagarinita inicial e, assim, os cátions de raio iônico maior do que o do Sm foram exsolvidos, formando a fluocerita rica em ETRL (do La ao Nd). Consequentemente, a fase hospedeira foi empobrecida nestes elementos. O Eu, entretanto, não se comportou como os ETR de raios iônicos menores do que o do Sm. Isto causou uma anomalia positiva na fase exsolvida e aumentou a anomalia negativa na gagarinita em relação à gagarinita inicial. Este comportamento pode ser relacionado à presença simultânea de  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$ , na gagarinita inicial, ou seja, reflete as condições de oxi-redução do sistema albita granito neste estágio e confirma que, conforme indicado pelo estudo do efeito tetrad, outros fatores além do F controlaram o comportamento dos ETR no sistema.

A waimirita é um fluoreto de Y, que contém ETR ( $\text{EYF}_3$ ) com pequenas concentrações de Na e Ca. Por ser constituída por agregados de placas muito pequenas formando estruturas “globulares” que estão associadas com cristais prismáticos, também diminutos, de um polítipo da caulinita, é difícil a separação destas fases minerais. Por isso, seu estudo deve ser realizado com o uso de técnicas analíticas pontuais, para a correta determinação da composição química e da estrutura cristalina. Após estas determinações, este novo mineral será proposto à IMA.

### 6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho representa o primeiro esforço realizado para caracterizar a mineralização de ETR e Y do granito Madeira da mina Pitinga. Neste estudo pioneiro, não seria possível focar todos os minerais portadores de ETR de uma rocha tão complexa como o albíta granito, mas foi possível estudar detalhadamente 4 destes minerais e discutir os resultados obtidos com o apoio de dados de ETR em rocha total, visando, ao mesmo tempo, fornecer dados que poderão ser utilizados no planejamento de sua exploração e também discutir os seus significados na evolução do sistema albíta granito. Neste sentido, os objetivos propostos para esta tese foram atingidos. Mas ainda há muito trabalho a ser efetuado antes de se atingir uma caracterização completa dos ETR e Y em Pitinga.

No granito Madeira, as fácies mais precoces (granito rapakivi e biotita granito) podem localmente apresentar concentrações de ETR relativamente altas, mas não se trata de rochas com potencial para serem exploradas para estes elementos. As maiores concentrações de ETR e Y ocorrem na fácies albíta granito. Na subfácies albíta granito de núcleo as concentrações de ETR variam de 180,76 a 12.168,04 ppm, com um valor médio de 1.725 ppm. No albíta granito de borda, as concentrações de ETR são da ordem de 35% menores do que as da subfácies de núcleo. Com algumas exceções, as maiores concentrações de ETR ocorrem nas amostras coletadas nas partes mais centrais do albíta granito de núcleo. Acredita-se que as análises de um número maior amostras permitirão delimitar com uma boa precisão uma zona de minério mais rico na parte central do corpo.

Em outras partes do mundo há depósitos explorados para ETR cujas concentrações médias de ETRT são bem menores do que a do albíta granito de Pitinga. Trata-se de depósitos de tipo *placer*, nos quais os custos de desmonte do minério são muito baixos e não há custos de moagem, viabilizando a exploração de minério de baixo teor. No caso de Pitinga, a produção apenas de ETR a partir da rocha dura e com as concentrações encontradas seria totalmente inviável economicamente, mas, como o desmonte e a moagem do albíta granito já ocorrem para produção de cassiterita, pirocloro e columbita, acredita-se que a exploração de ETR como subproduto poderá ser facilmente viabilizada.

Entretanto, o contexto em Pitinga não é tão simples assim, pois, conforme o presente trabalho demonstrou, a distribuição dos ETR e Y no albíta granito é bastante complexa. Ocorrem variações significativas nas concentrações em ETRT e nas proporções de ETRL e ETRP, como consequência da presença de diferentes minerais portadores de ETR e de variações nas abundâncias relativas e nas composições de cada um destes minerais. Partes

destas variações puderam ser bem caracterizadas e relacionadas a variações texturais da rocha e ao controle exercido pelo F, elemento excepcionalmente rico no albíta granito. Outra parte ainda requer estudos adicionais.

Ao nível atual do conhecimento, a xenotíma deverá ser o principal mineral de minério de ETR de Pitinga, pois parece ter sido a fase mineral que concentrou preferencialmente os ETR mais valiosos que são os ETRP. Os ETRL foram concentrados em minerais mais precoces, como o pirocloro (fato comprovado pelas análises de MINUZZI 2005) e provavelmente a torita (não há dados). Cabe registrar ainda que algumas das amostras de albíta granito que forneceram altas concentrações de ETRL apresentam também altas concentrações de Dy, o mais valioso dos ETRP. Isto abre novas possibilidades e requer investigações detalhadas.

Em síntese, foi dado um passo significativo para que os ETR e o Y venham a ser explorados como subprodutos em Pitinga. Como continuação deste trabalho recomenda-se incluir o estudo de minerais mais precoces, adensar a malha de amostragem/análise na parte centro-sul do albíta granito de núcleo e realizar estudo semelhante no albíta granito de borda.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. Brazilian structural Provinces: an introduction. **Earth Sciences Reviews**, v.17, p.1-29, 1981.

ALMEIDA, M. E.; FRAGA, L. M. B.; MACAMBIRA, M. J. B. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 1., 1997. Campos do Jordão, **Abstract ...** Campos do Jordão, 1997. v.1, 34-35.

ÅMLI, R. Mineralogy and rare earth geochemistry of apatite and xenotime from the Glosereia granite pegmatite, Froland, Southern Norway. **American Mineralogist**, v. 60, p. 607-620, 1975.

ÅMLI, R.; GRIFFIN, W. L. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. **Am. Mineral.**, v. 60, p. 599-606, 1975.

ANDERS, E.; GREVESSE, N. Abundances of elements: Meteoritic and solar. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 53, p. 197-214, 1989.

ANDREHS, G.; HEINRICH, W. Experimental determination of REE distributions between monazite and xenotime: potential for temperature-calibrated geochronology. **Chem. Geol.**, v. 149, p. 83-96, 1998.

ANON. **Mineral Powder Diffraction File**. Swathmore, PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards. 1980.

ARAÚJO NETO, H.; MOREIRA, H. L. **Projeto Estanho de Abonari**. Brasília: MME/DNPM/CPRM, 1976. v. 1. 232p.

ARAUJO, J. F. V.; MONTALVÃO, R. M. G.; LIMA, M. I. C.; FERNANDES, P. E. C. A.; CUNHA, F. M. B.; FERNANDES, C. A. C.; BASEI, M. A. S. **Projeto RADAMBRASIL: Santarém, folha SA.21, Brasil**. Rio de Janeiro: DNPM, 1976, Levantamento de Recursos Naturais, v.10, p. 17-130.

ARZAMASTSEV, A.; YAKOVENCHUK, V.; PAKHOMOVSKY, Y.; IVANYUK, G. The Khibina and Lovozero alkaline massifs. Geology and unique mineralization. In: XXXIII IGC, The Nordic Countries. 2008. 58p.

