

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

MINERALIZAÇÃO DE TORITA ASSOCIADA AO DEPÓSITO MADEIRA (Sn-Nb-Ta), PITINGA, AMAZONAS, BRASIL

INGRID WEBER HADLICH

ORIENTADOR: PROF. DR. ARTUR CEZAR BASTOS NETO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VITOR PAULO PEREIRA

Porto Alegre – 2017

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

MINERALIZAÇÃO DE TORITA ASSOCIADA AO DEPÓSITO MADEIRA (Sn-Nb-Ta), PITINGA, AMAZONAS, BRASIL

INGRID WEBER HADLICH

ORIENTADOR: PROF. DR. ARTUR CEZAR BASTOS NETO.

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VITOR PAULO PEREIRA.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Carlos Frantz – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Lauro Valentim Stoll Nardi – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi – Curso de Engenharia Geológica, Centro das Engenharias, Universidade de Pelotas.

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre – 2017

CIP - Catalogação na Publicação

Hadlich, Ingrid Weber
Mineralização de torita associada ao depósito
Madeira (Sn, Nb, Ta), Pitinga, Amazonas, Brasil /
Ingrid Weber Hadlich. -- 2018.
128 f.
Orientador: Artur Cezar Bastos Neto.

Coorientador: Vitor Paulo Pereira.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto
Alegre, BR-RS, 2018.

1. torita. 2. tório. 3. solução sólida. 4. albita
granito. 5. Pitinga. I. Bastos Neto, Artur Cezar,
orient. II. Pereira, Vitor Paulo, coorient. III.
Titulo.

Agradecimentos

O projeto do qual esta dissertação de mestrado resulta foi financiado pelo CNPq, e a bolsa de pesquisa foi concedida pela CAPES. A estas instituições a autora agradece, e espera que os resultados apresentados neste volume contribuam de forma construtiva na produção e divulgação científica brasileira.

Para realização deste trabalho foram indispensáveis os ensinamentos do Prof. Vitor, ao qual sou imensamente grata por ter me guiado no caminho para me tornar mestra em geoquímica. Pelas discussões aprofundadas e pelo tempo empenhado na resolução dos problemas da torita, devo o meu mais profundo agradecimento ao Prof. Artur. Pela assistência provida pelo Prof. Nilson e pela equipe do Laboratório de Microsonda da Universidade de Brasília, meu muito obrigada. O agradecimento mais especial é direcionado ao Esdras, por me fazer manter a perseverança.

Resumo

O depósito Madeira (Sn, Nb, Ta) está localizado na mina de Pitinga (norte do Brasil). O depósito é associado à fácies albíta granito do Granito Madeira, de tipo A (~1,820 Ma). A mina extrai comercialmente Sn (cassiterita), Nb e Ta (U-Pb-pirocloro e zircão). Flúor (criolita), Y, REE (xenotima), Zr (zircão), U (U-Pb-pirocloro e zircão) e Th (torita) são subprodutos em potencial. Este trabalho apresenta um estudo detalhado da mineralização de torita nas subfácies do albíta granito: albíta granito de núcleo, albíta granito de borda e pegmatitos associados. O depósito Madeira é apresentado neste trabalho como um dos maiores depósitos de Th do mundo, com 164 Mt de minério disseminado, teor médio de 759 ppm ThO₂ na rocha, e concentrações maiores (de até 1,8 wt.% ThO₂) em pegmatitos pequenos (média de ~0,51 wt.% ThO₂). Composicionalmente, a torita deste estudo pode ocorrer próxima do polo da torita ou representar substituições relativamente limitadas no sistema de soluções sólidas torita-zircão-xenotima-coffinita. A concentração de Fe na torita varia entre 0,11 wt.% Fe₂O₃ e 29,56 wt.% Fe₂O₃ e, em muitos casos, é considerada de natureza estrutural, assim como o conteúdo de F (de até 6,02 wt.% F). A torita de todas as subfácies foram fortemente afetadas por alterações hidrotermais relacionadas a fluidos aquosos ricos em F de baixa temperatura. A hidratação da torita permitiu a introdução de M³⁺ cátions (Y, ETR, Fe e Al) e F, e causou perdas no conteúdo de Si e Th (média de ~0,51 wt.% ThO₂). A alteração também foi responsável pela formação de uma auréola de Fe nos grãos de torita, com minerais secundários associados, provavelmente Th-Fe-hidroxi fluoretos e Y-Th-Fe-fluorcarbonatos. A média da razão Th/U em rocha total é de 1,85 no albíta granito de borda, 3,82 no albíta granito de núcleo, e 19,85 nos pegmatitos associados. Esta variação reflete um padrão de evolução magmática, com maior disponibilidade de U em estágios precoces e empobrecimento de U em estágios tardios. Em Pitinga, as mineralizações de Th e U são divididas em diferentes minerais, formados em estágios distintos da evolução. Esta característica está relacionada à riqueza de flúor e à alta alcalinidade do magma, que inibiram a cristalização precoce de zircão, bem como de columbita, e favoreceu a formação precoce de U-Pb-pirocloro. Quando a cristalização de silicatos hidratados reduziu a alcalinidade do magma, a cristalização de zircão (de um magma previamente empobrecido em U, Nb, Ta e ETRL) se tornou intensa, acompanhado de torita e xenotima.

Palavras chave: torita, tório, soluções sólidas, albíta granito, Pitinga, Brasil.

Abstract

The world-class Sn-Nb-Ta Madeira deposit is located at the Pitinga mine (northern Brazil). The deposit is associated with the albite-enriched granite facies of the A-type Madeira Granite (~1,820 Ma). The mine commercially extracts tin (cassiterite), Nb and Ta (U-Pb-pyrochlore and columbite). Fluorine (cryolite), Y, REE (xenotime), Zr (zircon), U (U-Pb-pyrochlore and zircon) and Th (thorite) are potential byproducts. This work presents a detailed study on the thorite mineralization from the albite-enriched granite subfacies: the core albite-enriched granite, the border albite-enriched granite and the associated pegmatites. The Madeira deposit is revealed in this work to be among the largest Th deposits in the world, with 164 Mt of homogeneously dispersed ore, with an average grade of 759 ppm ThO₂ in the rock, and higher concentrations (up to 1.8 wt.% ThO₂) in small pegmatites (average of ~0.51 wt.% ThO₂). Thorite compositions are either close to the thorite pole or correspond to relatively limited substitutions in the thorite-zircon-xenotime-coffinite solid solution system. The Fe concentration in thorite ranges from 0.11 wt.% to 29.56 wt.% Fe₂O₃ and in many cases is considered of structural nature, as well as part of the F content (up to 6.02 wt.% F). Thorites from all subfacies were strongly affected by hydrothermal alterations related to F-rich low-temperature aqueous fluids. The hydration of thorite allowed the introduction of M³⁺ cations (Y, REE, Fe, and Al) and F, and caused losses in Si and Th (average of ~48 wt.% ThO₂). The alteration also created a Fe-rich halo in thorite, with associated secondary minerals, likely Th-Fe-hydroxyfluorides and Y-Th-Fe-fluorcarbonates. The Th/U average ratio values in bulk-rock are 1.85 in the border albite-enriched granite, 3.82 in the core albite-enriched granite, and 19.85 in the associated pegmatites. This variation reflects a magmatic evolution pattern, with higher availability of U in the earlier stages and depletion of U in late stages. At Pitinga, Th and U mineralization are divided into different minerals formed in different stages of the magma evolution. This feature is related to the richness of fluorine and the high alkalinity of the magma that greatly inhibited the early crystallization of zircon, as well of columbite, and favored the early appearance of U-Pb-pyrochlore. When the crystallization of hydrous silicates reduced the alkalinity, the crystallization of zircon (from a magma depleted in U, Nb, Ta and LREE) become intense, accompanied by thorite and xenotime.

Keywords: thorite, thorium, solid solutions, albite-enriched granite, Pitinga, Brazil.

Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de um artigo submetido em periódico, de acordo com a Norma 103 de Submissão de Teses e Dissertações do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Conseqüentemente, sua organização compreende as seguintes partes principais:

- a) Capítulo I: introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados os objetivos e a filosofia da pesquisa desenvolvida, o estado da arte sobre o tema e o contexto geológico, bem como os materiais e métodos aplicados.
- b) Capítulo II: artigo científico submetido à revista *Ore Geology Reviews* sob o título “Thorite mineralization associated with the Madeira Sn-Nb-Ta deposit (Pitinga, Amazonas, Brazil)”, bem como a carta de recebimento do manuscrito submetido enviado pelo Editor do periódico.
- c) Capítulo III: conclusão sucinta sobre a pesquisa desenvolvida e referências bibliográficas.

Lista de Figuras

CAPÍTULO I

Fig. 1. Localização e acesso à área de estudo.....	11
Fig. 2. Localização das amostras.	14
Fig. 3. Mapa geológico com as províncias do cráton Amazônico..	41
Fig. 4. Mapa geológico da região de Pitinga.	42
Fig. 5. Mapa geológico da Suíte Madeira.	49
Fig. 6. Mapa geológico do Granito Madeira.....	54

CAPÍTULO II

Fig. 1. Location map and geological map of the Madeira Granite subfacies.	68
Fig. 2. Geological map of the albite-enriched granite subfacies.....	71
Fig. 3. Petrographic features of thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG).....	74
Fig. 4. BSE images of thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG).	76
Fig. 5. BSE images of thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG).	77
Fig. 6. Petrographic features of thorite from the pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite and pegmatites (BPEG).....	79
Fig. 7. BSE images of thorite-zircon-xenotime solid solutions from the pegmatites (PEG).....	80
Fig. 8. BSE images from pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite.	81
Fig. 9. BSE images from pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite..	82
Fig. 10. BSE images from border pegmatites (BPEG).....	83
Fig. 11. Composition of the intermediate solid solution in the thorite-zircon-xenotime-coffinite system expressed as weight percentages of (Th + U + Y + REE + Zr + Hf).88	
Fig. 12. REE normalized patterns.....	90
Fig. 13. Binary diagrams for thorite from the pegmatites associated with the albite-enriched granite.	91
Fig. 14. Unit-cell parameters <i>a</i> versus <i>c</i> of thorite from the albite enriched granite compared with synthetic compounds.	92
Fig. 15. Th/U variations in the Pitinga deposit.	94
Fig. 16. Map of Th and U distribution in the albite-enriched granite.	95
Fig. 17. Correlations from bulk-rock analyses.....	96

Lista de Tabelas

CAPÍTULO I

Tab. 1. Análises químicas de rocha total para elementos selecionados do albita granito e sua comparação com granitoides similares no mundo.....	29
---	----

CAPÍTULO II

Tab. 1. The Pitinga mine Th mineralization and comparison with major Th rock-hosted deposits in the world.....	66
Tab. 2. EPMA data (in wt.%) for thorite, Y-Zr-Fe-rich thorite, Fe-rich thorite, Th-rich zircon, zircon and Y-rich zircon.	86
Tab. 3. EPMA data (in wt.%) for REE-Y-(Fe)-rich thorite, Y-U-(Fe)-rich thorite, Y-Al-Fe-rich thorite, Th-rich xenotime and xenotime.	87

Tab. 4. Crystallographic parameters of thorite from the albite-enriched granite and synthetic thorite.....	91
Tab. 5. EPMA data (in wt.%) of secondary minerals associated with thorite.....	93
Tab. 6. U and Th contents and Th/U ratio in the core albite-enriched granite (CAG), border albite-enriched granite (BAG) and pegmatites (PEG).....	94

Lista de abreviaturas e siglas

ADIMB – Agência para o Desenvolvimento da Indústria Mineral do Brasil

AMI – Associação Mineralógica Internacional

CEI – Comunidade de Estados Independentes

CFM – cristalização fracionada de magmas

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

ETR – elementos terras raras

IAEA – *International Atomic Energy Agency*

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*

INB – Indústrias Nucleares do Brasil

Ma - milhões de anos

NEA – *Nuclear Energy Agency*

OECD – *Organisation for Economic Cooperation and Development*

SHRIMP – *Sensitive High Resolution Ion Microprobe*

WNA – *World Nuclear Association*

SUMÁRIO

Resumo	I
Estrutura da Dissertação.....	II
Lista de Figuras	III
Lista de Tabelas.....	III
Lista de abreviaturas e siglas	IV
CAPÍTULO I.....	8
1. Introdução.....	8
1.1 Localização	10
1.2 Justificativa	11
1.3 Objetivos.....	12
2. Materiais e Métodos.....	12
2.1 Levantamento bibliográfico	13
2.2 Seleção e localização de amostras	13
2.3 Petrografia	14
2.4 Microscópio Eletrônico de Varredura.....	15
2.5 Microsonda Eletrônica	15
2.6 Difração de Raios X (DRX)	16
2.7 Distribuição dos teores de Th e U	17
3. O Tório e o Urânio	17
3.1 Introdução	17
3.2 Economia do urânio e tório e problemas associados	19
3.3 Política Nacional sobre produtos nucleares	21
3.4 Clarke do Th e U.....	22
3.5 Geoquímica do Th e U	22
3.6 Distribuição de Th e U em granitos	24
3.7 Classificação do depósito de Th e U do albita granito	25
3.8 Granitoides no mundo similares ao albita granito do Granito Madeira	27
3.9 Principais minerais de tório	30
3.9.1 Torita	30
3.9.2 Torianita	34
3.10 Soluções sólidas entre torita-coffinita-zircão-xenotima.....	36
3.11 Outros minerais portadores de Th e U.....	39
4. Contexto Geotectônico.....	40
5. Geologia Regional	41

