

**CARACTERIZAÇÃO DA XENOTIMA NA FÁCIES PEGMATÍTICA DO ALBITA
GRANITO DE NÚCLEO, PITINGA (AM).**

DENISE STOLNIK

Caracterização da Xenotima na Fácies Pegmatítica do Albita Granito de Núcleo, Pitinga (AM)

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador(a): Prof. Dr. Artur Cesar Bastos Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

Supervisor: Prof. Dr. Egydio Menegotto

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Stolnik, Denise

Caracterização da Xenotima na fácies pegmatítica do Albita Granito de Núcleo, Pitinga (AM) . / Denise Stolnik. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.
[66 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2015.

Orientador(es): Artur Cesar Bastos Neto
Coorientador(es): Vitor Paulo Pereira

1. Elementos Terras Raras 2. Xenotima 3. Albita Granito 4. Pitinga I.
Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Veleida Ana Blank

CRB 10/571

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 -
Porto Alegre - RS - Brasil CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329

Fax: +55 51 3308-6337 E-

mail: bibgeo@ufrgs.br

RESUMO

A Mina de Pitinga é uma jazida de classe mundial de Sn e explora como subprodutos Ta, Nb e criolita, possuindo como possíveis subprodutos conhecidos o Zr, ETR, Y, Li e U, sendo que esses minérios ocorrem associados à fácies albita granito do granito Madeira (~1,83 Ga). Objetiva-se com esse trabalho a identificação e descrição da xenotima (fosfato de ítrio rico em ETR) em uma das diversas porções pegmatíticas da fácies albita granito, assim como sua paragênese associada e composição química com a finalidade de contribuir para a avaliação do potencial dessas porções para futura exploração. Para atingir tais objetivos foram realizadas descrições petrográficas com microscópio óptico, análises por difração de raios X, análise por microsonda eletrônica e análise química de rocha total em um furo de sondagem intitulado RS-038 com uma zona pegmatítica de 15,34m inclusa no albita granito de núcleo. Essa zona pegmatítica apresenta teores, em óxidos, de ETR entre 0,08% e 1,23%, sendo que os ETRP compõem quase que a totalidade dos ETR da rocha. É clara a relação entre os altos teores de ETR com a xenotima, pois é a principal fase que concentra os ETR. A xenotima tem dimensões entre 0,05mm e 1cm, pode ocorrer tanto disseminada como em aglomerados, e está geralmente associados a zircão, cassiterita, torita, pirocloro e polilithionita. Ela não possui grandes variações químicas em sua composição, gerando uma fórmula química média $(Y_{0,53}Yb_{0,14} Er_{0,11} Dy_{0,10} Ho_{0,06}Tm_{0,02}Lu_{0,02}Ca_{0,01}Fe_{0,01}Gd_{0,01}Tb_{0,01}Th_{0,01})_{1,03} (P_{0,96}Si_{0,01})_{0,97} (O_{3,93}F_{0,07})_4$. Nota-se um alto conteúdo de ETR (teores em óxidos, de 19,32 a 44,95%), principalmente de ETRP (representam quase 97% dos ETR totais), sendo que os ETRP de maior ocorrência são o Dy (média de 21%), o Er (média de 25%) e o Yb (média de 33%). Para ter tais elementos químicos em sua composição, foram necessárias três substituições na sua estrutura: (i) $O^{-2} + P^{+5} = F^{-1} + Si^{+4}$ em função da correlação negativa entre F e P e correlação positiva entre F e Si; (ii) $[PO_4]^{-5} + (Th)^{+4} = [\square \cdot (F)_4]^{-4} + (Y, ETR)^{+3}$ explicando a existência de vacância no sítio tetraédrico e podendo ter funcionado como mecanismo adicional para incorporação de F na estrutura da xenotima, e (iii) $Y^{+3} + P^{+5} = Th^{+4} + Si^{+4}$ em função da correlação positiva entre Si e Th.

Palavras-chave: Elementos Terras Raras, Xenotima, Albita Granito, Pitinga.

ABSTRACT

The Madeira deposit (Sn, Nb, Ta) at Pitinga mine is associated with the albite-enriched facies of the Madeira granite (~1.83 Ga), and has known potential by-products of the disseminated ore such as Fluorine (cryolite), Y, Ree, Li, Zr and Th. The goal of this study is to identify and describe the xenotime (yttrium phosphate REE-rich) present in one of the many pegmatitic zones of the albite-enriched facies, also discovering its mineral paragenesis and chemical composition in order to contribute to the potential evaluation of this zones to future exploration. To achieve these goals, analysis such as petrographic descriptions with optical microscope, X-ray diffraction, electron microprobe and whole-rock geochemistry were performed in a borehole titled RS-038 with a pegmatitic zone of 15,34m, which was included in albite granite core. This zone has high REE contents (0,08% to 1,23%, in oxides), wherein the HREE composes almost all of it. It is clear the relationship of the high contents of REE and the presence of xenotime, which is the mineral phase that concentrates the REE. The xenotime has a size between 0,05mm and 1cm, can occur either as disseminated or in agglomerates and is usually associated with zircon, cassiterite, thorite, pyrochlore and polylithionite. It doesn't have a large chemical variation, which leads to a representative chemical formula: $(Y_{0,53}Yb_{0,14} Er_{0,11} Dy_{0,10} Ho_{0,06} Tm_{0,02} Lu_{0,02} Ca_{0,01} Fe_{0,01} Gd_{0,01} Tb_{0,01} Th_{0,01})_{1,03} (P_{0,96} Si_{0,01})_{0,97} (O_{3,93} F_{0,07})_4$. This xenotime has a high contents of REE (19,32 to 44,95%, in oxides), mostly from HREE (represents almost 97% of the REE). The HREE of major occurrence are Dy (average of 21%), Er (average of 25%) and Yb (average of 33%). To contain such elements in its structure, three substitutions were necessary: (i) $O^{-2} + P^{+5} = F^{-1} + Si^{+4}$ because of the negative correlation between F and P, and the positive between F and Si; (ii) $[PO_4]^{-5} + (Th)^{+4} = [\square \cdot (F)_4]^{-4} + (Y, ETR)^{+3}$ which explains the vacancy in the tetrahedral site and could have worked as an additional mechanism to the presence of F in the xenotime structure, and (iii) : $Y^{+3} + P^{+5} = Th^{+4} + Si^{+4}$ because of the positive correlation between Si and Th.

Keywords: Rare Earth Elements, Xenotime, Albite-enriched Granite, Pitinga.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização geográfica da Região de Pitinga. Costi (2000).....	11
Figura 2. Localização da Vila de Pitinga e da Mina Pitinga no Google Earth, destacando em vermelho a localização do furo de sondagem RS-038, que foi o alvo do estudo.	12
Figura 3. Posicionamento do Cráton Amazônico na Plataforma Sul-Americana. Hartmann & Delgado (2001).	13
Figura 4. Mapa geológico mostrando a localização do distrito mineiro de Pitinga. A linha de pontos marca a borda da megaestrutura mencionada no texto. Modificado de Ferron et al (2010).	16
Figura 5. Mapa geológico dos Granitos Água Boa e Madeira, modificado de Costi (2000).....	19
Figura 6. Mapa geológico da fácies Albita Granito do Granito Madeira, com destaque em vermelho para a localização do furo de sondagem RS-038. Modificado de Minuzzi (2005).....	20
Figura 7. Tabela periódica destacando em vermelho os Elementos Terras Raras.....	22
Figura 8. Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico (U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02	23
Figura 9. Principais depósitos mundiais de ETR em exploração e depósitos com potencial para exploração (Hatch 2012).	26
Figura 10. Desenho esquemático do furo de sondagem RS-038, com a porção pegmatítica ocorrendo entre 57,00 e 87,67m. Foto (a) albita granito de núcleo, (b) zona pegmatítica com cristais de xenotima, (c) zona pegmatítica com aglomerado de cristais de xenotima e polilithionita.	31
Figura 11. Fotomicrografias. (a) fenocristal de quartzo corroído pela matriz e pela criolita, com inclusões de biotita e da matriz; (b) fenocristal de criolita anédrica, zircão corroído pela matriz e torita; (c) torita com fissuras radiais, preenchidas por óxido de ferro; (d) Cristal de torita com fissuras radiais e biotita verde e marrom. (Qz) quartzo, (Crio) criolita, (Zr) zircão, (Tor) torita, (Bt) biotita.	33
Figura 12. Fotomicrografias. (a) cristais de riebeckita inclusos na biotita; (b) transformação da biotita em polilithionita; (c) e (d) transformação da biotita em polilithionita em luz natural e luz polarizada. (Bt) biotita, (Rie) riebeckita, (Pol) polilithionita.	34
Figura 13. Fotomicrografias. (a) associação de pirocloro parcialmente columbitizado e zircão de segunda geração, ambos com bordas reativas; (b) cassiterita zonada com feições de corrosão, tendo sua forma original destruída; (c) associação de cristais de zircão de segunda geração, com bordas de crescimento e centro alterado, com cassiterita; (d) associação de cassiterita com bordas de reação, pirocloro columbitizado e zircão de segunda geração. (Zr) zircão, (Piro) pirocloro, (Cass) cassiterita.	35
Figura 14. Fotomicrografias. (a) cristal de xenotima associado com zircão de segunda geração e polilithionita; (b) cristal de xenotima com fraturas paralelas as faces do cristal associada a cassiterita; (c) dois cristais de xenotima associados a cassiterita e polilithionita; (d) cristais de xenotima associados com pirocloro parcialmente columbitizado; (e) cristais de xenotima de diversos tamanhos, com muitas inclusões, associados a cassiterita zonada e com bordas de corrosão; (f) cristal de xenotima associado a cassiterita e polilithionita, ao lado fenocristal de quartzo com bordas corroídas; (g) e (h) cristais de xenotima a luz natural e luz polarizada, associados a pirocloro, envoltos em matriz alterada.	37
Figura 15. Resultado da análise de raios X da amostra 16 do albita granito de núcleo, com destaque para os três principais picos da xenotima em verde.....	37
Figura 16. Grão de xenotima C4 da lâmina 7D com 5 análises realizadas ao longo do grão.....	40
Figura 17. Grão de xenotima C4 da lâmina 17B com 5 análises realizadas ao longo do grão....	41
Figura 18. Variação da composição química dos ETR em diversos grãos de xenotima, em unidades por fórmula estrutural.....	42

Figura 19. Diagramas binários de correlação negativa entre (a) P x F e (c) P x Si, e de correlação positiva entre (b) Si x F; (d) Th x Si. O conteúdo de elementos é dado em unidades por fórmula estrutural.....	43
Figura 20. Diagramas binários de correlação negativa entre (a) ETR x Th; (b) ETR x Y; (c) ETRP x Y e de correlação positiva entre (d) Er x Dy. O conteúdo de elementos é dado em unidades por fórmula estrutural.	43
Figura 21. Desenho esquemático do furo de sondagem RS-038 com a distribuição das amostras no albíta granito de núcleo e na porção pegmatítica.	44
Figura 22. Distribuição dos Elementos Maiores (F, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, CaO) ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.	46
Figura 23. Distribuição dos Elementos Maiores (Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ , P ₂ O ₅) ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.	47
Figura 24. Distribuição dos Elementos Menores e Traços (Y, Zr, Zn, In, Cs e Ta) em quantidades mais significativas ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.	50
Figura 25. Distribuição dos Elementos Menores e Traços (Pb, Th, U e Li) em quantidades mais significativas ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.	51
Figura 26. Gráfico de ETR das 26 amostras de análise química de rocha total normalizados pelo meteorito ANDERS & GREVES 1989.	53
Figura 27. Distribuição dos Elementos Terras Raras Totais, Leves e Pesados ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.	53
Figura 28. Distribuição dos Elementos Terras Raras Leves ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.....	54
Figura 29. Distribuição dos Elementos Terras Raras Pesados ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.....	55
Figura 30. Diagrama Zr+Nb+Ce+Y vs. (Na ₂ O+K ₂ O)/CaO (Whalen et al., 1987), para as rochas graníticas do Granito Madeira estudadas por Costi (2005) e para as amostras do furo de sondagem, ambos plotados preferencialmente no campo dos granitos A.	57
Figura 31. Diagramas de (a) SiO ₂ vs Al ₂ O ₃ , (b) (Na ₂ O+K ₂ O) vs SiO ₂ e (c) Na ₂ O vs K ₂ O mostrando a disposição das amostras do albíta granito de núcleo (em vermelho) e a sua porção pegmatítica (em azul) em comparação ao albíta granito de núcleo (+) e o albíta granito de borda (x) obtidos por Costi (2005), além do campo ocupado pelas rochas encaixantes do albíta granito (anfíbólio-biotita sienogranito e biotita granito: linha pontilhada; granito porfirítico hipersolvus: linha tracejada).	58
Figura 32. Diagramas de (a) F vs SiO ₂ e (b) Zr vs F mostrando a disposição das amostras do albíta granito de núcleo (em vermelho) e a sua porção pegmatítica (em azul) em comparação ao albíta granito de núcleo (+) e o albíta granito de borda (x) obtidos por Costi (2005), além do campo ocupado pelas rochas encaixantes do albíta granito (anfíbólio-biotita sienogranito e biotita granito: linha pontilhada; granito porfirítico hipersolvus: linha tracejada).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. ETR: números atômicos, abundância (ppm) na crosta superior, em condrito e em granitos. (Pires, 2010)	24
Tabela 2. Teores de ETR dos principais minerais de minério que ocorrem em depósitos econômicos, segundo Castor e Hedrick (2006).....	25
Tabela 3. Parâmetros cristalográficos da xenotima na amostra 16.....	38
Tabela 4. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima da lâmina 7D_C4.	40
Tabela 5. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima da lâmina 17B_C4.	41
Tabela 6. Teor máximo, mínimo e médio total de ETR (% óxidos), e a distribuição de cada elemento no teor total.....	42
Tabela 7. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos maiores (peso %) do albita granito de núcleo.....	45
Tabela 8. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos menores e traços (ppm) do albita granito de núcleo.	48
Tabela 9. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos menores e traços (ppm) do albita granito de núcleo.	49
Tabela 10. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos terras raras (ppm) do albita granito de núcleo.	52
Tabela 11. Amostras (com ou sem xenotima) e suas respectivas profundidades em relação aos teores totais de ETR (% óxidos), e a distribuição de cada elemento no teor total.....	56

Sumário

1. Introdução	10
2. Localização	10
3. Estado da Arte	12
3.1. Geologia Regional.....	12
3.2 A Suíte Madeira.....	17
3.2.1. Mineralizações	21
3.3. Elementos Terras Raras.....	21
3.3.1. Minerais portadores de ETR e Principais depósitos.....	24
3.3.2. Uso dos ETR.....	26
3.4. Xenotima	27
4. Metodologia	29
5. Resultados	30
5.1. Mineralogia	30
5.2. Microsonda Eletrônica.....	38
5.3. Análise Química de Rocha Total.....	44
5.3.1 Elementos Maiores	45
5.3.2. Elementos Menores e Traços.....	48
5.3.3. Elementos Terras Raras.....	52
6. Discussão	57
7. Conclusão	61
8. Referências	62

1. Introdução

O depósito Madeira, associado à fácies albíta granito do granito Madeira, foi descoberto pela Companhia Paranapanema em 1983. Trata-se de um depósito de classe mundial com 130 milhões de toneladas de minério disseminado com 0.17% de Sn (cassiterita), sendo o nióbio e tântalo (pirocloro e columbita) explorados como subprodutos. Lapido-Loureiro (1989) foi o primeiro geólogo a mencionar que o depósito Madeira tem potencial para a exploração de ETR (xenotima) como subprodutos, mas, por questões de mercado, nenhum estudo geológico ou teste de produção foi então realizado. Em 2007, o grupo de pesquisa da UFRGS “Mineralogia e Geoquímica de Depósitos Minerais” iniciou investigações científicas sobre os ETR no depósito.

Em 2009, a China, responsável pelo abastecimento de 95% do mercado mundial de ETR, anunciou uma mudança na sua política de produção e venda de ETR. Isso gerou uma corrida pelos ETR, tanto pela descoberta de novos depósitos, como pela sua exploração como subprodutos de jazidas de outros bens minerais. No caso do depósito Madeira, a produção de concentrado de xenotima a partir do minério disseminado exigia um grande investimento no beneficiamento, o que fez com que o projeto ETR não fosse levado adiante.

Em 2013, o aprofundamento da lavra a céu aberto revelou que os pequenos pegmatitos ricos em xenotima, já conhecidos na zona central do albíta granito, tornam-se mais abundantes, mais contínuos e mais espessos, sendo, portanto, passíveis de uma lavra seletiva que já está sendo planejada. Adicionalmente, constatou-se que, externamente à zona onde ocorrem estes pegmatitos, ocorrem zonas onde o albíta granito adquire uma textura pegmatítica caracterizada por cristais de polilithionita centimétricos a decimétricos, em meio aos quais, ocorrem cristais de xenotima de até 1 cm. O presente trabalho é focado no estudo geoquímico e mineralógico de uma destas porções de albíta granito pegmatítico, a fim de contribuir para a avaliação do potencial destas zonas para também serem exploradas na lavra seletiva.

2. Localização

A área de estudo localiza-se na Mina de Pitinga, situada 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 (Figura 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 (Manaus - Boa Vista) e, no km 259, dobra-se na estrada não pavimentada que segue para leste por cerca de 42 km até o início da área de domínio da Mineração Taboca S.A (Figura 2).

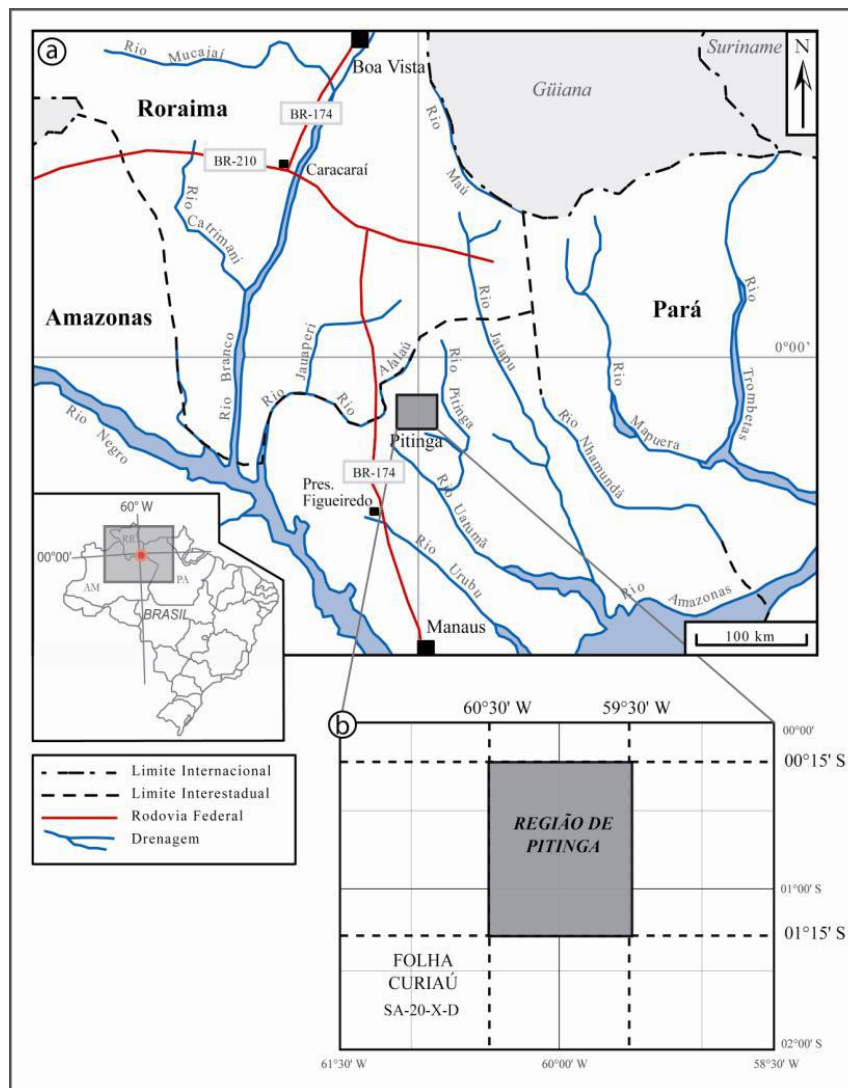


Figura 1. Localização geográfica da Região de Pitinga. Costi (2000)

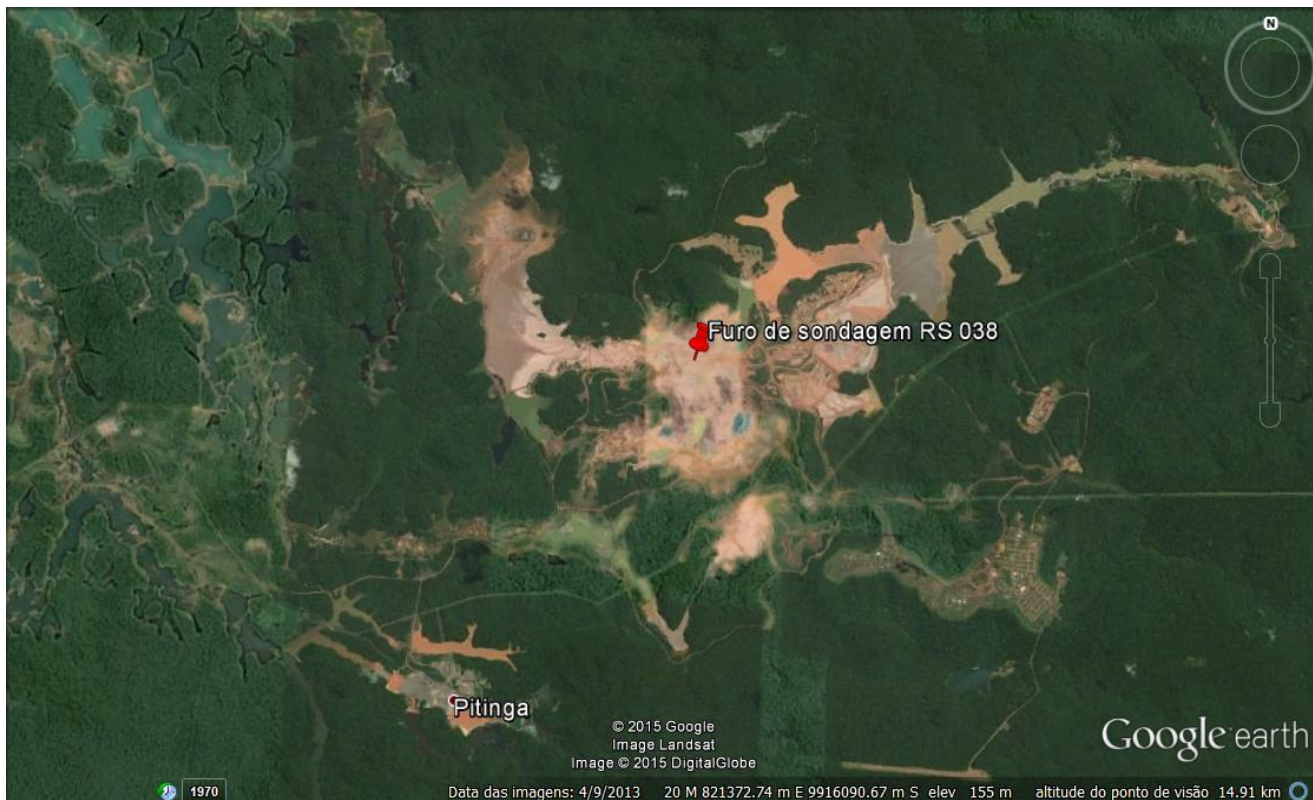


Figura 2. Localização da Vila de Pitinga e da Mina Pitinga no Google Earth, destacando em vermelho a localização do furo de sondagem RS-038, que foi o alvo do estudo.

3. Estado da Arte

3.1. Geologia Regional

O Cráton Amazônico situa-se na porção norte da Plataforma Sul-Americana e é uma das maiores áreas cratônicas do mundo. Conforme Almeida (1981), constitui uma província geológica que não foi afetada pelos eventos geodinâmicos do Proterozóico Superior (Ciclo Brasileiro). O cráton é dividido pela Bacia Sedimentar Amazônica em Escudo das Guianas ao norte, e Escudo Guaporé ou Escudo do Brasil Central, ao sul (Figura 3).

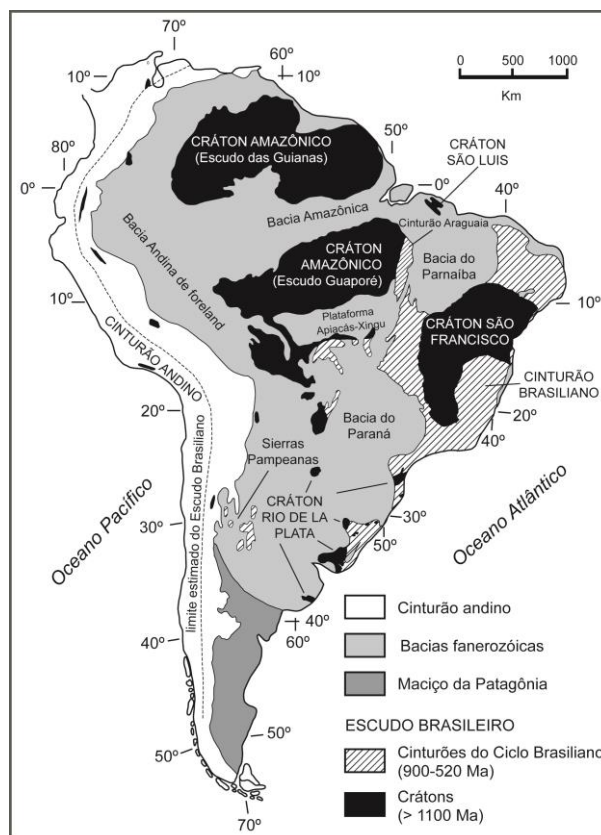


Figura 3. Posicionamento do Crátón Amazônico na Plataforma Sul-Americana. Hartmann & Delgado (2001).

O Escudo das Guianas (Almeida *et al.*, 1981) é composto pelas seguinte unidades, da mais antiga para a mais recente: Complexo Guianense (Issler *et al.*, 1974), Suíte Intrusiva Água Branca, Supergrupo Uatumã (o qual engloba o Grupo Iricoumé e a Suíte Intrusiva Mapuera), Formação Urupi, Suíte Madeira, Formação Quarenta Ilhas e Formação Seringa. A região de Pitinga está localizada na porção sul do Escudo das Guianas e faz parte da Suíte Madeira (Figura 4).