ASAHI GLASS Co., Ltd., Albemarle Asano Co., Teijin Chemicals Ltd., Tosoh Co., Nippon Chemicals Co., Ltd., Bromoken (Far East) Ltd., Manac Inc., Miki and Co., Ltd., Mitsui Toatsu Fine Chemicals, Inc., 1995. Voluntary plan in Japan concerning the risk management of selected brominated flame retardants, July 14. Available from 2003. <<http://www.oecd.org/pdf/M00032000/M00032868.pdf>>

ASAMI, M.; SUZUKI, K.; GREW, E. S. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, East Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. **Precambrian Research**, v. 114, p. 249-275, 2002.

BAILEY, J. C. Formation of cryolite and other aluminofluorides: a petrologic review. **Bull. Geol. Soc. Den.**, v. 29, p. 1-45. 1980.

BAILEY, J. C. Formation of cryolite and other aluminofluorides: a petrologic review. **Bull. Geol. Soc. Den.**, v. 29, p. 1-45. 1980

BARBANSON, L.; BASTOS NETO, A. C. Hydroandradite titanifere fluorée et grenat (Spe39 Gro33 Alm23 And6) fluoré des granitoides du district à fluorine de Santa Catarina (Brésil): description minéralogique, mécanisme d'incorporation du fluor, signification pétrologique et métallogénique. **CR. Acad. Fr. Sci. Paris**, t. 314, Série II, p. 63-69, 1992.

BARBOSA, N. G. M. Gravataí abre nova etapa de expansão em junho. **Correio do Povo**, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 25 de maio de 2010. Seção Economia.

BARBOSA, O. **Geologia básica e econômica da área da região do médio Tapajós, estado do Pará**. Boletim da Divisão Fomento Produção Mineral – DNPM. Rio de Janeiro, v. 126, 55p, 1966.

BASTOS NETO A.C.; PEREIRA, V. P.; LIMA, E. F.; FRANTZ, J. C.; RONCHI, L. H. The world class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite deposit associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga mining district, Amazonas State, Brazil. **Canadian Mineralogist**, v. 47, p. 1329-1357, 2009.

BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V. P.; LIMA, E. F.; FERRON, J. M.; MINUZZI, O.; RONCHI, L. H.; FLORES, J. A. A.; FRANTZ, J. C.; PIRES, A. C.; PIROSAN, R.; HOFF R.; BOTELHO, N. F.; ROLIM, S. B. A.; ROCHA, F. N. F.; ULMANN, L. O depósito de criolita da mina Pitinga (Amazonas). In: Marini, J. O.; Queiroz, E.; Ramos, B. W. (Ed) **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia**. Brasília: DNPM/ADIMB Liberty Mall, 2005. p. 477-552.

BATCHELOR, A. R.; BOWDEN, P. Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. **Chemical geology**, v.48, p.43-55. 1985.

BAU, M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 123, p. 323-333. 1996.

BAU, M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide; experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 63, n. 1, p. 67-77, 1999.

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

BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for chemistry of crustal melts. **J. Petrol.**, v. 37, p. 521-552, 1996.

BLAXLAND, A. B. Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite and associated cryolite body, South Greenland. **Econ. Geol.**, v. 71, p. 864-869, 1976.

BONDAM, J. The Ivigtut Cryolite Deposit in South Greenland. Open File Ser. **GGU**, v. 91, n. 4. 1991.

BORGES, R. M. K. **Greisens e epi-sienitos potássicos associados ao Granito Água Boa, Pitinga (AM): um estudo dos processos hidrotermais geradores de mineralizações**

**estaníferas.** 2002. 348f. Tese (Doutorado em Geociências) - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2002.

BORGES, R. M. K. **Petrografia e química mineral dos greisens associados ao Granito Água Boa, mina Pitinga (AM): um estudo dos processos de formação de greisens.** 1997. 190f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1997.

BROSKA, I.; TERRY W. C.; JANAČEK, M.; NAGY, G. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. **Lithos**, v. 82, p. 71-83, 2005.

BURNHAM, C.W. **Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters.** Cambridge: Harvard University, MA 02138. 1993.

BURT, D. M. Compositional and phase relations among rare earth element minerals. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (Ed). *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements.* 1989. Mineralogical Society of America, p. 259-307. (Reviews in mineralogy, v. 21).

CASILLAS, R.; NAGY, G.; PANTO, G.; BRANDLE, J.; FORIZS, I. Occurrence of Th, U, Y, Zr and REE-bearing accessory minerals in late Variscan granitic rocks from the Sierra de Guadarrama (Spain). **Eur. J. Mineral.**, v. 7, p. 989-1006, 1995.

CASTOR, S. B. Rare earth deposits in the southern great basin. **Geology and Ore Deposits of the Great Basin**, p. 523-528, 1991.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare earth elements. **Industrial Minerals and Rocks**, p. 769-792, 2006.

CASTOR, S. B.; NASON G. W. Mountain Pass rare earth deposit, California. In: THE 39<sup>TH</sup> FORUM ON THE GEOLOGY OF INDUSTRIAL MINERALS, 33., 2004. Reno, Nevada, **Proceedings...** Reno Reno: Bureau of Mines and Geology 2004. p. 68-81.

ČERNÝ, P., ERCIT, T. S., WISE, M.A., CHAPMAN, R. & BUCK, H. M. Compositional, structural and phase relationships in titanian ixiolite and titanian columbite-tantalite. **Can. Mineral.**, v. 36, p. 547-561, 1998.

CHANDRAJITH, R.; DISSANAYAKE, C. B.; TOBSCHALL, H. J. Abundance of rare earth elements in rice paddy soils from three regions of Sri Lanka. **Paddy and Water Environment**, v. 2, n. 3, 163-169, 1999.

CHAO, E. C. T.; BACK, J. M.; MINKIN, J. A.; TATSUMOTO, M.; WANG, J.; CONRAD, J. E.; MCKEE, E. H.; HOU, Z.; MENG, Q.; HUANG, S. The sedimentary carbonate-hosted Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit of Inner Mongolia, China; a cornerstone example for giant polymetallic ore deposits of hydrothermal origin. **U.S. Geol. Surv. Bull.**, v. 2143, p. 65, 1997.

CLARK, A.E. Magnetostrictive rare earth-Fe<sub>2</sub> compounds. In: WOHLFARTH, E.P. (Ed.) **Ferromagnetic materials.** Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1980. v. 1, p. 531-589.

COCHERIE, A.; LEGENDRE, O. Potential minerals for determining U–Th–Pb chemical age using electron microprobe. **Lithos**, v. 93, p. 288-309, 2007.

COSTA, J. A. V., COSTA, J. B. S., MACAMBIRA, M. J. B. Grupo Surumu e Suíte Intrusiva Saracura, RR – Novas idades Pb-Pb em zircão e interpretação tectônica. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 8., 2001. Belém, PA. **Anais ...Belém: SBG, 2001 CD-ROM.**

COSTA, J. B. S.; HASUI, Y. Evolução Geológica da Amazônia. In: COSTA, M. L.; ANGÉLICA, R. S. (Ed.). **Contribuições à Geologia da Amazônia.** Belém: SBG, 1997. p. 15-90.