5.1	Complexo Guianense.....	43
5.2	Suíte Intrusiva Água Branca.....	43
5.3	Supergrupo Uatumã.....	43
5.3.1	Grupo Iricoumé.....	44
5.3.2	Suíte Intrusiva Mapuera.....	45
5.3.3	Formação Urupi.....	46
5.4	Suíte Madeira.....	47
5.5	Formação Quarenta Ilhas.....	47
5.6	Formação Seringa.....	48
5.7	Depósitos Bauxítico-Lateríticos.....	48
5.8	Depósitos Alúvio-Coluvionares.....	49
6.	Geologia Local.....	49
6.1	Anfibólio-biotita sienogranito.....	51
6.2	Biotita-feldspato alcalino granito.....	51
6.3	Feldspato alcalino granito hipersolvus.....	51
6.4	Albita granito.....	52
6.4.1	Albita granito de núcleo.....	52
6.4.2	Albita granito de borda.....	55
6.4.3	Mineralizações.....	55
6.4.4	Modelo genético.....	56
6.4.5	Depósito Criolítico Maciço.....	57
6.4.6	Pegmatitos.....	57
6.4.7	Pegmatitos de Borda.....	58
6.4.8	Minerais portadores de U e Th no albita granito.....	59
CAPÍTULO II		62
1.	Introduction.....	64
2.	Previous works.....	67
2.1	Geological setting.....	67
2.2	The Madeira Sn-Nb-Ta deposit and associated U-Th mineralization.....	68
2.3	Genetic models for the albite-enriched granite and the Madeira deposit.....	69
3.	Materials and methods.....	72
4.	Results.....	73
4.1	Petrography and SEM.....	73
4.1.1	Thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG).....	73
4.1.2	Thorite from the pegmatites (PEG and BPEG).....	77
4.2	Thorite, zircon and xenotime compositions.....	83
4.3	Lattice parameters of thorite.....	91

4.4	Secondary minerals associated with thorite alteration.....	92
4.5	Geochemical distribution of thorium and uranium in the albite-enriched granite.....	93
5.	Discussion.....	96
6.	Conclusions	102
	References	103
	CAPÍTULO III	109
	Conclusões	109
	Referências bibliográficas.....	111
	ANEXO A: Localização e análises de U e Th das amostras	118

CAPÍTULO I

1. Introdução

Os elementos tório (número atômico 90) e urânio (92) são actinídeos. Os actinídeos abrangem 15 elementos químicos metálicos, com números atômicos de 89 a 103, que vão do actínio até o laurêncio. Tanto o tório quanto o urânio são enriquecidos e amplamente distribuídos na crosta continental. Entretanto, as abundâncias de tório são de duas a três vezes maiores que as de urânio. As médias destes elementos em granitos/riolitos é de 15 ppm para Th e de 4,5 ppm para U (CUNEY; KYSER, 2008).

Em sistemas naturais, o tório ocorre exclusivamente como Th^{4+} . Os complexos inorgânicos mais importantes formados por Th^{4+} , em ordem de aumento do pH, são $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$, ThF_2^{2+} , $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$ e $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ (POINTER, 1987). Já o urânio pode ocorrer como U^{4+} , U^{5+} e U^{6+} . O U^{4+} é altamente imóvel e predomina em magmas com baixa fugacidade de oxigênio (CUNEY; KYSER, 2008). O U^{6+} é típico de ambientes oxidantes e se torna altamente solúvel em solução, quando forma o íon UO_2^{2+} , que pode formar complexos com CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} e F^- (CUNEY; KYSER, 2008; LANGMUIR, 1978).

Em magmas silicáticos, tanto o tório quanto o urânio dissolvem de acordo com o grau de despolimerização da trama silicática, que por sua vez depende da composição da fusão (CUNEY, 2010). Em magmas alcalinos, os altos teores de K, Ca e especialmente de Na são os principais responsáveis pela despolimerização do magma e solubilização de elementos de alto potencial iônico, como Th, U, Zr e ETR (CUNEY; KYSER, 2008). Entretanto, a alcalinidade do magma se torna insignificante na presença de F em abundância, uma vez que este reage com Al para formar AlF_6^{-3} , resultando na despolimerização da cadeia tetraédrica de alumino-silicatos (CUNEY; KYSER, 2008).

Em termos geoquímicos, o Th^{4+} e o U^{4+} são muito similares, pois possuem a mesma carga iônica e raios iônicos muito próximos, de 1,02 Å e 0,97 Å (coordenação VIII), respectivamente (KRAUSKOPF, 1967). Devido à suas cargas e raios iônicos altos, o Th e U não se encaixam na estrutura dos silicatos mais comuns, se tornando altamente enriquecidos em fluidos magmáticos em estágios tardios de diferenciação, onde são incorporados majoritariamente por minerais

acessórios (POINTER, 1987). Nos minerais em que estão presentes, o Th e U substituem ou são substituídos por elementos com cargas e/ou raios iônicos similares, como Zr, Hf, Y, ETR, Ta, Nb e Ti (KRAUSKOPF, 1967; POINTER, 1987).

Atualmente, aproximadamente 11% da eletricidade global é gerada por 438 reatores nucleares, os quais requerem 66.883 t de U anualmente (WNA, 2015). O aumento da necessidade de U até 2035 é estimado em 30%, considerando os 68 reatores nucleares em construção (IAEA, 2014).

Após o acidente de Fukushima (LIPSCY *et al.*, 2013), alguns países começaram a modificar suas matrizes energéticas visando a diminuição do uso da energia nuclear. Mesmo assim, para atender as necessidades da indústria de energia nuclear, é necessário descobrir novos depósitos, desenvolver novas tecnologias e, acima de tudo, alcançar uma segurança energética de longo prazo através da introdução dos abundantes recursos naturais de Th como combustível (IAEA, 2016).

Novos ciclos e tecnologias de combustível à base de tório já estão sendo desenvolvidos (BJORK, 2013; HARGRAVES, 2012; KAKODKAR, 2009; OECD-NEA, 2015; SINHA, 2013). Em um futuro próximo, considerando o funcionamento de reatores à base de tório e a demanda por ETR, o Th poderá ser obtido primeiramente como subproduto de minerais portadores de ETR e Th, com a produção de ETR custeando a maior parte dos gastos de extração. Subsequentemente, a demanda por Th poderá ser satisfeita através da exploração de minerais primários de Th, como a torita (CUNEY; KYSER, 2008).

O total das reservas mundiais de Th é de 6,3 Mt. As maiores reservas estão na Índia (847.000 t), Brasil (632.000 t), EUA (595.000 t), Austrália (595.000 t), Egito (380.000 t), Turquia (374.000 t) e a CEI (com exceção da Rússia, 1,5 Mt) (IAEA, 2014). As fontes de Th (IAEA, 2016) são depósitos de plácer (2,2 Mt), depósitos associados com carbonatitos (1,8 Mt), depósitos associados a veios (1,5 Mt), depósitos associados a rochas alcalinas (0,6 Mt), entre outros (0,1 Mt). Os depósitos associados com rochas alcalinas representam 9,4% das reservas de Th, sendo normalmente caracterizados por teores baixos e tonelagens altas (CUNEY, 2009).

Em rochas alcalinas, a alta solubilidade de Th, U e outros elementos de alto potencial iônico, permite um enriquecimento contínuo e simultâneo destes elementos ao longo do fracionamento do magma. Como consequência, o Th e U são incorporados juntamente com Zr, ETR, Nb e Ta em uma vasta gama de minerais

acessórios. Somente a extração simultânea de metais associados ao Th e U pode tornar economicamente viável a mineração de tais depósitos (CUNEY, 2009).

De fato, a maior parte do Th obtido atualmente é subproduto da mineração de minerais pesados. O que se justifica, considerando que os problemas ambientais e de saúde inerentes à gestão do rejeito radioativo implicam em custos adicionais aos processos de extração e beneficiamento de minérios portadores de U e Th.

Este trabalho tem como escopo investigar a mineralização de torita associada ao depósito Madeira. Este depósito possui 164 Mt de minério disseminado enriquecido em Sn-Nb-Ta-criolita (ETR, Th, U, Zr e Hf) (BASTOS NETO *et al.*, 2005; 2009) e está associado à fácies albita granito do Granito Madeira, um granito do tipo-A de idade paleoproterozoica (~1,83 Ga) (BASTOS NETO *et al.*, 2014).

O depósito Madeira se destaca pelas reservas e conteúdo de Th e, em contraste com os demais depósitos de tório em rochas alcalinas, é o único em que praticamente todo o Th é incorporado por torita. Devido a estas características, e considerando a complexidade do estudo mineralógico da torita, este trabalho é focado na mineralização de Th. A mineralização de U será objeto de estudo específico.

1.1 Localização

O Granito Madeira aflora na Mina de Pitinga, situada no município de Presidente Figueiredo, 325 km ao norte de Manaus (AM) (Fig. 1). O distrito mineiro está localizado em meio a Floresta Amazônica, sendo delimitado ao sul pela Reserva Biológica do Uatumã, e ao oeste, norte e leste pelas Reservas Índigenas dos povos Waimiri-Atroari, Hixkaryana, Karafawyana, Katuena, entre outros.

A fácies albita granito do Granito Madeira, alvo deste estudo, possui coordenada geográfica central 9.916.000 m S e 822.000 m E (UTM, Zona 20M). O acesso ao Granito Madeira, a partir de Manaus, se dá pela BR-174, sentido norte. No Km 264 desta rodovia, dobra-se a direita em estrada não pavimentada, na qual se percorre por cerca de 70 km até chegar ao afloramento do Granito Madeira na Mina de Pitinga (Fig. 1).

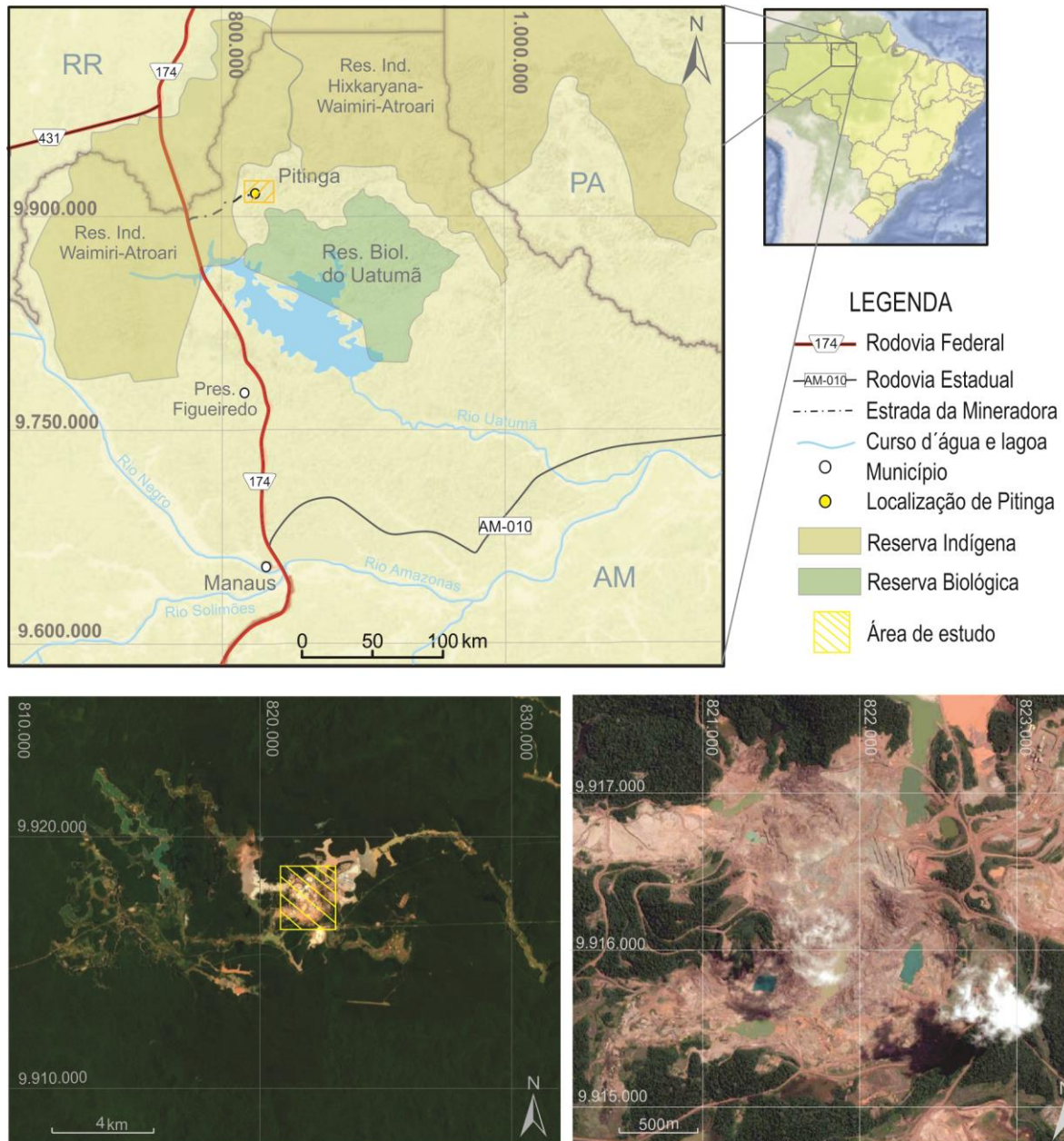


Fig. 1. Localização e acesso à área de estudo.