O Complexo Guianense (Issler *et al.*, 1974) constitui o embasamento cristalino da região e é um termo designado para representar um conjunto de rochas submetidas a metamorfismo mesozonal a catazonal (fácies anfíbolito e piroxênio-granulito), parcialmente granitizadas. São as rochas mais antigas da região (Veiga Jr. *et al.*, 1979), granitos de composição predominantemente monzogranítica, apresentando efeitos cisalhantes superimpostos.

A Suíte Intrusiva Água Branca (Araújo Neto e Moreira 1976) localiza-se nas porções mais ao sul e ao norte do distrito mineiro de Pitinga. São granitóides de natureza metaluminosa e caráter cálcico-alcálicos formados em zonas de subducção. Determinações $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em zircão (Almeida *et al.* 1997) forneceram idades entre 1960 ± 21 Ma e 1938 ± 37 Ma: essas podem ser consideradas as idades mínimas de cristalização.

O Supergrupo Uatumã (Melo *et al.*, 1978) é constituído por rochas vulcânicas e plutônicas associadas, ambas com composições intermediárias a ácidas, não deformadas, e de

idades paleoproterozóicas. Foi dividido por Veiga jr. *et al.* (1979) em três unidades, o Grupo Iricoumé, a Suíte Mapuera e a Formação Urupi. O Grupo Iricoumé é constituído pela 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), e foi datado $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em zircões em idades entre 1881 ± 2 e 1890 ± 2 Ma (Ferron *et al.*, 2006). A alternância entre atividades efusivas e piroclásticas, além da falta de evidências que comprovem depósitos subaquosos, sugerem que o ambiente era subaéreo com atividades cíclicas efusivas e explosivas (Pierosan *et al.*, 2011a, 2011b). A sequência vulcânica é intrudida por granitoides da Suíte Intrusiva Mapuera (Araujo Neto e Moreira, 1976), representadas principalmente por monzogranitos e sienogranitos. Esses granitoides tem idades datadas em zircões com o método $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1875 ± 3 Ma e 1888 ± 3 Ma (Ferron *et al.*, 2006, 2010), e tem suas formas variadas, incluindo subarredondadas (Rastro), irregular (Bom Futuro e Alto Pitinga) e alongadas (Pedreira e Simão). A Formação Urupi (Veiga Jr. *et al.*, 1979) corresponde à Formação Pitinga de Mandetta *et al.* (1974) e não tem relações conhecidas com as rochas da Suíte Intrusiva Madeira, apenas com a Formação Paraíso, portanto, seu posicionamento como parte do Supergrupo Uatumã e sob as rochas da Suíte Madeira é tentativo. A formação consiste em arenitos fluviais e eólicos com intercalações de rochas piroclásticas (Veiga *et al.*, 1979) que tem idade mínima de 1780 Ma (Santos *et al.*, 2006). Bastos Neto *et al.*, obtiveram resultados ainda não publicados de idades de zircões a partir de dois tufos cineríticos de Pb-Pb entre $1882\pm 7,1$ Ma e $1825\pm 3,9$ Ma. Cunha (2001) identificou quatro associações faciológicas (depósito 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.

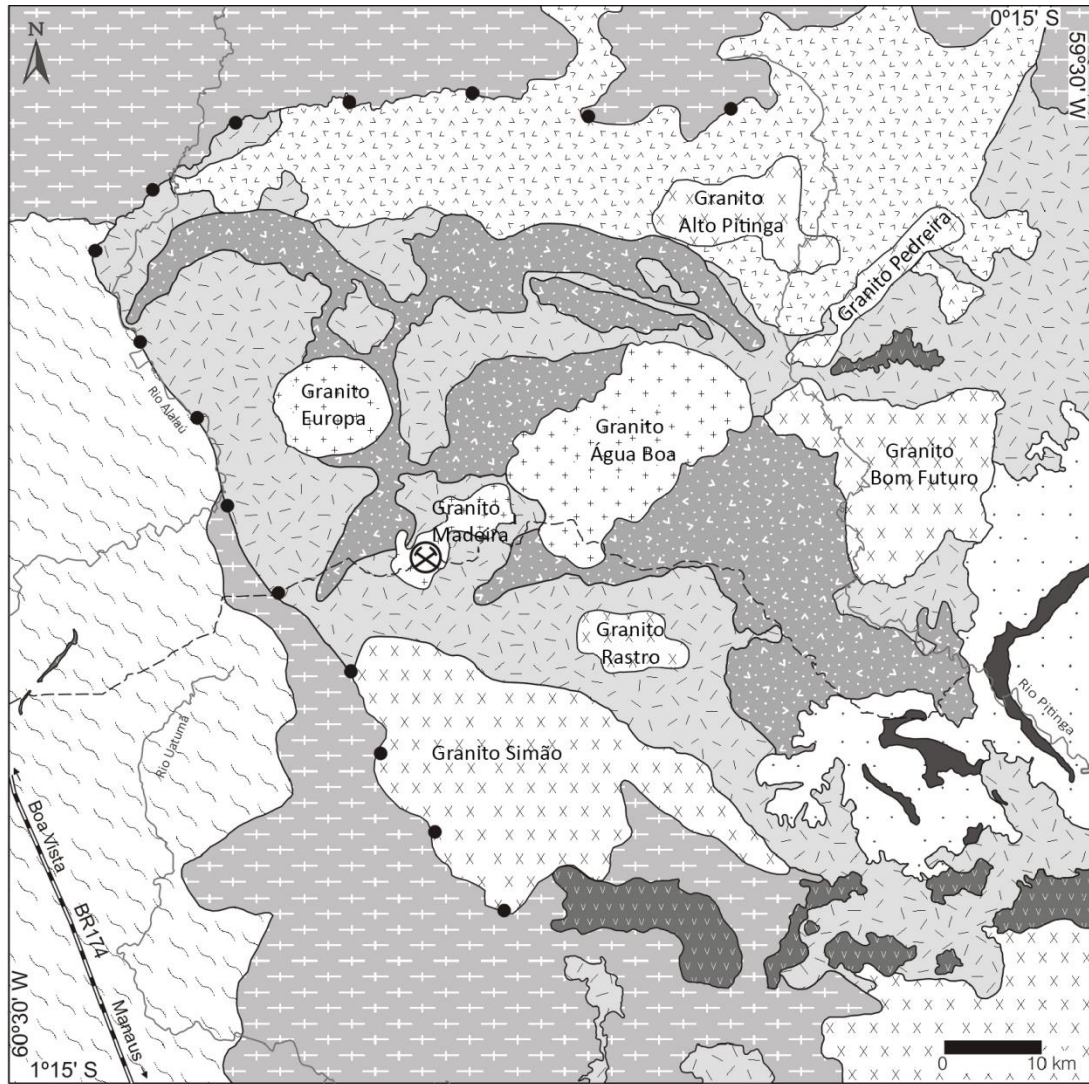
De acordo com Ferron *et al.* (2002) e Bastos Neto *et al.* (2005), as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé (Veiga *et al.*, 1979) são delimitadas por uma megaestrutura extensional, a qual está representada pela linha com pontos da Figura 4. Essa megaestrutura é aproximadamente paralela à braquisinclinal existente no Rio Pitinga, reconhecido por Mandetta *et al.* (1974), e também engloba os corpos graníticos da Suíte Intrusiva Mapuera, sendo que eles estão arranjados dentro e ao longo da borda da megaestrutura. Na megaestrutura, o volume substancial de rochas piroclásticas (especialmente reoignimbritos) e rochas efusivas (subordinadas) com corpos de granitos epizonais associados, é similar a um complexo de caldera (Ferron *et al.*, 2006). As rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé e as graníticas da Suíte Mapuera variam de composições metaluminosas até pouco peraluminosas e exibem afinidades para séries alcalinas saturadas em sílica e magmas do tipo A. Elas contem entre 6.6 e 10.4% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, 0.76 e 0.99% $\text{FeO}^t/(\text{FeO}^t + \text{MgO})$, e 1.5 e 4.9% Ga/Al. As unidades situaram-se no campo de intraplaca ou pós-colisional nos diagramas de Y+Nb vs. Rb. As taxas de Nb/Y indicam que essas rochas são compatíveis com granitos do tipo A2 (Ferron *et al.*, 2010). A

contemporaneidade de unidades vulcânicas e granitos, como mostrando pelas idades Pb-Pb sugere que esses granitos são equivalentes plutônicos das rochas vulcânicas, fato corroborado pela similaridade geoquímica entre eles. A associação com a megaestrutura, que abriga as sequências vulcânicas sugere que a posição desses plutons foi influenciado ou controlado por um regime extensional e levou ao colapso da caldera (Ferron *et al.*, 2010; Pierosan *et al.*, 2011a, 2011b).

A Suíte Madeira intrude as rochas do Grupo Iricoumé e é composta pelos Granitos Madeira, Água Boa e Europa. Esses granitos têm características geoquímicas e mineralógicas de granitos do tipo A, as quais serão discutidas no capítulo seguinte, pois são o alvo do estudo.

A Formação Quarenta Ilhas (Veiga *et al.*, 1979) inclui rochas básicas toleíticas, como diabásios, gabros, basaltos e rochas hipoabissais diferenciadas). Ela foi datada com o método U-Pb em zircões, e apresentou como resultado idade de 1780 ± 3 Ma (Santos *et al.*, 2002). Derrames alcalinos básicos e diques com idades de K/Ar do Mesoproterozoico (entre 1079 ± 18 Ma até 1090 ± 13 Ma, Araujo Neto e Moreira, 1976) são encontrados juntamente com a Formação Seringa (Veiga *et al.*, 1979).

A Formação Seringa representa o último evento magmático ocorrido na região de Pitanga. Essa unidade se caracteriza por diques de olivina diabásio, derrames de rochas básicas predominantemente alcalinas, representadas por basaltos e diabásios e raros andesitos. Os dados geocronológicos compilados por Santos *et al.* (2002) *apud* Pires 2005, indicam idades de 1090 ± 13 Ma (Veiga Jr. *et al.*, 1979) e 1241 ± 15 Ma (Araújo *et al.*, 1976), posicionando a Formação Seringa no limite entre o Meso e o Neoproterozóico (Tassinari & Teixeira, 1976; Araújo Neto & Moreira, 1976; Pessoa *et al.*, 1977).



		PROTEROZOÍCO	MESO	Formação Seringa	Basaltos alcalinos, diabásios e gabros	
				Formação Quarenta Ilhas	Diabásios teolíticos, olivina-diabásios e rochas ácidas diferenciadas	
				Suíte Madeira	Sienogranitos, feldspato alcalino granitos e leucogranitos	
				Formação Urupi	Quartzo-arenito, siltitos e tufo intercalados com a Formação Paraíso nas porções basais	
				Suíte Intrusiva Mapuera	Sienogranitos, monzogranitos e leucogranitos	
				Supergrupo Jatunã	Formação Ouro Preto	Riolitos, riolacitos e quartzo-traquitos
					Formação Paraíso	Tufo ácidos e ignimbritos
					Formação Divisor	Andesitos porfíricos e latitos
					Suíte Intrusiva Água Branca	Monzogranitos, biotita-monzogranitos, granodioritos, biotita-granodioritos e tonalitos
					Complexo Guianense	Granitóides foliados, gnaisses e milonitos

Figura 4. Mapa geológico mostrando a localização do distrito mineiro de Pitinga. A linha de pontos marca a borda da megaestrutura mencionada no texto. Modificado de Ferron *et al* (2010).

3.2 A Suíte Madeira

A Suíte Madeira é composta por três plútons: Granito Europa, Granito Água Boa e Granito Madeira, os quais serão detalhados a seguir. Em relação às mineralizações, tanto o Granito Água Boa quanto o Madeira são corpos intrusivos multifásicos e possuem mineralização em Sn, Nb e Ta.

O Granito Europa, localizado na porção noroeste da área de Pitinga, possui forma arredondada com cerca de 100 km², constituído por duas fácies com características peralcalinas, ambas compostas por feldspato perítico e quartzo, sendo assim, de caráter hipersolvus (Ferron *et al.*, 2006). Esse granito possui coloração acinzentada e possui textura variável de hipidiomórfica a equigranular grossa. Sua mineralogia principal é composta por quartzo, feldspato, riebeckita e richterita ferrífera, ao passo que os acessórios são zircão e apatita; ocorrem também albita e biotita, os quais são produtos de alteração hidrotermal. Dados geocronológicos apontam idades entre 1831 ± 11Ma e 1839 ± 6,2Ma, determinadas em análises Pb-Pb em zircão (Bastos Neto *et al.*, 2014).

O Granito Água Boa (Figura 5) possui forma alongada no sentido NE com mais de 300 km², e é o maior dos três plútons da Suíte madeira. Ele é composto por quatro fácies (Daoud 1988, Lenharo 1998 *apud* Ferron *et al.*, 2006). A mais antiga é a hornblenda-biotita sienogranito, de granulação média ou grossa, localmente com textura rapakivi, associada com greisens de Sn (Borges, 2002; Borges *et al.*, 2009). As próximas duas fácies são biotita sienogranito porfirítico (datado em 1824 ± 24 Ma, por U-Pb em zircões, Bastos Neto *et al.*, 2014), com matriz de granulação fina, e biotita feldspato alcalino granito equigranular, variando de média a grossa. A fácies mais recente é a topázio granito porfirítico (Lenharo, 1998), datado em 1824 ± 20 Ma com o método U-Pb em zircões (Bastos Neto *et al.*, 2014).

O Granito Madeira (Figura 5 e Figura 6) é um plúton de forma alongada, com direção NW e uma superfície de 60km². É o principal corpo mineralizado do distrito de Pitinga e é constituído por 4 fácies: anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito, feldspato alcalino-granito hipersolvus porfirítico e albita-granito (Costi, 2000).

A fácies anfibólio-biotita-sienogranito, também conhecida como granito rapakivi, é a mais precoce e apresenta textura equigranular a porfirítica, com intercrescimentos micrográficos na matriz dos tipos porfiríticos, assim como intercrescimentos simplectíticos entre biotita e anfibólio, sugerindo cristalização em nível crustal raso. A rocha é metaluminosa, constituída de feldspato alcalino perítico, quartzo e plagioclásio, tendo como variedades biotita e hornblenda, e como acessórios zircão, fluorita e minerais opacos. A fácies biotita-feldspato alcalino granito é intrusiva à anterior. É peraluminosa, com textura equigranular, localmente porfirítica, constituída por feldspato alcalino perítico e quartzo, com pouco plagioclásio.

Biotita é o único varietal presente, enquanto fluorita, zircão, minerais opacos e topázio são as fácies acessórias. Na fácies feldspato alcalino-granito hipersolvus porfirítico os fenocristais são de feldspato potássico (comumente substituídos por albita com macla xadrez) e a matriz, de granulação fina a média, é constituída essencialmente por feldspato potássico e quartzo. Biotita, fluorita, zircão e minerais opacos tendem a ocorrer em proporções acessórias. Modificações texturais e mineralógicas causadas por processos metassomáticos de albitização e episienitização são frequentes. De acordo com Costi (2000), o granito hipersolvus e o albita granito interagiram e se posicionaram simultaneamente, intrudindo a fácies mais antiga.

A fácies albita tem área de ocorrência alongada na direção N-S com extensões de aproximadamente 1,8km na direção N-S e 1,5km na direção leste-oeste. Essa fácies cristalizou-se entre 1822 ± 22 Ma e 1794 ± 19 Ma, e ocorreu um processo hidrotermal muito forte datado em 1782 ± 4 Ma (Lenharo, 1998). De acordo com Horbe *et al.*, 1985 e Teixeira *et al.*, 1992, é dividida em duas subfácies albita granito de borda (AGB) e albita granito de núcleo (AGN). As relações de contato entre ambas são marcadas por alterações tardias, caracterizando uma zona transicional, denominada de albita granito transicional (Costi, 2000). O AGN é um granito subsolvus, com textura porfiritica a seriada, granulação fina a média, coloração acinzentada. É constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico em quase proporções iguais (25-30%), e subordinadamente, criolita (5%), polilithionita (4%), mica verde-marrom (3%), zircão (2%) e riebeckita (2%). Pirocloro, xenotima, cassiterita, columbita, torita, magnetita e galena são encontrados em menores proporções. O AGB é um granito peraluminoso de coloração vermelho escuro/marrom, e apresenta os mesmos tipos de texturas e mineralogia essencial que o AGN, exceto pelos minerais ricos em ferro, como Fe-Li-mica, a qual quase que completamente desapareceu em função dos processos autometassomáticos e em função da presença de fluorita ao invés de criolita (Costi, 2000).

Na porção central do depósito Madeira há um enorme depósito de criolita (Na_3AlF_6) de 10 milhões de toneladas. Esse depósito formou-se a partir da junção de diversos corpos criolíticos, intercalados com o AGN e o granito hipersolvus. Esses corpos criolíticos são sub-horizontais e podem ter até 300m de extensão e 30m de largura, e são feitos essencialmente de cristais de criolita (aproximadamente 87% por volume) que podem chegar a até 15mm de diâmetro. Os grãos de quartzo, zircão e feldspato são geralmente menores que 0.15mm, distribuídos homoganeamente, e são aproximadamente 13% do volume dos corpos de criolita.

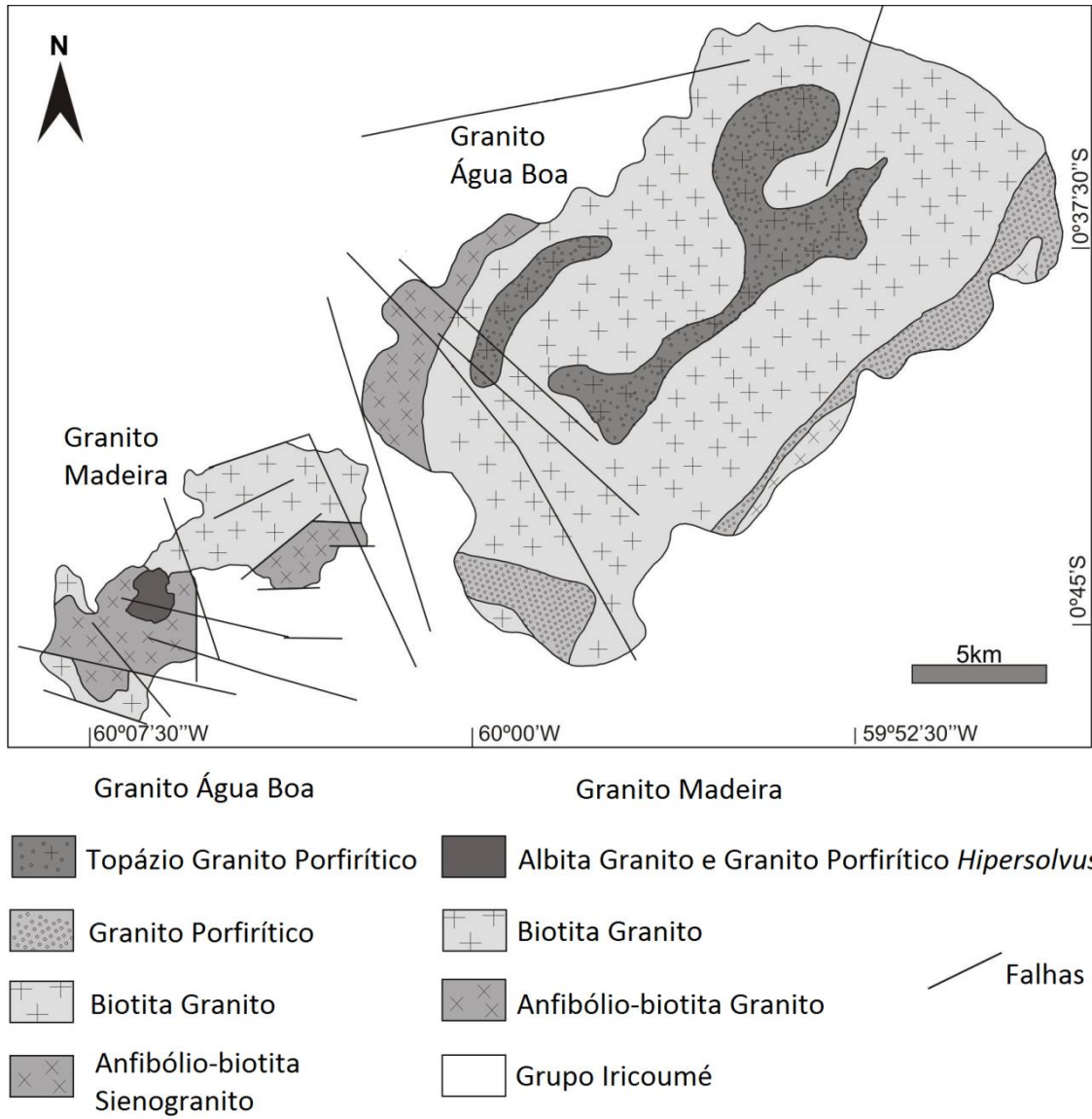


Figura 5. Mapa geológico dos Granitos Água Boa e Madeira, modificado de Costi (2000).

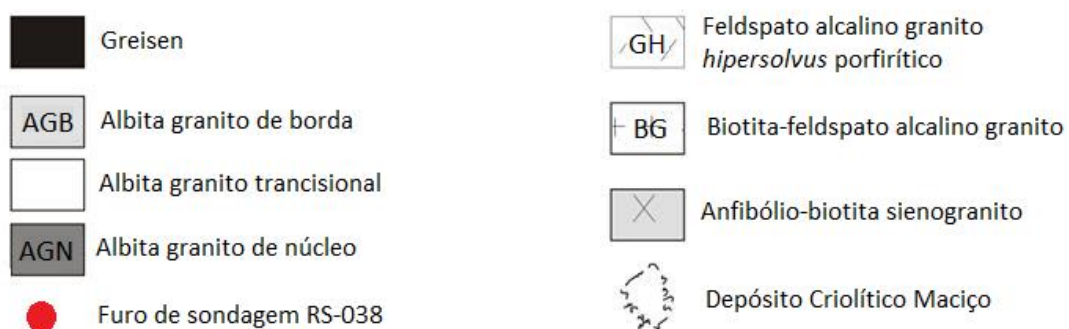
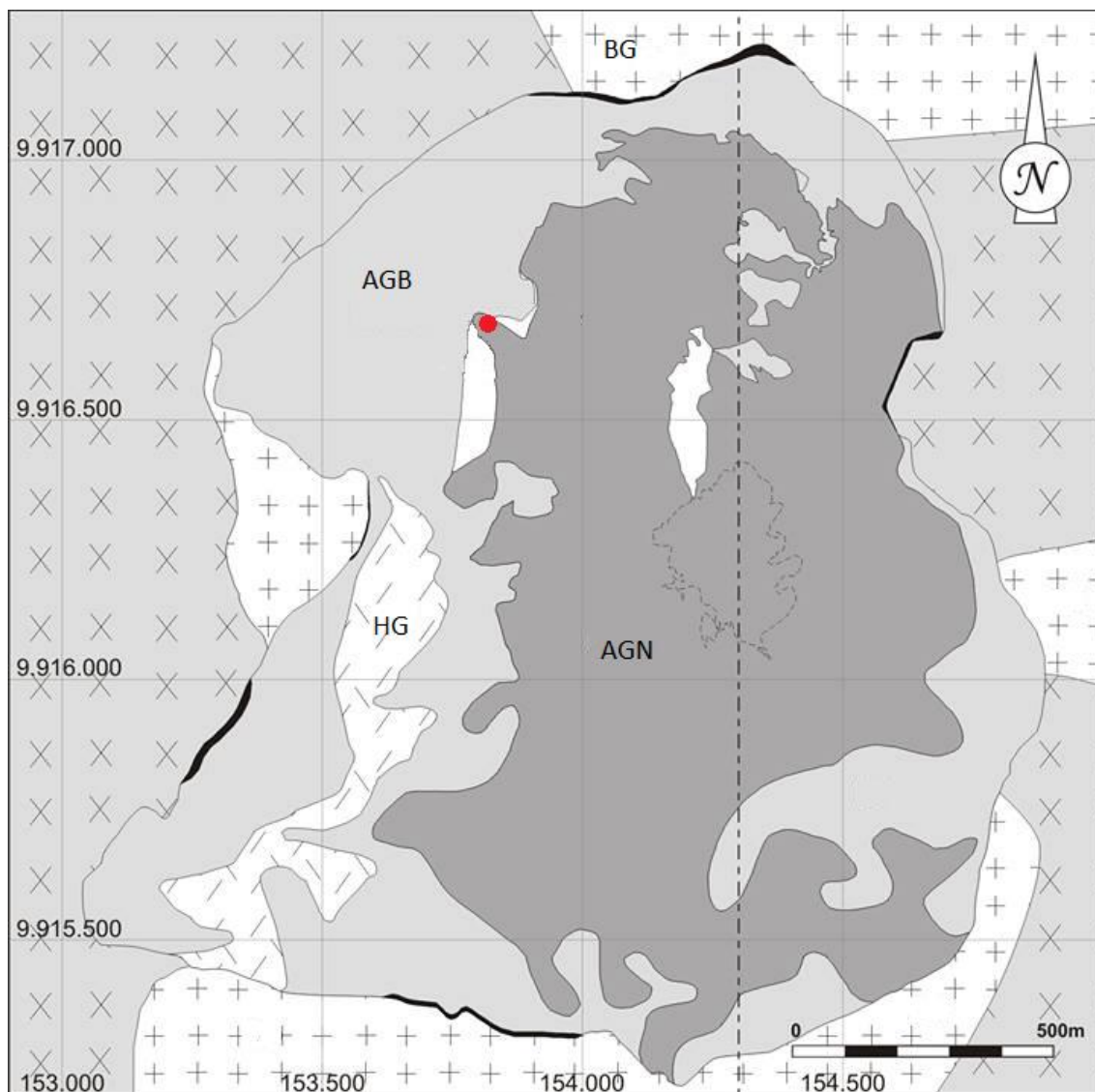


Figura 6. Mapa geológico da fácies Albita Granito do Granito Madeira, com destaque em vermelho para a localização do furo de sondagem RS-038. Modificado de Minuzzi (2005).