COSTA, M. L.; FONSECA, L. R.; ANGÉLICA, R. S.; LEMOS, V.P.; LEMOS, L. R. Geochemical exploration on the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. **J. Geoch. Explor.**, v. 40, p. 193-204, 1991.

COSTI H. T.; BORGES R. M. K.; DALL'AGNOL, R. Depósitos de estanho da Mina Pitinga, Estado do Amazonas. In: Marini, J. O.; Queiroz, E.; Ramos, B. W. (Ed) **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia.** Brasília: DNPM/ADIMB Liberty Mall, 2005. p. 391-475.

COSTI, H. T. **Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita-granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil.** 2000. 345f. Tese (Doutorado em Geociências) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.

COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; PICHAVANT, M.; RÄMÖ, O. T. The Peralkaline Tin-Mineralized Madeira Cryolite Albite-Rich Granite Of Pitinga, Amazonian Craton, Brazil: Petrography, Mineralogy And Crystallization Processes **The Canadian Mineralogist**, v. 47, p. 1301-1327. 2009.

COSTI, H. T.; SANTIAGO, A. F.; PINHEIRO, S. S. **Projeto Uatumã – Jatapu, Análises Petrográficas e Mapas.** Manaus: CPRM – SUREG-MA, 1984. Relatório Final. 133p.

COSTI, H.T., DALL'AGNOL, R. & MOURA, C.A.V. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. **Int. Geol. Rev.**, v. 42, p. 832-849, 2000.

COSTI, H.T., HORBE, A.M.C., BORGES, R.M.K., DALL'AGNOL, R., ROSSI, A. & SIGHINOLFI, G.P. Mineral Chemistry of Cassiterites from Pitinga Province Amazonian Craton. Brazil. **Rev. Bras. Geoc.**, 30, 775-782. 2000.

CUNHA, E. F. S. **Análise faciológica e estratigráfica das rochas sedimentares da Formação Urupi (Paleoproterozóico), aflorantes na hidrelétrica da mina Pitinga – município de Presidente Figueiredo – Amazonas.** 110f. Monografia (Graduação) - Departamento de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2001.

DA SILVA, M. B. F. 2002 Terras Raras, pp. 113 disponível em [http://dnpm.gov.br/assets/galeriadocumentos/sumariomineral2002/TERRAS\\_RARAS\\_revisado.doc](http://dnpm.gov.br/assets/galeriadocumentos/sumariomineral2002/TERRAS_RARAS_revisado.doc)



DALL'AGNOL, R., COSTI H. T.; BORGES, R. M. K. **Estudos e projetos direcionados a depósitos minerais e distritos mineiros: "Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia", subprojeto: Pitinga-Estanho.** Belém: UFPA, 2003, Relatório de compilação e integração de dados/Nota Explicativa ao Mapa Geológico. Escala 1:25.000, p. 11-23.

DALL'AGNOL, R.; BETTENCOURT, J. S.; JORGE JOÃO, X.S.; MEDEIROS, H.; COSTI, H.T.; MACAMBIRA, M.J.B. Granitogenesis in the northern Brasillian region – Areview. **Rev. Bras. Geoc.**, v. 17, p. 382-403. 1987.

DALL'AGNOL, R.; LAFON, J. M.; MACAMBIRA, M. J. B. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian Craton: geochronological, petrological and geochemical aspects. **Mineralogy and Petrology**, v. 50, n. 1/3, p.113-138. 1994.

DALL'AGNOL, R.; RÄMÖ, O T., MAGALHAES, M. S., MACAMBIRA, M. J. B. Petrology of the anorogenic, oxidised Jamon and Musa granites, Amazonian Craton: implication for the genesis of proterozoi A-type granites. **Lithos**, v. 46, n. , p. 431-462, 1999b

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1974. 364p.

DAOUD, W. E. K.; ANTONIETTO JR., A. A geologia do granito estanífero Água Boa, Pitinga, AM. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., 1985. Belém, **Anais...** Belém: SBG/Núcleo Norte, 1985. p. 17-33.

DAVIDSON, A. Petrochemistry of the Blatchford Lake Complex near Yellowknife, Northwest Territories. In: MAURICE, Y.T. Uranium in Granites. 1982. Canada, p. 71-79 (Geological Survey of Canada, Paper 81-23).

DAVIDSON, A. The Blatchford Lake Intrusive Suite, an Aphebian alkaline plutonic complex in the Slave Province, Northwest Territories. **Geological Survey of Canada**, Paper 78-1a, p. 119-127, 1978.

DEANS, T. Economic geology of African carbonatites. In: Tuttle O.F.; Gittins. J (Ed) **Carbonatites.** New York: Wiley Interscience, 1966. p. 385–413.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas - uma introdução.** London: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966. 559p.

DEMARTIN, F.; PILATI, T.; DIELLA, V. The chemical composition of xenotime from fissures and pegmatites in Alps. **Canadian Mineralogist**, v. 29, p. 69-75, 1991.

DERBY, O. A., Contribuições para a geologia da região do Baixo Amazonas. **Arch. Mus. Nac. Rio de Janeiro**, v. 3, p. 77-104, 1877.

DEWITT, E.; KWAK, L.; ZARTMAN, R.E. U–Th–Pb and Ar/Ar dating of the Mountain Pass carbonatite and alkalic rocks, S.E. CA. **Geological Society of America, Abstracts with Programs**, v. 19, n. 7, p. 642, 1987.

DIB, A; ROUX, M. T.; ALEONARD, S. Composés  $Pb_{2x}K_{3/2-x}Ln_{3/2-x}F_6$  de type gargarinite. Structure d'un cristal mâclé de  $KPbLaF_6$ . Relations structurales avec les composés de types  $NaNdF_4$  et  $KCeF_4$ , **Journal of Solid State Chemistry**, v. 66, p. 47-55, 1987.

DOLEJS, D.; BAKER D.R. Liquidus equilibria in the system  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{.1}-H_2O$  to 100 MPa: II. Differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems. **J. Petrology**, v. 48, p. 807-828, 2007.

DREW, L. J., MENG, Q. AND SUN, W. The Bayan Obo iron-rare earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. **Lithos**, v. 26, p. 43-65, 1990.

DUNN, P. J.; MANDARINO, J. A. Formal definitions of type minerals specimens. **Mineralogy and Petrology**, v. 38, n. 1, p. 77-79, 1988.

EGASHIRA, K; FUJII, K.; YAMASAKI, S.; VIRAKORNPHANICH, P. Rare earth element and clay minerals of paddy soils from the central region of the Mekong River, Laos. **Geoderma**, v. 78, n. 3/4, p. 237-249, 1997.