1.2 Justificativa

A fácies albíta granito do Granito Madeira é responsável por toda a produção de estanho, nióbio e tântalo da mina de Pitinga, a maior produtora destas *commodities* no Brasil e uma das maiores do mundo. Sabe-se também que o depósito Madeira comporta importantes teores de ETR, Y, Zr e F, além de Th e U (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Apesar de os elementos Th e U estarem concentrados em minerais refratários, que dificultam sua recuperação econômica, a sua exploração como

subprodutos da mineração principal de estanho, nióbio e tântalo, torna economicamente viável seu aproveitamento (CUNEY, 2009).

As estimativas de aumento da necessidade de U para a indústria da energia nuclear, considerando a construção em andamento de novos reatores nucleares, e a inclusão de tório como combustível (IAEA, 2014; 2016), justificam o estudo de depósitos em potencial para estes elementos, pois são estratégicos para o desenvolvimento nacional.

Além disso, a presença de grandes quantidades de U e Th nas rochas da mina de Pitinga traz à luz uma séria questão ambiental. O rejeito do minério com concentrações significativas de elementos radioativos exige uma solução coerente. Entender em que minerais os elementos radioativos ocorrem, em que quantidade e em que porções do albita granito as concentrações são mais elevadas, é essencial para o planejamento do beneficiamento dos bens minerais da mina de Pitinga.

1.3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal investigar a mineralização de torita na fácies albita granito do Granito Madeira, na Mina de Pitinga, Amazonas.

Esta proposta tem os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a torita mineralogicamente e composicionalmente e identificar as diferenças da torita nas subfácies do albita granito;
- Avaliar a qualidade da torita de Pitinga como mineral de minério;
- Analisar espacialmente e estatisticamente os teores de Th e U no albita granito;
- Caracterizar a mineralização de tório do albita granito em termos de depósito;
- Discutir o enquadramento da mineralização de tório na evolução do depósito Madeira.

2. Materiais e Métodos

O estudo da mineralização de torita na fácies albita granito do Granito Madeira, Pitinga (AM), foi fundamentado em duas componentes essenciais.

A primeira componente compreendeu um estudo mineralógico detalhado, caracterizando a torita e verificando suas variações nas subfácies do albita granito.

Esta componente contou com o respaldo de técnicas analíticas consagradas, entre elas o uso de Microscópio Eletrônico de Varredura, Microsonda Eletrônica e Difração de Raios X.

A segunda componente consistiu no entendimento da distribuição dos teores dos elementos radioativos Th e U no albita granito. Este viés se embasou em análises químicas de rocha total, correlações estatísticas e integração dos dados em ambiente SIG (Sistema de Informação Geográfica).

Ambas componentes deste estudo são complementares e foram desenvolvidas concomitantemente para um melhor entendimento da ocorrência da mineralização de tório na mina de Pitinga. A seguir são descritos os materiais e métodos utilizados para elaboração deste trabalho.

2.1 Levantamento bibliográfico

Para avaliar o contexto geológico complexo da Província de Pitinga e a problemática sócio-econômico-ambiental intrínseca à extração de subprodutos radioativos, foi realizado um levantamento bibliográfico detalhado.

No âmbito dos elementos tório e urânio foi elaborado um estado da arte, contendo: breve histórico do contexto econômico relativo ao Th e U; problemas sócio-ambientais associados à extração de Th e U; geoquímica do Th e U; depósitos de Th e U em rochas alcalinas; e principais minerais de Th e U.

O levantamento dos estudos geológicos da região de Pitinga incluiu teses, dissertações, trabalhos de conclusão de curso, capítulos de livros, artigos científicos e mapas, necessários para o entendimento do contexto geotectônico e geológico regional e local da área de estudo.

2.2 Seleção e localização de amostras

Para a execução deste trabalho foi utilizado o acervo elaborado pelo Grupo de Pesquisa Mineralogia e Geoquímica de Depósitos Minerais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Este acervo conta com amostras de rocha, lâminas petrográficas e análises químicas de rocha total, tanto superficiais quanto de furos de sondagens concedidos pela empresa Mineração Taboca S.A.. Foram utilizadas também análises químicas de rocha total disponibilizados na literatura consultada.

O mapa da Fig. 2 mostra a localização das amostras utilizadas.

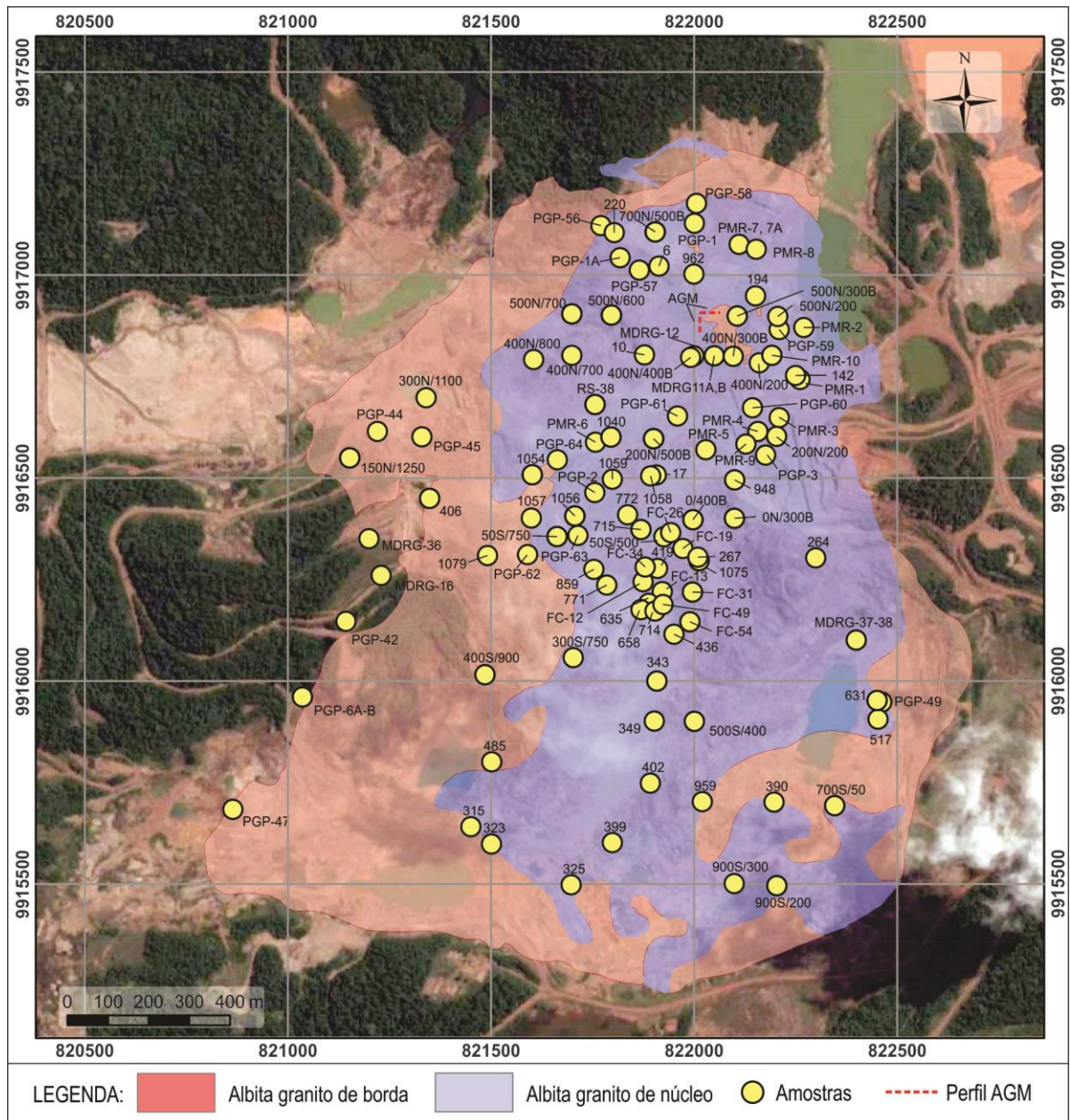


Fig. 2. Localização das amostras.

2.3 Petrografia

Para identificação e caracterização macroscópica dos grãos de mineral de Th nas diferentes subfacies do albita granito, foram selecionadas 4 amostras de rocha, considerando seus altos teores de Th. As amostras foram moídas até a granulometria de areia e analisadas em lupa binocular com câmara fotográfica acoplada.

Na sequência, 70 lâminas petrográficas foram analisadas no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um microscópio petrográfico *Leica DMLP*, com aumento de até 50x/0,75, acoplado a

câmara fotográfica *Canon PowerShot S45* (4.0 MP). Nesta etapa foi realizada a caracterização da torita em luz polarizada, identificando a assembleia mineral associada e suas relações de contato.

2.4 Microscópio Eletrônico de Varredura

A partir das descrições petrográficas foram selecionadas 15 lâminas petrográficas para análise por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Nesta etapa foi possível caracterizar a torita e os minerais associados em um alto nível de detalhe.

As análises foram realizadas em um equipamento da marca *Zeiss*, modelo *EVO MA10*, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento permitiu obter imagens por elétrons retroespalhados (BSI) e microanálises químicas qualitativas e semiquantitativas a partir de um detector de raios X característicos (EDS).

Nas imagens por elétrons retroespalhados os elementos pesados aparecem mais brilhantes, enquanto os elementos mais leves apresentam tons mais escuros na escala de cinzas. Por este motivo, a distinção entre minerais ricos em Th, U e Pb foi facilitada. As lâminas analisadas foram polidas e metalizadas com carbono, e submetidas a tensões de 15 kV.

2.5 Microsonda Eletrônica

A partir das análises no MEV, foram selecionadas 13 lâminas petrográficas para microanálises químicas quantitativas por meio de uma Microsonda Eletrônica. Esta etapa teve como objetivo a definição da fórmula estrutural da torita e a observação de suas variações composicionais nas diferentes subfácies do albita granito. As imagens obtidas por elétrons retroespalhados no MEV foram utilizadas para o controle da seleção de pontos pela análise da microsonda.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília, no equipamento JEOL JXA-8230, equipado com 4 espectrômetros WDS para análise quantitativa e um EDS KeveX para análise qualitativa. Uma ampla gama de elementos foi analisada para estabelecer os elementos incorporados na torita: F, Mg, Al, Si, Nb, P, Hf, Cl, Ca, Mn, Ti, Y, Ta, Fe, Zr e V, cujas concentrações foram determinadas utilizando uma voltagem de 15 kV; e Th, U, Na, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, La, Ce, Pr, Nd, Pb, K, Sr, Ba,

As, Zn, Ge, Sc, Ga, Sb, Sn, S, Bi, Cu, W, Ni, Rb e Mo, cujas concentrações foram determinados utilizando uma voltagem de 20 kV.

A corrente do feixe utilizada foi de 40 nA e o diâmetro do feixe de 1 μm . Cada elemento foi analisado por 10 s no pico e metade deste tempo para contagem de *background* em ambos os lados do pico. Os padrões para redução de dados para os elementos detectados em quantidades significativas foram os seguintes: TAP: [$^3\text{AlK}\alpha$ (microcline), $^4\text{SiK}\alpha$ (microcline)]; LDE1: [$^1\text{FK}\alpha$ (topaz)]; PETJ: [$^5\text{NbL}\beta$ (LiNbO₃), $^5\text{PK}\alpha$ (apatite gas POX), $^4\text{HfM}\alpha$ (HfO₂), $^2\text{CaK}\alpha$ (andradite gas POX), $^3\text{YL}\alpha$ (YFe₂O₁₂), $^2\text{PbM}\beta$ (vanadinite), $^4\text{ThM}\alpha$ (ThO₂)]; PETH: [$^4\text{ZrL}\beta$ (baddeleyite), $^4\text{UM}\beta$ (UO₂)]; LIF: [$^2\text{MnK}\alpha$ (MnTiO₃), $^3\text{HoL}\beta$ (REE-4), $^3\text{ErL}\alpha$ (REE-4), $^3\text{TmL}\alpha$ (REE-1), $^3\text{YbL}\alpha$ (REE-2), $^3\text{LuL}\alpha$ (REE-2), $^3\text{SmL}\beta$ (REE-2), $^3\text{EuL}\alpha$ (REE-1), $^3\text{GdL}\alpha$ (REE-1), $^3\text{TbL}\alpha$ (REE-1), $^3\text{DyL}\beta$ (REE-4)]; and LIFH: [$^2\text{FeK}\alpha$ (andradite gas POX), $^3\text{LaL}\alpha$ (REE-3), $^3\text{CeL}\alpha$ (REE-3), $^3\text{PrL}\beta$ (REE-3), $^3\text{NdL}\alpha$ (REE-2)].

2.6 Difração de Raios X (DRX)

Foram realizadas análises por Difração de Raios X em 6 amostras para confirmação da natureza do mineral de tório de interesse a partir de sua estrutura cristalina, além da identificação de seus parâmetros cristalográficos.

As concentrações da torita para análise, a partir de amostras previamente moídas, foram obtidas em duas etapas. A primeira etapa consistiu em separação por indução magnética, utilizando o Separador Magnético Isodinâmico *FRANTZ*, modelo *L-1*, na potência de 0,4 ampéres, no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A segunda etapa consistiu na coleta manual dos grãos minerais de interesse, com o auxílio de uma lupa binocular.