3.2.1. Mineralizações

O tipo principal de minério no Granito Madeira é o minério disseminado, o qual ocorre em ambas as subfácies AGN e AGB. Esse minério é magmático e relativamente homogêneo em suas porções que não sofreram alterações. Há ocorrência de minério concentrado, sendo que isso ocorre em detrimento de diversos processos pós-magmáticos, como: 1) formação de greisens na borda do albita granito, 2) formação do AGB devido à processos autossomáticos que afetaram as bordas do albita granito e 3) processos hidrotermais, relacionados à líquidos residuais enriquecidos em Na- e F.

O depósito de minério disseminado nas sub-fácies AGN e AGB contém 164 milhões de toneladas em teores de 0,17% Sn, 0,20% Nb₂O₅ e 0,024% Ta₂O₅. A mineralização de Sn é quase idêntica tanto no AGN quanto no AGB, sendo que o mineral que contém o minério é a cassiterita. No entanto, as outras mineralizações têm diferenças significativas nas suas características mineralógicas ou teores de minério no AGN e AGB.

O pirocloro magmático é o principal mineral que contém Nb e Ta no AGN, e subordinado a ele, a columbita, mineral secundário formado a partir da alteração do pirocloro. A columbita ocorre na porção intermediária e no centro do AGN, sendo que ainda não foi encontrada na parte externa dele. Seu conteúdo modal aumenta à medida em que se aproxima do depósito criolítico. Ao contrário do AGN, o principal minério do AGB é a columbita. No AGN, o minério de flúor é a criolita disseminada e no AGB é a fluorita.

O principal mineral que contém ítrio e ETRs em ambas as subfácies é a xenotima magmática. Devido às acumulações de xenotima no AGN pegmatítico e em agregados dentro de cavidades miarolíticas, os teores de ítrio chegam a 0,2% Y₂O₃, ou, em casos excepcionais, 0,7% Y₂O₃. Pelo mesmo motivo, a polilitionita e a torita são mais abundantes no AGN. No AGB, o teor de ítrio é inferior ao AGN, com valores <0,1% Y₂O₃, e o zircão ocorre mais frequentemente também no AGB (volume de até 5%) do que no AGN (2%).

3.3. Elementos Terras Raras

Os ETR compreendem 15 elementos químicos conhecidos como lantanídeos (Figura 7) que, quimicamente, são similares ao ítrio e ao escândio. A expressão “terras raras” é inadequada, pois não são terras, nem são elementos raros, embora rochas com concentrações significativas desses elementos sejam incomuns.

Os ETR são elementos litófilos, que ocorrem invariavelmente juntos nos sistemas naturais. Nos minerais formadores de rochas, possuem raio iônico muito similar e tipicamente apresentam-se como cátions trivalentes em carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos, embora o

diferentes padrões com diferentes concentrações de ETR. Para rochas, utiliza-se mais frequentemente um padrão de condrito (representando a composição da Terra primitiva). Porém, para o estudo de rochas submetidas a processos de alteração (hidrotermalismo, intemperismo ou metamorfismo), podem ser utilizados outros padrões, como o NASC (“North American Shale Composite”, Haskin *et al.*, 1968) e o PAAS (“Post-Archean Australian Shale”, Taylor e McLennan 1985). A Tabela 1 representa os ETR e sua abundância na crosta terrestre, no condrito e em granitos.

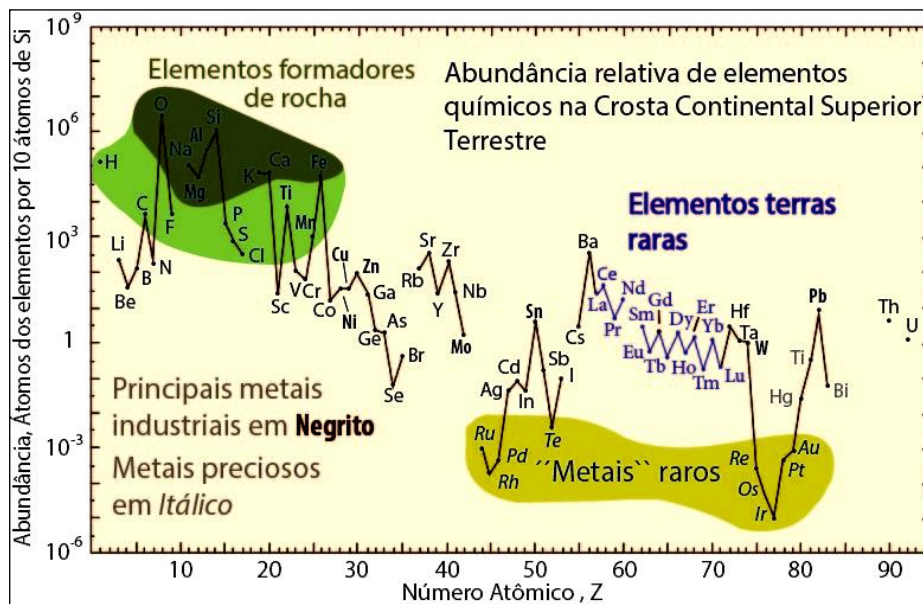


Figura 8. Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico (U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02). Muitos dos elementos são classificados em categorias que se superpõem parcialmente: (1) elementos formadores de rochas (elementos maiores no campo verde e elementos menores no campo em verde claro); (2) elementos terras raras (lantanídeos, La–Lu e Y; rotulados em azul); (3) principais elementos metálicos industriais (produção global $>3 \times 10^7$ kg/ano; rotulados em negrito); (4) metais preciosos (itálico); e (5) os nove “metais” raros — seis elementos do grupo da platina mais Au, Re e Te (metalóides).

Tabela 1. ETR: números atômicos, abundância (ppm) na crosta superior, em condrito e em granitos. (Pires, 2010)

Elementos	Números Atômicos	Crosta Superior*	Crosta#	Condrito†	Rochas Graníticas [£]
Y	39	22	–	na‡	38
La	57	30	30	0,34	55
Ce	58	64	60	0,91	104
Pr	59	7,1	8,2	0,121	12
Nd	60	26	28	0,64	47
Pm	61	n.a	n.a	n.a	na
Sm	62	4,5	6,0	0,195	8
Eu	63	0,88	1,2	0,073	1,1
Gd	64	3,8	5,4	0,26	7,4
Tb	65	0,64	0,9	0,047	1,1
Dy	66	3,5	3,0	0,30	6,2
Ho	67	0,80	1,2	0,078	1,5
Er	68	2,3	2,8	0,20	4,2
Tm	69	0,33	0,48	0,032	0,69
Yb	70	2,2	3,0	0,22	4,3
Lu	71	0,32	0,5	0,034	0,68

*Taylor e MacClennan, 1985

#Taylor, 1964

†Wakita, *et al.*, 1971

£ Lapido-Loureiro *et al.*, 1989

‡ na = não avaliado

3.3.1. Minerais portadores de ETR e Principais depósitos

Nos processos de substituição todos os ETR entram na estrutura de um mineral, porém, em proporções diferentes. A determinação das possibilidades de substituição está relacionada principalmente com os raios atômicos e os números de coordenação dos elementos na estrutura dos minerais. Burt (1989) lista aproximadamente 190 minerais portadores de ETR, cujas principais características físicas e químicas podem ser vistas www.webmineral.com ou em Taylor e Pollard (1996). Apesar desse alto número de minerais, somente em algumas dessas espécies ocorrem terras-raras em concentração suficiente para justificar a sua exploração. A seguir, na Tabela 2, serão apresentados alguns dos principais minerais potencialmente importantes para a formação de jazidas de ETR.

Tabela 2. Teores de ETR dos principais minerais de minério que ocorrem em depósitos econômicos, segundo Castor e Hedrick (2006).

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

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

†Fonte dos conteúdos de TR₂O₃: 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 TR₂O₃ reportadas (p.ex. é reportado conteúdo de TR₂O₃ para a monazita do carbonatito de Moutain pass; monazitas de pegmatitos e rochas metamórficas geralmente tem baixo conteúdo de TR₂O₃).

§Cálculo estequiométrico do conteúdo de TR₂O₃.

A Figura 9 apresenta distribuição mundial dos principais depósitos de ETR em exploração, dos principais depósitos em preparação para exploração e daqueles que foram considerados por Hatch (2012) com maior potencial para futura produção. Observa-se que a China é o país que possui o maior número de jazidas em produção (5) e que o Brasil, apesar de ser um grande produtor mineral, não se destaca no cenário mundial para ETR. Chama a atenção o número de projetos em estágio de implantação na América do Norte e na Austrália.

As reservas de TR₂O₃ (óxidos de ETR) apresentadas na literatura têm valores díspares, porém a China consta invariavelmente como o país com as maiores reservas e a maior produção. No caso dos ETRP, as reservas são praticamente restritas à China. Segundo o *United States Geological Survey* (2014), as reservas mundiais (em mil toneladas de óxidos contidos) de ETR em 2013 eram de 140.000, assim distribuídas: China (55.000); Comunidade dos Estados Independentes (19.000); Brasil (22.000); EUA (13.000); Índia (3.100); Austrália (2.100); Malásia (30); outros países (41.000).

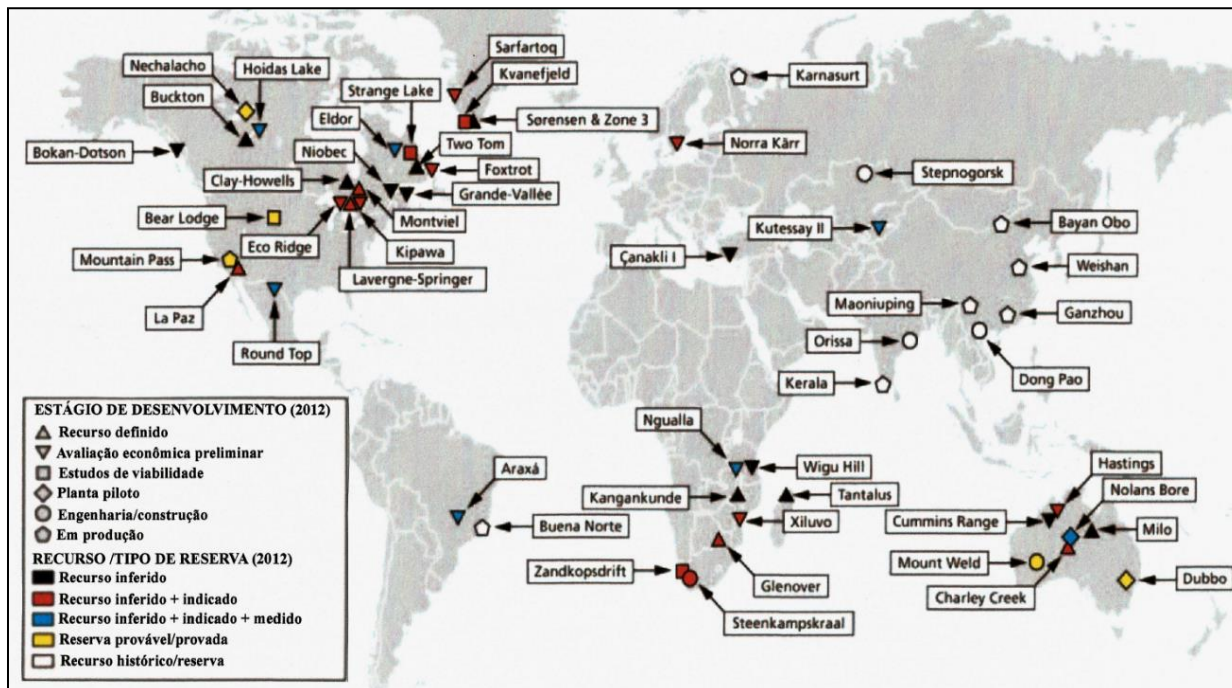


Figura 9. Principais depósitos mundiais de ETR em exploração e depósitos com potencial para exploração (Hatch 2012).

3.3.2. Uso dos ETR

Hoje as terras raras são utilizadas na produção de energias renováveis, no processamento (craqueamento) de petróleo, em aplicações metalúrgicas, na fabricação de laser e na fabricação de produtos de tecnologia de ponta como: catalisadores, iluminação de displays, telas de computadores, telas de plasma, LED's, chips, tablets, smartphones, turbinas eólicas, painéis solares, veículos híbridos, motores de aviões a jato, componentes de cápsulas espaciais e satélites, baterias recarregáveis, ímãs de alto rendimento, supercondutores, luminóforos, equipamentos de comunicação à distância, telefones celulares, leitores de mp3, discos rígidos, fibras óticas, sistemas GPS.

Além disso, também são de fundamental importância na fabricação de itens muito usados em sistemas de defesa. Dentre estes, podemos citar o uso dos terras-raras em dois materiais para ímãs permanentes: samário-cobalto (SmCo) e neodímio-ferro-boro (NdFeB). Os ímãs NdFeB são considerados os ímãs permanentes mais fortes do mundo e são essenciais para muitos armamentos militares. Já os ímãs SmCo retêm sua resistência magnética em elevadas temperaturas e são ideais para tecnologias militares como mísseis guiados de precisão, bombas inteligentes e aeronaves. Além disso, os ETR são utilizados para radares, sonares, sistemas de mísseis e antimísseis, sistemas de comunicação por satélite e ultrassônicos, sistemas de localização por laser, tecnologia stealth, bem como em caças dos mais variados tipos e modelos.

As terras raras possuem ainda uma vasta aplicação biológica, como em sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas, traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos em pessoas e em animais; marcadores em imunologia, agentes de 3 contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (MARTINS; ISOLANI, 2005).

3.4. Xenotima

A xenotima foi primeiramente descrita em 1824, na localidade de Vest-Agder, Noruega. 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 $I4_1/amd$, e 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 são produzidas pela intersecção com clivagens ou partições. Idealmente, possui fórmula química YPO_4 , porém, pode acomodar acomoda ETRP no sítio do Y, devido às similaridades entre estes elementos. Os trabalhos mais antigos reportam principalmente suas propriedades diagnósticas, pois pode ser facilmente confundida com zircão e com a titanita (HUTTON 1947; DEER et al. 1966). O grupo da xenotima é constituído pela xenotima-(Y), mais comumente designada xenotima, pela xenotima-(Yb) e pela pretulita ($ScPO_4$) (HUMINICKI; HAWTORNE 2002). Juntamente com a bastnaesita $((Ce, La, Nd, Pr)(CO_3)F)$, monazita $((Ce, La, Nd, Th)PO_4)$ e loparita $((Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3)$, constitui o grupo de principais minerais de minério de elementos terras raras.

A xenotima é um mineral comum em muitos ambientes geológicos e diversos trabalhos evidenciaram variações composicionais na xenotima de acordo com a rocha hospedeira. Ela já foi estudada em granitos com as mais diversas composições (Thorpe et al., 1990, Miller et al., 1992, Ward et al., 1992, Cassilas et al., 1995, Förster & Rhede 1995, Bea 1996), sendo que a maior abundância dela normalmente ocorre em granitos peraluminosos pobres em Ca (BEA 1996; WARK; MILLER 1993; FÖRSTER, 1998). Além disso, também é encontrada em pegmatitos graníticos (AMLI 1975; DEMARTIN et al., 1991; PETERSEN; GAULT 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).

A ocorrência de xenotima 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).

Em granitos formados por fusão parcial, a xenotima herdada pode ser usada para compreender a evolução e determinar a idade da rocha fonte. Sua estabilidade em diferentes ambientes geológicos tem sido reportada (WOLF; LONDON 1995; BROSKA *et al.*, 2005), e por isso, 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), além de ser um importante mineral em datações radiométricas (SUZUKI; ADACHI 1991; RHEDE *et al.*, 1996; COCHERIE *et al.*, 2007).

4. Metodologia

A coleta de dados foi iniciada a partir da disponibilização do testemunho do furo de sondagem RS-038 pela Mineração Taboca. Foram selecionadas amostras representativas do albita granito com presença de xenotima e confeccionadas 20 lâminas delgadas no Instituto de Geociências da UFRGS, para descrição sob luz transmitida polarizada e refletida. As descrições petrográficas foram realizadas com microscópio binocular Leica DMLP. A partir dessas descrições, foram selecionadas amostras para análises por difratometria de raios X (DRX) e Microsonda eletrônica.

As análises por DRX foram realizadas em rocha total, a partir do pó gerado da moagem de amostras no grau de ágata. O equipamento utilizado para as análises foi o difratometro SIEMENS D-5000, no Laboratório de Geociências da UFRGS, usando a radiação Cu-K α e filtro de Ni, no intervalo entre 2 e 80°2 θ , com velocidade de 2°2 θ por segundo. Para tratamento dos dados dos difratogramas foi utilizado o programa *Match 1.01* (desenvolvido pela *Crystal Impact*).

As análises por microsonda eletrônica foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica, da Universidade de Brasília, no equipamento Jeol JXA-8230, com 5 espectômetros WDS e um EDS. As correntes utilizadas foram de 20Kv (para elementos como ETR, U, Pb e Th) e de 15Kv (para o restante).

As análises químicas de elementos maiores, menores e traços por ICP-MS em rocha total foram efetuadas no Laboratório Actlabs - Activation Laboratories Ltd (Canadá). Foram feitas correlações estatísticas dos elementos químicos através dos resultados obtidos por ICP utilizando o programa *Excel 2010*, do *Microsoft Office 2010*.

A confecção e tratamento de imagens de todo o trabalho foi realizada com o programa *Adobe Illustrator CC*.

5. Resultados

O alvo dos estudos é um furo de sondagem intitulado RS-038, localizado na porção noroeste do AGN, nas coordenadas UTM 821,756.859 e 9,916,680.122. A cota do furo é 194,361m e o ângulo de mergulho 65°; a profundidade programada para seu término foi 180m, no entanto, a profundidade real foi 185,63m. Nota-se que, por ser um furo inclinado, a profundidade aparente foi de 185,63m, ao passo que a profundidade real foi de aproximadamente 78,45m.

Desses 185,63m totais, apenas 36,3m (profundidade aparente, a profundidade real é de 15,34m) foram amostrados, entre as cotas 51,40m e 87,67m, pois representam o intervalo em que ocorre zona pegmatítica do albita granito de núcleo. Algumas dessas amostras ficaram retidas na empresa TABOCA, a fim de servirem de mostruário. A seguir, serão apresentados os resultados das análises realizados no furo de sondagem.

5.1. Mineralogia

A Figura 10 apresenta um desenho esquemático do furo de sondagem, com os primeiros 5,6m (de 51,4m a 57,0m) representando o albita granito de núcleo e, a partir dele, a porção pegmatítica, que se estende por mais 27,5m, tendo seu término em aproximadamente 83,74m, onde volta a ocorrer o albita granito de núcleo. Em geral, a rocha apresenta textura predominante porfirítica nas porções pegmatíticas, podendo apresentar também textura seriada e transição entre ambas. Os fenocristais de quartzo, ortoclásio e/ou microclínio são arredondados a subarredondados e os de xenotima são alongados/prismáticos. A matriz é constituída principalmente por albita, quartzo e ortoclásio/microclínio, contendo também micas e anfibólio. Como acessórios ocorrem zircão, xenotima, torita, cassiterita, pirocloro/columbita, polilithionita, criolita.

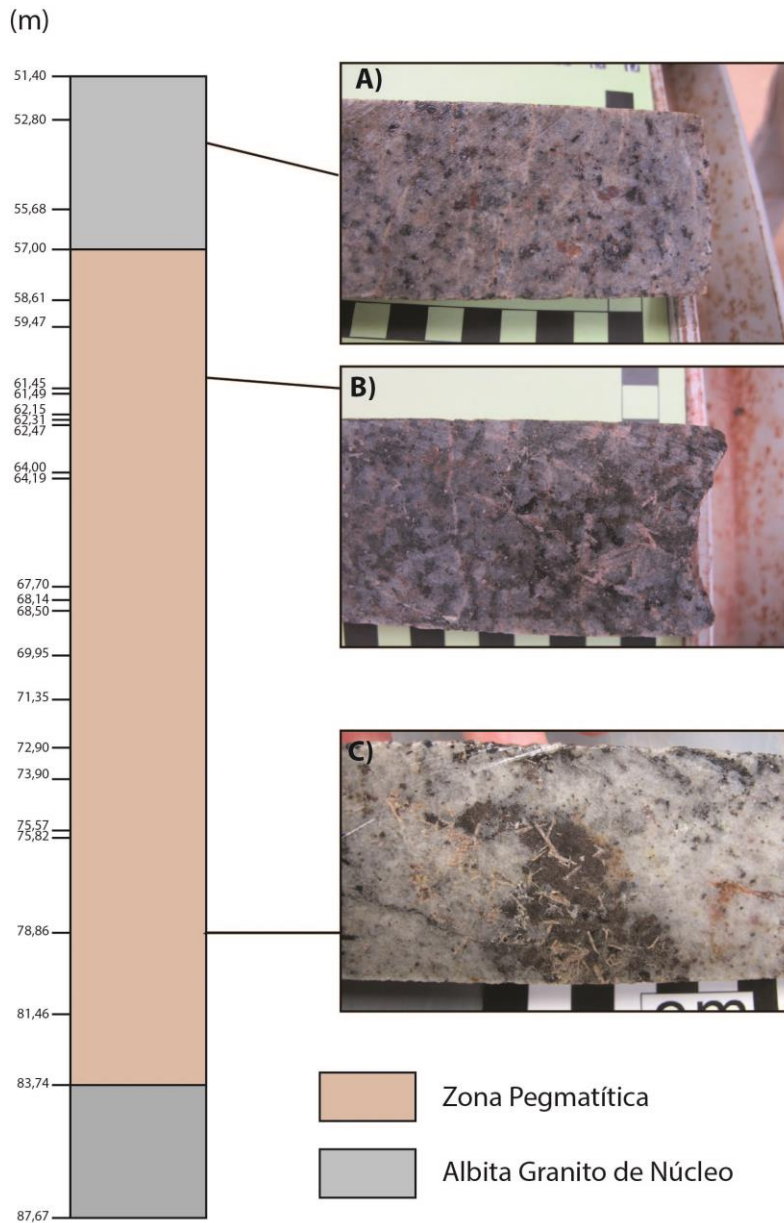


Figura 10. Desenho esquemático do furo de sondagem RS-038, com a porção pegmatítica ocorrendo entre 57,00 e 87,67m. Foto (a) albita granito de núcleo, (b) zona pegmatítica com cristais de xenotima, (c) zona pegmatítica com aglomerado de cristais de xenotima e polilithionita.

O quartzo ocorre tanto como cristais menores na matriz (variam entre 0,07 a 0,15mm), dispersos por toda a lâmina e sob forma de cristais maiores (variam entre 0,30 a 4,70 mm), em parte fenocristais primitivos ou magmáticos de segunda geração. Em ambos os casos os cristais são anédricos, podendo ser incolores e límpidos ou conter numerosas inclusões. Os contatos entre quartzo e albita da matriz são retilíneos a irregulares, sem evidência de reação, sendo que a ocorrência de albita é muito maior que quartzo. Uma textura característica do quartzo de segunda geração é a sua corrosão por albita e criolita da matriz. Os cristais maiores de quartzo contêm inclusões de albita e criolita (principalmente), zircão, pirocloro e mica.

O feldspato alcalino ocorre como fenocristais de ortoclásio/microclínio, geralmente turvos, com dimensões variando, em média, entre 4mm até 7,60mm. Os contatos entre os

fenocristais são retilíneos, enquanto que com a matriz albítica é reativo. Ele apresenta muitas inclusões de micas (polilithionita), e observa-se alteração sericítica nos cristais maiores.

A albita ocorre principalmente na matriz, formando cristais euédricos a subédricos, límpidos, com geminação difusa a nítida, com dimensões variando entre 0,04mm e 0,4mm. Há raras ocorrências de albita como inclusões ou na borda de feldspato alcalino. Eventuais alterações hidrotermais com formação de argilominerais podem ser observadas.

A criolita disseminada pertence a pelo menos duas gerações, todas com baixo índice de refração, quase isotrópicas e raramente maclada. Uma fase precoce ocorre como cristais (0,02 mm a 1,05mm) com hábitos subédricos a anédricos (frequentemente arredondados) disseminados na matriz das rochas porfiríticas. Uma fase tardia de criolita é representada por agregados irregulares a arredondados, de dimensões variando entre 0,01mm a 0,8mm, os quais são encontrados preenchendo espaços ou nas bordas de outros minerais, com feições de corrosão.

O zircão ocorre de duas formas: precoce e de segunda geração, sendo o segundo o mais abundante. O precoce é predominantemente esqueletal, ocorre principalmente incluso em outros minerais, sem desenvolver auréolas metamícticas, com frequentes concentrações de óxido de ferro nas bordas e dimensões em torno de 0,04mm. O zircão de segunda geração ocorre como cristais euédricos a subédricos (entre 0,1mm e 1,5mm) individuais ou formando agregados. Alguns cristais apresentam bordas de crescimento posterior e o centro intensamente alterado. Essas bordas de crescimento poderiam indicar uma terceira geração de zircão, no entanto isso não foi confirmado pois o detalhamento por microsonda indicou que não há diferença composicional.

A torita é geralmente opaca, com tamanhos entre 0,05 mm a 0,4mm, variando de euédrica a anédrica (maioria). Em todos os grãos de torita há fissuras radiais, onde nelas ocorrem minerais opacos. Aparece disseminada ou formando agregados.