FARIA, M. S. G.; LUZARDO, R.; PINHEIRO, S. S.; REIS, N. J.; OLIVEIRA, M. J. R.; RIKER, S. R. L. **Caracarái, Folhas NA.20-Z-B e NA.20-Z-D inteiras e parte das folhas NA.20-Z-A, NA.20-Z-C, NA.21-Y-C e NA.21-Y-A. Estado de Roraima**. Brasília, CPRM, 2000, Programa de Levantamentos geológicos básicos do Brasil: Projeto Caracarái. Relatório Final. Escala 1:500.00. CD-ROM.

FERREIRA, J. D.; PEREIRA, V. P.; BASTOS NETO, A. C. Avaliações petrográfica e geoquímica de greisens associados ao Granito Madeira – Pitinga (AM). In: XX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2008. Porto Alegre. **Livro de resumos / XX Salão de Iniciação Científica, XVII Feira de Iniciação Científica da UFRGS, III Salão UFRGS Jovem**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008. v. 1.

FERRON, J. T. M. M. **Geologia Regional, geoquímica e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas paleoproterozóicas da província Pitinga, cráton Amazônico**. 2006. 331F. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

FERRON, J. T. M. M., BASTOS NETO, A. C., DE LIMA, E. F., COSTI, H. T., MOURA, C. A. V., PRADO, M., PIEROSAN, R. & GALARZA, M. A Geologia e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas ácidas a intermediárias paleoproterozóicas da província Pitinga, craton Amazônico. **Rev. Bras. Geoc.**, v. 36, n. 6, p. 499-512, 2006.

FERRON, J. M. T. M., BASTOS NETO, A.C., LIMA, E.F., NARDI, L.V.S., COSTI, H.T., PIEROSAN, R. & PRADO, M. Petrology, geochemistry, and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks (1.89 to 1.88 Ga) of the Pitinga province, Amazonian Craton, Brazil. **J. South Am. Earth Sciences**, 2009.

FERRON, J.M.T.M.; BASTOS NETO, A.C.; ROLIM, S.B.A.; HOFF, R.; UMANN, L.V.; MINUZZI, O.R.R. Reconhecimento de uma mega-estrutura no Distrito Mineiro de Pitinga-AM: dados preliminares a partir da aplicação de técnicas de processamento digital de imagens ETM+ Landsat 7. In: II SIMPÓSIO DE VULCANISMO, 2002. Belém-PA, **Anais...** Belém 2002.

FÖRSTER, H. J.; RHEDE, D. Composition of monazite and xenotime from the Fichtelgebirge granites-An electron microprobe study. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte Zum. Eur. J. Mineral.*, v. 7, p. 68, 1995.

FÖRSTER, H. J. The chemical composition of RER-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II: Xenotime. *American Mineralogist*, v. 83, p. 1302-1315, 1998.

FÖRSTER, H. J. The chemical composition of REE-Y-Th-U accessory minerals in peraluminous granites of Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series. *American Mineralogist*, v. 83, n. 3/4, p. 259-272, 1998.

FRANZ, G.; ANDREHS, G.; RHEDE, D. Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *Eur. J. Mineral.*, v. 8, p. 1097-1118, 1996.

FRITSCH, R.; PERDAHL, JAN-ANDERS. Rare Earth Elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews*, v. 9, n. 6, p. 489-510, 1995.

FRONDEL, C. Systematic mineralogy of uranium and thorium. *U.S. Geol. Surv., Bull.*, v. 1064. 1958.

GEOMINERAÇÃO LTDA. **Projeto Mapuera. Reconhecimento geológico/ geoquímico.** Relatório Final. S.1./ICOMI. 1972. 101 p.

GIBBS, A. K.; BARRON, C. N. The Guiana Shield reviewed. *Episodes*, v. 6, p. 7-14. 1983.

GIERÉ, R. Transport and deposition of REE in H<sub>2</sub>S-rich fluids evidence from accessory mineral assemblages. *Geochemical Geology*, v. 110, n. 1/3, p. 251-268, 1996.

GOODENOUGH, K.M., UPTON, B.G.J. & ELLAM, R.M. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, v. 51, p. 205-221, 2000.

GRAMACCIOLI, C. M.; DIELLA, V.; DEMARTIN, F. The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. *European Journal Mineral*, v. 11, p. 983-992. 1999.

GRATZ, R.; HEINRICH, W. Monazite-xenotime thermobarometry: experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO<sub>4</sub> - YPO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, v. 82, p. 772-780, 1997.

GROSSI, S. J. H. & DUTRA, C. V. Fracionamento dos elementos terras raras e suas aplicações em metalogênese; comportamento geoquímico em sistemas diversos. In: FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A.(Ed) **Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil.** Rio de Janeiro: Co. Pesqui. Rec. Miner, Brasil. 1989. p. 123-141.

HAXEL, G., HEDRICK, J., ORRIS, G., Rare earth elements—critical resources for high technology. **United States Geological Survey**, FS-087-02. 2002.

Hedrick, J.B. **Rare earths**. Reston, VA: USGS, 2004. Mineral Commodity Summaries. p. 132–133.,

HEDRICK, J.B.; TEMPLETON, D.A. **Rare Earth Minerals and Metals**, Washington, DC: USBM, 1991.

HEINRICH, W.; ANDREHS, G.; FRANZ, G. Monazite-xenotime miscibility gap thermometer. 1. An empirical calibration. **Journal of Metamorphic Geology**, v. 15, p. 3-16, 1997.

HORBE, M. A.; HORBE, A. C.; COSTI, H. T. & TEIXEIRA, J. T. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil. **Journal Geochemical Exploration**, v. 40, p. 227-249. 1991.

HORBE, M. A.; HORBE, A. C.; TEIXEIRA, J. T.; COSTI, H. T. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., 1985. Belém, **Anais...** Belém: SBG, 1985. p. 284-320.

HUGHES, J. M.; DREXLER, J. W. Refinement of the structure of gargarinite-(Y),  $\text{Na}_x (\text{Ca}_x \text{REE}_{2-x}) \text{F}_6$ . **The Canadian Mineralogist**, v. 32, n. 3, p. 563-565, 1994.

HUMINICKI, D.C.; HAWTORNE, F.C. The crystal chemistry of the phosphate minerals. In: KOHN, M. L.; RAKOVAN, J.; HUGHES, J. M. (Ed.). **Phosphates, geochemical, geobiological and material importance**. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 2002. p. 123-253. (Reviews in Mineralogy, n. 48).

HUTTON, C. O. Determination of xenotime. **American Mineralogist**, v. 32, p. 141-145, 1947.

IRBER, W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho and Zr/ Hf of evolving peraluminous granite suites. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 63, n. 3/4, p. 489-508, 1999.

ISSA FILHO A.; LIMA DOS SANTOS P. R. A.; SOUZA O. M. **Aspects of the geology of the Barreiro Carbonatitic Complex, Araxá, MG, Brazil**. São Paulo: CBMM, 1984, Carbonatitic complexes of Brazil: Geology. p. 19-44.