As concentrações de torita foram moídas em um graal de ágata até serem reduzidas a pó, e então encaminhadas para a difração. O equipamento utilizado para as análises foi um difratometro SIEMENS D-5000, no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS. Foi utilizada a radiação Cu-K α e filtro de níquel, no intervalo entre 5-100° 2 θ , com passo de 0.02° 2 θ no tempo de 1 s. A voltagem utilizada foi de 40 kV e a corrente do feixe de 35 nA.

Para tratamento dos dados e elaboração dos difratogramas foi utilizado o programa *Excel 2010 (Microsoft Office)*, e a identificação dos picos foi feita por comparação com a literatura. Para o cálculo dos parâmetros cristalográficos foi utilizando o programa *UnitCell* (HOLLAND; REDFERN, 1997).

2.7 Distribuição dos teores de Th e U

Para o estudo da distribuição dos elementos radioativos Th e U no albita granito e cálculo de seus teores foram utilizadas 268 análises químicas de rocha total. Estas análises contemplam amostras superficiais e de furos de sondagem das subfácies de núcleo e borda do albita granito, além de porções pegmatíticas.

As análises químicas podem ser acessadas nos seguintes trabalhos do grupo de pesquisas da UFRGS: Bastos Neto *et al.* (2005; 2009); Pires (2005; 2010); Minuzzi (2005); Minuzzi *et al.* (2008); Paludo (2015); Stolnik (2015) e Lengler (2016). Análises de outros grupos de pesquisa foram retiradas dos trabalhos Lenharo (1998), Costi (2000) e Costi *et al.* (2005).

Nas análises químicas realizadas pelo grupo de pesquisas da UFRGS, a concentração dos elementos maiores foi obtida através do método de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (*ICP-AES*), e a dos elementos menores foi obtida por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (*ICP-MS*). O F foi determinado por eletrodo seletivo.

Os mapas temáticos de distribuição de Th e U foram elaborados integrando as análises químicas em ambiente SIG, utilizando o programa *ArcGis 10.0*. As correlações estatísticas e as médias ponderadas de teores de Th e U do albita granito foram calculadas utilizando o programa *Excel 2010 (Microsoft Office)*.

3. O Tório e o Urânio

3.1 Introdução

Os elementos urânio e tório foram descobertos em 1789 e 1828 respectivamente. Em 1896 a radioatividade do urânio foi descoberta por H. Becquerel, e dois anos mais tarde M. Curie descobriu a radioatividade do tório. A descoberta da fissão atômica ocorreu apenas em 1937, por Hahn e Strassmann, dando um grande impulso no estudo da geologia e mineralogia do urânio e do tório, refletindo na descoberta de novos depósitos (FRONDEL, 1958).

Atualmente, o mercado de geração de energia elétrica é o principal consumidor de urânio. Cerca de 11% da eletricidade global é gerada por 438 reatores nucleares, que requerem até 66.883 t de urânio anualmente (WNA, 2015).

No Brasil, existem apenas 2 reatores nucleares, responsáveis por 3% da produção de energia nacional (IAEA, 2014).

A estimativa para o aumento da necessidade de urânio é de 30% até o ano de 2035, considerando os reatores existentes mais 68 reatores em construção (IAEA, 2014). Entre os reatores em construção, novos ciclos e tecnologias de combustível baseados em tório estão sendo desenvolvidos (BJORK, 2013; HARGRAVES, 2012; KAKODKAR, 2009; OECD-NEA, 2015; SINHA, 2013).

Uma das inovações na área de energia nuclear prevê o uso de ^{239}Pu (resíduo do uso de ^{232}U em um reator de água leve convencional) associado com o ^{232}Th , para criar o tório-MOX. O tório-MOX também pode ser usado na geração atual de reatores nucleares com poucas alterações. Este sistema visa extrair o máximo de energia dos recursos limitados de urânio, garantir a gestão sustentável dos resíduos nucleares e, acima de tudo, atingir uma segurança em longo prazo em termos de energia sustentável através da utilização dos abundantes recursos naturais de tório (IAEA, 2016).

As aplicações não energéticas de tecnologias nucleares e de radiação são também muito importantes nas áreas da saúde e da indústria (IAEA, 2016). Atualmente, o tório é utilizado essencialmente na produção de ligas metálicas. Por serem leves e resistentes a altas temperaturas, as ligas de Th são aplicadas na indústria aeroespacial, em sistemas de radares e até em fornos de micro-ondas. Por ser um excelente catalizador, o tório entra na fabricação de tubos de elétrons, lâmpadas elétricas, vidro altamente refrativo e em detectores de radiação (BOILY; GOSSELIN, 2012). Já o urânio pode ser aplicado na medicina nuclear, onde a radioatividade é usada para diagnóstico e tratamento de doenças. Também é utilizado na construção de estabilizadores para aviões, satélites artificiais e veleiros, devido a sua alta densidade (BOILY; GOSSELIN, 2012).

O Brasil é o segundo país com maior reserva de tório (632.000 t Th), e um dos dez países com maior reserva de urânio (IAEA, 2016). A maior mina de nióbio do mundo, no depósito de Araxá (MG), provavelmente é também o maior depósito de Th, com recursos estimados em 1,23 Mt Th (OECD-NEA, 2007). A Indústrias Nucleares do Brasil (INB) não inclui em suas divulgações oficiais dados da mina de Pitinga, os quais podem aumentar significativamente a reserva total hoje existente para tório e urânio.

Grande parte do tório mundial é obtida como subproduto da mineração de minerais pesados em depósitos do Brasil e da Índia (FRONDEL, 1958). Entretanto, a

maioria dos países não têm sido diligentes no reporte das ocorrências de tório pela baixa procura no mercado (KYSER; CUNEY, 2015).

3.2 Economia do urânio e tório e problemas associados

Tanto o tório quanto o urânio são *commodities* de metal. Estes elementos se distinguem dos demais pela sua possibilidade de uso na geração de energia, porém, como qualquer outro recurso, a viabilidade de sua exploração e exploração é uma função dos recursos que podem ser recuperados dentro de uma variação de preço (KYSER; CUNEY, 2015).

O pico da produção de urânio, de cerca de 60.000 tU/ano, ocorreu entre 1970-1990, como resultado da construção de reatores após a primeira crise do óleo, e a percepção de que a energia nuclear poderia ser importante no futuro. Devido ao crescimento mais lento do que o antecipado na energia nuclear, baixos preços do petróleo e os acidentes nucleares de Chernobyl e Three Mile Island, a superprodução do U resultou em estoques em excesso e preços baixos, o que levou a uma redução das atividades de exploração de U a partir da década de 1990 (KYSER; CUNEY, 2015).

Desse modo, a produção primária de U tem sido menor do que a necessidade dos reatores desde 1990, sendo suprida a diferença pela produção secundária de U. Após 2003, o valor desta *commodity* aumentou bruscamente chegando ao pico em 2007, com valor de \$250,00/Kg, devido à segunda crise do petróleo. Após 2008 o preço do U passou por novas variações devido a uma série de eventos e atualmente o seu preço se encontra em um valor próximo a \$30,00/kg (KYSER; CUNEY, 2015). Já o valor atual para tório chega a ser de \$5.000,00/kg, devido à baixa demanda para o Th refinado. Entretanto, as projeções indicam que o preço do tório irá baixar até \$10,00/kg, assim que os reatores à base de tório iniciarem sua operação, como será discutido adiante. O preço do tório mais baixo que o do U será devido a dois aspectos principais: a existência atual de um estoque mundial de cerca de 25.000 t Th configurando rejeito, e a possibilidade de extração conjunta de Th com outros metais valiosos, como os ETR (OECD-NEA, 2015).

Hoje existem dois tipos de reatores, os reatores de água leve, que usam U enriquecido em ^{235}U (3 a 5%) e água normal ao redor das barras de combustíveis, e os reatores de água pesada, que usam U sem enriquecimento, mas usam água pesada como moderadora nas reações de fissão, para deixar mais lentos os

nêutrons sem absorvê-los. Ambos processos produzem uma quantidade significativa de U empobrecido, entre 0,2 e 0,3% ^{235}U (IAEA, 2016).

Enquanto o urânio é o principal elemento utilizado na geração atual de energia nuclear, com o crescimento acentuado deste setor no futuro, será necessário introduzir o tório como combustível (IAEA, 2016).

O isótopo natural do tório, o ^{232}Th , pode ser usado no processo de geração de energia nuclear, quando uma mistura pura é exposta a bombardeamento de nêutrons, convertendo o ^{232}Th ao isótopo ^{233}Th , liberando no processo o ^{233}U , também fissionável (FRONDEL, 1958). O ^{233}U produz mais nêutrons por nêutron capturado do que o ^{235}U e o ^{239}Pu em energias térmicas. Portanto, o Th pode ser substituído parcialmente por U nos reatores com a vantagem de reduzir a quantidade de isótopos de longa-vida de Np, Am, Cm e Pu no combustível irradiado e produzir lixo nuclear menos radioativo (KYSER; CUNEY, 2015).

Outra possibilidade é o uso do ^{239}Pu (resíduo do uso de ^{232}U em um reator de água leve convencional) associado com o ^{232}Th , para criar o tório-MOX. O tório-MOX pode ser usado na geração atual de reatores nucleares com poucas alterações. Este sistema visa extrair o máximo de energia dos recursos limitados de urânio, garantir a gestão sustentável dos resíduos nucleares e, acima de tudo, atingir uma segurança em longo prazo através da utilização dos recursos naturais de tório, até três vezes mais abundantes que os de urânio (IAEA, 2016).

A disposição final do lixo atômico, ou seja, os produtos de fissão gerados pelo ciclo do combustível nuclear é um dos maiores problemas enfrentados pelas ciências ambientais do século XXI, especialmente pelo alto custo que implica o armazenamento de grandes volumes, com alto teor de energia e longo tempo de vida dos radionuclídeos (EWING, 2001).

Além do lixo nuclear resultante da produção de energia, resíduos radioativos também são gerados como subprodutos durante o processo de mineração e moagem de minérios associados com os elementos Th e U. Os elementos radioativos em minerais e minérios encontrados em seu estado original no ambiente são conhecidos como NORM (Naturally Occurring Radioactive Material) (IAEA, 2011), e requerem regulamentações e controles maiores que a de outros metais.

Apesar de o urânio e as partículas alfa decorrentes de seu decaimento não serem absorvidos pela pele humana, elas podem ser ingeridas ou inaladas, sendo extremamente prejudiciais à saúde, tanto pela sua radioatividade quanto por ser um metal tóxico bioacumulador. A ingestão de ions de urânio solúveis pode se dar

através de água contaminada ou pelo consumo de animais aquáticos expostos. Nestes casos o corpo humano absorve cerca de 5% do total de urânio, causando danos irreversíveis nos rins (KYSER; CUNEY, 2015).

Quando inalados, os compostos de urânio e de tório geram uma exposição muito mais perigosa, entrando na corrente sanguínea e se acumulando por muitos anos no tecido ósseo, devido a sua afinidade por fosfatos. Neste caso, os produtos de decaimento do urânio e de tório, especialmente radônio, são responsáveis pela formação de tipos de câncer fatais (KYSER; CUNEY, 2015).

Nos casos de mineração com subprodutos radioativos, além do risco potencial de exposição por inalação para os trabalhadores durante o processo de lavra e beneficiamento, a disposição dos resíduos minerários sem tratamento em bacias de rejeito apresenta potencial risco de contaminação de sistemas aquáticos (KYSER; CUNEY, 2015).

3.3 Política Nacional sobre produtos nucleares

A Constituição Federal de 1988 prevê no artigo 21 (XXIII) e no artigo 177 o monopólio da União a todo processo relacionado ao urânio e tório, da mineração à geração de energia elétrica. A empresa estatal responsável pela pesquisa e lavra de urânio e tório é a Indústrias Nucleares Brasileiras (INB), e a responsável pela geração de energia nuclear é a Eletrobrás. A fiscalização das atividades que envolvem estes minerais e a destinação final dos rejeitos radioativos cabe à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

A resolução 03/65 da CNEN, sobre minerais de interesse para a energia nuclear, institui que a lavra das jazidas em que o urânio e o tório ocorrem associadas a elementos de valor econômico poderão ser autorizadas nos termos do Código de Minas, da Lei nº4.118/62 (item 2); e que para os minerais dos quais não se possa obter, em condições econômicas, concentrados de U_3O_8 e ThO_2 acima de 0,05% e 0,20%, respectivamente, a CNEN poderá dispensar o concessionário da devolução do rejeito radioativo

A resolução 167/14 da CNEN apresenta as normativas NN 8.01 e NE 6.05, que tratam do gerenciamento de rejeitos radioativos de baixo e médio nível de radiação. Os rejeitos do caso da mina de Pitinga (segundo o cap. 2, art. 3º, res. 167/14 CNEN) se enquadram na classe de rejeitos contendo radionuclídeos naturais, os quais contêm matérias primas minerais, naturais ou industrializadas,

com radionuclídeos das séries do urânio e do tório em concentrações de atividade ou atividades acima dos níveis de dispensa (Anexo VI, res. 167/14 CNEN).

Toda instalação minero-industrial que se encaixe nesta classe deve dispor de plano de gerenciamento de rejeitos radioativos. Os rejeitos devem ser segregados de quaisquer outros materiais, acondicionados em embalagens, até que possam ser eliminados de acordo com os níveis de dispensa ou transferidos para local determinado pela CNEN. A minimização do volume e da atividade dos rejeitos radioativos gerados na operação de uma instalação mineroindustrial deve ser assegurada pela mineradora (disponível em www.cnen.gov.br).