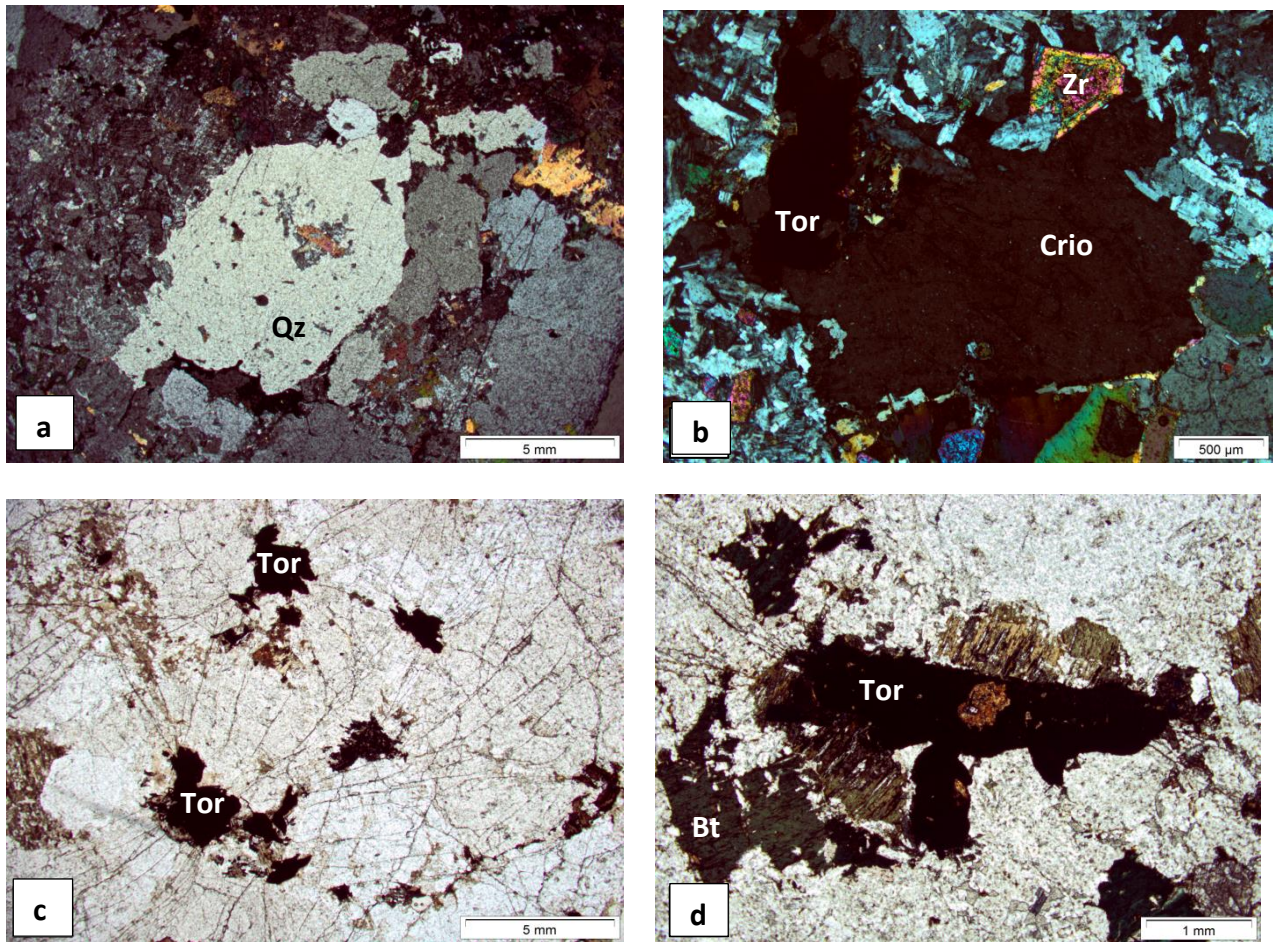


Figura 11. Fotomicrografias. (a) fenocristal de quartzo corroído pela matriz e pela criolita, com inclusões de biotita e da matriz; (b) fenocristal de criolita anédrica, zircão corroído pela matriz e torita; (c) torita com fissuras radiais, preenchidas por óxido de ferro; (d) Cristal de torita com fissuras radiais e biotita verde e marrom. (Qz) quartzo, (Crio) criolita, (Zr) zircão, (Tor) torita, (Bt) biotita.

A riebeckita é pleocróica, variando de marrom a azul escuro, com hábito prismático (~0,10mm) a fibroso, podendo formar “ninhos”. O contato é retilíneo com quartzo da matriz e irregular com albita.

A biotita tem forte pleocroísmo variando do marrom ao verde escuro, ocorre na matriz como cristais subédricos de 0,60mm a 0,30mm, ou forma agregados de cristais com dimensões de 0,15mm a 2,3mm. Apresenta muitas inclusões, sendo a maior parte de albita, ocorrendo também riebeckita, criolita e quartzo. Contatos geralmente retilíneos, porém, com a matriz é irregular.

A polilithionita é levemente pleocróica, variando de incolor a azul claro, em geral subédrica, com dimensões variando de 0,074mm a 2,73mm. Tem birrefringência alta e ocorre normalmente como cristais isolados. Nota-se feições de transição da biotita para a polilithionita, seguindo as clivagens da biotita. É recorrente a aparição de polilithionita perto de cristais de xenotima, indicando uma possível associação.

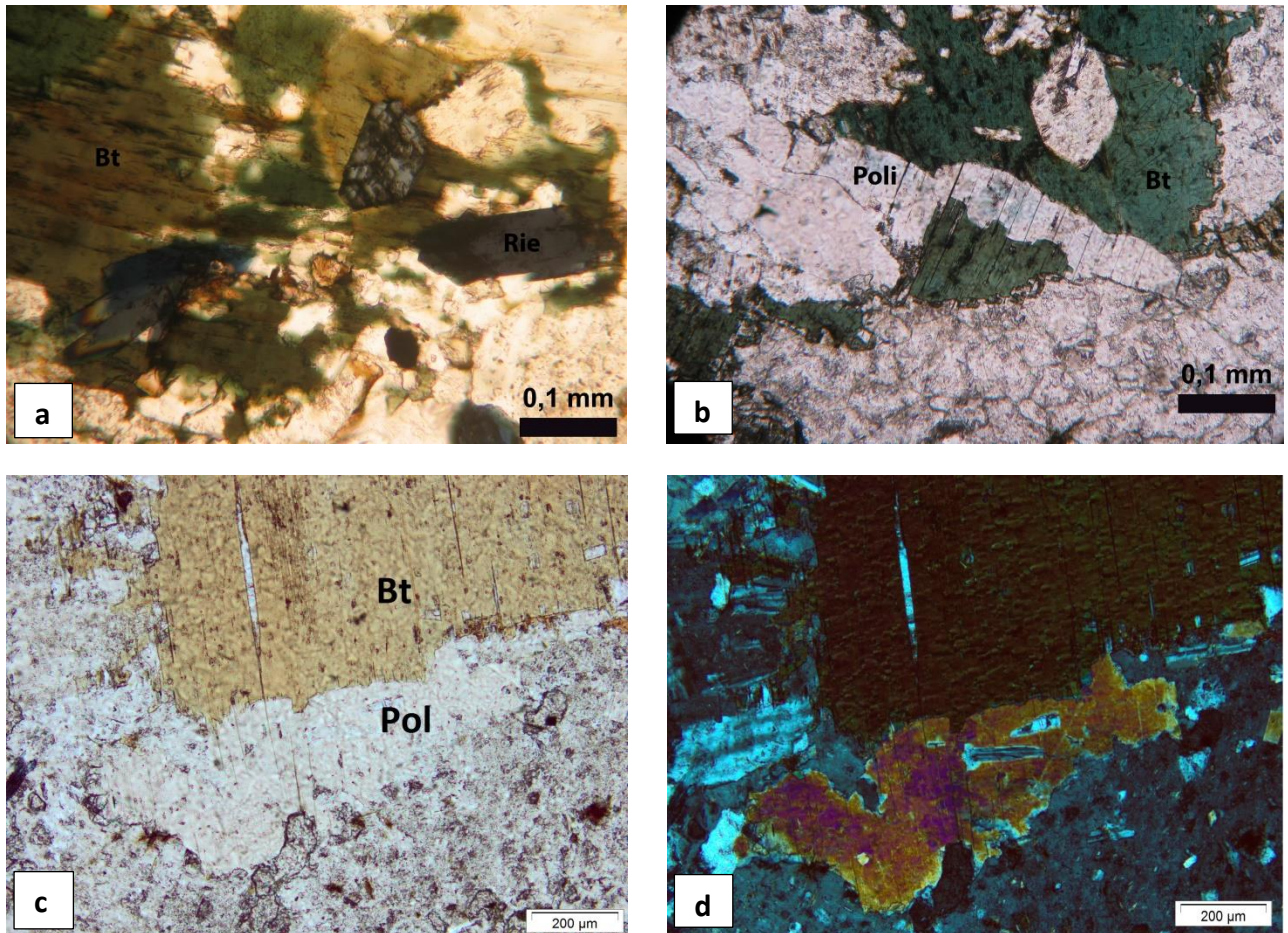


Figura 12. Fotomicrografias. (a) cristais de riebeckita inclusos na biotita; (b) transformação da biotita em polilithionita; (c) e (d) transformação da biotita em polilithionita em luz natural e luz polarizada. (Bt) biotita, (Rie) riebeckita, (Pol) polilithionita.

Cassiterita ocorre tanto disseminada como em agregados, em tamanhos variados, entre 0,08mm a 0,62 mm. Geralmente subédricos a euédricos, podendo ser, mais raramente, anédricos. Tem coloração castanho-avermelhada e por vezes apresentam-se intensamente fraturados. Quase todos os cristais apresentam zoneamentos, identificada pela variação de coloração (bordas brancas, transicionando para o vermelho e, no centro, castanhas). Os contatos com criolita e albita da matriz são caracterizados por feições de corrosão por esses minerais; apesar dessa corrosão, ainda é possível identificar a forma original dos cristais maiores.

Pirocloro tem colorações marrons, amarelas/caramelo, é subédrico a euédrico (mais raro), dimensões variando de 0,07 a 0,41mm. Ocorre disseminado de forma intersticial aos cristais de albita e aos demais minerais acessórios (cassiterita, zircão, micas e anfibólio). Pode ocorrer também incluso em quartzo e, eventualmente, em feldspatos. O contato com albita e criolita frequentemente é marcado por bordas reativas, e os contatos com zircão e quartzo são retilíneos, límpidos e não reativos. Ele apresenta variações composicionais ocorrendo, a partir de pirocloro primário (U-Pb pirocloro), a formação sucessiva de Pb-U pirocloro, U pirocloro e columbita. Associadas à alteração de pirocloro, ocorrem inclusões de chumbo metálico e a

formação de auréola rica em ferro. Os óxidos de ferro são produtos secundários, que podem ter relação com alteração hidrotermal.

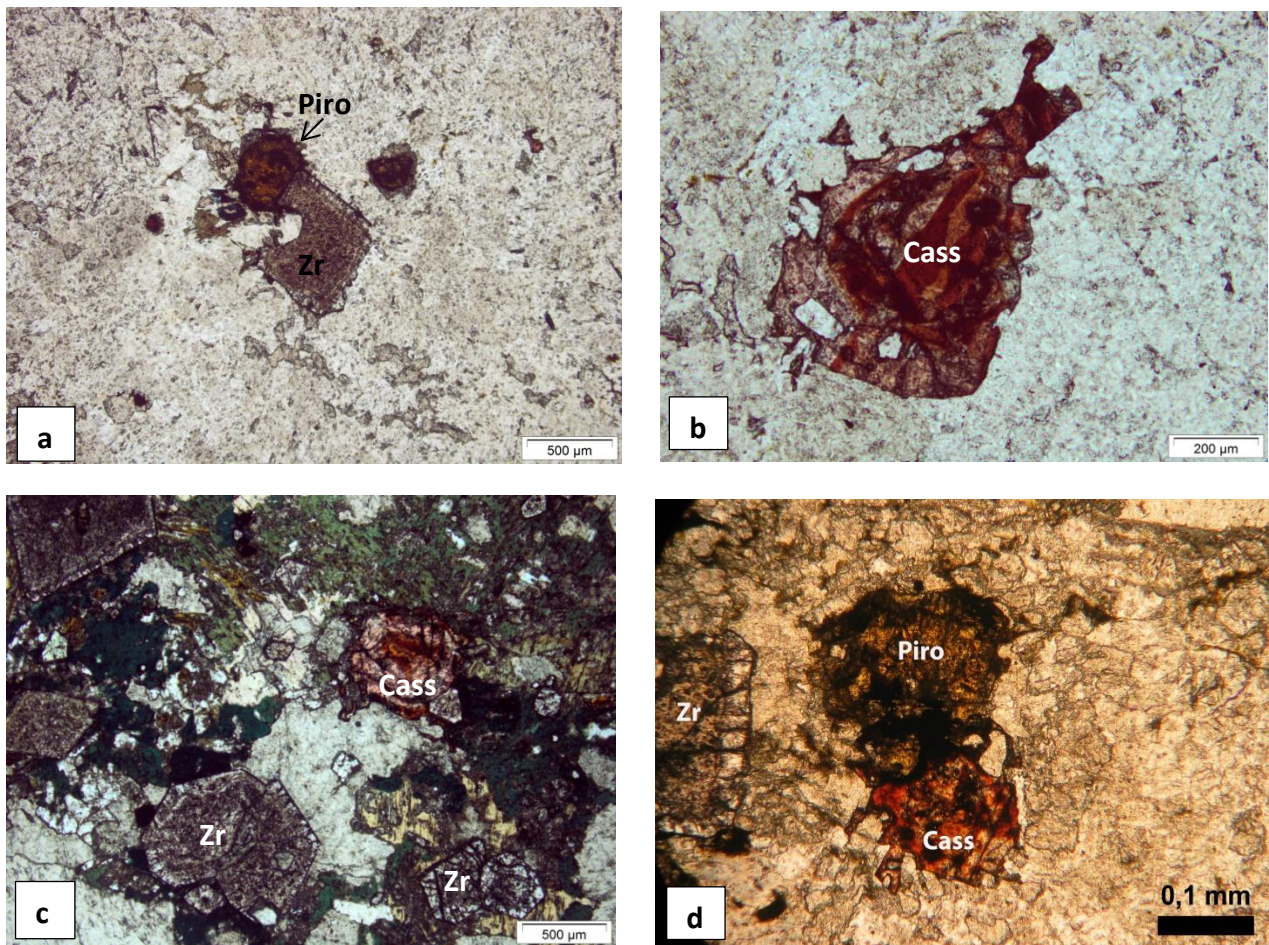
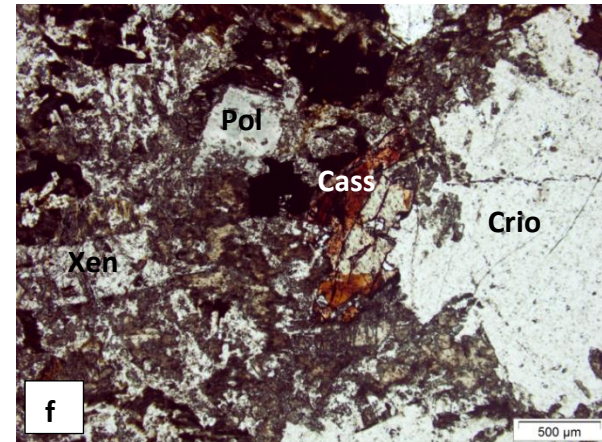
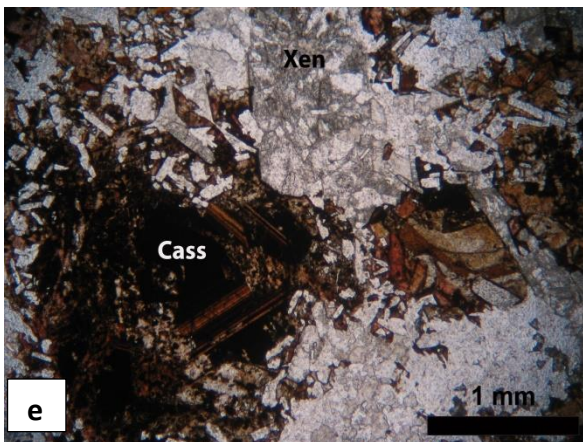
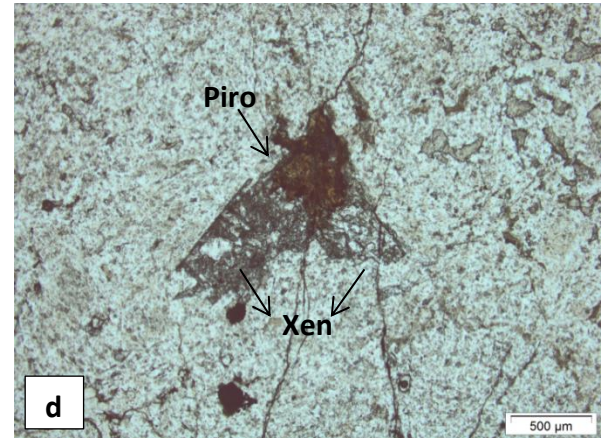
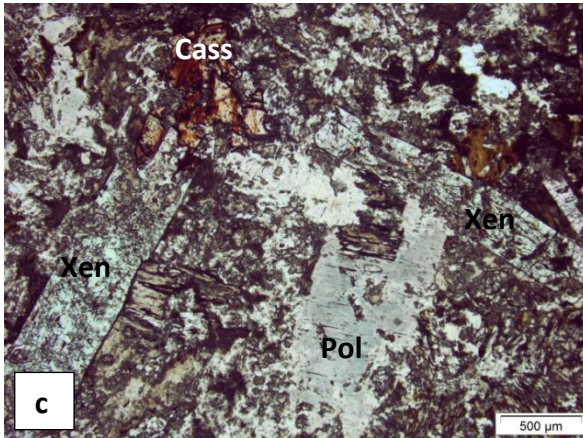
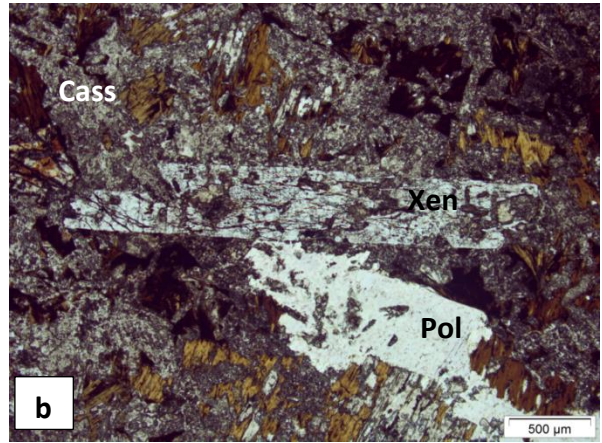
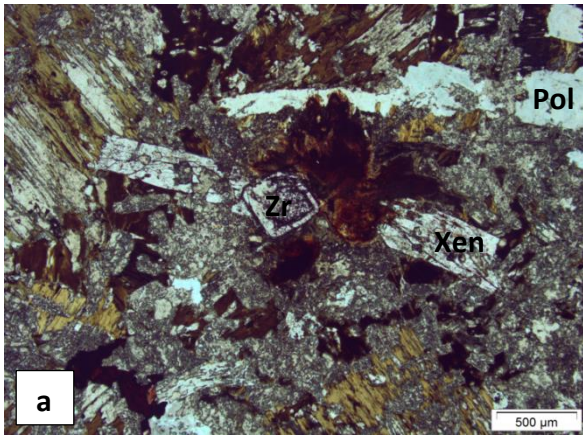


Figura 13. Fotomicrografias. (a) associação de pirocloro parcialmente columbitizado e zircão de segunda geração, ambos com bordas reativas; (b) cassiterita zonada com feições de corrosão, tendo sua forma original destruída; (c) associação de cristais de zircão de segunda geração, com bordas de crescimento e centro alterado, com cassiterita; (d) associação de cassiterita com bordas de reação, pirocloro columbitizado e zircão de segunda geração. (Zr) zircão, (Piro) pirocloro, (Cass) cassiterita.

A xenotima encontra-se na matriz e como fenocristal. Em ambos os casos, tem coloração marrom/rosada, hábito prismático alongado, variam de euédricos a subédricos, com tamanhos entre 0,05mm a 1cm (sendo que há registros fotográficos de cristais de até 5 cm). São intensamente fraturadas, com fraturas paralelas e transversais às faces do cristal; essas fraturas podem quebrar o cristal, deslocando-o. Há muitas inclusões, principalmente de pirocloro, torita e de cristais da matriz, que também aparecem corroendo as bordas dos cristais de xenotima. Os fenocristais ocorrem tanto como cristais isolados como em aglomerados, ao passo que os cristais menores da matriz ocorrem dispersos. Observa-se que há elevada concentração de zircão, cassiterita, pirocloro, torita e polilithionita onde há maior concentração de xenotima, sendo essa a sua paragênese associada. A cristalização de xenotima ocorreu depois do pirocloro e zircão, ao mesmo tempo que a cristalização da torita e parcialmente sincrônica à segunda fase de zircão.



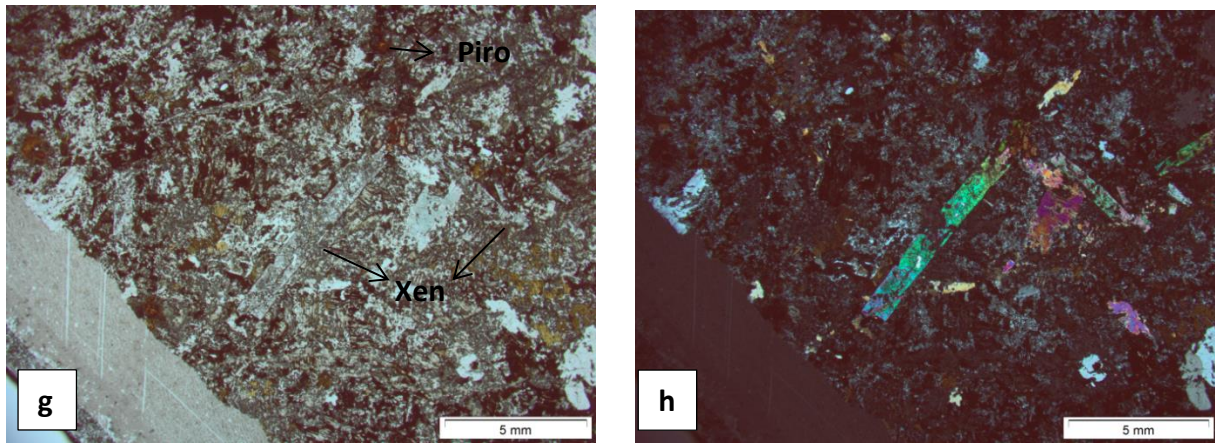


Figura 14. Fotomicrografias. (a) cristal de xenotima associado com zircão de segunda geração e polilithionita; (b) cristal de xenotima com fraturas paralelas as faces do cristal associada a cassiterita; (c) dois cristais de xenotima associados a cassiterita e polilithionita; (d) cristais de xenotima associados com pirocloro parcialmente columbitizado; (e) cristais de xenotima de diversos tamanhos, com muitas inclusões, associados a cassiterita zonada e com bordas de corrosão; (f) cristal de xenotima associado a cassiterita e polilithionita, ao lado fenocristal de quartzo com bordas corroídas; (g) e (h) cristais de xenotima a luz natural e luz polarizada, associados a pirocloro, envoltos em matriz alterada.

A mineralogia da rocha foi confirmada através de análises por raios X. Um difratograma representativo da rocha total é apresentado na Figura 15. Foi possível identificar os três picos de maior intensidade da xenotima, os quais estão destacados em verde. A partir desses valores, foram calculados os parâmetros cristalográficos e o volume da célula unitária, os quais estão representados da Tabela 3.

16

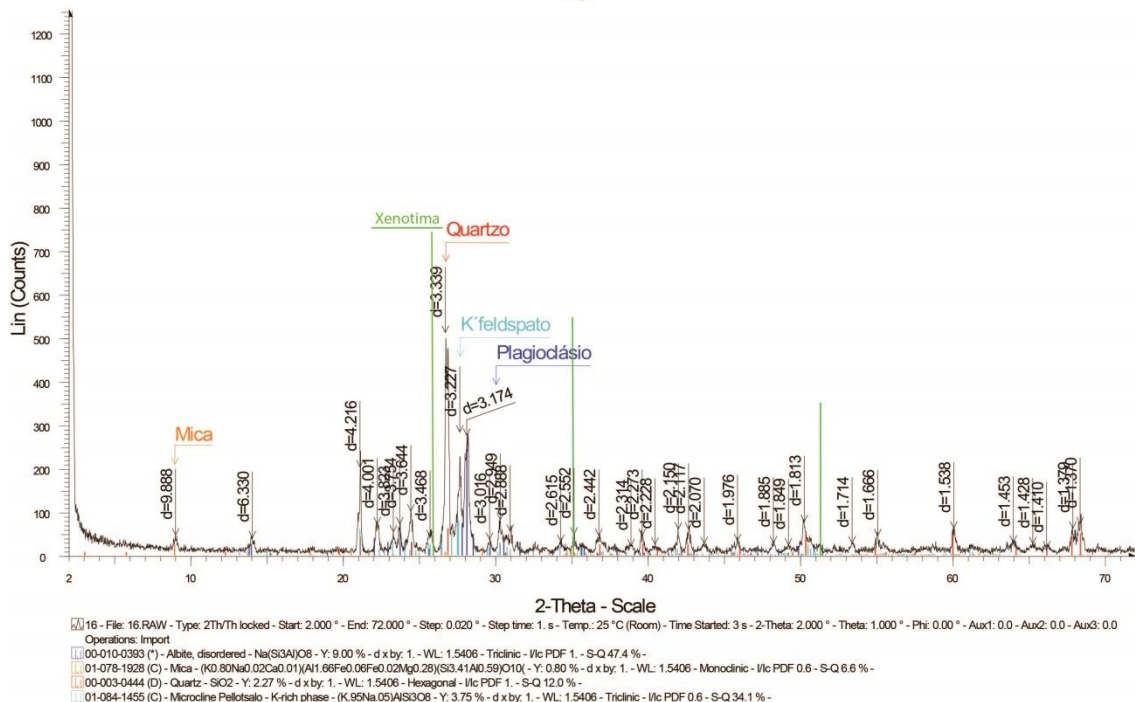


Figura 15. Resultado da análise de raios X da amostra 16 do albita granito de núcleo, com destaque para os três principais picos da xenotima em verde.

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos da xenotima na amostra 16

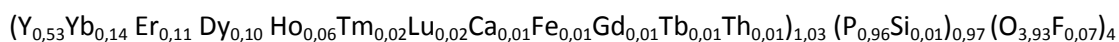
a	6.24786
c	5.72833
cell vol	223.6092

5.2. Microsonda Eletrônica

As análises por MSE foram realizadas em 2 lâminas petrográficas (7D e 17B), as quais foram selecionadas por serem representativas do albita granito de núcleo e apresentarem elevadas quantidades de xenotima. Os grãos de xenotima analisados têm tamanhos entre 1 e 10mm, apresentam muitas inclusões e fraturas que se estendem por todos os grãos. As análises foram realizadas em todas as porções dos cristais: bordas, centro e perto de inclusões e fraturas, a fim de verificar variações químicas.