ISSLER, R. S.; ANDRADE, A. R. F.; MONTALVÃO, R. M. G.; GUIMARÃES, G.; SILVA, G. G.; LIMA, M. I. C. **Geologia da Folha SA.22**. Belém: DNPM, 1974. Projeto RADAMBRASIL Levantamento de Recursos Naturais Belém, Rio de Janeiro, Relatório, v. 5, p. 7-182.

JAMBOR, J.; ROBERTS, A. C.; OWENS, D.; GRICE, J. Zajacite-(Ce), a new rare-earth fluoride from the Strange Lake deposit Quebec-Labrador. **Can. Mineral.**, v. 34, p. 1299-1312, 1996.

JOÃO JORGE, X. S.; SANTOS, C. A.; PROVOST, A. Magmatismo adamelítico Água Branca (Folha Rio Mapuera, NW do Estado do Pará). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., 1986. Belém, **Anais...** Belém: SBG, 1985. v.2, p.93-109.

KABALOV, YU. K.; SOKOLOVA, E.V.; GRIGOR'EV, A.P. Determination of crystal structure of new mineral  $\text{Na}_{1,23}\text{Y}_{1,28}\text{TR}_{0,24}\text{F}_6$  by the Rietveld method. **Doklady Akad. Nauk.** (em russo), v. 330, n. 6, p. 713-715, 1993.

KAMENETSKAYA, F. O. V.; KAMENETSKII, F. V. A. Crystal structure of gagarinite from precision X-ray data: structural changes in the  $\text{NaCaTRF}_6$ - $\text{NaTRF}$  series. **Kristallogr.** v.39, p. 1009-1014, 1994.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in th world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408, p. 1339-1343, 2006.

KAPUSTIN, YU. L. **Mineralogy of carbonatites**. New Dehli: Amerind Publishing Company Pvt. Ltd, 1980. 259 p.

KARUP-MØLLER, S.; PAULY, H. Galena and associated ore minerals from the cryolite at Ivigtut, South Greenland. *Meddeleser om Grønland*, **Geoscience**, v. 2, p. 3-25, 1979.

KERRICH, R.; KING, R. W. Hydrothermal zircon and baddeleyite in Val-d'Or Archean mesothermal gold deposits: characteristics, compositions, and fluid-inclusion properties, with implications for timing of primary gold mineralization. **Can. J. Earth Sci.**, v. 30, p. 2334–2351, 1993.

KINNAIRD, J. A.; BOWDEN, P.; IVER, R.A.; ODLING, N. W. A. Mineralogy, geochemistry and mineralization and the Ririway complex, northern Nigeria. **Journal Afr. Earth Sci.**, v. 3, p. 185-222, 1985.

KINNAIRD, J.A. Hydrothermal Alteration and mineralization of the alkaline anorogenic ring complexes of Nigeria. **J. African Earth Science**, v. 3, p. 229-251, 1985.

KOSITCIN, N.; MCNAUGHTON, N. J.; GRIFFIN, B. J.; FLETCHER, I.; GROVES, D. I.; RASMUSSEN, B. Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa. **Geochem. Cosmochem. Acta**, v. 67, n. 4, p. 709-731, 2003.

KOVALENKO, V. I. TSARYEVA, G. M. GOREGLYAD, A. V. YARMOLYUK, V. V. TROITSKY, V. A. The peralkaline granite-related Khadzan-Buregtey rare metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongólia. **Economic Geology**, v. 90, p. 530-547, 1995.

KRAMM, U.; KOGARKI, L.N.; KONONOVA, V.A. AND VARTAINEN, H. The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: precise Rb-Sr ages defune 380-360Ma age range for all magmatismo. **Lithos**, v. 30, p. 33-44, 1993.

KUKHARENKO, A., M.; ORLOVA, A.; BULAKH, E.; BAGDASAROV, O.; RIMSKAYA-KORSAKOVA, E.; NEFEDOV, G.; ILYINSKY, A.; SERGEEV; ABAKUMOVA, N. **The Caledonian Assemblage of Ultramafic and Alkaline Rocks and Carbonatites of the Kola Peninsula and Northern Karelia**. Moscow: Nedra,1965.772 p.

LAMARÃO, C. N.; DALL'AGNOL, R.; LAFON, J. M.; LIMA, E. F. 2002. Geology, geochemistry and Pb-Pb zircon geochronology of the Paleoproterozoic magmatism of Vila Riozinho, Tapajós Gold Province, Amazonian Craton, Brazil. **Precambrian Research**, v. 119, p. 189-223.

LAMEYRE, J.; BOWDEN, P. Plutonic rock type series: discrimination of various granitoid series and related rocks. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 14, p. 169-186, 1982.

LE MAITRE, R. W. **A classification of igneous rocks and glossary of terms: recommendations of the international union of geological sciences subcommission on the systematic of igneous rocks**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989. 193p.

LENHARO, S. L. R. **Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil**. 1998. 290f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.

LENHARO, S. L. R.; POLLARD, P. J.; BORN, H. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. **Lithos**, v. 66, p. 37-61. 2003.

LEROY, J. L.; TURPIN, L. REE, Th and U Behaviour during hydrothermal and Supergene Process in a granitic environment. **Geochemical Geology**, v. 68, n. 3/4, p. 239-251, 1988.

LOTTERMOSER, B.G. Rare earth elements mineralization within the Mt Weld carbonate laterite, Western Australia. **Lithos**, v. 24, p. 151-167, 1990.

LOUREIRO, F. E. V. L.; FIGUEIREDO, C.M.V. E TOREZAN, M.J. Os elementos terras raras em complexos carbonatíticos brasileiros. In: FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A. (Ed) **Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil**. Rio de Janeiro: : Co. Pesqui. Rec. Miner, Brasil, 1989. p. 47-59.

MANDARINO, J.A. The check-list for submission of proposals for new minerals to the Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association. **Canadian Mineralogist**, v.25, p.775-783, 1981.

MANDETTA, P.; VEIGA JR., J. P.; OLIVEIRA, J. R. **Reconhecimento geológico ao longo do rio Pitinga, afluente do rio Uatumã**. Manaus: CPRM, 1974, p. 31.

MARIANO, A. N. 1989. Economic geology of rare earth elements. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (Ed). **Geochemistry and mineralogy of rare earth elements**. 1989. Washington, DC: Mineralogical Society of America, p. 309-337 (Reviews in mineralogy).

MASAU, M.; ČERNÝ, P; CHAPMAN, R. Dysprosian xenotime-(Y) from the Annie Claim #3 granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada: evidence of the tetrad effect? **Can. Min.**, v. 38, p. 899-905, 2000.

MASON, B.; MOORE, C. **Principles of geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 344 p.

MASUDA, A.; SHIMODA J.; SAHOO, S. K.; GOTO, H. Extraordinary variation of lanthanide tetrad phenomenon recorded in conodonts: mass extinction at late devonian. In: **CATASTROPHIC EVENTS & MASS EXTINCTIONS: IMPACTS AND BEYOND**, 2000. Viena, **Anais...** Viena, 2000. p. 3043 pdf.