3.4 Clarke do Th e U

Os elementos Th e U são enriquecidos na crosta continental a qual, apesar de representar menos de 1% da massa e volume do planeta, concentra o essencial do Th e U existente na Terra (KYSER; CUNEY, 2015).

Tanto o Th quanto o U são elementos que se difundiram extensamente na crosta, porém com concentrações baixas. Ainda assim, as abundâncias médias do tório são de duas a três vezes maiores que as de urânio. Na crosta continental a média de concentração de U é de apenas 1,7 ppm (CLARK *et al.*, 1966), enquanto a do Th é de 5,6 ppm (RUDNICK; GAO, 2003). Na crosta continental superior as médias aumentam, sendo de 3 ppm para o U (CLARK *et al.*, 1966) e de 10,5 ppm para o Th (RUDNICK; GAO, 2003).

Nos granitos/riolitos as concentrações médias de urânio são de 4,5 ppm (KYSER; CUNEY, 2015) e as de tório são de 15 ppm (CUNEY; KYSER, 2008). A média mundial de eTh/eU em rochas ígneas ácidas é de aproximadamente 5,6, já rochas com fortes alterações, que sofreram mobilização pós-magmática, tendem a apresentar valores abaixo de 3 (KILEEN, 1979)

3.5 Geoquímica do Th e U

O Th e U são do grupo dos actínídeos e caracterizam-se por serem radioativos. O tório é um metal de cor branca a prateada, possui número atômico 90, massa atômica de 232,0381 uma e densidade de 11.724 kg/m³. O raio iônico do Th⁴⁺, na coordenação VIII, é de 1,02 Å. O urânio, de número atômico 92 e massa atômica 238,0289 uma, é um metal branco a cinza-prateado de densidade muito elevada (19.050 kg/m³). Na coordenação VIII, o U⁴⁺ possui raio iônico de 0,97 Å, e o U⁶⁺ possui raio iônico de 0,86 Å (KRAUSKOPF, 1967).

O tório possui seis isótopos naturais, sendo o mais abundante o ^{323}Th (99,99%) (CUNEY; KYSER, 2008). O urânio existe na natureza sob a forma de três isótopos principais: ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U . O mais abundante é o ^{238}U (99,28%), cujo decaimento radioativo tem como produto final estável o ^{206}Pb (CUNEY; KYSER, 2008).

O tório ocorre apenas em um estado de oxidação em sistemas naturais, o Th^{4+} . Os complexos inorgânicos de tório mais importantes, na ordem segundo o aumento do pH, são $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$, ThF_2^{2+} , $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$ e $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ (POINTER, 1987).

O urânio pode se apresentar em três estados de oxidação: U^{4+} , U^{5+} e U^{6+} (CUNEY; KYSER, 2008). Em magmas com baixa fugacidade do oxigênio domina a ocorrência do U^{4+} , o qual é altamente imóvel em solução e em ambiente de baixa temperatura, precipitando na forma de minerais insolúveis (CUNEY; KYSER, 2008). As condições de Eh e pH que tornam o U^{4+} estável praticamente coincidem com as condições que estabilizam as espécies reduzidas de S (H_2S , HS^- e S^{2-}), sendo comum por exemplo, a ocorrência simultânea de uraninita (UO_2) e da pirita (FeS_2) (CHAVES, 2005).

Por outro lado, o U^{6+} é típico de condições oxidantes e é mais solúvel em líquidos silicáticos. Em solução, o U^{6+} forma o íon uranila (UO_2^{2+}), que possui alta mobilidade e constitui complexos com ânions como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e PO_4^{2-} para mover-se em solução. Entre os oxiânions que formam complexos com o UO_2^{2+} , estão os silicatos, fosfatos, vanadatos, arsenatos e molibdatos (CUNEY; KYSER, 2008; LANGMUIR, 1978).

Os principais mecanismos de transferência de Th^{4+} e U^{4+} do manto para a crosta terrestre são a fusão parcial e a cristalização fracionada (CUNEY, 2010). Em fusões silicáticas o Th e o U dissolvem de acordo com o grau de despolimerização do magma, que, por sua vez, depende da composição da fusão. Concentrações altas de K, Ca e principalmente Na, são responsáveis pela quebra das cadeias tetraédricas de Si-Al na fusão, permitindo a despolimerização e solubilidade de íons de alto potencial iônico, como o Th, U, Zr e ETR (CUNEY; KYSER, 2008; POINTER, 1987). Por este motivo, nas rochas ígneas, o tório e o urânio são intimamente associados com Zr, Ti, Nb, Ta e ETR, sendo particularmente abundantes em rochas peralcalinas, ocorrendo em menor proporção em rochas metaluminosas e muito pouco em rochas peraluminosas (CUNEY; KYSER, 2008).

Entretanto, em fusões portadoras de F, a quantidade de álcalis e a fugacidade de oxigênio se tornam negligentes no controle da solubilidade de tório e urânio. Isso ocorre, pois o flúor reage com o Al para formar o AlF_6^{-3} , despolimerizando a trama tetraédrica alumino-silicática (CUNEY; KYSER, 2008). Além disso, o F pode complexar com o Th, formando o ThF_2^{2+} , e com o U, formando o UF_6 , que podem ser retidos na fusão ou removidos deste ao ser fracionado em fases fluidas durante processo de autometassomatismo (POINTER, 1987).

Foi demonstrado experimentalmente que, em soluções hidrotermais, a solubilidade do tório e urânio aumenta com o aumento da fugacidade do oxigênio e da concentração de cloretos ou, em pH reduzido, com o aumento da concentração de fluoretos (CUNEY; KYSER, 2008). A redução do pH pode ser causada pela presença de Fe, S e compostos orgânicos (POINTER, 1987).

Geoquimicamente, o Th^{4+} e o U^{4+} são muito similares, pois possuem mesma carga iônica e raios iônicos muito similares, de 1,02Å e 0,97Å, respectivamente, tendendo a ocorrer nos mesmos minerais e a substituírem um ao outro (KRAUSKOPF, 1967). Por serem elementos de grande carga e raio iônico, não se encaixam na estrutura dos silicatos mais comuns das rochas (apenas em quantidades traço), tornando-se altamente enriquecidos nos fluidos magmáticos em estágios tardios de diferenciação, sendo concentrados majoritariamente em minerais acessórios (PLANT *et al.*, 1999; POINTER, 1987). Nos minerais onde estão presentes, o Th e o U substituem ou são substituídos por elementos com cargas ou raios iônicos parecidos, como Ca^{2+} (0,99Å), Zr^{4+} (0,79Å), Hf^{4+} (0,78Å), Y^{3+} (0,92Å), La^{3+} (1,14Å), Ce^{4+} (1,07Å), Ho^{3+} (0,91Å), Er^{3+} (0,89Å), Lu^{3+} (0,85Å), Ta^{5+} (0,68Å), Nb^{5+} (0,77Å) e Ti^{4+} (0,69Å) (KRAUSKOPF, 1967; POINTER, 1987).

3.6 Distribuição de Th e U em granitos

Para obter um quadro geral da distribuição do conteúdo total da rocha em Th, U, Y e ETR entre os minerais principais e acessórios, Bea (1996) realizou um estudo de balanço de massa em 12 plútons graníticos das regiões de Ibéria, Ivrea-Verbano, Urals, Kola e Transbaikalia. Os resultados mostraram que a natureza, composição e associações da assembleia de minerais acessórios ricos em Th, U, ETR e Y variam de acordo com a aluminosidade da rocha.

No estudo de Bea (1996), a assembleia mineral de Th-U para granitos peraluminosos é composta por monazita, xenotima, apatita, zircão, Th-ortossilicatos, uraninita e betafita-pirocloro; para granitos metaluminosos, a assembleia é de

allanita, esfeno, apatita, zircão, monazita e Th-ortossilicatos; e para os granitos peralcalinos, a assembleia é constituída por arscinita, fergusonita, samarskita, bastnaesita, fluocerita, allanita, esfeno, zircão, monazita, xenotima e Th-ortossilicatos.

Os trabalhos de vários autores mostram extensivamente que a variação composicional nas fases acessórias indica que os mecanismos de substituição durante o crescimento do cristal dependem da disponibilidade na fusão de elementos que não pertencem à fórmula do mineral (BEA, 1996; EWING, 2001; NARDI *et al.*, 2012; POINTER, 1987; PÉREZ-SOBA *et al.*, 2014).

Bea (1996) propõe que a dimensão vs. densidade dos minerais acessórios são muito pequenos para assentamento por gravidade na câmara magmática, concluindo que os minerais acessórios ricos em Th, U, ETR e Y, formados no início da cristalização magmática, permanecem suspensos na fusão magmática até serem inclusos pela cristalização de algum mineral principal.

Durante estágios pós-magmáticos muitos minerais acessórios contendo Th e U são metamórficos e rodeados por estruturas causadas por danos radioativos, capazes de canalizar a migração destes elementos. Geralmente, acessórios típicos de granitos peraluminosos, como monazita, xenotima e huttonita, são naturalmente mais estáveis que os acessórios típicos de rochas peralcalinas e metaluminosas, como a allanita e a torita (BEA, 1996).

3.7 Classificação do depósito de Th e U do albita granito

As principais características que tornam granitoides potenciais depósitos magmáticos de Th e U são as seguintes: possuir composição peralcalina, cálcio-alcalina metaluminosa de alto-K ou peraluminosa; ser um pegmatóide anatótico; haver enriquecimento em voláteis como H₂O e F, com minerais como fluorita e micas; ter sua colocação ao longo de zonas de falha; possuir idade paleoproterozoica; possuir afinidade do tipo-A com ocorrência de minerais refratários (ABDALLA *et al.*, 1996; CUNEY, 2014).

A subfacies albita granito do Granito Madeira, constitui um granitoide com grande parte destas características, incluindo composição peralcalina, enriquecimento em F e H₂O, presença de minerais refratários, fluorita e micas, afinidade do tipo-A e idade paleoproterozoica (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

O albita granito mineralizado da mina de Pitinga, dentro das classificações para depósitos de Th da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), é

enquadrado como um depósito hospedado por rocha alcalina. Já para os depósitos de U, o albita granito pode ser incluído, dentro da classificação da IAEA, como depósito Intrusivo Plutônico de Complexos Peralcalinos, associado a processos de diferenciação magmática (KYSER; CUNEY, 2015). Esta categorização é equivalente ao tipo de depósito Cristalização Fracionada de Magmas (CFM) da classificação de Cuney (2009), no qual a mineralização é mais eficiente em fusões peralcalinas.

Quando a fusão peralcalina cristaliza, são formados complexos de óxido, fosfato e silicato de U-Th-Zr-ETR-Nb, os quais são muito refratários para a recuperação econômica do U e Th. Somente a extração simultânea dos metais associados ao Th e U pode tornar economicamente viável a mineração de tais depósitos (CUNEY, 2014).

Nos depósitos relacionados à cristalização fracionada geralmente os recursos são de alta tonelagem, mas com graus baixos. Entre os principais depósitos de Th e U deste tipo estão o depósito de Kvanefjeld na Groenlândia (U+ETR, Zn, Be, F, Nb, Th) (SØRENSEN *et al.*, 1974), com 0,22 Mt em teores de ~720 ppm ThO₂ e 240 ppm UO₂ (KYSER; CUNEY, 2015), o depósito de Bokan Mountain, no Alaska, com 89.000 t em teores de 2,5% ThO₂ e 0,85% UO₂ (STAATZ, 1978) e o depósito de Ghurayytah, na Arábia Saudita (U+Ta, Th, Nb, ETR, Y, Zr), com 45.700 t com teor de 399 ppm ThO₂ e 120 ppm UO₂ (DRYSDALL *et al.*, 1984).

Outros depósitos com mineralização de Th abundante, porém sem dados de recursos e/ou teores, são a caldeira triássica de Poços de Caldas (30.000 t Th) em Minas Gerais (WABER, 1992), e o corpo alcalino sienítico mesoproterozoico de Pilanesberg, na África do Sul (OLIVO; WILLIAMS-JONES, 1999). O carbonatito cretáceo do Araxá (SILVA, 1986), também em Minas Gerais, é um dos maiores depósitos de Nb do mundo (0,495 Mt, 2,5% N₂O₅) e provavelmente também é o maior depósito mundial de Th, com recursos estimados em 1,23 Mt ThO₂, encontrado principalmente em pirocloro (OECD-NEA, 2007).

Do total das reservas mundiais de Th, 9,4% estão associados às rochas peralcalinas (IAEA, 2016). Já dentre os depósitos de U, 5,4% estão relacionados a depósitos intrusivos (IAEA, 2014).

O tipo de depósito de U hidrotermal Na-metassomático também pode estar associado com os tipos de depósito Intrusivo Plutônico de Complexos Alcalinos da IAEA (KYSER; CUNEY, 2015) e o tipo Cristalização Fracionada de Magmas de Cuney (2009). Neste modelo de depósito ocorre a interação dos fluidos magmáticos exsolvidos dos granitos peralcalinos com a parte marginal já cristalizada, gerando

uma mobilização do conteúdo de U, como ocorre, por exemplo, no depósito de Bokan Mountain, no Alasca (STAATZ, 1978).