As Tabelas 4 e 5 apresentam análises representativas em grãos de xenotima das lâminas 7D (Figura 16) e 17B (Figura 17), respectivamente. As fórmulas estruturais foram calculadas com base no somatório dos cátions dos dois sítios igual a dois átomos, ou seja, $(Y+ETR+Ca+Fe+Th) + (P+Si) = 2$, sendo que o oxigênio foi calculado a partir do conteúdo de F, considerando que o F^{-1} ocupa o lugar do O^{-2} .

As variações de composição química de xenotima são relativamente pequenas, não sendo observada nenhuma variação sistemática relacionada à posição da análise dentro do grão (bordas e centro). A Figura 18 apresenta essa pequena variação química, em fórmula estrutural, dos ETR nos grãos de xenotima. A fórmula estrutural média (de 68 análises) abaixo apresentada é, portanto, muito representativa:



Além desses elementos que compõe a fórmula química da xenotima, foram identificados outros elementos como os ETRL, Pb e U, que apresentaram valores, em fórmula estrutural, inferiores a 0,01, portanto não entraram na fórmula química.

O flúor, elemento que substitui o oxigênio no seu sítio, está presente em quantidades muito variadas, podendo chegar, em fórmula estrutural, a um mínimo de 0,003 e a um máximo de 0,196, com média de 0,068. O sítio IV é ocupado originalmente apenas pelo P, podendo ser substituído por Si. O P apresenta valores, em fórmula estrutural, variando de 0,5 até 1,0, com média de 0,9, ao passo que o Si varia de $7,13 \times 10^{-05}$ até 0,15, com uma média de 0,01. Para

determinar a vacância do sítio II, em fórmula estrutura, soma-se os valores de Si e P e os subtraem de 1, obtendo valores entre -0,037 e +0,274, e uma média de 0,029.

Nota-se que os elementos mais abundantes do sítio de coordenação VIII são o Y, Yb, Er e Dy. Os teores de Y apresentados, em óxidos, variam entre 21% e 30%, com valores médios de 27% da composição total da xenotima; o Yb apresenta teores mínimos de 6% e máximos de 16%, com média de 13%; o Er tem teor mínimo de 5% e máximo de 11%, com média de 9% e, por fim, o Dy tem valores mínimos de 4% e máximos de 9%, com média de 8%. A soma de todos os ETRP presentes na fórmula química apresentam valores mínimos, em óxidos, em torno de 18% e valores máximos podendo chegar a 44%, com um teor médio de 38%. É possível identificar que a razão entre o Y e os ETRP, elementos que se substituem, apresenta, em óxidos, valor mínimo de 0,5, máximo de 1,5 e média de 0,7 e, em fórmula estrutural, tem mínimo de 0,8, máximo de 2,5 e média de 1,1. A Tabela 6 apresenta o teor, em óxidos, máximo, mínimo e médio dos ETR nos grãos de xenotima. Nota-se que os ETRL têm uma contribuição muito baixa na soma dos ETR, com valores entre 0,21 e 3,19 % e uma média de 1,18%. Dentre os ETRP, que representam quase 97% da totalidade dos ETR, os mais abundantes são o Dy (média de 21%), o Er (média de 25%) e o Yb (média de 33%).

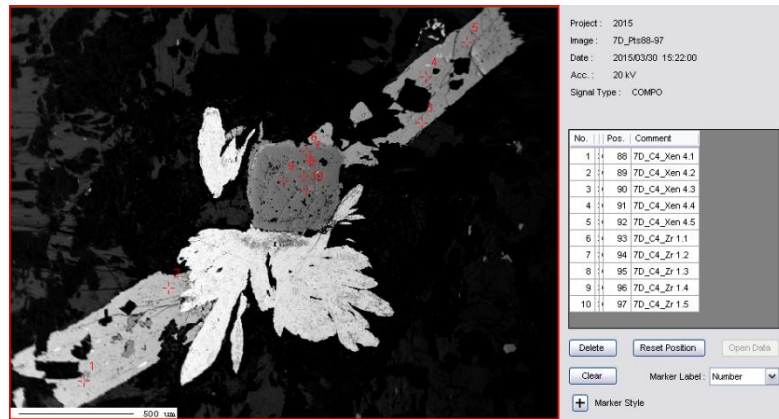


Figura 16. Grão de xenotima C4 da lâmina 7D com 5 análises realizadas ao longo do grão.

Tabela 4. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima da lâmina 7D_C4.

	7D_C4_Xen 4.1	7D_C4_Xen 4.2	7D_C4_Xen 4.3	7D_C4_Xen 4.4	7D_C4_Xen 4.5
F	0,351	1,260	1,092	1,380	1,029
Al ₂ O ₃	0,003	0,000	0,000	0,012	0,007
SiO ₂	0,068	0,037	0,113	0,068	0,102
P ₂ O ₅	31,757	30,223	29,769	30,822	31,302
TiO ₂	0,000	0,171	0,000	0,022	0,000
Y ₂ O ₃	25,387	24,594	24,729	25,760	26,436
CaO	0,615	0,173	0,000	0,000	0,134
FeO	0,003	0,000	0,003	0,039	0,076
La ₂ O ₃	0,000	0,001	0,003	0,022	0,000
Ce ₂ O ₃	0,049	0,104	0,193	0,076	0,101
Pr ₂ O ₃	0,017	0,000	0,044	0,000	0,034
Nd ₂ O ₃	0,012	0,036	0,131	0,109	0,095
Sm ₂ O ₃	0,315	0,256	0,447	0,277	0,353
Eu ₂ O ₃	0,000	0,087	0,000	0,060	0,022
Gd ₂ O ₃	1,190	1,263	1,180	1,155	0,798
Tb ₂ O ₃	0,623	0,639	0,528	0,573	0,519
Dy ₂ O ₃	8,772	9,048	8,907	9,852	8,668
Ho ₂ O ₃	2,949	3,049	2,550	3,183	2,726
Er ₂ O ₃	10,386	10,823	10,850	10,504	10,371
Tm ₂ O ₃	1,546	1,596	1,546	1,544	1,549
Yb ₂ O ₃	12,271	16,069	16,520	15,987	14,056
Lu ₂ O ₃	1,594	1,742	1,904	1,610	1,709
PbO	0,109	0,000	0,000	0,000	0,106
ThO ₂	0,000	0,037	0,029	0,147	0,195
UO ₂	0,008	0,062	0,133	0,000	0,131
Total	97,674	100,009	99,579	101,823	99,490
F=O	0,14742	0,5292	0,45864	0,5796	0,43218
Total	97,526	99,480	99,120	101,243	99,058
F	0,018	0,066	0,057	0,073	0,054
O	3,982	3,934	3,943	3,927	3,946
Al	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Si	0,005	0,003	0,008	0,005	0,007
P	0,976	0,945	0,946	0,949	0,965
Ti	0,000	0,009	0,000	0,001	0,000
Y	0,490	0,483	0,494	0,499	0,512
Ca	0,048	0,014	0,000	0,000	0,010
Fe	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005
La	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001
Pr	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Nd	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
Sm	0,004	0,003	0,006	0,003	0,004
Eu	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Gd	0,014	0,015	0,015	0,014	0,010
Tb	0,007	0,008	0,007	0,007	0,006
Dy	0,103	0,108	0,108	0,115	0,102
Ho	0,061	0,064	0,055	0,066	0,057
Er	0,118	0,126	0,128	0,120	0,119
Tm	0,017	0,018	0,018	0,017	0,017
Yb	0,134	0,179	0,187	0,176	0,155
Lu	0,018	0,020	0,022	0,018	0,019
Pb	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002
Th	0,000	0,001	0,000	0,002	0,003
U	0,000	0,001	0,002	0,000	0,002

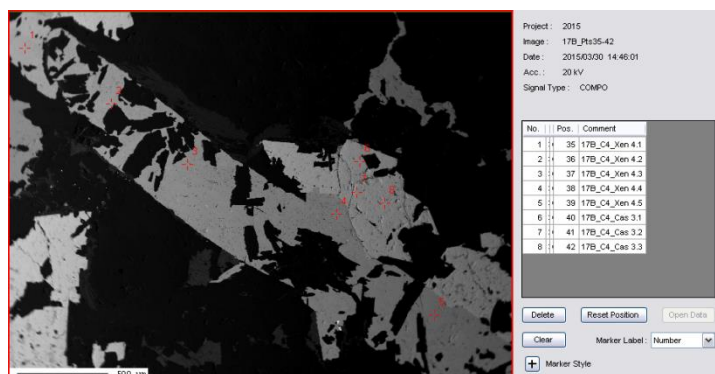


Figura 17. Grão de xenotima C4 da lâmina 17B com 5 análises realizadas ao longo do grão.

Tabela 5. Composição química (em peso %) e fórmula estrutural da xenotima da lâmina 17B_C4.

	17B_C4_Xen 4.1	17B_C4_Xen 4.2	17B_C4_Xen 4.3	17B_C4_Xen 4.4	17B_C4_Xen 4.5
F	2,031	2,189	1,994	2,210	2,389
Al2O3	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
SiO2	0,199	0,131	0,139	0,178	0,125
P2O5	30,020	30,683	32,195	31,069	31,326
TiO2	0,000	0,000	0,184	0,000	0,142
Y2O3	30,435	27,589	28,096	26,397	27,276
CaO	0,193	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	0,000	0,075	0,023	0,020	0,000
La2O3	0,000	0,000	0,055	0,000	0,000
Ce2O3	0,032	0,030	0,000	0,025	0,000
Pr2O3	0,000	0,033	0,000	0,000	0,010
Nd2O3	0,094	0,083	0,017	0,056	0,033
Sm2O3	0,249	0,270	0,104	0,000	0,239
Eu2O3	0,084	0,000	0,017	0,000	0,026
Gd2O3	0,988	0,929	0,894	0,746	0,629
Tb2O3	0,616	0,409	0,460	0,458	0,415
Dy2O3	7,624	7,627	7,419	7,285	7,157
Ho2O3	2,675	2,486	2,277	2,375	2,964
Er2O3	7,630	9,767	9,184	9,522	9,510
Tm2O3	1,245	1,650	1,579	1,724	1,729
Yb2O3	13,770	14,706	14,609	13,743	14,616
Lu2O3	1,878	1,724	1,652	1,780	1,944
PbO	0,000	0,000	0,100	0,000	0,205
ThO2	0,376	0,224	0,801	0,552	0,389
UO2	0,075	0,000	0,033	0,016	0,000
Total	98,183	98,416	99,841	95,946	98,736
F=O	0,85302	0,91938	0,83748	0,9282	1,00338
Total	97,330	97,497	99,003	95,018	97,733
F	0,107	0,115	0,105	0,116	0,126
O	3,893	3,885	3,895	3,884	3,874
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,015	0,010	0,010	0,013	0,009
P	0,927	0,959	0,978	0,986	0,968
Ti	0,000	0,000	0,010	0,000	0,008
Y	0,591	0,542	0,537	0,527	0,530
Ca	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,000	0,005	0,001	0,001	0,000
La	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Ce	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nd	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000
Sm	0,003	0,003	0,001	0,000	0,003
Eu	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Gd	0,012	0,011	0,011	0,009	0,008
Tb	0,007	0,005	0,005	0,006	0,005
Dy	0,090	0,091	0,086	0,088	0,084
Ho	0,056	0,052	0,047	0,051	0,062
Er	0,087	0,113	0,104	0,112	0,109
Tm	0,014	0,019	0,017	0,020	0,019
Yb	0,152	0,164	0,158	0,156	0,161
Lu	0,021	0,020	0,018	0,021	0,022
Pb	0,000	0,000	0,002	0,000	0,004
Th	0,006	0,004	0,013	0,009	0,006
U	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000

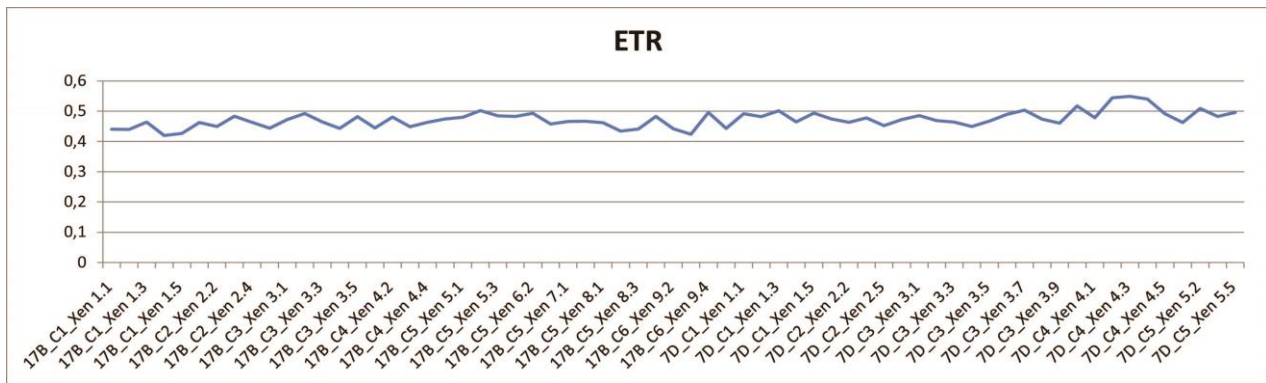


Figura 18. Variação da composição química dos ETR em diversos grãos de xenotima, em unidades por fórmula estrutural.

Tabela 6. Teor máximo, mínimo e médio total de ETR (% óxidos), e a distribuição de cada elemento no teor total.

	% ETR Óxidos	% ETR no Total								
		Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ETRL
Máximo	44,95	4,15	1,84	24,52	10,56	27,75	4,58	39,75	5,34	3,19
Mínimo	19,32	1,11	0,78	18,15	4,14	20,69	2,96	25,87	3,45	0,21
Média	38,87	2,59	1,30	21,36	7,02	25,14	3,88	33,36	4,18	1,18

É possível observar diversas correlações entre os elementos, sendo algumas mais fortes (>0,9) e outras mais fracas (>0,7), tanto positivas como negativas. A Figura 19 apresenta as correlações entre P e F, Si e F, P e Si, Th e Si. As correlações negativas entre P e F (Figura 19a) e entre Si e P (Figura 19c) são relativamente baixas, especialmente entre Si e P, que apresentam valores abaixo do esperado para dois elementos que supostamente substituem um ao outro; ao passo que as correlações que existem entre Si e F (Figura 19b) e Th e Si (Figura 19d) são positivas e fortes. A Figura 20 apresenta as correlações relacionadas aos ETR, sendo elas entre ETR e Th, ETR e Y, ETRP e Y e Er e Dy. A correlação negativa mais fraca ocorre entre os ETR e o Th, gerando uma reta de tendência com ângulo muito baixo (Fig. 20a). As correlações negativas entre ETR x Y (Fig. 20b) e ETRP x Y (Fig. 20c) são fortes e quase idênticas, indicando que a grande parte dos valores de ETR provém da presença dos ETRP em elevadas quantidades. Observa-se que uma das correlações positivas mais fortes ocorre entre Er e Dy (Fig. 20d). Essas diversas correlações são resultado de substituições e combinações entre elementos que não são os esperados a xenotima padrão, indicando que a presença do F interferiu na sua cristaloquímica.

Ressalva-se que 4 análises foram retiradas dos gráficos por apresentarem valores muito discrepantes do restante; no entanto, elas ainda estão presentes nas tabelas com a totalidade dos resultados das análises apresentadas no Anexo. São essas análises: 17B_C5_Xen 7.2; 7D_C2_Xen 2.4; 7D_C3_Xen 3.10 e 7D_C5_Xen 5.4. Tais pontos não estão localizados em alguma porção específica do grão, como perto de fraturas ou inclusões, não sendo possível identificar a origem de tal diferença composicional.

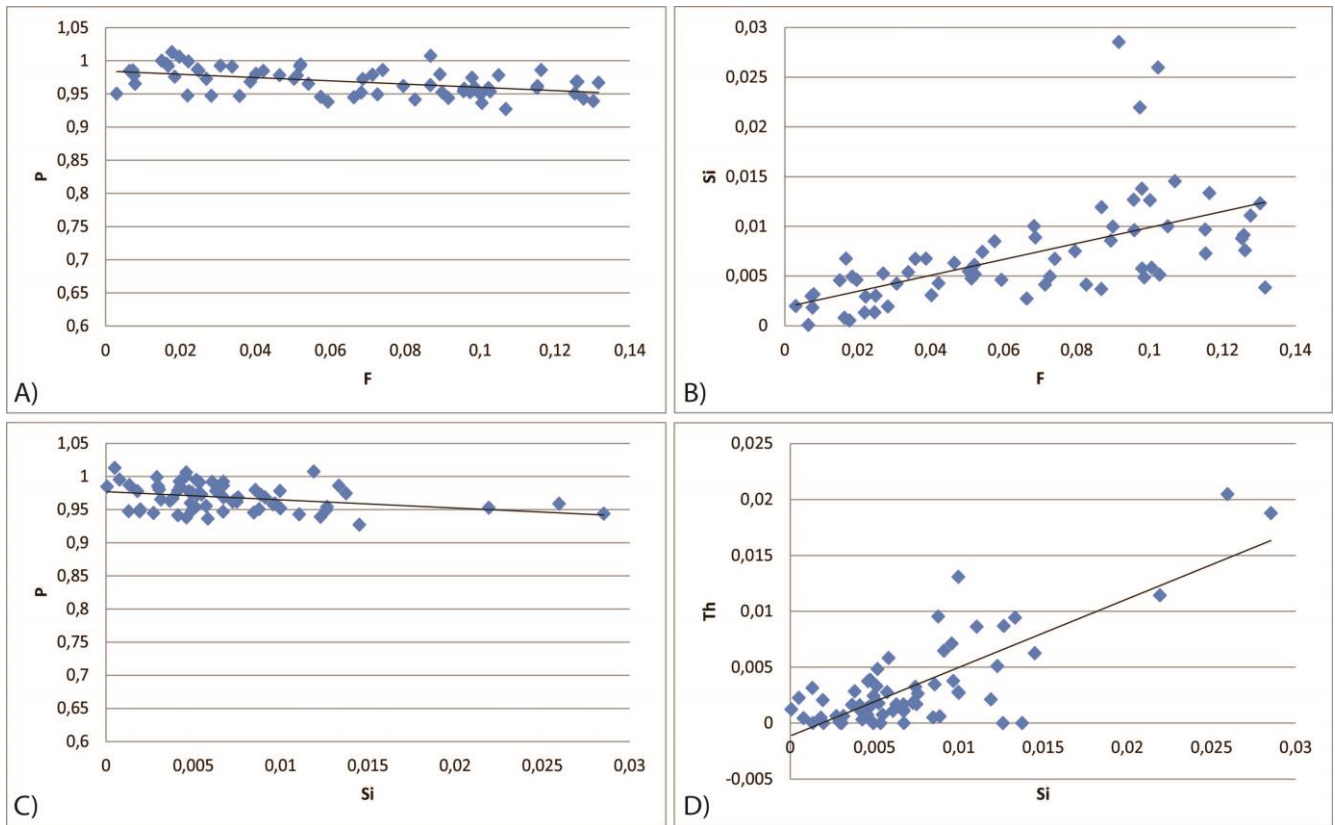


Figura 19. Diagramas binários de correlação negativa entre (a) P x F e (c) P x Si, e de correlação positiva entre (b) Si x F; (d) Th x Si. O conteúdo de elementos é dado em unidades por fórmula estrutural.

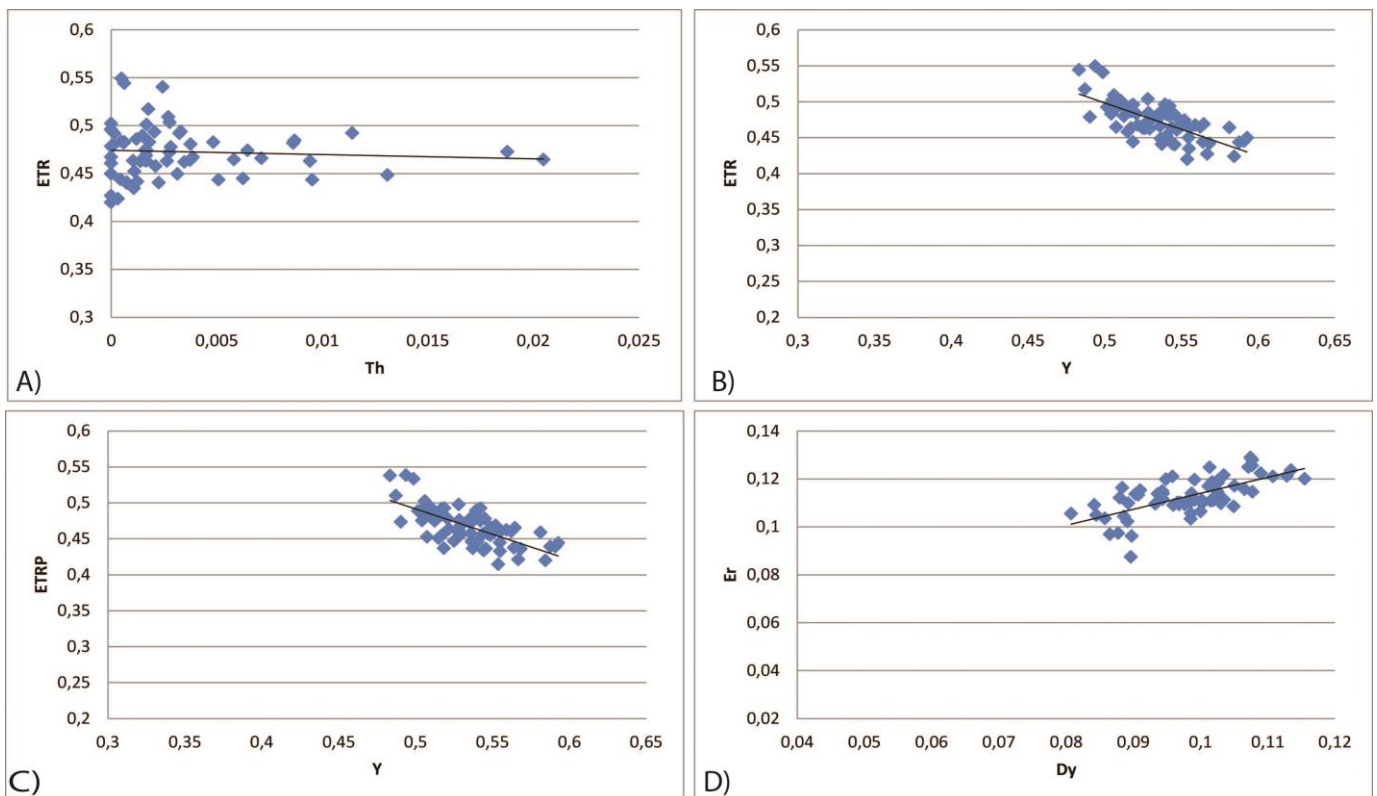


Figura 20. Diagramas binários de correlação negativa entre (a) ETR x Th; (b) ETR x Y; (c) ETRP x Y e de correlação positiva entre (d) Er x Dy. O conteúdo de elementos é dado em unidades por fórmula estrutural.

5.3. Análise Química de Rocha Total

Para a análise da xenotima na porção pegmatítica da fácies albita granito de núcleo foram selecionadas 26 amostras representativas ao longo do furo de sondagem, começando pela de menor profundidade até a de maior profundidade (Figura 21). As amostras 1B, 2C, 3A (amostras do início do furo) e 20 (amostra do final do furo) representam as análises o albita granito de núcleo e o restante representa a porção pegmatítica. Para facilitar a compreensão, os resultados foram separados em três tópicos: Elementos maiores, Elementos menores e traços e Elementos Terras Raras.

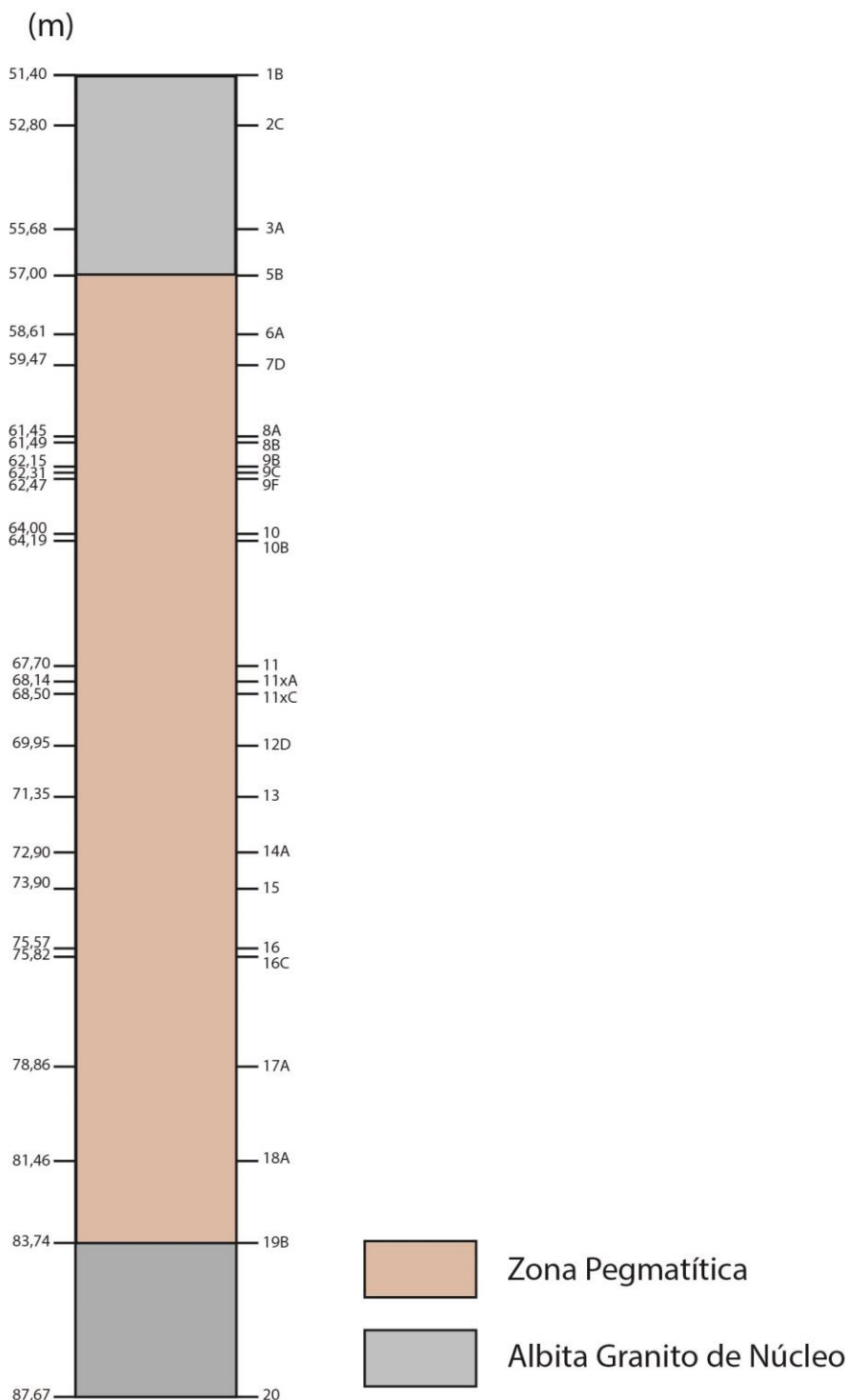


Figura 21. Desenho esquemático do furo de sondagem RS-038 com a distribuição das amostras no albita granito de núcleo e na porção pegmatítica.