MAZZI, F.; MUNNO, R. **The crystal structures of the orthorhombic and trigonal minerals.** *Am. Mineral.* v. 68, p. 262- 276. 1983.

MELO, A. F. F.; SANTOS, A. J.; CUNHA, M. T. P.; CAMPOS, M. J. F.; D'ANTONA, R. J. G. **Projeto Molibdênio em Roraima.** Relatório final. Manaus: MME/DNPM, 1978, 6.

MILLER, C. F.; HANCHAR, J. M.; WOODEN, J. L.; BENNETT, V. C.; HARRISON, T. M.; WARK, D. A.; FOSTER, D. A. Source region of a granite batholith: evidence from lower crustal xenoliths and inherited accessory minerals. **Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Earth Sciences**, v. 83, p. 49–62, 1992.

MINCRYST. Disponível em <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>> Acesso em 23 nov. 2006.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em <[http://www.webmineral.com/data/Gagarinite-\(Y\).shtml](http://www.webmineral.com/data/Gagarinite-(Y).shtml)>. Acesso em 23 nov. 2006.

Mineralogy Database. Disponível em  
[http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?XENOTIME-\(Y\)+5269](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?XENOTIME-(Y)+5269);  
[http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?XENOTIME+5271+5272+5273+5274](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?XENOTIME+5271+5272+5273+5274) e  
[http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?XENOTIME-\(Yb\)+5270](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?XENOTIME-(Yb)+5270)

MINEYEV, D. A. Geochemical differentiation of the rare earths. **Geochemistry (USSR)**, v. 12, p.1129-1149, 1963.

MINUZZI, O. R. R. **Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfácies albita granito de núcleo, mina Pitinga, Amazonas, Brasil.** 2005. 182f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MINUZZI, O. R. R.; BASTOS NETO, A. C.; FLORES, J. A. A.; PEREIRA, V. P.; FERRON, J. T. M. M. O Depósito Criolítico Maciço e o minério disseminado de criolita associado à fácies albita granito do granito Madeira na Mina Pitinga (Amazonas). **Rev. Bras. Geoc.**, v. 36, p. 104-123. 2006.

MINUZZI, O. R. R.; BASTOS NETO, A. C.; FORMOSO, M. L. L.; ANDRADE, S.; JANASI, V. A.; FLORES, J. A. Rare earth element and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 4. p. 719-733. 2008.

MINUZZI, O. R. R.; BASTOS NETO, A. C.; PEREIRA, V. P.; OLIVEIRA, D. F. G.de. A Columbitização do Pirocloro da subfácies albita granito de núcleo do granito Madeira, Pitinga-AM: relações com a gênese da mineralização criolítica.. **Rev. Bras. Geoc.**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 147-154, 2006.

MOGILEVSKY, P.; ZARETSKY, E. B.; PARTHASARATHY, T. A.; MEISENKOTHEN, F. Composition, lattice parameters, and room temperature elastic constants of natural single crystal xenotime from Novo Horizonte. **Phys. Chem. Minerals.**, v. 33, p.691–698, 2006.

MOGILEVSKY, P.; ZARETSKY, E. B.; PARTHASARATHY, T. A.; MEISENKOTHEN, F. Composition, lattice parameters, and room temperature elastic constants of natural single crystal xenotime from Novo Horizonte. **Phys. Chem. Minerals.**, v. 33, p.691–698, 2006.

MONECKE, T.; KEMP, U.; MONECKE, J.; SALA, M.; WOLF, D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 66, n. 7, p. 1185-1196. 2002.

MONTALVÃO, R. M. G. 1975. Grupo Uatumã no Craton Guianês. In: CONFERÊNCIA GEOLÓGICA INTERGUIANAS, 10., 1975. Belém, **Anais...**, Belém: DNPM, 1975. p. 286-339.

MORGAN, J. W.; WANDLESS, G. A. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 44, p. 973-980, 1980.

NARDI, L. V. S. Geoquímica de elementos terras raras nas rochas graníticas da Região centro-sul do Brasil. In: FORMOSO, M.L.L.; NARDI, L.V. S.; HARTMANN, L.(Ed.). **A Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil**. 1989. p. 72-81.

NI, Y.; HUGUES, J. M.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of monazite and xenotime structures. **American Mineralogist**, v. 80, p. 21-26, 1995.

O'DRISCOLL, M. Rare earths-enter the dragon. **Industrial Minerals** , v. 254, p.21-54, 1988.

OGUNLEYE P.O.; GARBA, I. & IKE E.C. Factors contributing to enrichment and crystallization of niobium in pyrochlore in the Karoo albite arfvedsonite granite, Ririwai Complex, Younger Granites province of Nigeria. **J. African Earth Sciences**, v. 44, p. 372-382, 2006.

OLIVEIRA, A. I.; LEONARDOS, O. H. **Geologia do Brasil**. Rio de Janeiro, Comissão Brasileira dos Centenaries Portugal. 1940. 472p.

OLIVEIRA, A. S.; FERNANDES, C. A. C.; ISSLER, R. S.; MONTALVÃO, R. M. G.; TEIXEIRA, W. **Geologia da Folha NA.21-Tumucumaque e parte da Folha NB.21. BRASIL**, Rio de Janeiro: DNPM, 1975. Projeto RADAMBRASIL Levantamento de Recursos Minerais, v. 9. p. 21-118.

OLIVEIRA, M. J. R.; LUZARDO, R.; FARIA, M. S. G.; PINHEIRO, S. S. A Suíte Intrusiva Água Branca no sudeste do Estado de Roraima. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5. 1996. Belém, **Boletim de Resumos Expandidos e Guia de Excursões**, Belém: SBG-Núcleo Norte, 1996. v. 2, p.86-89.

ORRIS, G. J.; GRAUCH, R. I. Rare earth element mines, deposits and occurrences. 2002 Reston, VA, 167p. (US Geological Survey, Open-File Rep. 02-189).

OVERSTREET, W. C. The geological occurrence of monazite. **U. S. Geol. Surv.**, v. 530, p. 1-327. 1967.

PALACHE, C.; HARRY, B.; CLIFFORD, F. **The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana**. New York: John Wiley & Sons, 1951, v.II, n. 48, p. 1837-1892.



PAN, Y. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect – a discussion of the article by M. Bau (1996). **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 128, p. 405-408, 1997.

PAULY, H.; BAILEY, J. C. Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. Medelelser om grØnland, **Geoscience**. v. 37, p. 1-60, 1999.

PEARCE, J. A.; HARRIS, N. B. W.; TINDLE, A. B. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. **Journal of Petrology**, v. 25, p. 956-983, 1984.

PEDERSON, J. C., TRUEMAN, D. L., MARIANO, A. N. The Thor Lake Rare Earths In: ANNUAL MEETING, RARE METAL DEPOSITES, NORTHWEST TERRITORIES. Field Trip Guidebook GAC/MAC **Field Trip Guidebook**. 2007.

PETERSEN, O. V.; GAULT, R. A. Xenotime from the Narssârssuk pegmatite, south Greenland. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte**, v. 6, p. 259–264, 1993.