3.8 Granitoides no mundo similares ao albita granito do Granito Madeira

A mineralização de Th-U-ETR-Y-Zr-Nb em granitoides com processos hidrotermais associados, com maior ou menor enriquecimento de Th e U, ocorrem em diversos contextos geológicos ao redor do mundo. Alguns exemplos são o depósito de Kvanefjeld, na Groenlândia (SØRENSEN *et al.*, 1974); o depósito de Bokan Mountain, no Alasca (STAATZ, 1978); o depósito de Ghurayyah, na Arábia Saudita (DRYSDALL *et al.*, 1984); o albita granito Beauvoir, na França (AUBERT, 1969; CUNEY *et al.*, 1992); o complexo Ririwai, na Nigéria (KINNAIRD *et al.*, 1985; POINTER *et al.*, 1988) e os Li-mica granitos de Erzgebirge, na Alemanha (FÖRSTER *et al.*, 1995; FÖRSTER, 2006). Análises químicas representativas de alguns destes depósitos são mostradas na Tabela 1.

O depósito Kvanefjelds se situa no Complexo Ilímaussaq, no sul da Groenlândia, formado por intrusões metaluminosas a fortemente peraluminosas de augita sienitos, quartzo sienitos, granitos alcalinos, pulaskitos, foyaitos, naujaitos, kakortokitos e lujavritos (SØRENSEN *et al.*, 1974). As intrusões estão relacionadas a dois eventos principais de rifteamento na província intracratônica de Gardar ocorridos há 1.280 Ma e 1.180-1.140 Ma, e juntas abrangem uma área de 156 km². O lujavrito ocorre como pequenos corpos e é a rocha mais diferenciada do complexo, sendo também a mais enriquecida em Th e U. O lujavrito é constituído por nefelina eudialyta, sodalita, clinopiroxênios, albita e microclínio, com aegirina e anfibólio tardios (SØRENSEN, 2001) e minerais de U-Th refratários disseminados: steenstrupina, monazita, torita, eudialita, britolita, pirocloro e rinkita (SØRENSEN *et al.*, 1974). A média geral de Th/U no complexo é próximo a 3, enquanto os lujavritos possuem valores abaixo de 1 (BAILEY, 2006).

O depósito de Bokan Mountain localiza-se no sudeste do Alasca, e está relacionado a um corpo granítico peralcalino do Jurássico Superior. O plúton possui cerca de 3,2 km², com aegirina granito no núcleo rodeado por uma zona pegmatítica (MacKEVVET, 1963). Os minerais principais são quartzo, microclínio, albita, aegirina e arfvedsonita. Como acessórios ocorrem zircão, fluorita e astrofilita. Magnetita e hematita são produtos de alteração. Os principais minerais de minério são a torita rica em U, uraninita, torianita rica em U e, subordinadamente, coffinita, allanita, fosfatos, niobatos e brannerita (MacKEVVET, 1963). A mineralização ocorre

principalmente nas partes mais alteradas do plúton, associada com estruturas no contato ou em zonas de cisalhamento do aegirina granito, em veios, ou ainda como minério disseminado na rocha (MacKEVVET, 1963).

No depósito Ghurayyah, na Arábia Saudita, ocorre uma mineralização disseminada de metais raros. O depósito é associado à intrusões de microgranitos peralcalinos no Escudo Árabe (DRYSDALL *et al.*, 1984). Neste plúton os minerais principais são feldspato, arfvedsonita e aegirina, e os minerais acessórios são zircão rico em Th, pirocloro, samarskita, aeschinita, columbita-tantalita, cassiterita, xenotima, monazita, uraninita, torita, ilmenorutilo, fases com ETRL, galena, esfalerita e outros sulfetos (LALANDE, 1977).

O albita granito Beauvoir, localizado no Maciço Central da França, é a última intrusão em um complexo granítico peraluminoso variscano, representando um depósito disseminado de U, Sn, Nb, Ta, Li, Be e W (AUBERT, 1969; CUNEY *et al.*, 1992). Os principais minerais formadores de rocha são albita, lepidolita, K-feldspato e quartzo. Os metais raros (U, Nb, Ta e W) ocorrem em minerais acessórios como cassiterita, columbita-tantalita, microlita-pirocloro, ambligonita, berilo e uraninita (CUNEY *et al.*, 1992).

O Complexo Ririwai, na Nigéria, com dimensões de quase 300 km², teve sua evolução iniciada com erupções vulcânicas seguidas de atividade subvulcânica. As intrusões neste complexo são divididas nas rochas arfvedsonita aegirina granito e arfvedsonita albita granito (ambas peralcalinas), e no biotita-granito (POINTER, 1987). O biotita granito possui como minerais principais ortoclásio, albita, quartzo e biotita, e como acessórios os minerais zircão rico em Th, cassiterita, torita rica em U, columbita, fluorita, monazita, fases de ETRL, coffinita, pirita, hematita e em menor quantidade U-Pb-pirocloro (KINNAIRD *et al.*, 1985).

Em Erzgebirge, na Alemanha, entre outros granitos Variscanos, ocorrem Li-mica granitos ricos em F de afinidade do tipo-A, cujas intrusões mais evoluídas são albita-zinnwaldita granitos, ricos em U-Th-ETRP-Y-Zr-Nb-Ta-F-Sn-Rb-Hf-Sc-(Pb)-(Zn)-Ga (FÖRSTER *et al.*, 1995). Entre os minerais acessórios estão a torita, zircão, coffinita, xenotima, minerais de composições intermediárias da série de solução sólida Th-U-Zr-Y, uraninita, monazita, hematita, magnetita, apatita e cerita-(Ce) (FÖRSTER, 2006).

Tabela 1. Análises químicas de rocha total para elementos selecionados do albita granito e sua comparação com granitoides similares no mundo.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
n	48	49	3	1	8	2	8	5	7
SiO ₂ wt%	69,96	73,64	74,69	70,17	74,63	75,35	69,65	72,94	76,39
TiO ₂	0,02	0,03	0,03	0,26	0,12	0,1	0,04	0,23	0,07
Al ₂ O ₃	12,84	12,22	13,55	10,03	11,7	13,32	17,00	12,43	12,59
Fe ₂ O ₃ ^a	2,44	2,36	0,96	7,70	3,29	1,77	0,41	2,68	0,37
MnO	0,05	0,04	0,04	0,18	0,05	0,08	0,08	0,07	0,03
MgO	0,04	0,08	0,03	0,11	0,02	0,09	0,09	0,05	0,01
CaO	0,51	0,54	0,55	0,38	0,12	0,48	0,68	0,11	0,27
Na ₂ O	5,72	3,75	4,18	5,28	4,68	4,89	4,40	5,93	3,75
K ₂ O	4,19	4,26	4,51	4,25	4,14	3,24	3,72	4,24	4,36
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	1,17	0,03	0,01
F	2,66	0,55	0,76	0,35	-	0,09	2,05	0,70	0,26
Total	98,45	97,49	99,12	98,35	98,8	99,45	96,4	99,41	98,11
Ga (ppm)	62,44	62,41	33,33	41,00	35,87	-	-	-	-
Rb	5870,80	3076,30	1565,00	438,00	205,25	797,00	3050,00	1355,00	749,00
Sr	27,69	17,73	6,53	15,00	7,87	10,00	182,87	0,00	3,00
Y	439,30	177,63	88,10	187,00	118,75	792,50	-	315,00	220,00
Zr	4730,00	5085,90	93,00	1900,00	1489,80	4835,50	-	3480,00	264,00
Nb	1316,90	1218,60	74,33	312,00	68,58	2286,50	69,75	1335,00	293,00
Sn	1387,10	999,20	46,00	38,00	16,62	110,00	648,00	56,00	46,00
Cs	109,21	19,98	50,96	0,35	1,01	-	293,92	10,50	-
Ba	20,58	45,73	35,66	16,00	36,75	31,00	< 10,00	-	-
La	111,25	59,87	23,36	252,00	65,83	32,50	-	71,00	89,00
Ce	240,02	95,06	62,16	510,00	150,72	54,00	-	228,00	142,00
Hf	341,76	315,62	7,76	38,00	33,07	-	-	144,00	15,00
Ta	170,87	160,86	18,83	18,70	4,88	212,00	112,55	297,00	-
Pb	926,32	665,97	33,83	69,00	22,75	400,00	23,62	288,00	29,00
Th	800,10^p	695,50^c	35,40	48,50	34,22	399,00	0,59	197,00	57,00^d
U	320,70^p	344,90^c	25,86	15,60	11,00	117,00	14,17	-	61,30^d
Th/U	3,82^p	1,85^c	1,36	3,10	3,11	3,41	0,04	-	0,93

1. Albita granito de núcleo, Pitinga, Brasil (este estudo). 2. Albita granito de borda, Pitinga, Brasil (este estudo). 3. Li-mica Granito Altenberg, Erzgebirge, Alemanha. 4. Quartzo sienito, depósito de Kvanefjeld, Complexo Ilimaussaq, Groenlândia. 5. Aegirina e arfvedsonita granito, Bokan Mountain, Alasca. 6. Microgranitos peralcalinos, depósito de Ghurayyah, Arábia Saudita. 7. Albita granito Beauvoir, França. 8. Arfvedsonita-albita granito, Complexo de Ririwai, Nigéria. 9. Biotita granito, Complexo de Ririwai, Nigéria. (1-2. LENHARO, 1998; MINUZZI, 2005. 3. FÖRSTER, 2006. 4. BAILEY *et al.*, 2001; 5. DOSTAL *et al.*, 2014; 6. DRYSDALL *et al.*, 1984; 7. CUNEY *et al.*, 1992; 8-9. KINNAIRD *et al.*, 1985). Análises por ion específico (F), fluorescência de raios X (Fe₂O₃, SiO₂, MgO, CaO, TiO₂, P₂O₅, Na₂O, MnO) e ICP-MS. ^aFe total como Fe₂O₃. ^bValor médio para 100 amostras. ^cValor médio para 50 amostras. ^dValores médios para 6 amostras de Pointer (1987).

3.9 Principais minerais de tório

Poucos são os minerais que possuem tório como constituinte principal, entre eles estão a torita (ThSiO_4 , tetragonal), o seu isomorfo huttonita (ThSiO_4 , monoclinico) e a torianita (ThO_2). O tório ocorre ainda em concentrações significativas em muitos minerais de ETR, Zr e U, sendo os mais comuns monazita, zircão e uraninita, respectivamente (FRONDEL, 1958).

Altas concentrações de Th (várias centenas de ppm) também podem estar presentes em solos residuais, lateritas e bauxitas, especialmente onde são desenvolvidos em rochas peralcalinas (CUNEY; KYSER, 2008).

3.9.1 Torita

A torita é um nesossilicato do sistema cristalográfico tetragonal, classe bipiramidal. O hábito cristalino é prismático curto em $\{100\}$ e piramidal em $\{101\}$, com faces do prisma delgadas ou ausentes (FRONDEL, 1958).

A torita possui fratura conchoidal a subconchoidal e apresenta lascamento. O brilho de superfícies frescas da torita varia entre vítreo e resinoso, tendo às vezes aspecto gorduroso. O mineral é translúcido ou virtualmente opaco em grandes massas, e transparente em grãos pequenos e lâmina delgada (FRONDEL, 1958). As cores da torita, macroscopicamente, variam entre tons de preto, marrom, vermelho, laranja, amarelo, verde e azul.

Devido ao seu frequente estado metamórfico a torita se torna opaca em lâmina delgada. Nas raras vezes em que a torita ocorre transparente em lâmina, o seu índice de refração varia de acordo com a composição e o grau de hidratação do mineral, podendo diferir consideravelmente dentro de um mesmo grão (FRONDEL, 1958).

A radioatividade da torita é classificada segundo a definição do código de regulamentações federais do Governo dos Estados Unidos (49 CFR 173.403) como muito forte (>70 Bq/g). A dose máxima para adultos permitida pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é de 50.000 mRem/ano (contato pela pele) e 15.000 mRem/ano (contato pelos olhos). Uma concentração de 1g de torita pura, com diâmetro de 7,0933 mm, gera uma exposição de 0,42 mRem/hora em contato com as mãos.

Entre os ortossilicatos de actinídeos, a torita é a mais frequente em rochas ígneas e metamórficas, podendo representar tanto uma fase primária quanto o

produto da alteração de uma variedade de minerais, incluindo allanita, zircão, monazita e bastnaesita (FÖRSTER, 2006).

A torita é um dos minerais mais complexos composicionalmente na Terra. A composição ideal da torita é ThSiO_4 , porém todos os materiais naturais analisados se afastam amplamente desta composição devido a variações primárias e/ou alterações secundárias, podendo conter potencialmente mais de 40 elementos detectáveis por microsonda eletrônica, alguns dos quais podem ocorrer em diferentes estados de oxidação (BEA, 1996; FÖRSTER, 2006; FRONDEL, 1958; SPEER, 1982; STAATZ *et al.*, 1976).

Speer (1982) realizou uma compilação dos elementos substituintes em grãos de torita, considerando a fórmula geral ABO_4 : o sítio A pode incorporar como elementos menores U^{4+} , U^{6+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ca e, como elementos traço, Mn, Ti, Nb, Ta, Al, Pb, Be, Mg, Ge, Sn, Zr, Hf, Zn, K, Na, Cu, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y; o sítio B pode incorporar como elementos menores H e P e, como elementos traço, S, As e B; já o O pode ser substituído apenas em elementos traço por F, Cl e CO_2 .

Variações primárias da composição da torita geralmente envolvem apenas a substituição de Th por U e ETR e, em menor quantidade, por Ca, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn e Al. Pode ocorrer ainda em menor quantidade substituição de Si por P (FRONDEL, 1953).