5.3.1 Elementos Maiores

Os resultados dos elementos maiores do albita granito estão apresentados na Tabela 7, e as Figuras 22 e 23 apresentam os valores de cada amostra com base em sua profundidade. Com esses dados, é possível verificar que, tanto o albita granito de núcleo quanto a sua porção pegmatítica caracterizam-se por apresentar teores relativamente altos de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, e menores de Fe₂O₃, K₂O, F e PF, o que é compatível com a mineralogia principal da rocha. Observa-se teores mais baixos (<1%) de S, MnO, CaO, TiO₂, P₂O₅ e, quase abaixo do limite de detecção, MgO. Como demonstrado nas duas figuras, todos esses elementos estão distribuídos, em sua maioria, de forma aleatória ao longo do furo de sondagem. As exceções são o F, o Ca, o P e o Fe, que ocorrem em maiores quantidades em certas amostras da porção pegmatítica. Destaca-se que o P ocorre em maior quantidade nas porções pegmatíticas onde há xenotima, uma vez que é o elemento formador do mineral (Figura 23).

Tabela 7. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos maiores (peso %) do albita granito de núcleo.

	F	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
1B	1,69	0,03	68,16	14,74	2,12	0,044	< 0,01	0,04	8,36	2,31	0,014	0,11	1,93
2C	2,46	0,06	69,32	12,86	2,51	0,046	0,01	0,05	6,97	3,55	0,02	0,1	2,36
3A	2,28	0,02	67,69	12,64	4,03	0,092	0,01	0,04	6,02	4,29	0,027	0,16	2,28
5B	4,11	0,01	67,64	10,64	4,16	0,091	< 0,01	0,04	6,53	3,44	0,029	0,09	2,28
6A	2,48	0,02	67,43	13,17	2,38	0,062	0,01	0,03	6,95	3,5	0,019	0,09	2,43
7D	2,79	0,01	66,47	11,32	4,83	0,109	< 0,01	0,04	7,07	1,9	0,032	0,29	3,18
8A	2,03	0,02	69,47	10,49	4,44	0,077	< 0,01	0,11	6,55	0,53	0,02	0,83	2,5
8B	4,62	0,24	67,93	11,31	4,01	0,051	0,01	0,04	8,91	0,47	0,046	0,21	3,61
9B	1,24	< 0,01	74,03	7,43	3,4	0,073	0,01	0,03	3,38	2,16	0,039	0,26	2,2
9C	5	0,02	64,96	10,32	3,95	0,091	0,02	0,07	9,04	0,74	0,034	0,65	3,26
9F	5,48	0,02	64,53	11,2	4,38	0,171	0,02	0,25	9	1,35	0,023	0,27	3,6
10	5,39	0,03	58,72	5,67	8,06	0,157	0,01	0,09	5,55	1,32	0,094	0,89	3,27
10B	10,9	< 0,01	59,72	8,69	6,78	0,158	< 0,01	0,03	9,42	2,01	0,038	0,04	3,05
11	1,44	0,14	64,75	10,43	6,74	0,143	0,01	0,11	5,35	2,13	0,05	0,99	2,05
11XA	4,19	0,05	63,29	11,46	4,66	0,104	0,01	0,05	6,69	4,06	0,039	0,22	2,67
11XC	3,66	0,06	64,16	12,02	3,37	0,086	0,01	0,05	6,67	4,4	0,031	0,22	2,51
12D	1,38	0,04	67,26	13,74	3,68	0,097	< 0,01	0,02	6,92	3,49	0,028	0,01	1,6
13	0,29	0,01	70,43	13,23	2,72	0,041	< 0,01	0,02	5,84	3,26	0,018	0,04	0,6
14A	2,56	0,03	67,85	11,97	3,55	0,088	< 0,01	0,03	6,52	3,46	0,032	0,11	2,19
15	3,94	0,01	66,42	11,28	3,98	0,089	< 0,01	0,03	7,14	3,44	0,033	0,01	2,38
16	1,28	< 0,01	68,79	12,53	2,98	0,058	< 0,01	0,03	5,24	4,67	0,024	0,04	1,52
16C	0,17	< 0,01	69,33	15,75	1,84	0,035	0,01	0,03	6,09	4,84	0,014	0,07	0,38
17A	1,51	< 0,01	70,26	12,77	2,71	0,054	< 0,01	0,03	7	2,58	0,02	0,06	1,62
18A	2,03	0,02	69,27	13,26	2,45	0,053	< 0,01	0,03	7,99	2,2	0,019	0,01	2,13
19B	2,97	< 0,01	68,27	8,63	4,97	0,079	0,01	0,1	4,32	3,8	0,056	0,86	2,74
20	1,62	0,01	70,8	12,29	2,71	0,066	< 0,01	0,03	5,44	4,66	0,03	0,02	1,59

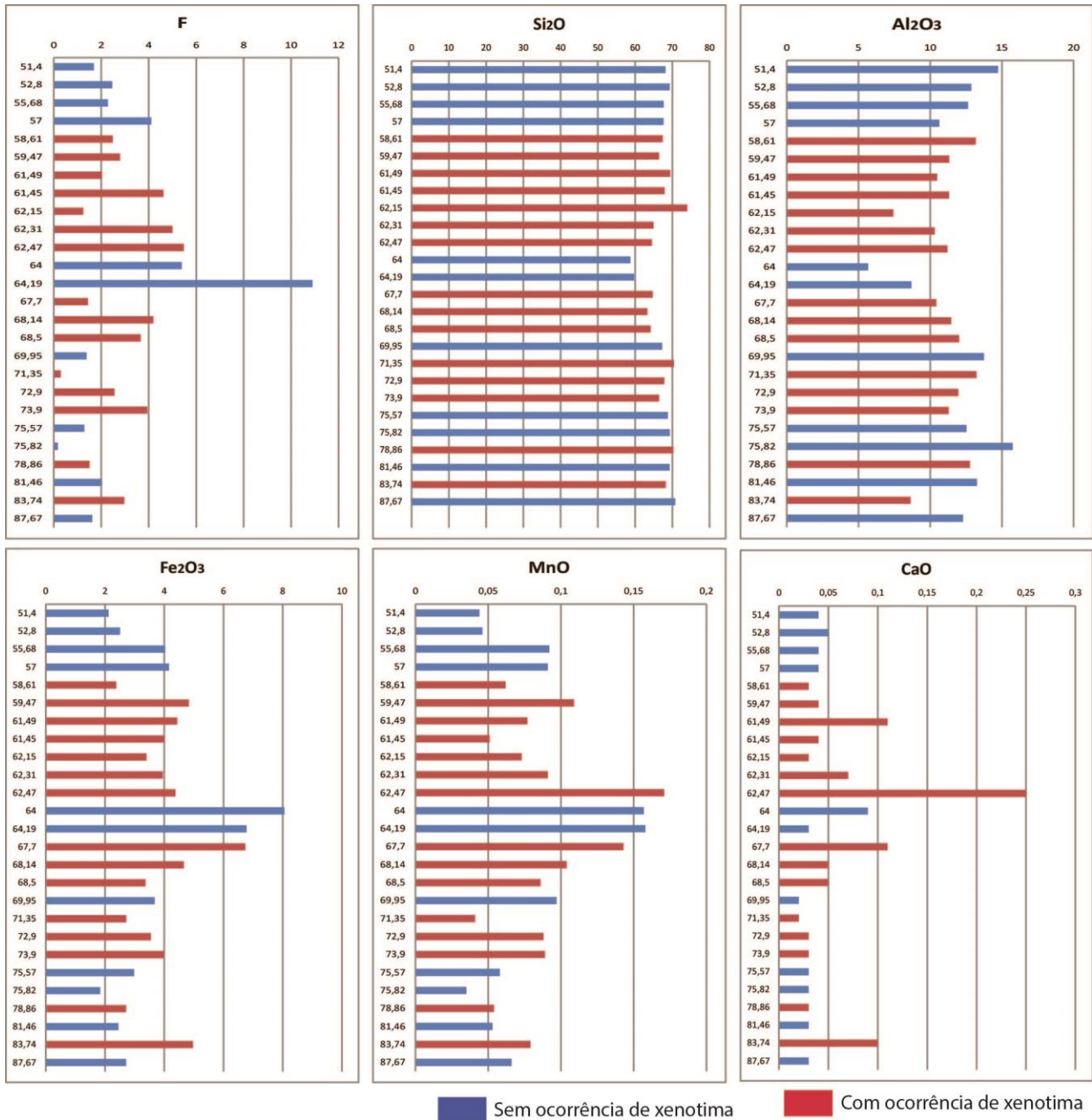


Figura 22. Distribuição dos Elementos Maiores (F, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO) ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.

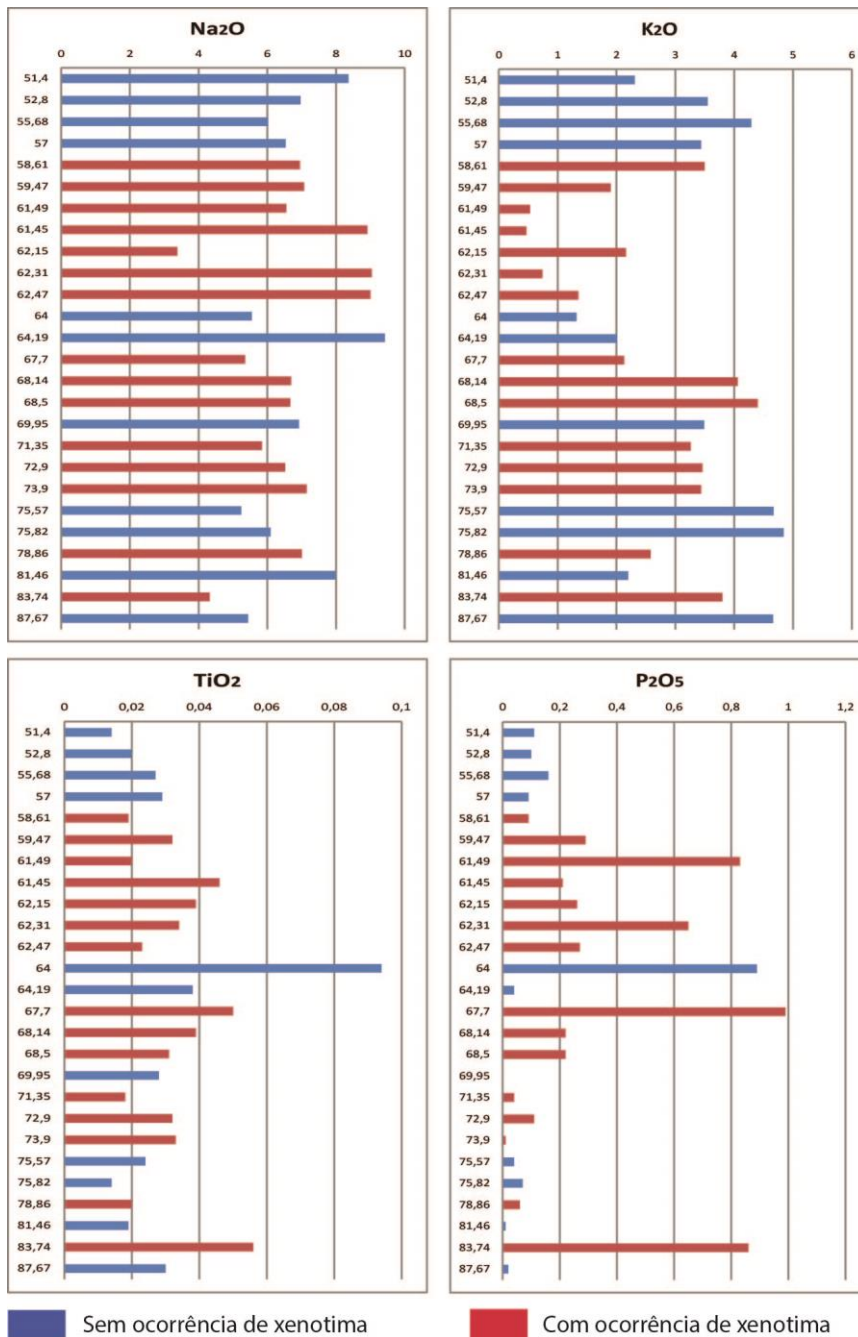


Figura 23. Distribuição dos Elementos Maiores (Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅) ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima

5.3.2. Elementos Menores e Traços

Os resultados dos elementos menores e traços do albita granito e sua porção pegmatítica estão apresentados em ppm nas Tabela 8 Tabela 9, sendo que foram retirados os elementos Co (<1), Mo (<2) e As (<5) pois apresentavam valores pouco significativos. As Figuras 24 e 25 apresentam os valores de cada amostra com base em sua profundidade. Na Tabela 8, é possível observar altos valores de Zr, Hf e Ta, correspondendo, provavelmente, à presença de zircão e pirocloro, não ocorrendo variações entre o albita granito de núcleo e a porção pegmatítica. Já o Y, que também ocorre em altas quantidades na rocha, apresenta os maiores valores na porção pegmatítica, especialmente nas porções com ocorrência de xenotima, uma vez que é o elemento que a constitui. Em menores quantidades, há ocorrência de valores relativamente constantes de Sc, Be, Ba, Sr, W e Tl em toda a extensão do furo, com exceção do Sc que parece concentrar-se mais na porção pegmatítica. Por fim, em quantidades tão pequenas que não foi possível detectar as quantidades verdadeiras, há Cr, Ni, Cu e, por vezes, V. Na Tabela 9, são encontrados em quantidades muito altas, ultrapassando o limite de detecção, o Rb, Nb e Sn, os quais formam o feldspato, o pirocloro e a cassiterita. O Th, formador da torita, também ocorre em quantidades muito elevadas, podendo ultrapassar o limite de detecção, sendo os maiores valores encontrados na porção pegmatítica. O Zn, Pb, U e Li ocorrem em significativas quantidades com variações constantes em todo o furo, ao passo que o Zn, Pb e In apresentam os maiores valores em certas amostras da porção pegmatítica. O restante dos elementos traços que aparecem em quantidades muito pequenas são o Ga, Ge, Sb, Cs e Bi, constantes em todo furo.

Tabela 8. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos menores e traços (ppm) do albita granito de núcleo.

	Sc	Be	V	Ba	Sr	Y	Zr	Cr	Ni	Cu	Hf	Ta	W	Tl
1B	1	34	< 5	7	27	754	5104	< 20	< 20	< 10	507	237	18	5,3
2C	2	25	< 5	9	40	580	5341	< 20	< 20	< 10	512	229	20	8
3A	2	26	< 5	11	51	1117	4810	< 20	< 20	< 10	447	199	17	12,4
5B	4	20	< 5	10	50	689	9789	< 20	< 20	< 10	975	241	16	10,9
6A	8	24	24	12	41	623	4731	< 20	< 20	< 10	476	225	18	8,3
7D	7	81	16	7	27	1976	5359	< 20	< 20	< 10	585	200	27	6,1
8A	4	39	5	5	17	6095	4588	< 20	< 20	< 10	491	200	41	2,6
8B	2	31	< 5	4	19	1319	5103	100	< 20	< 10	512	226	29	2
9B	15	24	30	15	25	1890	5401	< 20	< 20	< 10	584	229	29	10,2
9C	14	43	37	30	21	4738	5830	< 20	< 20	< 10	681	215	30	3,2
9F	12	59	41	22	37	5006	2650	< 20	< 20	< 10	325	168	28	5,2
10	5	28	6	15	56	6948	4243	< 20	< 20	< 10	525	297	27	7,9
10B	3	33	6	13	57	173	> 10000	< 20	< 20	< 10	> 1000	334	20	9,2
11	10	27	17	15	49	7165	4634	< 20	< 20	< 10	443	186	36	10,1
11XA	7	26	13	11	57	1611	> 10000	20	< 20	< 10	> 1000	323	23	13,1
11XC	5	24	11	12	56	1731	> 10000	< 20	< 20	< 10	> 1000	449	32	12,3
12D	3	29	< 5	9	37	84	5898	< 20	< 20	< 10	575	232	23	9,3
13	6	117	12	10	37	273	3930	< 20	< 20	< 10	405	197	30	7,4
14A	5	27	9	10	46	716	4914	< 20	< 20	< 10	531	261	27	10,2
15	4	27	7	10	51	110	> 10000	< 20	< 20	< 10	> 1000	262	16	11,7
16	3	23	7	13	51	313	5914	< 20	< 20	< 10	599	257	19	12,5
16C	2	31	< 5	14	50	364	1626	20	< 20	< 10	189	206	20	9,9
17A	2	24	< 5	8	32	451	5688	< 20	< 20	< 10	576	221	21	7,2
18A	2	35	< 5	7	29	72	5049	< 20	< 20	< 10	479	177	15	6,4
19B	3	21	< 5	14	51	6224	6149	20	< 20	< 10	671	209	35	11,6
20	2	22	< 5	13	46	120	2677	20	< 20	< 10	276	172	13	11,4

Tabela 9. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos menores e traços (ppm) do albata granito de núcleo.

	Zn	Ga	Ge	Rb	Nb	In	Sn	Sb	Cs	Pb	Bi	Th	U	Li
1B	680	78	10	> 1000	> 1000	8,2	> 1000	0,7	62,3	1040	11,2	332	219	426
2C	920	65	10	> 1000	> 1000	9,6	> 1000	0,7	68,1	2230	23,5	1150	208	589
3A	1430	66	13	> 1000	> 1000	6,6	> 1000	0,6	113	482	9,1	490	184	967
5B	1520	50	13	> 1000	> 1000	13,4	> 1000	0,8	155	493	8	> 2000	251	913
6A	770	65	12	> 1000	> 1000	10,8	> 1000	0,8	52,7	813	9,1	> 2000	328	575
7D	1820	67	13	> 1000	> 1000	14,3	> 1000	0,7	94,4	395	4,6	> 2000	287	558
8A	1290	55	13	> 1000	> 1000	12,8	> 1000	< 0.5	66,8	1320	7,3	> 2000	221	625
8B	2020	63	9	> 1000	> 1000	11,3	> 1000	0,6	51	6220	23,9	1120	191	607
9B	510	35	11	> 1000	> 1000	18,6	> 1000	< 0.5	198	405	5	> 2000	424	663
9C	1080	45	12	> 1000	> 1000	16,7	> 1000	2,1	25,9	1130	8,3	> 2000	561	526
9F	1650	51	13	> 1000	> 1000	10	> 1000	1,2	62,5	1140	13,8	> 2000	391	1100
10	2650	42	13	> 1000	> 1000	> 200	> 1000	2,3	281	1080	9,7	> 2000	151	1300
10B	2670	27	18	> 1000	> 1000	27	> 1000	1,3	203	694	7,5	1920	374	2070
11	4170	61	17	> 1000	> 1000	18,9	> 1000	0,8	202	893	5,2	> 2000	327	1210
11XA	1520	54	13	> 1000	> 1000	14,6	> 1000	1,3	150	2820	21,7	> 2000	414	1190
11XC	1750	54	11	> 1000	> 1000	24,5	> 1000	1,6	116	1550	18,8	> 2000	507	840
12D	1650	80	13	> 1000	> 1000	10,2	> 1000	0,8	133	361	7,3	1040	199	725
13	1020	76	13	> 1000	> 1000	6,4	> 1000	0,6	20,6	435	5,3	> 2000	251	995
14A	1310	65	13	> 1000	> 1000	11,4	> 1000	0,7	118	1440	18	> 2000	275	962
15	1310	54	12	> 1000	> 1000	14,9	> 1000	1	124	518	10,1	> 2000	254	873
16	760	69	12	> 1000	> 1000	5,4	> 1000	1,1	74,5	683	8,8	> 2000	333	649
16C	200	89	10	> 1000	> 1000	7,4	> 1000	0,7	27,3	397	6,6	> 2000	192	768
17A	750	71	11	> 1000	> 1000	8,8	> 1000	0,8	70,9	454	9,5	1730	215	492
18A	940	71	11	> 1000	> 1000	5,8	> 1000	< 0.5	70,3	534	8,7	516	154	576
19B	1430	47	13	> 1000	> 1000	20,4	> 1000	1	155	495	7,6	> 2000	295	888
20	920	60	10	> 1000	> 1000	8,9	> 1000	0,6	108	422	5,4	179	180	538

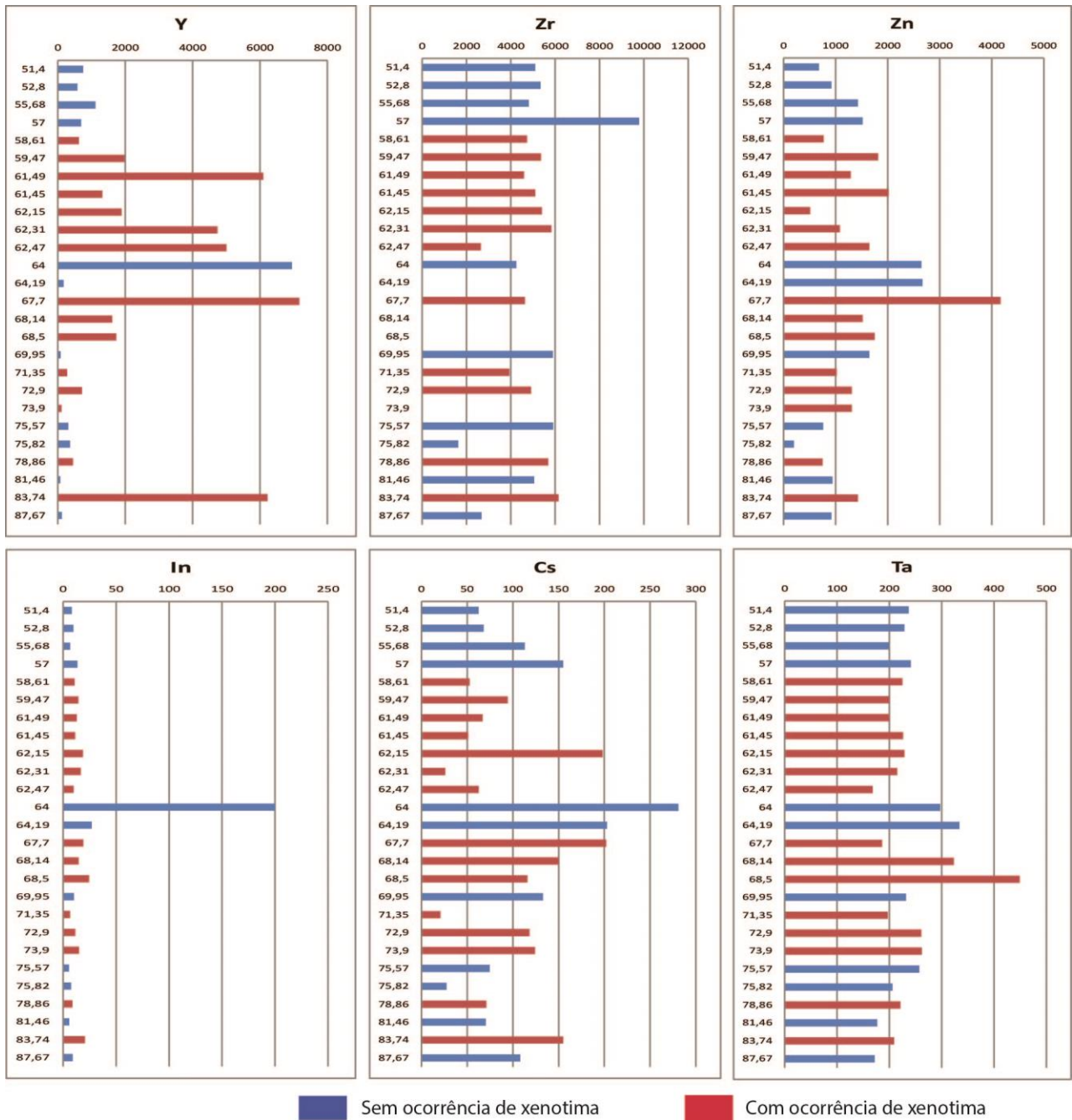


Figura 24. Distribuição dos Elementos Menores e Traços (Y, Zr, Zn, In, Cs e Ta) em quantidades mais significativas ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.