PIRES A. C.; BASTOS NETO, A. C.; PEREURA, V. P.; BOTELHO, N. F.; MINUZZI, O. R. R. Gagarinita-(Y) com polimorfo de fluocerita: provável caso de formação de um novo mineral por exsolução de ETRL a partir de fluoreto de ETRP (Mina de Pitinga – AM). **Rev. Bras. Geoc.**, 36, n. 1, p. 155-164. 2006.

PIRES, A. C. **A gagarinita e fases associadas no granito Madeira (Pitinga, Amazonas)**. 2005. 122f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005.

PITCHER, W. S. Granite type and tectonic environment. In: Hsu, K. (Ed.) **Mountain building processes**. London: Academic Press, 1983. p.19-40.

POINTER, C. M.; ASHWORTH, J. R.,; IXER, R. A. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria 1. Geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite. **Mineralogy and Petrology**, v. 38, p. 245–262, 1988.

POLLARD, J. P. Mineralization and alteration with rare – metal granitic systems. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992. São Paulo. **Short Course...** São Paulo: SBG, 1992. p. 1-52.

POLLARD, P. J. Geochemistry of granites associated with tantalum and niobium mineralization. In: MOELLER, P; CERNY, P; SAUPE, F (Ed.) **Lanthanides, tantalum and niobium; mineralogy, geochemistry, characteristics of primary ore deposits, prospecting, processing and application**. Berlin Heidelberg: Springer, 1989. p. 145-168.

POTTER I. R. W.; CLYNE, M. A. Solubility of highly soluble salts in aqueous media *In*: part 1 NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solubilities to 100°C. **J. Res. U. S. Geol. Surv.**, v. 6, p. 701-705, 1978.

PRADO, M. **O Granito Europa e o Grupo Iricoumé na parte Leste do Distrito Mineiro de Pitinga (Amazonas)**. 2006. 128f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2006.

PROKOF-YEV, V.; Y. RYABENKO, S.V. Conditions of formation of gagarinite, as shown by the study of fluid inclusions. **Transactions (Doklady) of the U.S.S.R. Academy of Sciences: Earth Science Sections**, v. 300, p. 122-125, 1988.

PUTNIS, A. **Introduction to Mineral Sciences**. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 457p.

PYATENKO, YU. A.; VORONKOV, A. A. The formula of gagarinite. **Journ. Struct. Chem.**, v. 3, n. 6, p. 696-697, 1962.

PYLE, J. M.; SPEAR, F. S. An empirical garnet (YAG)  $\pm$  xenotime thermometer. **Contrib. Mineral. Petrol.**, v. 138, p. 51-58, 2000.

RAADE, G.; HANG, J. Rare fluorides from a soda granite in the Oslo region, Norway. **Mineral. Rec.**, v. 11, n. 2, p. 83-91, 1980.

RADAEV, S. F.; KRYVANDINA, E. A.; MURADIAN, L. A.; MAKSIMOV, B. A.; BYDANOV, N. N.; SARIN, V. A.; SOBOLEV, B. P.; SYMONOV, V.I. Fluocerite. **Kristallogr.**, v. 36, p. 369-376, 1991.

REIS, N. J.; FARIA, M. S. G.; FRAGA, L. M. B.; HADDAD, R. C. Orosirian calc-alkaline volcanism and the Orocaima event in the northern Amazonian Craton, eastern Roraima State, Brazil. **Rev. Bras. Geoc.**, v. 38, n. 3, p. 380-383, 2000.

REIS, N. J.; FARIA, M. S. G.; FRAGA, L. M. B.; HADDAD, R. C. Vulcanismo cálcio-alcalino paleoproterozóico do Setor Oriental do Estado de Roraima – Escudo das Guianas. In: I SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1999. Gramado, **Boletim de Resumos...** Gramado 1999. v.1.

REN, J. A brief account on the geology of rare earth mineralization in China. In: XU, G.; XIAO, J. Beijing: New Frontiers in Rare Earth Science and Applications, n 1, Science Press, 1985. p. 39-41.

RHEDE, D.; WENDT, I.; FÖRSTER, H.J. A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb- and Th/Pb-ages of accessory minerals. **Chemical Geology**, v. 130, p. 247-253, 1996.

ROLLINSON, H. R. **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**. Edinburgh: Prentice Hall, 1993. 352 p.

SABAOUDY, G.; SAGON, J. P.; PASTIER, P. La composition Chimique du Xénotime en Limousin, Massif Central, France. **The Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 937-946, 1997.

SAGON, J. P.; SABOURDY, G. Le xénotime, un marqueur de l'Unité Inferieur des Gneiss dans le centre Limousin. Massif Central français. **C. R. Acad. Sci. Paris**, v. 317, n. 2, p. 1461-1468, 1993.

SANEMATZU, K.; MURAKAMI, H.; WATANABE, Y. Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos. **Bulletin of the Geological Survey of Japan**, v. 60, n. 11/12, p. 527-558, 2009.

SANTOS J. O. S.; OLIVEIRA J. R. **Magmatismo básico-alcalino no Proterozóico Superior da Plataforma Amazônica**. Manaus: CPRM/SUREG-AM, 1978, Relatório. 14 p.

SANTOS, J. O. S.; HARTMANN, L. A.; McNAUGHTON, N. J.; FLETCHER, I. R. Timmin of mafic magmatism in the Tapajós Province (Brazil) and implications for the evolution of the Amazon Craton: evidence from baddeleyite and zircon U-Pb SHRIMP geochronology. **Journal of South America Earth Science**, v.15, p.409-429, 2002.

SANTOS, J. O. S.; REIS NETO, J. M. Algumas idades de rochas graníticas do Cráton Amazônico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982. Salvador. **Anais...** Salvador: SBG,1982. v.1, p. 339-348.

SANTOS, J. O. S.; HARTMANN, L. A.; GAUDETTE, H. E.; GROVES, D. I.; McNAUGHTON, N. J.; FLETCHER, I. R. A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. **Gond. Res**, n. 3/4, p. 453-488, 2000.

SCHOBENHAUS, C.; HOPPE, A.; LORK, A.; BAUMANN, A. Idade U/Pb do Magmatismo Uatumã no Norte do Craton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil): Primeiros Resultados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38. 1994. Balneário Camboriú, **Anais...**, Balneário Camboriú, SBG, 1994. v. 1, p. 395-397.

SERVICE, R. F. Nations Move to head off short ages of rare earth. **Science**, v. 327, n. 5973, p. 596-1597. 2010.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, p. 751-767. 1976.

SILVA JR., R. O. Estudo **petrográfico de rochas hipoabissais da Formação Quarenta Ilhas – Região de Pitinga – AM**. 1992. 38f. Monografia (Graduação) - Centro de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 1992.

SINCLAIR, W. D.; JAMBOR, J. L.; BIRKETT, T. C. Rare earths and the potential for rare-earth deposit in Canada. **Explor. Mining Geol.** v.1, p. 265-281, 1992.