Nos grãos de torita, o conteúdo de U normalmente varia entre 1 e 10 wt.% (BEA, 1996). Invariavelmente a torita contém CaO, presente em concentrações entre 1 e 5 wt.%, embora até 10 wt.% já tenha sido registrado (SPEER, 1982). Podem ocorrer ainda concentrações altas de elementos não comuns a esta espécie mineral, com valores máximos já registrados de 16,5 wt.% V_2O_5 , 1,2 wt.% As_2O_5 , 4,7 wt.% Bi_2O_3 , 3,5 wt.% Nb_2O_3 , 1,6 wt.% Ta_2O_5 e 6 wt.% TiO_2 (FÖRSTER, 2006). O P geralmente ocorre com menos de 3 wt.% P_2O_5 , mas excepcionalmente pode chegar a até 14 wt.% P_2O_5 (POINTER, 1987).

Valores de ETR geralmente ocorrem entre 0,5 e 7 wt.% ETR_2O_5 (Speer, 1982). No pegmatito Seerie, Colorado – EUA, Staatz *et al.* (1976) distinguiram dois grupos de torita baseados no conteúdo de terras raras, sendo um grupo rico em ETRL, com Ce ou Nd dominantes, e um grupo rico em ETRP, com Dy ou Yb predominantes. Staatz *et al.* (*op. cit.*) concluíram que a torita poderá aceitar ambos os grupos de ETR, sendo que o grupo presente no mineral provavelmente será determinado pelos elementos presentes na fusão durante a formação da torita.

O Fe normalmente é registrado em análises de torita, sendo considerado por Speer (1982) como um substituinte principal. Em análises mais antigas (STARIK *et al.*, 1941) grãos de torita com concentrações de até 15 wt.% Fe_{total} foram considerados como uma variedade de torita rica em ferro, chamada informalmente de “ferritorita”. Entretanto, não é sempre claro se o conteúdo de Fe realmente é um substituinte na estrutura da torita ou se está presente como microinclusões. Frondel (1958) compilou uma série de trabalhos com ocorrência de torita portadora de Fe, cujos valores de até 25 wt.% Fe₂O₃ são considerados pelos autores como resultantes de contaminação por óxido de ferro, na forma de micro inclusões de goethita, magnetita e pirita.

O conteúdo de Pb identificado em análises de torita de até 9 wt.% PbO (PAGEL, 1982), pode ser tanto pela incorporação de Pb²⁺ durante a cristalização da torita quanto decorrente do decaimento radioativo de Th e U (FRONDEL, 1958). Esta dúvida origem, magmática ou pós-magmática, põe em questionamento se o conteúdo de Pb deve ser considerado nos mecanismos de substituição (PÉREZ-SOBA *et al.*, 2014).

A torita tem sido observada em rochas ígneas e metamórficas com concentrações normais de Th, nas quais a média de Th/U total da rocha se correlaciona positivamente com a média de Th/U da torita (POINTER, 1987). Quando o Th/U médio do granito está entre 3,5 e 10, o U pode ser inteiramente incorporado em torita rica em U. Quando o Th/U médio do granito varia entre 1,2 e 3, a quantidade de U excede o limite da solução sólida ThSiO₄-USiO₄, precipitando uraninita, a qual coexiste com torita contendo 15 mole% de USiO₄ (SPEER *et al.*, 1981). Em granitos radioativos nas montanhas Vosges, na França, com Th/U médio em rocha total de 2, o Th/U médio da torita variou entre 2,7 e 14,5, com valores mais representativos entre 2,7 e 5, sugerindo que a cristalização de torita levou a um leve enriquecimento de U na fusão residual (PAGEL, 1982).

Além de alterações secundárias de natureza química, a torita sofre também extensa alteração estrutural. O mineral pode perder sua cristalinidade, assumindo um estado metamórfico. A metamórficização se deve essencialmente ao bombardeamento de partículas alfa pelo decaimento radioativo do Th e U presentes no mineral, destruindo sua estrutura cristalina, porém conservando a forma (FÖRSTER, 2006; FRONDEL, 1958). A alteração estrutural é acompanhada por hidratação e provavelmente também pela oxidação parcial ou total, se presente, do U⁴⁺ em U⁶⁺ e de Fe²⁺ em Fe³⁺ (PAGEL, 1982).

No estado metamórfico a torita não apresenta padrões de difração de raios X (FRONDEL, 1958). A grande maioria dos grãos de torita são total ou parcialmente metamórficos, sendo que grãos de torita não metamórficos anisotrópicos são extremamente raros (FRONDEL, 1958).

Com poucas exceções, as análises de torita sempre apresentam baixo total de óxidos, sendo comuns valores entre 85 e 95%, chegando em 70% no caso de minerais secundários (EL-NABY, 2009; FÖRSTER *et al.*, 2000; FÖRSTER, 2006; FRONDEL, 1953; JOHAN; JOHAN, 2005; LUMPKIN; CHAKOUMAKOS, 1988; PILONEN *et al.*, 2013; POINTER *et al.*, 1988; SPEER, 1982; ZAECK *et al.*, 2009;).

Os totais analíticos baixos podem ser atribuídos a uma combinação de vários fatores, dos quais Förster (2006) considera como sendo mais significativos: a presença de água molecular absorvida ou de hidroxila substituindo a sílica; a presença de elementos não incluídos na rotina analítica, como U^{6+} ; a pequena dimensão de zonas homogêneas em composição; a presença de vãos, microfaturas e de nano inclusões de tamanho submicrométrico não reconhecido em imagem em microscópio eletrônico ou outro dispositivo; a leitura analítica de fases adjacentes, a qual potencialmente pode levar a composições que representam a mistura de duas ou mais fases; e a influência da composição de minerais principais hospedeiros, podendo ser responsável pelas concentrações anormalmente altas de Ti, Al e Fe, por exemplo. Förster (*op. cit.*) sugere que, mesmo sendo impossível quantificar os potenciais erros, estes são insuficientes para alterar os resultados principais e conclusões do trabalho realizado.

Frondel (1958) sugere que a deficiência estequiométrica de Si com relação aos cátions pode ser causada em parte pela metamórfização, ou por outros fatores como o lixiviamento de Si durante processos de alteração, ou ainda pela presença de água, possivelmente incorporada durante a formação de uma série contínua entre a torita e a torogummita.

A torogummita $[Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}]$ é um nome informal dado a torita hidratada, diferindo da torita por ser secundária em sua origem, produto de alterações de baixa temperatura, por ocorrer como agregados de grãos finos cristalinos e não metamórficos e, principalmente por conter água essencial, pela substituição em série de SiO_4 por $(OH)_4$ (FRONDEL, 1953). Entretanto, autores como Pilonen *et al.* (2014) desencorajam o uso deste termo, considerando que não há mudança na estrutura cristalina. A Associação Mineralógica Internacional (IMA) também não reconhece a torogummita como um mineral oficialmente.

Exemplos de casos em que os autores atribuem a variação composicional da torita à sua hidratação e/ou metamictização são apresentados a seguir: Silver *et al.* (1984) observaram que a torita sofreu variação composicional devido ao lixiviamento e adição de diferentes elementos durante sua alteração para torogummita; Pagel (1982) coloca que a hidratação dos grãos de torita e a lixiviação do U foram provocados pela metamictização da torita; Rimsaite (1981; 1982) relata a substituição de torita rica em U por torogummita rica em Fe; Ballantyne e Littlejohn (1982) atribuíram a diminuição significativa de UO_2 (de 23,4 para 3 wt.%) e de SiO_2 (de 22,9 para 10 wt.%) à hidratação de torita eudral rica em U, para uma fase mosqueada de baixo relevo.

Experimentos mostram que torita totalmente metamictica pode ser recristalizada hidrotermalmente a temperaturas muito menores das requeridas por aquecimento a seco (FRONDEL, 1957). Nestes experimentos, Frondel (1957) constatou que, quando não aquecida, a torita apresentava forte absorção de água molecular e nenhum indício de absorção de OH. A mesma torita aquecida hidrotermalmente mostrou pouca, porém definitiva, absorção de OH, lembrando a alteração natural de torita metamictica para torogummita descrita por Frondel (1953).

3.9.2 Torianita

A torianita (ThO_2), segundo a classificação de Dana (GAINES *et al.*, 1997) pertence ao grupo de óxidos contendo urânio ou tório, no subgrupo de fórmula geral ($\text{AO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sendo o sítio A ocupado por cátions tetravalentes. Segundo a classificação de Strunz (STRUNZ; NICKEL, 2001), a torianita pertence ao grupo 4/D.31-50, com estrutura cúbica do tipo da fluorita.

A torianita possui coloração variada, sendo mais comuns as cores preto e cinza escuro, podendo assumir também tons amarronzados, alaranjados ou esverdeados, possui brilho resinoso a sub-metálico, clivagem ruim ou inexistente, fratura irregular a sub-conchoidal, sendo transparente e marrom claro a cinza em lâmina delgada e opticamente isotrópica (DITZ *et al.*, 1990; FRONDEL, 1958).

A torianita forma solução sólida completa com a uraninita (UO_2) e solução sólida parcial com a cerianita (CeO_2) (FRONDEL, 1958). Para ser considerada torianita o Th deve estar entre 45,3 e 87,9 wt.% Th e $\text{U} < 46,5$ wt.% (HEINRICH, 1958). O U sempre está presente em quantidades consideráveis, porém é raro material contendo quantidades similares de Th e U. As variedades de torianita com $\text{Th}/\text{U} \sim 1$ são chamadas de uranotorianita (GAINES *et al.*, 1997). O urânio ocorre

como tetravalente, sendo o conteúdo de U^{6+} provavelmente secundário devido à oxidação do U^{4+} . Variedades de torianita ricas em U são notavelmente ricas em água (GEORGE, 1949).

A substituição de Th por ETR, principalmente Ce, já foi registrada em até 8% na torianita (GRAHAM, 1955), sendo que o Ce provavelmente ocorre como Ce^{4+} (FRONDEL, 1958). Impurezas comuns, além do U e Ce, são outros ETR, Ca, Fe, Si, Zr e Pb (DITZ *et al.*, 1990; FRONDEL, 1958). A substituição de Th por Zr (até 3,68%), Ca e Fe pode ser devida à substituição isomorfa ou ainda por inclusões. O Pb ocorre provavelmente no estado bivalente, que é mais estável nas temperaturas elevadas requeridas para o crescimento do cristal da torianita, e se distribui ao longo da estrutura do cristal. Possivelmente grande parte do conteúdo de Pb da torianita tem origem radiogênica (FRONDEL, 1958). O conteúdo já registrado de Si em torianita foi atribuído à presença de inclusões (DITZ *et al.*, 1990). Outros elementos traço registrados em torianita são Mg, Mn, Zn, Nb, Ar, N, Cu, Al, Sc, Y, Ti, Ta, K e Na (DITZ *et al.*, 1990). A variação da composição química da torianita causada por substituições afeta as propriedades físicas e cristalográficas do mineral, incluindo o volume da célula unitária, unidades de fórmula, cor, entre outras características (DITZ *et al.*, 1990).

A ocorrência primária de ThO_2 está relacionada a depósitos de alta temperatura, devido a sua baixa solubilidade em temperaturas baixas ($< 500^\circ C$). Como um mineral primário, a torianita inicia sua formação na zona mais profunda da crosta terrestre, onde o Th ascende com o auxílio de soluções ácidas, atingindo concentrações de 10^{-4} ion g/L (pH= 4,5), ou em fluidos aquo-carbônicos moderadamente alcalinos, onde as concentrações de Th chegam a 10^{-5} ion g/L (pH= 9 a 10). A precipitação da torianita inicia com a mudança do pH ou da composição da solução, formando inicialmente $Th(OH)_4$ metaestável, que finalmente irá se converter em torianita (DITZ *et al.*, 1990).

Se a paragênese primária da torianita tiver quartzo, deve-se considerar uma sequência de cristalização com duas fases. A existência comum de paragêneses de torianita-zircão pode ser considerada relacionada à dependência das associações estáveis $ThO_2-ZrSiO_4$ e $ThSiO_4-ZrO_2$ no sistema $ZrO_2-ThO_2-UO_2$ (DITZ *et al.*, 1990).

A torianita é encontrada principalmente em depósitos pegmatíticos, carbonatitos, rochas metassomáticas e em depósitos aluviais. Este mineral também ocorre com frequência como acessório em rochas alcalinas e, com pouca representatividade, em intrusões graníticas e básicas (DITZ *et al.*, 1990).

Em sienitos sodalitizados no maciço Yasmansj, na Ásia Central, a torianita metassomática aparece juntamente com zircão, fluorita, pirocloro e torita (DITZ *et al.*, 1990). Nas rochas alcalinas metassomatizadas de Cape Turii, no Escudo Báltico, Rússia, a torianita ocorre em paragênese com pirocloro (BULAKH; MAZALOV, 1974). Em mármore matassomatizados no Escudo Canadense, encontra-se também a torianita e uraninita e suas variedades ricas em U e Th, respectivamente, inseridas em uma matriz de calcita, flogopita, diopsídio e subordinadamente titanita, torita, torita rica em U, condofita e piritita (HEINRICH, 1958).

É registrada na literatura a formação de torianita secundária substituindo outros minerais constituídos por Th, como monazita ou torita, devido à alteração destes. No Complexo Ilimaussaq, na Groenlândia, a torianita que ocorre em veios portadores de albita-acmita (aegirina), que cortam as rochas adjacentes às intrusões alcalinas, é considerada um produto de alteração de torita (DITZ *et al.*, 1990).