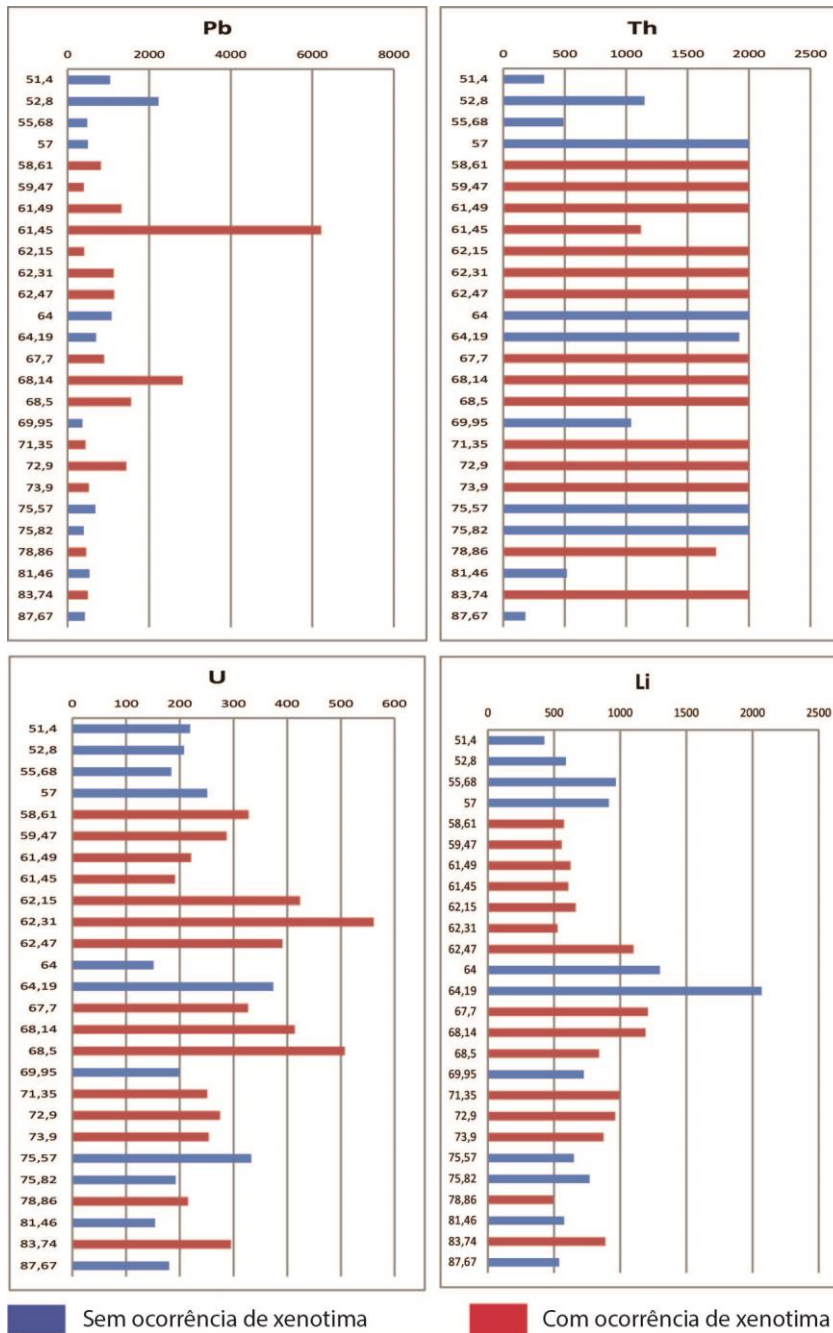


Figura 25. Distribuição dos Elementos Menores e Traços (Pb, Th, U e Li) em quantidades mais significativas ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.

5.3.3. Elementos Terras Raras

A Tabela 10 apresenta os elevados teores de elementos terras raras presentes em todo o furo de sondagem. Os maiores valores de ETR são encontrados na porção pegmatítica, ao passo que no albita granito de núcleo os valores são medianos. Os elementos que apresentam os menores valores são o Pr e o La, seguidos por Sm, Nd, Ce. Nota-se que o Eu está altamente depletado em todas as amostras, indicando que o magma era empobrecido nesse elemento, ou que ele entrou em algum mineral, como o feldspato. Os maiores valores são encontrados no Dy, Er, Yb, sendo que esses muitas vezes ultrapassam o limite de detecção. Esses elementos, normalizados pelo meteorito ANDERS & GREVES 1989, possuem padrão anormal, sendo possível verificar altos teores de ETRP em relação aos ETRL, com destaque para os mais pesados dos ETRP (Figura 26). As Figuras 27, 28 e 29 representam as proporções de cada elemento em relação à profundidade do furo de sondagem, destacando em vermelho as porções onde se identificou xenotima. Em geral, observa-se que, onde há mais xenotima na porção pegmatítica, há maior concentração dos ETR (Figura 27), com exceção da amostra 10 (profundidade de 64m), onde não foi identificada xenotima na amostra macroscópica ou na lâmina delgada, e mesmo assim há valores bastante altos de ETRP (Figura 29). Observa-se, também, que a amostra 9F (profundidade de 62,47m) apresenta as maiores quantidades de ETRL (Figura 28).

Tabela 10. Resultado das análises por ICP-MS dos elementos terras raras (ppm) do albita granito de núcleo.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1B	23,9	86,2	10	28,6	21	0,46	35,9	22,7	264	74,5	316	64,4	430	57,7
2C	20	74,2	8,66	26	18,2	0,4	30,9	18,6	212	58,5	245	49,2	327	44,1
3A	18,7	69,9	8,39	27,2	23,8	0,57	49,2	32,5	389	112	477	96,6	630	85,5
5B	22,6	84,2	9,76	28,2	20,7	0,49	37,7	23,1	262	71,9	296	57,8	382	50,6
6A	21,2	81,3	10	32,9	26,4	0,66	45,6	26,4	277	70,5	266	48,7	298	37,7
7D	16,3	65,2	8,96	34,6	41,8	1,34	99,7	65,3	773	214	864	168	> 1000	140
8A	25,4	102	15,4	68,1	92,5	3,18	258	179	> 1000	631	> 1000	501	> 1000	415
8B	17,4	66,6	8,14	25,2	23,8	0,75	58,8	40,4	496	140	577	112	728	95,6
9B	21,8	90,8	12,4	47,9	49,2	1,52	107	68,4	778	207	819	153	957	123
9C	22,1	92,7	13,5	59,2	77	2,79	201	141	> 1000	475	> 1000	367	> 1000	303
9F	48,9	221	39,3	176	160	1,76	279	136	> 1000	299	> 1000	174	> 1000	124
10	9,4	39,2	7,76	48,8	92	3,66	273	188	> 1000	651	> 1000	531	> 1000	475
10B	29,2	106	11,9	32,3	16,9	0,26	16,9	7,9	70,1	16,9	69,4	15,4	119	18,7
11	20	85,5	13,3	61,5	96,9	3,64	309	222	> 1000	799	> 1000	626	> 1000	502
11XA	27,4	105	12,8	41,1	36	1,04	80,3	53,5	644	180	731	138	878	113
11XC	38,2	142	17	52,4	40,6	1,13	84,8	56,1	671	187	750	144	906	117
12D	19,3	69,1	7,58	20,5	10,5	0,13	10,2	4,8	39,7	8,2	28,9	5,56	39,7	5,91
13	25,1	86,2	9,96	28,7	18,3	0,41	26,8	14,1	137	31,3	110	19,1	119	14,7
14A	20,8	77,1	9,21	28,8	23,5	0,63	43	26,2	288	76,1	303	59,8	397	53
15	20,4	73,8	8,6	23,2	13,8	0,23	15,2	6,8	58	11,8	42,7	8,51	61,9	9,4
16	29	104	12,1	34	19,5	0,35	25,1	13,8	140	34,5	133	25,1	163	21,7
16C	18,7	66,8	7,68	22,3	14,7	0,27	23,1	13,1	137	35,5	141	28,2	189	25,3
17A	18	66,3	7,76	22,4	16,9	0,32	27	15,7	170	45,3	186	37,5	256	34,6
18A	14,5	51,6	5,95	16	8,9	0,08	8,9	3,8	30,9	6,3	22,7	4,57	33,7	4,79
19B	21,5	84,8	12,4	56,9	91,1	3,42	270	186	> 1000	654	> 1000	531	> 1000	453
20	20,8	76,1	8,51	23	9,9	0,11	10,2	4,9	49,3	12,4	50,6	10,3	71,7	9,96

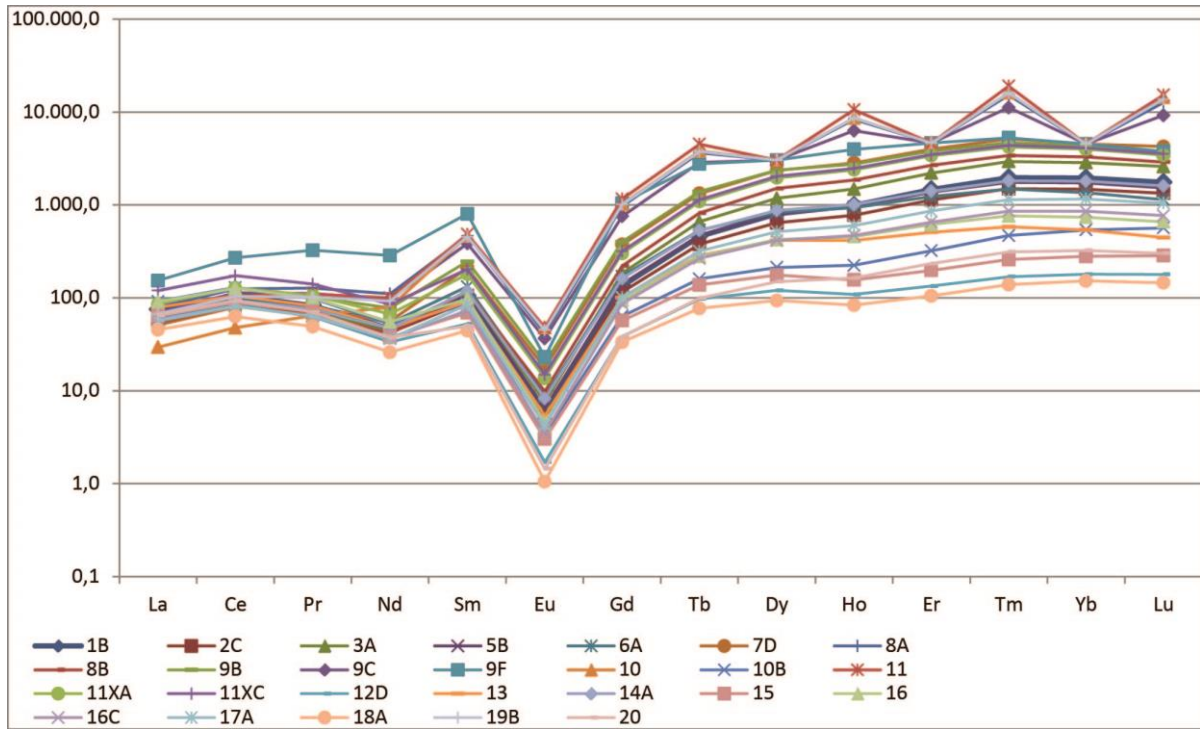


Figura 26. Gráfico de ETR das 26 amostras de análise química de rocha total normalizados pelo meteorito ANDERS & GREVES 1989.

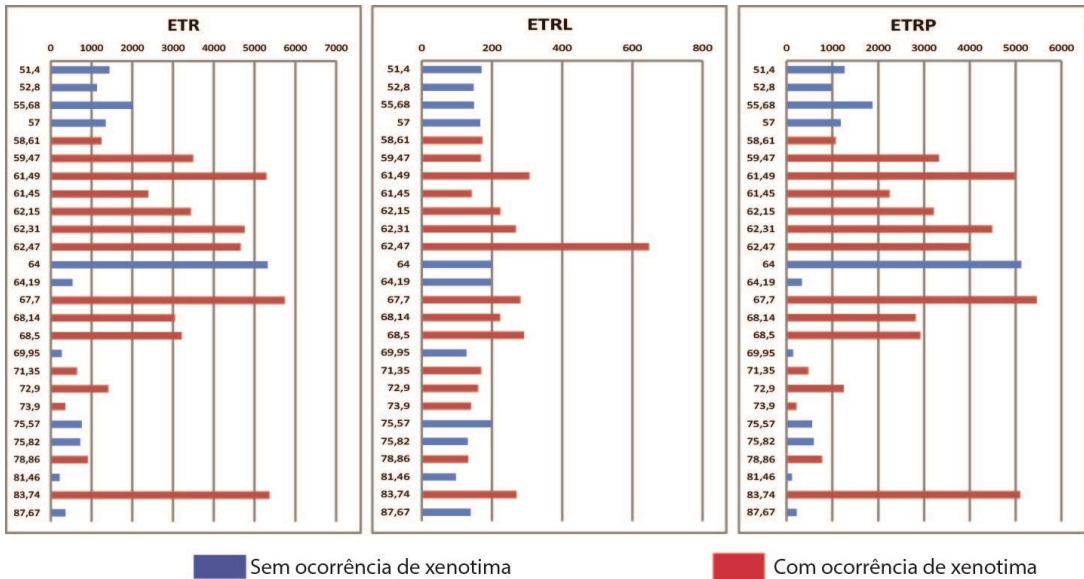


Figura 27. Distribuição dos Elementos Terras Raras Totais, Leves e Pesados ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.

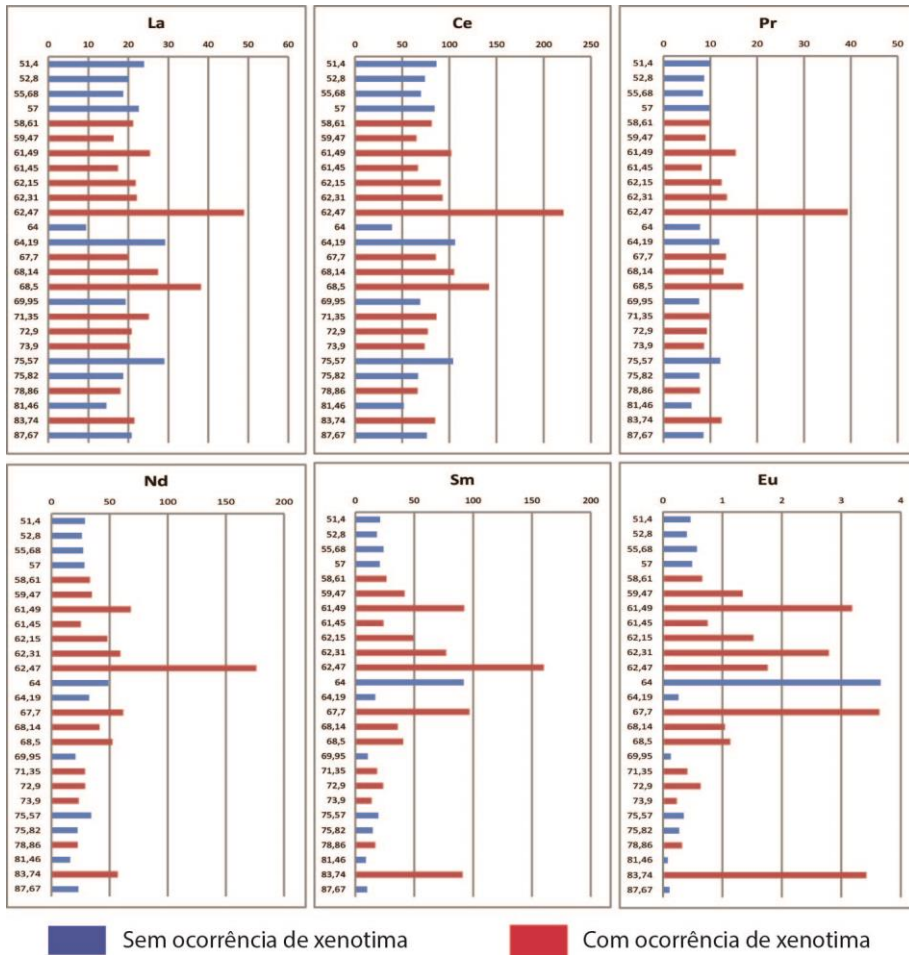


Figura 28. Distribuição dos Elementos Terras Raras Leves ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.

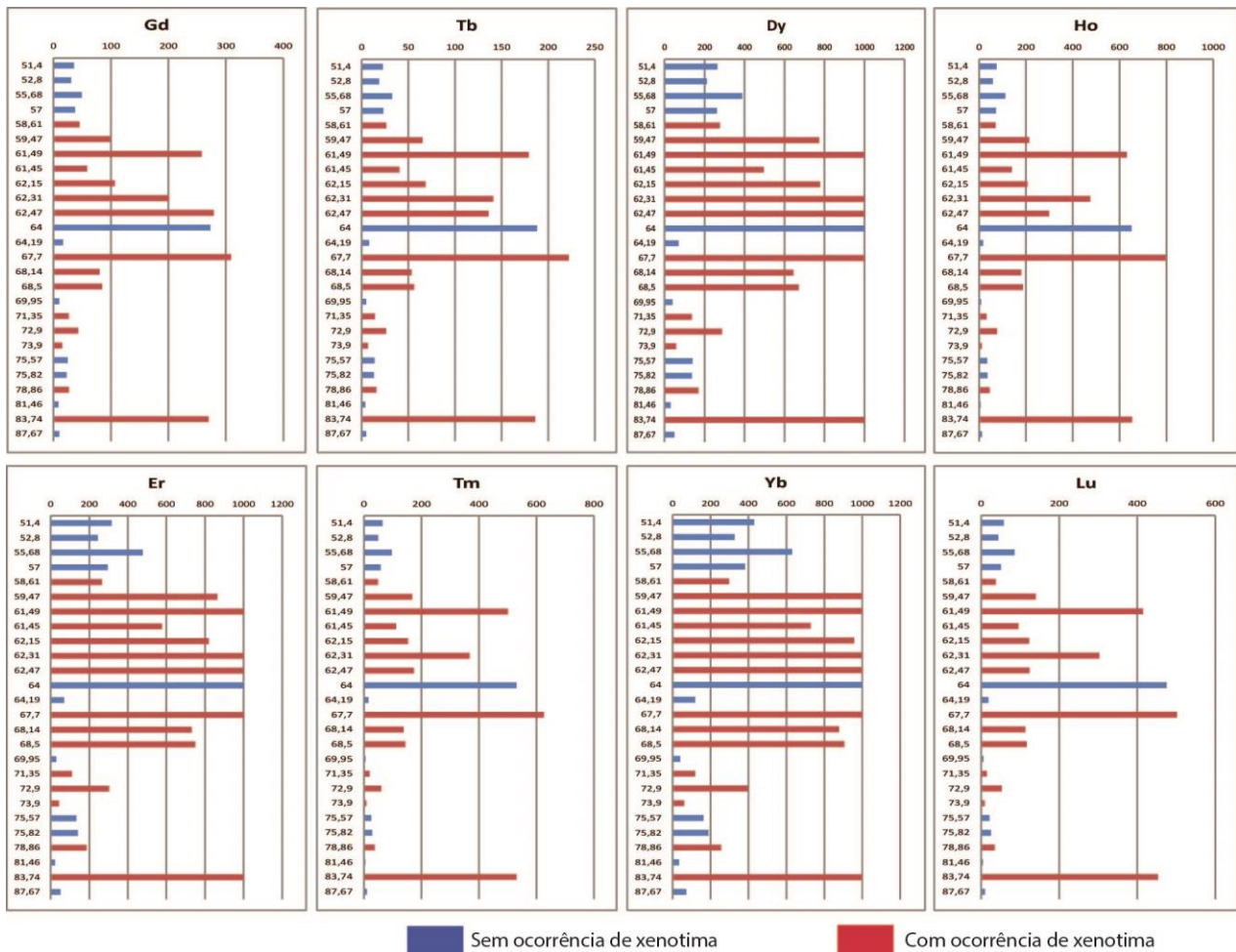


Figura 29. Distribuição dos Elementos Terras Raras Pesados ao longo do furo de sondagem. A cor azul indica amostras nas quais não foram encontradas xenotima e a cor vermelha indica amostras com xenotima.

A Tabela 11 apresenta as amostras (com e sem ocorrência de xenotima) com suas respectivas profundidades em relação aos teores de ETR, em % de óxidos, e como estão distribuídos cada um deles elementos no teor total. Apesar de os valores terem grande variação em relação à profundidade, com teores muito pequenos seguidos de muito altos e vice-versa, fica clara a relação entre os altos teores e a ocorrência de xenotima (com exceção da amostra 10 já mencionada anteriormente), sendo que os maiores valores encontram-se na porção pegmatítica. As amostras que apresentam teores mais baixos de ETR são aquelas em que a proporção de ETRL é maior, em relação aos ETRP, podendo chegar a 48,21% dos ETR totais. O contrário, no entanto, não ocorre, uma vez que nem sempre as amostras que apresentam teores de ETRP mais altos em relação aos ETRL são as que apresentam maior teor. Isso se deve em função de haver um maior enriquecimento dos ETRP que não são os principais contribuintes para os altos teores (Dy, Er e Yb), como o Gd, Tb, Ho, Tm e Lu, os quais aumentam os teores totais se estiverem em maior quantidade que a comum. Ressalta-se que o Ce é o ETRL de maior contribuição para o somatório total dos ETRL, correspondendo, em geral, a no mínimo 15% (mais raro) e no máximo 55% (mais comum) do valor final.

Tabela 11. Amostras (com ou sem xenotima) e suas respectivas profundidades em relação aos teores totais de ETR (% óxidos), e a distribuição de cada elemento no teor total.

Amostra	Profundidade (m)	% ETR Óxidos	% dos ETR no Total									Ocorrência de Xenotima
			Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ETRL	
1B	51,4	0,32	2,57	1,62	18,80	2,95	22,42	4,66	30,69	3,95	12,63	
2C	52,8	0,25	2,80	1,68	19,12	2,93	22,02	4,51	29,56	3,82	13,77	
3A	55,68	0,45	2,51	1,65	19,73	3,16	24,11	4,98	32,03	4,17	8,10	
5B	57	0,30	2,87	1,76	19,89	3,03	22,39	4,46	29,07	3,69	13,10	
6A	58,61	0,28	3,77	2,18	22,83	3,23	21,84	4,08	24,61	2,99	14,70	x
7D	59,47	0,78	2,95	1,93	22,75	3,50	25,34	5,02	29,50	3,96	5,78	x
8A	61,49	1,15	5,17	3,59	19,97	7,01	19,90	10,17	20,01	7,97	7,31	x
8B	61,45	0,53	2,54	1,74	21,30	3,34	24,69	4,89	31,34	3,95	6,71	x
9B	62,15	0,77	3,21	2,05	23,25	3,44	24,39	4,65	28,67	3,53	7,52	x
9C	62,31	1,04	4,44	3,11	22,02	5,81	21,94	8,21	22,07	6,41	6,96	x
9F	62,47	1,04	6,18	3,01	22,05	3,67	21,97	3,90	22,10	2,63	15,51	x
10	64	1,15	5,46	3,76	19,91	7,21	19,84	10,74	19,95	9,09	5,14	
10B	64,19	0,12	3,22	1,50	13,31	1,78	13,13	2,97	22,64	3,41	38,10	
11	67,7	1,23	5,77	4,14	18,59	8,26	18,52	11,82	18,63	8,97	6,47	x
11XA	68,14	0,68	2,72	1,81	21,73	3,38	24,58	4,73	29,70	3,67	8,32	x
11XC	68,5	0,72	2,72	1,80	21,46	3,32	23,90	4,68	29,04	3,60	10,17	x
12D	69,95	0,06	3,81	1,79	14,77	1,70	10,71	2,10	14,80	2,11	48,21	
13	71,35	0,14	4,27	2,25	21,75	2,76	17,40	3,08	18,94	2,24	27,37	x
14A	72,9	0,32	3,14	1,91	20,96	3,08	21,97	4,42	28,95	3,71	12,13	x
15	73,9	0,08	4,34	1,94	16,49	1,87	12,10	2,46	17,64	2,57	40,60	
16	75,57	0,17	3,39	1,86	18,84	2,58	17,83	3,43	21,98	2,81	27,40	
16C	75,82	0,16	3,27	1,85	19,33	2,78	19,82	4,04	26,72	3,43	18,88	
17A	78,86	0,20	3,06	1,78	19,20	2,84	20,93	4,30	28,98	3,76	15,32	x
18A	81,46	0,05	4,22	1,80	14,60	1,65	10,68	2,19	15,96	2,17	46,73	
19B	83,74	1,16	5,35	3,68	19,73	7,17	19,65	10,64	19,77	8,59	6,51	x
20	87,67	0,08	2,89	1,39	13,90	1,94	14,21	2,95	20,26	2,70	39,82	

6. Discussão

As amostras do furo de sondagem, assim como as amostras de Costi (2005), mostram elevados conteúdos de elementos com alto potencial iônico (Zr, Nb, Ce e Y), juntamente com os baixos teores de CaO e alto somatório de álcalis, fazendo com que esse granito distribua-se no campo dos granitos tipo A (Figura 30), segundo os limites composicionais propostos em Whalen *et al.* (1987), pois possui características geoquímicas similares às das suítes de granitos anorogênicos ou intraplaca. Nota-se que algumas amostras possuíam valores muito altos de Nb e Zr, resultando em valores acima de 10000 ppm nesse eixo, o que faz com que essas amostras não apareçam no gráfico.

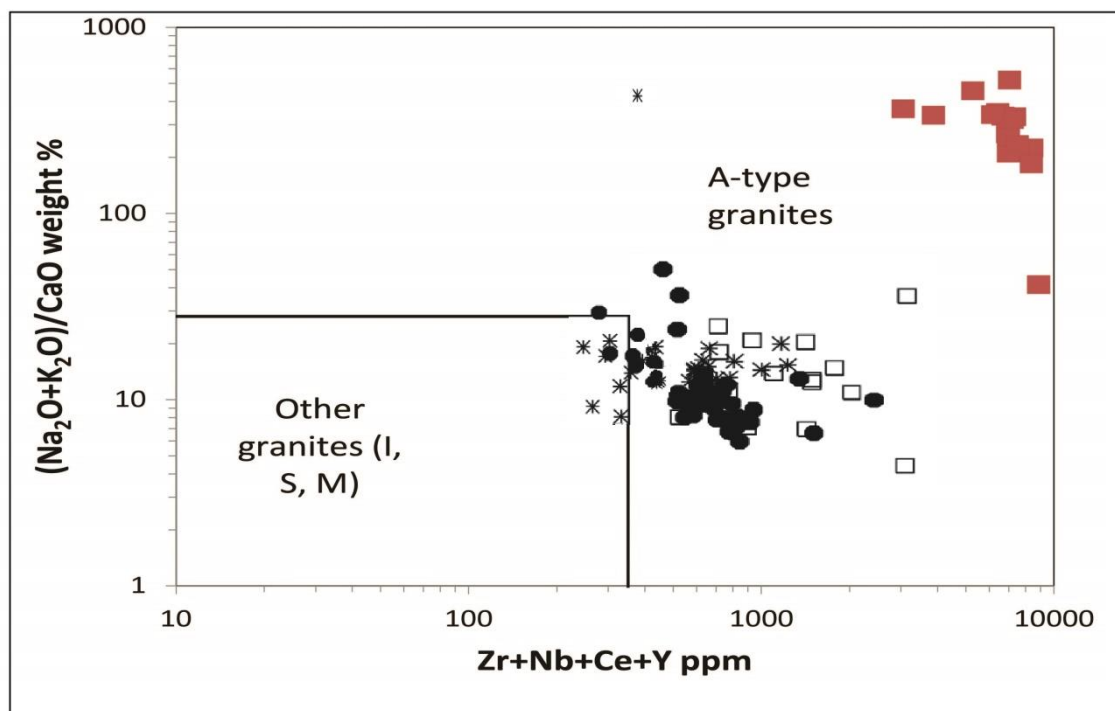


Figura 30. Diagrama Zr+Nb+Ce+Y vs. (Na₂O+K₂O)/CaO (Whalen *et al.*, 1987), para as rochas graníticas do Granito Madeira estudadas por Costi (2005) e para as amostras do furo de sondagem, ambos plotados preferencialmente no campo dos granitos A. *Legenda*: Anfibólio-biotita sienogranito (●), Biotita-feldspato alcalino-granito (*), feldspato alcalino-granito hipersolvus (□), porção pegmatítica (■).