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

STEPANOV, A. V.; SEVEROV, E. A. Gagarinite, a new rare-earth mineral. **Doklady Akad. Sci. U.S.S.R., Earth Sci. Sect.**, v. 141, p. 1290-1293, 1961.

STONE, R. As China's rare earth R&D becomes ever more rarefield, other tremble. **Science**, v. 325, n. 5946, p. 1336-1337. 2009.

SUZUKI, K.; ADACHI, M. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami, terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon, and xenotime. **Geochemical Journal**, v. 25, p. 357-376, 1991.

TASSINARI, C. C. G. **O Mapa Geocronológico do Cráton Amazônico no Brasil: Revisão dos dados isotópicos.** São Paulo: USP, 1996, 139p.

TASSINARI, C. C. G.; BETTENCOURT, J. S.; GERALDES, M. C.; MACAMBIRA, M. J. B.; LAFON, J. M. The Amazonian Craton. In: CORDANI, U. G., MILANI, E. J., THOMAS FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (Ed.). **Tectonic Evolution of South America.** Rio de Janeiro: SBG, 2000. p. 41-95.

TASSINARI, C. C. G.; CORDANI, U. G.; NUTMAN, A. P.; VAN SCHMUS, W. R.; BETTENCOURT, J. S.; TAYLOR, P. N. Geochronological systematics on basement rocks from the Rio Negro-Juruena Province (Amazonian Craton), and tectonic implications. **Intern. Geol. Rev.**, v. 38, n.2, p.1161-1175, 1996.

TASSINARI, C. C. G.; MACAMBIRA, M. J. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. **Episodes**, v. 22, n. 3, p. 174-182, 1999.

TASSINARI, C. C. G.; BETTENCOURT, J. S.; GERALDES, M. C.; MACAMBIRA, M. J. B.; LAFON, J. M. The Amazonian Craton. In: TECTONIC EVOLUTION OF SOUTH AMERICA. 1999. Rio de Janeiro, **livro de resumos**, Rio de Janeiro, 1999. p. 41-95.

TAYLOR, R. P.; POLLARD, P. J. **Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits.** The Mineralogical Society Series, 1995. cap. 7, p. 167 – 179.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, p.1273-1285, 1964.

TAYLOR, S. R.; MCCLENNAN, S. M. **The continental crust: Its composition and evolution.** Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.

TEIXEIRA, J. T.; COSTI, H. T.; MINUZZI, O. R. R.; SOARES, E. A. A. Depósitos Primários de Criolita, Cassiterita, Xenotímio e Columbíta em Apogranito - Mina de Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992. São Paulo, **Anais...** São Paulo: SBG, 1992. p. 212-213.

THORPE, R. S.; TINDLE, A. G.; GLEDHILL, A. The petrology and origin of the Tertiary Lundry granite (Bristol Channel, UK). **Journal of Petrology**, v. 31, p. 1379-1406, 1990.

TRUEMAN, D. L.; PEDERSEN, J. C.; DE ST JORRE, L.; SMITH, D. G. W. The Thor Lake rare-metal deposits. Northwest Territories. In: TAYLOR, R. P.; STRONG, D. F. (Ed). Can. Inst. Min. Recent advances in the geology of Granite-related mineral deposits. **Metal**, v. 39, p. 280–290, 1988.

VAINSHTEIN, E. E.; TUGARINOV, A. I.; TURANSKAYA, N. V. Regularities in the distribution of rare earth in certain minerals. **Geokhimiya**, n.1, p. 36-56, 1956.

VALLEE, M.; DUBUC, F. The St-Honoré carbonatite deposit, Quebec. **Can. Inst. Min. Metal. Trans.**, v. 73, p. 346–356, 1970.

VAN EMDEN, B.; THORNER, M. R.; GRAHAM, J.; LINCOLN, F. J. The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in western Australia. **Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 95-104, 1997.

VEIGA JR., J. P.; NUNES, A. C. B.; FERNANDES, A. S.; AMARAL, J. E.; PESSOA, M, R.; CRUZ, S. A. S. **Projeto Sulfetos Uatumã**. Manaus: DNPM/CPRM, 1979. Relatório Final. 7 vols.

VORONKOV, A. A.; SHUMYATSKAYA, N. G.; PYATENKO, YU. A. The crystal structure of gagarinite. **Zh. Struct. Khim.** (em russo), v. 3, p. 691-696, 1962.

WAKITA, H.; REY, P.; SCHMITT, R. A. Abundances of the 14 Mare earth elements plus 22 major, minor, and trace elements in 10 Apollo 12 rocks and soils samples. **Second Lunar Science Conference** (unpublished proceedings). 1971.

WANG, J.; TATSUMOTO, M.; LI, X.; PREMO, W. R.; CHAO, E. C. T. A Precise  $^{232}\text{Th}$ - $^{208}\text{Pb}$  chronology of fine grained monazite: age of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, China. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 58, p. 3155-3169, 1994.

WARD, C. D.; MCARTHUR, J. M.; WALSH, J. N. Rare earth element behavior during evolution and alteration of the Dartmoor granite, SW England. **Journal of Petrology**, v. 33, p. 785-815, 1992.

WARK, D. A.; MILLER, C. F. Accessory mineral behavior during differentiation of a granite suite: monazite, xenotime and zircon in the Sweetwater Wash pluton, southeastern California, U.S.A. **Chem. Geol.**, v. 110, p. 49-67. 1993.

WEBER, M. L.; GEDOZ, S. C.; BENETTI, F.; PETRY, A. C.; RONCHI, L. H.; BASTOS NETO, A.; PEREIRA, V. P.; ALTHOFF, F. J. Variações mineralógicas e petrográficas na porção central do albita-granito Madeira, Pitinga, AM. **Gaea**, v. 3, p. 9-17. 2007.

WILLIS, M. A mountain of rare potential. **Industrial Minerals**, v. 415, p. 63-65, 2002.

WOLF, M. B.; LONDON, D. Incongruent dissolution of REE- and Sr-rich apatite in peraluminous granitic liquids: Differential apatite, monazite and xenotime solubilities during anatexis. **American Mineralogist**, v. 80, p. 765-755, 1995.

WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of rare earth element and yttrium. II Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. **Chemical Geology**, v. 88, p. 99-125, 1990.

WOYSKI, M.S. Petrology of the Mountain Pass carbonatite complex: a review. In: LIFE, D.L.; BROWN, A.R. **Dan Geology and mineral wealth of the California desert South Coast**. Geological Society, 1980. 555p.

WU, C.; YUAN, Z.; BAI, G. Rare earth deposits in China. In: JONES, A. P., WALL, F. AND WILLIAMS, C. T. **Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits**. London: Mineralogical Society Series, n. 7, 1996. p. 281-310.

YUAN, Z.; BAI, G.; WU, C.; ZHANG, Z.; YE, X. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. **Appl. Geochem.**, v. 7, p. 429-442, 1992.

ZAITSEV, A.N.; WALL, F.; LE BAS, M.J. REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola peninsula, Russia: Their mineralogy, paragenesis and evolution. **Mineral. Mag.**, v. 62, p. 225-251, 1998.