Costi (2005) comparou os resultados de rocha química total do albita granito de núcleo com o albita granito de borda e suas rochas encaixantes (anfibólio-biotita sienogranito, biotita granito e granito porfirítico hipersolvus). Plotando-se os valores obtidos com esse trabalho nos gráficos gerados por Costi, nota-se que as amostras deste estudo, em geral, localizam-se perto do campo do albita granito de núcleo estudado pelo autor. A Figura 31a mostra que as amostras estudadas possuem quantidades menores de SiO₂ e maior variação de Al₂O₃ em relação às estudadas por Costi, um somatório de álcalis similar, com maior variação nos valores (Figura 31b), além de maiores valores de Na₂O (Figura 31c). As amostras, em geral, apresentam maiores valores de F, menores de SiO₂ (Figura 32a) e quase idênticas de Zr (Figura

32b). Em geral, quando se trata dos elementos maiores, o albíta granito de núcleo estudado por Costi e a porção pegmatítica estudada neste trabalho não apresentam significativas diferenças. Elas se mostram nos elementos menores e traços, em elementos como Sn, Rb, Nb, Y e Zr, que são justamente os de maior interesse econômico, uma vez que eles estão em valores tão altos que ultrapassam o limite de detecção do aparelho, não sendo possível comparar com os gráficos gerados por Costi, pois estão em muito maior quantidade.

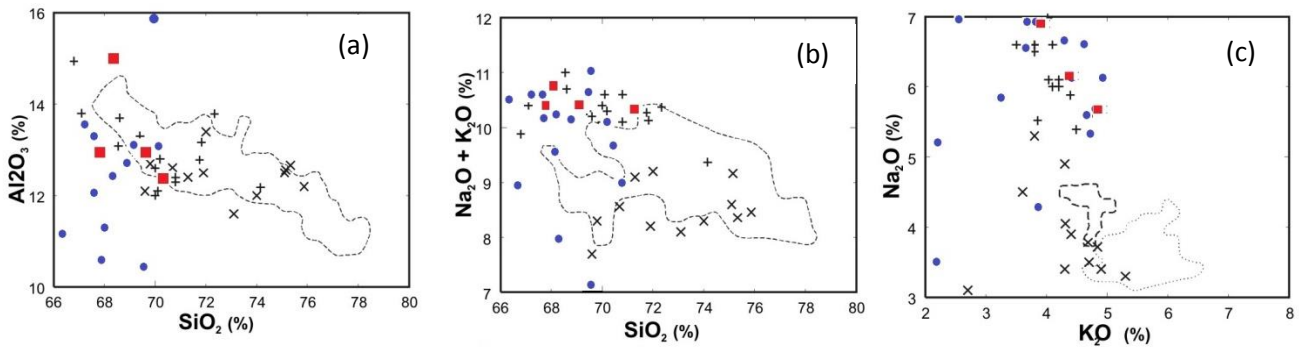


Figura 31. Diagramas de (a) SiO_2 vs Al_2O_3 , (b) $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ vs SiO_2 e (c) Na_2O vs K_2O mostrando a disposição das amostras do albíta granito de núcleo (em vermelho) e a sua porção pegmatítica (em azul) em comparação ao albíta granito de núcleo (+) e o albíta granito de borda (x) obtidos por Costi (2005), além do campo ocupado pelas rochas encaixantes do albíta granito (anfíbólio-biotita sienogranito e biotita granito: linha pontilhada; granito porfirítico hipersolvus: linha tracejada).

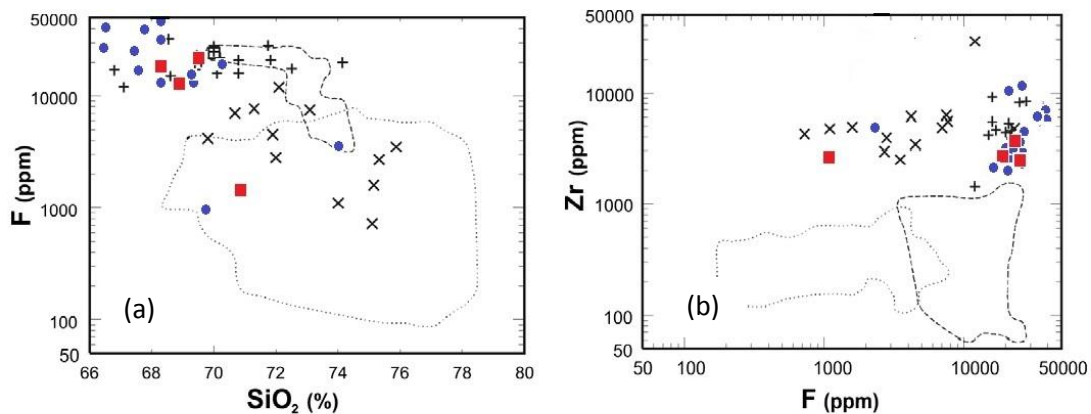


Figura 32. Diagramas de (a) F vs SiO_2 e (b) Zr vs F mostrando a disposição das amostras do albíta granito de núcleo (em vermelho) e a sua porção pegmatítica (em azul) em comparação ao albíta granito de núcleo (+) e o albíta granito de borda (x) obtidos por Costi (2005), além do campo ocupado pelas rochas encaixantes do albíta granito (anfíbólio-biotita sienogranito e biotita granito: linha pontilhada; granito porfirítico hipersolvus: linha tracejada).

Comparando-se as análises de química de rocha total com as análises por microsonda eletrônica para os elementos químicos formadores do minério (xenotima), nota-se que as razões entre: 1) P e ETR na ME são entre 0,57 e 1,64, com média de 0,81 e na rocha total são entre 0,28 e 1,73, com média de 0,86, e 2) Y e P na ME são entre 0,79 e 1,01, com média de 0,88 e na rocha total são entre 0,43 e 1,85, com média de 0,75.

Tais razões observadas nas análises de rocha total são similares às de microsonda eletrônica na xenotima, refletindo o fato de que esse mineral é a principal fase que concentra esses elementos.

As altas quantidades de F na rocha e baixas na xenotima indicam que o F se concentra principalmente em outra fase que não a xenotima, como a criolita. O mesmo ocorre com o Nb e o Ta, os quais se concentram no pirocloro e com o Sn, concentrando-se na cassiterita.

Quando comparados aos valores obtidos por Costi (2005), o Zr e, principalmente, o Th da porção pegmatítica tem valores muito maiores que o restante do albita granito e das rochas encaixantes, com valores que ultrapassam o limite de detecção do aparelho. Se o objetivo for minerar apenas a xenotima, esses elementos podem ser um problema, pois são contaminantes presentes em elevadas quantidades no concentrado; no entanto, se há a possibilidade de minerar o Th, o que já é feito por alguns países, é uma vantagem.

Em comparação a xenotima descrita na literatura (Vainshtein *et al.*, 1956, Amil & Griffin 1975, Sabourdy *et al.* 1997, Demartin *et al.* 1991, Franz *et al.* 1996, Masau *et al.* 2000, Asami *et al.* 2002, Broska *et al.* 2005, Mogilevsky *et al.* 2006, Pires 2010, entre outros) a xenotima da porção pegmatítica se distingue por (1) ser uma das mais ricas em F (com valores de até 0,2 por unidades de fórmula), (2) os cristais não apresentam nenhuma zonação, (3) é uma das mais ricas em elementos terras raras pesados (valores chegam a 0,5 por unidades de fórmula), (4) contém quantidades muito baixas de elementos terras raras leves (valores no máximo de 0,01), (5) o conteúdo de U, Th e Ca são bastante baixos e (6) a razão entre U/Th é menor do que 1 (a maioria das xenotimas de outras localidades tem razão superior a 1).

Ela também é diferenciada da xenotima descrita por Förster (1998), que a descreve como resultado da quebra do zircão ou da torita (ou de ambos), o que explicaria os altos conteúdos de ETRP. Apesar de a torita ser precoce à xenotima, como observado em lâmina petrográfica, nota-se que a desestabilização da torita ocorre devido a processos tardios, não podendo formar a xenotima. As características da xenotima do estudo se assemelham àquelas propostas por Kositcin *et al.* (2003), que sugerem origem ígnea, principalmente em função de apresentar baixo conteúdo de Eu e Gd, e alto conteúdo de Yb. Além disso, esses autores propõem que a presença de flúor na estrutura cristalina, aliada ao baixo conteúdo de U, indica a formação de xenotima com participação de um fluido rico em voláteis, o que é aplicável na xenotima observada na porção pegmatítica.

Pires (2010) estudou as correlações entre elementos formadores da xenotima do albita granito de núcleo e do albita granito de borda, a fim de estudar as substituições presentes no mineral que distorceram a sua estrutura cristalina e enriqueceram o mineral com ETR. Bastos Neto *et al.* (1992) sugere que a incorporação de F na estrutura da xenotima só pode ocorrer em substituição ao O, o que gera substituições acopladas para compensar o desequilíbrio de cargas causado pela diferença entre o F^{-1} e o O^{-2} , envolvendo a criação de vacâncias para

acomodar as distorções relacionadas aos diferentes raios destes dois ânions. As amostras do presente estudo apresentaram correlações similares às aquelas observadas por Pires (2010), sendo elas: correlação negativa entre F e P e correlação positiva entre F e Si, sugerindo uma substituição direta do tipo $O^{-2} + P^{+5} = F^{-1} + Si^{+4}$. Acreditava-se que essa substituição não seria possível devido à assimetria que ela provocaria se ocorresse a substituição de apenas 1 O do ânion PO_4 . Entretanto o estudo da Bobdownsita (Tait *et al.* 2011) mostrou que ela ocorre neste mineral e é responsável por um encurtamento na cela unitária. Possivelmente, também ocorre incorporação de F na xenotima pela substituição: $[PO_4]^{-5} + (Th)^{+4} = [\square \cdot (F)_4]^{-4} + (Y, ETR)^{+3}$. Essa equação permite compatibilizar características observadas na xenotima com F, como as correlações negativas entre F e P e a existência de vacância no sítio tetraédrico. Além disso, outra substituição seria necessária: $Y^{+3} + P^{+5} = Th^{+4} + Si^{+4}$, pois nota-se uma correlação positiva entre Si e Th, assim como a presença de Si no sítio IV que não fosse relacionada à substituição de O por F, seria explicada pela substituição do tipo torita. Não foi verificada, no entanto, a substituição do tipo $[PO_4]^{-5} + (Ca)^{+2} = [\square \cdot (F)_4]^{-4} + (Na)^{+1}$, uma vez que não houve correlação entre F e Ca e não foram detectadas concentrações de Na, como Pires (2010) havia descrito.

Concordante com esse autor, fica evidenciado no atual trabalho que o F também deve exercer controle indireto sobre a presença de elementos como o Si ou sobre a razão ETR/Y, não com substituições os envolvendo, mas sim pelas modificações que a incorporação deles causaria na estrutura da xenotima, caracterizada por ter seu volume diminuído e, portanto, por não aceitar cátions maiores. Isso resultaria em uma xenotima que incorporaria preferencialmente ETR com raios iônicos menores em detrimento do Y, o que é o caso da xenotima estudada.

7. Conclusão

Há no albita granito de núcleo diversas zonas pegmatíticas que nunca foram estudadas. O estudo realizado em uma dessas zonas permitiu chegar às seguintes conclusões:

A porção pegmatítica em questão possui 15,34m de profundidade com crescimento anômalo de cristais de xenotima. Esses cristais tem dimensões entre 0,05mm e 1cm, podem ocorrer tanto disseminados como em aglomerados, e estão geralmente associados a zircão, cassiterita, torita, pirocloro e polilithionita.

A xenotima estudada não apresenta grandes variações químicas quanto aos elementos que a compõe, sendo caracterizada por um alto conteúdo de ETR (teores em óxidos, de 19,32 a 44,95%), principalmente de ETRP (representam quase 97% dos ETR totais). Os ETRP de maior ocorrência são o Dy (média de 21%), o Er (média de 25%) e o Yb (média de 33%).

Foram observadas três substituições na estrutura da xenotima: (i) $O^{-2} + P^{+5} = F^{-1} + Si^{+4}$ em função da correlação negativa entre F e P e correlação positiva entre F e Si; (ii) $[PO_4]^{-5} + (Th)^{+4} = [□ \cdot (F)_4]^{-4} + (Y, ETR)^{+3}$ explicando a existência de vacância no sítio tetraédrico e podendo ter funcionado como mecanismo adicional para incorporação de F na estrutura da xenotima, e (iii) $Y^{+3} + P^{+5} = Th^{+4} + Si^{+4}$ em função da correlação positiva entre Si e Th.

A porção pegmatítica do albita granito apresenta significativa variação de teores de ETR em relação à profundidade (com valor mínimo, em óxidos, de 0,08% e máximo de 1,23%), sendo clara a relação entre os altos teores de ETR com a xenotima, uma vez que é a principal fase que concentra os ETR.

Todos os dados obtidos com o estudo da porção pegmatítica indicaram que zonas como essa que forem expostas pelo aprofundamento da mina são passíveis de serem exploradas por lavra seletiva para ETR (na xenotima), além de apresentam altos teores de Zr, Th e Sn.

8. Referências

- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. 1981. Brazilian structural Provinces. An introduction: *Earth Sci. Rev.*, 17:1-29.
- Almeida, M.E., Fraga, L.M.B., Macambira, M.J.B. 1997. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil. In: *South American Symposium on Isotope Geology*, Campos do Jordão, pp. 34-37.
- Amili, R. Mineralogy and rare Earth geochemistry of apatite and xenotime from the Glosereia granite pegmatite, Florand, Southern Norway. *American Mineralogist*, v.60, p. 607-620, 1975.
- Andrehs, G., Heinrich, W. Experimental determination of REE distributions between monazite and xenotime: potential for temperature-calibrated geochronology. *Chem. Geol.*, v. 149, p. 83-89, 1998.
- Anon. 1980. Mineral Powder Diffraction File. Swathmore, PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- Araújo Neto, H., Moreira, H.L. *Projeto Estanho de Abonari*. Brasília: MME/DNPM/CPRM, 1976. v. 1. 232p.
- 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.
- Bastos Neto; A.C., Pereira, V.P., Lima, E.F.de, Ferron, J.M.T.M., Minuzzi, O.R.R., Prado, M., Ronchi, L.H., Flores, J.A.A., Frantz, J.C., Pires, A.C., Pierosan, R., Hoff, R., Botelho, N.F., Rolim, S.B.A., Rocha, F.F.N., Ulmann, L. 2005. A jazida de criolita da mina Pitinga (Amazonas). In: *Caracterização de Depósitos Minerais de Distritos Mineiros da Amazônia*, Marini, J.O., Ramos, B.W.(eds) Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, p.461-532.
- Bastos Neto; A.C., Ferron, T.M.M., Chauvet, A., Chemale, Lima, E.F.de, et al.. U-Pb dating of the Madeira Suite and structural control of the albite-enriched granite at Pitinga (Amazonia, Brazil): Evolution of the A-type magmatism and implications for the genesis of the Madeira Sn-Ta-Nb (REE, cryolite) world-class deposit. *Precambrian Research*, Elsevier, 2014, 243, pp.181-196.
- 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.
- Borges, R.M.K. 2002. Greisens e epissienitos potássicos associados ao Granito Água Boa, Pitinga (AM): Um estudo dos processos hidrotermais geradores de mineralizações estaníferas. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 383p.
- Borges, R.M.K., Villas, R.N.N., Fuzikawa, K., Dall'Agnol, R., Pimenta, M.A. 2009. Phase separation, fluid mixing, and origin of the greisens and potassic episyenite associated with the Água Boa plúton, Pitinga tin province, Amazonian Craton, Brazil. *J.S. Am. Earth. Sci.*, 27:161-183.

Broska, I., Terry, W.C., Jana'K, M., Nagy, G. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rock os the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, v.82, p. 71-83, 2005.

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. Ocurrance of Th, U, Y, Zr and REE-bearing accessory minerals in late Variscan granit rocks from the Sierra de Guadarrama (Spain). *Eur. J. Mineral.*, v.7, p. 989-1006, 1995.

Castor, S.B., Hendrick, J.B. Rare earth elements. *Industrial Minerals and Rocks*, p. 769-792, 2006.

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

Costi H.T., Dall'Agnol R., Moura C.A.V. 2000. Geology and Pb-Pb geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks of the Pitinga Province, northern Brazil. *International Geology Reviews*, 42:832-849.

Cunha, E.F.S. 2001. *Análise faciológica e estratigráfica das rochas sedimentares da Formação Urupi (Paleoproterozóico), aflorantes na hidrelétrica da mina Pitinga – município de Presidente Figueiredo – Amazonas*. Trabalho final de graduação em geologia. Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas.

Daoud, W.K. 1988. Granitos Estaníferos de Pitinga, Amazonas: Contexto Geológico e Depósitos Minerais Associados. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 194p.

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.

Ferron, J.M.T.M., Bastos Neto, A.C., Rolim, S.B.A., Hoff, R., Umann, L., Minuzzi, O.R.R. 2002. Reconhecimento de uma megaestrutura no distrito mineiro de Pitinga-AM: dados preliminares a partir da aplicação de técnicas de processamento digital de imagens LANDSAT ETM+. *In*: Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, 2. *Boletim de Resumos*. Belém. Universidade Federal do Pará. Núcleo PRONEX do Centro de Geociências. V. 1, p.14.

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., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Costi, H.T., Pierosan, R., Prado, M. 2010. Petrology, geochemistry and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic

- rocks (1.89 to 1.87 Ga) of the Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Journ of South Am Ear Sci* 29(2): 483-497.
- Förster, H.J., Rhede, D. Composition of monazite and xenotime from the Fichtelgebirge granites-Na 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 REE-Y-Th-U-rich 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.
- Förster, H.J. The chemical composition of REE-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.
- 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.
- FrondeL, C. 1958. *Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium*. Bulletin 1064. Reston, VA: USGS.
- Gratz, R., Heinrich, W. Monazite-xenotime thermobarometry: experimental calibration of the miscibility gap in the binary system $CePO_2 - YPO_4$. *American Mineralogist*, v.82, p. 772-780, 1997.
- Hartmann, L.A., Delgado, I.M. 2001. Cratons and orogenic belts of the Brazilian Shield and their contained gold deposits. *Min. Dep.* 36: 207-217.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wildeman, T.R. (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of Rare Earths. In: Ahrens (ed.) *Origin and Distribution of Elements*. Oxford: Pergamon, 1:889-911.
- Hatch, G.P. (2012). Dynamics in the global market for Rare Earths. *Elements*, 8 :341-346.
- 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., Teixeira, J.T. & Costi, H.T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2.. Belém, Anais... Belém: SBG, 1985. p. 284-320.
- Huminicki, D.C., Hawthorne, 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.
- Issler, R.S., Andrade, A.R.F., Montalvão, R.M.G., Guimaraes, G., Silva, G.G. & Lima, M.I.C. (1974): Geology of the chart SA.22. Departamento Nacional da Produção Mineral, Projeto RADAMBRASIL. *Levantamento de Recursos Naturais* 5, 7-182.
- Kapustin, Y.L. 1980. *Mineralogy of Carbonatites*. New Delhi: Amerind Publishing.

Kositcin, N., McNaughton, N.J., Griffin, B.J., Fletcher, I., Groves, D.I., Rasmussen, B. Textural and geochemical discrimination between xenotime of diferente origin in the Archean Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochem. Cosmochem. Acta*, v. 67, n. 4, p. 709-731, 2003.

Lapido-Loureiro, F.E.L, Figueiredo, C.M.V, Torezan, M.J. (1989). Os elementos terras raras nos complexos carbonatíticos brasileiros. In: Formoso, M.L.L. Nardi, V. S.; Hartmann, L. A. (eds.) *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. Rio de Janeiro, CPRM, DNPM, SBGq. Rio de Janeiro. p. 47-59.

Lenharo, S.L. 1998. Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 290 p.

Mandarino, J.A. The check-list for submission of proposals for new minerals to the Comission of 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. 1989a. Economic geology of rare earth elements. Pages 309–337 in *Reviews in Mineralogy*. Edited by B.R. Lipin and G.A. McKay. Washington, DC: Mineralogical Society of America.

Martins, T.S. & Isolani, P.C. 2005. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, **28**(1) 1: 111-117.

Masau, M., Cerný, P., Champan, 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.

Mazzi, F., and R. Munno. 1983. Calciobetafite (new member of the pyrochlore group) and related minerals from Campi Klegrei, Italy: Crystal structures of polymignyte and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite. *American Mineralogist* 68:262.

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 granit 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.

Minuzzi, O.R.R. 2005. *Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfácies Albita Granito de Núcleo, Mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Porto Alegre, UFRGS, Tese de Doutorado, 305 p.

Overstreet, W.C. 1967. The Geologic Occurrence of Monazite. Professional Paper 530. Reston, VA: USGS.

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.

Pessoa, M.R., Santiago, A.F., Andrade, A.F., Nascimento, J.O., Santos, J.O.S., Oliveira, J.R., Lopes, R.C., Prazeres, W.V., 1977. *Projeto Jamanxim, Relatório Final*. Manaus: DNPM/CPRM, v.9.

- Petersen, O.V., Gault, R.A. Xenotime from the Narssârssuk pegmatite, south Greenland, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, v.6, p. 259-264, 1993.
- Pierosan, R., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Campos, C.P., Bastos Neto, A.C., Ferron, J.M.T.M., Prado, M., 2011a. Paleoproterozoic (~1.88 Ga) felsic volcanism of the Iricoumé Group in the Pitinga Mining District area, Amazonian Craton, Brazil: Insights in ancient volcanic processes from field and petrological data. Anais da Academia Brasileira de Ciências 83, 921-937.
- Pierosan, R., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Bastos Neto, A.C., Campos, C.P., Ferron, J.M.T.M., Prado, M., 2011b. Geochemistry of paleoproterozoic volcanic rocks of the Iricoumé Group, Pitinga Mining District, Amazonian Craton, Brazil. International Geology Review 53, 946-976.
- Pires, A.C. 2005. *A gagarinita e fases associadas no granito Madeira (Pitinga, Amazonas)*. Curso de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 122p.
- Pires, A.C. 2010. *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*. Curso de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de doutorado. Porto Alegre. IGeo/UFRGS. 199p.
- Pyle, J.M., Spear, F.S. An empirical garnet (YAG) \pm xenotime thermometer. Contrib. Mineral. Petrol., v.11, n.2, p. 51-58, 2000.
- 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.
- Sabourdy, G., Sagon, J.P., Pastier, P. La composition Chimique du Xénotime em Limousin, Massif Central, France. The Canadian Mineralogist, v. 35, p. 937-946, 1997.
- Sagon, J.P., Sabourdy, G. Le xénotime, um 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.
- Santos J.O.S., Hartmann L.A., McNaughton N.J., Fletcher I.R. 2002. Timing 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, 15:409-429.
- Santos, J. O. S.; Hartmann, L. A.; Faria, M. S.; Riker, S. R.; Souza, M. M.; Almeida, M. E.; McNaughton, N. J. A compartimentação do cráton amazonas em províncias: avanços ocorridos no período 2000–2006. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 9., Belém. *Anais...* Belém: 2006.
- 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 xenotima. Geochemical Journal, v.25, p. 357-376, 1991.
- Tait, K.L., Barkley, M.C., Thompson, R.M., Origlieri, S., Evans, S.H., Prewitt, C.T. & Yang, Hexiong (2011): Bobdownsite, a new mineral from Big Fish River, Yukon, Canada, and its structural relationship with whitelockite-type compounds. Can. Mineral. **49**, 1065-1078.

- Tassinari, C.C.G., Teixeira, W. 1976. Projeto RADAMBRASIL. *Geocronologia da parte oriental da Folha SC.19*. Rio Branco. Relatório Interno Belém, 12p.
- Taylor (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1273-1285.
- 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., McLennan S.M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Teixeira, J.T., Costi, H.T., Minuzzi, O.R.R., Soares, E.A.A. 1992. Depósitos Primários de Criolita, Cassiterita, Xenotímio e Columbita em Apogranito – Mina de Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 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 Lundy granite (Bristol Channel, UK). *Journal of Petrology*, v.31, p. 1379-1406, 1990.
- USGS – United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries: rare earths, 2014.
- Van Emden, B., Thornber, M.R., Graham, J., Lincoln, F.J. The incorporation of actinides in monazite and xenotime from the 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. 1979. *Projeto Sulfetos Uatumã*, Manaus, DNPM/CPRM, Relatório Final, 7.
- Wakita, H., Rey, P. e Schmitt, R.A. (1971). Abundances of the 14 rare earth elements and 12 other elements in Apollo 12 samples. Pages 1319–1329 in *Proceedings of the Second Lunar Science Conference*. Edited by A.A. Levinson. Cambridge, MA: MIT Press.
- 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.*, vol. 110, p. 49-67. 1993.
- Whalen, J.B., Currie, K.L., and Chappell, B.W., 1987, S-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 95, p. 407-419.
- Wolf, M.B., London, D. Incongruent dissolution of REE- and Sr-rich apatite in peraluminous granite liquids: Differential apatite, monazite and xenotime solubilities during anatexis. *American Mineralogist*, v.80, p. 755-765, 1995.
- Whittaker, E.J.W. e Muntus, R. (1970). Ionic radii for use in geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **34**:945-956.