3.10 Soluções sólidas entre torita-coffinita-zircão-xenotima

O termo solução sólida é usado para descrever a substituição isomórfica de um elemento por outro na estrutura cristalina, sendo que a composição do mineral é resultado da mistura de duas ou mais composições de membros extremos puros, podendo gerar uma série de composições intermediárias (NESSE, 2000).

Os minerais torita, coffinita, zircão e xenotima são isoestruturais, pertencendo ao grupo espacial $I4_1/amd$ (TAYLOR; EWING, 1978). A ocorrência de soluções sólidas intermediárias entre o sistema tetragonal Th-U-Zr-Y são amplamente registradas na literatura (BEA, 1996; EL-NABY, 2009; FÖRSTER, 2006; LUMPKIN; CHAKOUMAKOS, 1988; POINTER, 1987; MUMPTON; ROY, 1961; SATO *et al.*, 2014; SPEER, 1982).

Nos granitos Variscanos de Erzgebirge, na Alemanha, Förster (2006) identificou a ocorrência de fases intermediárias hidratadas entre torita-xenotima, torita-coffinita, torita (rica em Y-ETRP)-zircão e, em menor abundância, fases contendo quantidades elevadas de três ou mais membros extremos do grupo mineral tetragonal. Soluções sólidas não foram observadas em fases anidras. Em Erzgebirge, os grãos de torita apresentaram concentrações de até 18,8 wt.% Y_2O_3 , 16,1 wt.% ZrO_2 e 23,3 wt.% UO_2 . Da mesma forma, grãos de xenotima e zircão incorporaram Th em abundâncias de até 36,3 wt.% e 41,8 wt.%, respectivamente (FÖRSTER, *op. cit.*).

No biotita-granito metassomatizado de Ririwai, na Nigéria, os grãos de torita apresentam concentrações de até 25,1 wt.% Zr e de até 13,9 wt.% Y, além de altos conteúdos de U em alguns grãos, incluindo um exemplo com zoneamento contínuo até formar coffinita. Ocorrem ainda grãos de coffinita com valores de até 11,7 wt.% Zr e de até 15,9 wt.% Y (POINTER *et al.*, 1988).

No estudo realizado por Bea (1996), variedades de torita ricas em P e com altas concentrações de ETRP são consideradas fases intermediárias decorrentes da solução sólida entre torita e xenotima. Da mesma forma cristais de zircão com intensa substituição do Zr por Y e ETRP e, em menor quantidade, por Hf, Th e U, são considerados fases intermediárias da solução sólida entre zircão e xenotima (BEA, *op. cit.*).

Nos pegmatitos do Granito Hiroshima, no Japão, alguns cristais de zircão apresentam núcleo heterogêneo com inclusões de torita, enquanto outros cristais de zircão apresentam núcleo composto de xenotima inclusões de torita, sugerindo uma solução sólida limitada entre zircão-torita e xenotima-torita (SATO *et al.*, 2014).

Soluções sólidas intermediárias entre torita e zircão foram identificadas nas toritas marrons e amarelas em quatro zonas do pegmatito Harding, nos Estados Unidos (LUMPKIN; CHAKOUMAKOS, 1988), e nos feldspato-alcálico granitos de Um Ara, no Egito, foram observadas fases intermediárias de torita rica em Zr e zircão rico em Th (EL-NABY, 2009).

As variações composicionais das soluções sólidas intermediárias dos trabalhos citados anteriormente apresentam características concordantes. Uma delas é o desvio moderado a forte da estequiometria padrão, com cátions majoritariamente em déficit no sítio B (Si, P, Al) e em excesso no sítio A (Th, U, Zr, REE, Ca, Fe, Al, etc.). Outra correspondência é no total analítico baixo encontrado nos grãos de torita, entre 85 e 95 wt%, que pode ser explicado pela presença de água, já que conteúdos de até 17 wt% foram medidos por Speer (1982).

El-Naby (2009), Förster (2006) e Pointer *et al.* (1988) concordam que as fases de soluções sólidas intermediárias hidratadas provavelmente são termodinamicamente instáveis, representando respostas metaestáveis a condições físico-químicas pouco comuns envolvendo vários parâmetros e condições, cuja importância relativa não é totalmente conhecida. O principal mecanismo seria a lixiviação e dissolução de fases acessórias pré-existentes durante interação com fluidos aquosos portadores de F que transportavam Th, Y-ETRP, U e, por distâncias

curtas, Zr. A supersaturação dos elementos parece ter um papel chave, resultando na precipitação concomitante dos vários elementos em desequilíbrio.

A substituição de hidroxila (\pm flúor) por sílica é um dos mecanismos mais importantes, presente em todas as composições analisadas na literatura consultada (FÖRSTER, 2006). Segundo Förster (*op. cit.*), este mecanismo, que pode ser escrito $[(M_{1-x}^{4+} M_x^{3+}) (\text{SiO}_4)_{1-x} (\text{OH}, \text{F})_{3x}]$, contribui para a introdução dos cátions trivalentes Y+ETR na estrutura daqueles grãos de torita, zircão ou coffinita, onde a substituição do tipo xenotima $[M^{3+} \text{P}^{5+} \leftrightarrow M^{4+} \text{Si}^{4+} (M^{4+} = \text{Th}, \text{Zr}, \text{U}; M^{3+} = \text{Y}, \text{ETR})]$ não explica totalmente a quantidade de cátions M^{3+} . Concentrações residuais de Y+ETR podem ainda ser atribuídas à substituição $[2(\text{ETR}+\text{Y})^{3+} (\text{Ca}, \text{Fe})^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Th}, \text{Zr}, \text{U})^{4+}]$ (FÖRSTER, *op. cit.*).

Outro mecanismo de substituição, referente à solução sólida torita-zircão, é o do tipo $[4\text{Ca}^{2+} + 2(\text{Th}, \text{U})^{4+} \leftrightarrow 2\text{Zr}^{4+} + 2\text{Si}^{4+}]$ (EL-NABY, 2009). Para explicar a incorporação de Nb na torita Pilonen *et al.* (2013) usou as fórmulas $[2\text{Th}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + (\text{REE}, \text{Y})^{3+}]$ e $[2\text{Th}^{4+} + \text{O} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + 2(\text{OH})^- + (\text{REE}, \text{Y})^{3+}]$. Outras substituições que explicam a incorporação de elementos na estrutura da torita são $(^A\text{Ca}^B\text{P}_2 \leftrightarrow ^A\text{Th}^B\text{Si}_2)$, $(^A\text{Pb}^A\text{U}^{6+} \leftrightarrow ^A\text{Th}_2)$ e $(^B\text{Al}^X\text{F} \leftrightarrow ^B\text{Si}^X\text{O})$ (LUMPKIN; CHAKOUMAKOS, 1988).

Feições comuns em granitos nos quais ocorrem soluções sólidas no sistema Th-U-Zr-Y são os intercrescimentos epitaxiais entre torita-zircão, torita-xenotima, xenotima-zircão, além de inclusões de um mineral no outro (BEA, 1996; POINTER, 1987). As inclusões podem ser originadas pela exsolução de duas fases quando a solução sólida se torna instável, devido à baixa temperatura, por exemplo (NESSE, 2000).

As soluções sólidas intermediárias entre torita-xenotima-zircão-coffinita ocorrem preferencialmente em granitos evoluídos, pobres em P, com mica litinífera, de afinidade do tipo I ou A, que sofreram intensa metassomatização por fluidos ricos em F e H₂O, acompanhada de processos de alteração como albitização, cloritização e greisenização, e nos quais os minerais acessórios portadores de Th-U-ETR-Y constituem minerais de estágios tardios (FÖRSTER, 2006).

Na literatura existem muitos exemplos onde as espécies intermediárias de solução sólida são nomeadas com termos não aprovados pela Associação Mineralógica Internacional (AMI), como uranotorita, fosfotorita e Y-torita. As composições devem ser nomeadas, segundo a AMI, de acordo com o(s) elemento(s) predominante(s) no sítio de coordenação 4 da estrutura do cristal: torita (Th), coffinita (U), zircão (Zr+Hf) e xenotima (Y+ETR). Entretanto, devido aos desvios

estequiométricos da maioria das soluções sólidas intermediárias, surgem complicações no que diz respeito à falta de balanceamento destes cátions por Si ou P no sítio B de coordenação 8. Nesta situação onde, por exemplo, o P é insuficiente para balancear com a carga de Y+ETR, composições intermediárias com Th+U ou Zr+Hf < Y+ETR são chamadas de torita ítria ou zircão ítrio, ao invés de xenotima zirconiana ou toriana (FÖRSTER, 2006).

3.11 Outros minerais portadores de Th e U

O mineral acessório zircão ($ZrSiO_4$), geralmente é formado no início da cristalização do magma sob altas temperaturas, porém a cristalização é prolongada em magmas ricos em água e na presença abundante de flúor (POINTER, 1987). O zircão normalmente incorpora concentrações entre 10-100 ppm de U e 100-200 ppm de Th (BEA, 1996), porém, em fácies pegmatíticas, pode chegar a 7 wt.% UO_2 e 41 wt.% ThO_2 (POINTER, 1987; EWING, 2001; FÖRSTER, 2006). A média de Th/U em zircão geralmente é menor do que 1, em contraste com a média de Th/U para rochas ígneas de 3,5 a 4. Isto pode ocorrer pela preferência da incorporação de U por este possuir um raio iônico mais próximo ao do Zr ou pela cocrystalização de uma fase rica em Th, como a torita (SPEER, 1982).

O mineral acessório xenotima (YPO_4) possui extensa variabilidade composicional com relação à quantidade de ETRP, Y, U e Th. Ocorre geralmente em pegmatitos associados a granitos, onde é caracterizado por um alto conteúdo em U, e em rochas hidrotermais, onde contém baixo conteúdo em U e Th (POINTER, 1987). Estima-se que a xenotima pode conter até 4 wt.% UO_2 e 6 wt.% ThO_2 , com um ou outro elemento predominando (POINTER, 1987), entretanto valores de até 13,34 wt.% UO_2 (PÉREZ-SOBA *et al.*, 2014) e 27 wt.% ThO_2 (FÖRSTER, 2006) já foram registrados. Rimsaite (1984) observou em grãos de xenotima a reação de microinclusões de torita rica em U e de uraninita com o mineral hospedeiro, formando fases de Y-P-U. Tipicamente a incorporação de actínídeos na xenotima é dominada por substituições do tipo torita-coffinita [(Th, U, Pb)SiO₄] (FÖRSTER, 1998), ou ainda por substituições do tipo cheralita [$2(REE, Y)^{3+} \leftrightarrow (Th, U)^{4+} + Ca^{2+}$] (PÉREZ-SOBA *et al.*, 2014).

O mineral acessório pirocloro [(Na, Ca, Th, U, ETR)₂Nb₂O₆(OH, F)] é encontrado geralmente em rochas graníticas e sieníticas e suas fácies pegmatíticas. A variedade de pirocloro rica em U geralmente é metamíctica, formando U^{6+} pela oxidação do U^{4+} (BEA, 1996).

4. Contexto Geotectônico

Na Província Estanífera de Pitinga está localizado o albito granito, uma das fácies do Granito Madeira, plúton que dá nome à Suíte Madeira. Esta Suíte está inserida no contexto da província geotectônica Amazônica Central ($> 2,3$ Ga), em região limítrofe à província Ventuari-Tapajós (1,9–1,8 Ga) (TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). Estas províncias estão inseridas na porção setentrional do Escudo das Guianas, na região norte do cráton Amazônico.

O cráton Amazônico (ALMEIDA *et al.*, 1981) é uma imensa área posicionada ao norte da plataforma Sul-Americana, e está dividida em dois escudos pré-cambrianos, o das Guianas e o do Brasil Central, posicionados ao norte e ao sul da bacia Amazônica (Paleozoica), respectivamente (Fig. 3).

O cráton Amazônico é compartimentado essencialmente em um núcleo arqueano central, acometido de sucessivos processos de acreção e colisão, agregando cinturões móveis proterozoicos (CORDANI *et al.*, 1979; CORDANI; TEIXEIRA, 2007; SANTOS *et al.*, 2000; SANTOS, 2003; TASSINARI; MACAMBIRA, 1999). Dentro deste modelo, Tassinari e Macambira (1999) subdividem o cráton Amazônico na província arqueana Amazônica Central ($> 2,3$ Ga), e nas cinco províncias geotectônicas proterozoicas, nomeadas de Maroni-Itacaiúnas (2,2-1,9 Ga), Ventuari-Tapajós (1,9-1,8 Ga), Rio Negro-Juruena (1,8-1,55 Ga), Rondoniana-San Ignacio (1,5-1,3 Ga) e Sunsás (1,25-1,0 Ga), conforme ilustrado na figura 2. Estudos mais recentes demonstraram a ausência de ambientes de arco de ilhas, metamorfismo e deformação relacionados a processos colisionais nas províncias Amazônica Central e Ventuari-Tapajós (FERNANDES *et al.*, 2011; JULIANI *et al.*, 2013).

O Escudo das Guianas (ALMEIDA *et al.*, 1981) na região de Pitinga, é formado pelo Complexo Guianense, Suíte Intrusiva Água Branca, Supergrupo Uatumã (o qual engloba o Grupo Iricoumé e a Suíte Intrusiva Mapuera), Formação Urupi e Formação Quarenta Ilhas, além da Suíte Madeira. Estas unidades geológicas serão discutidas nos próximos tópicos.

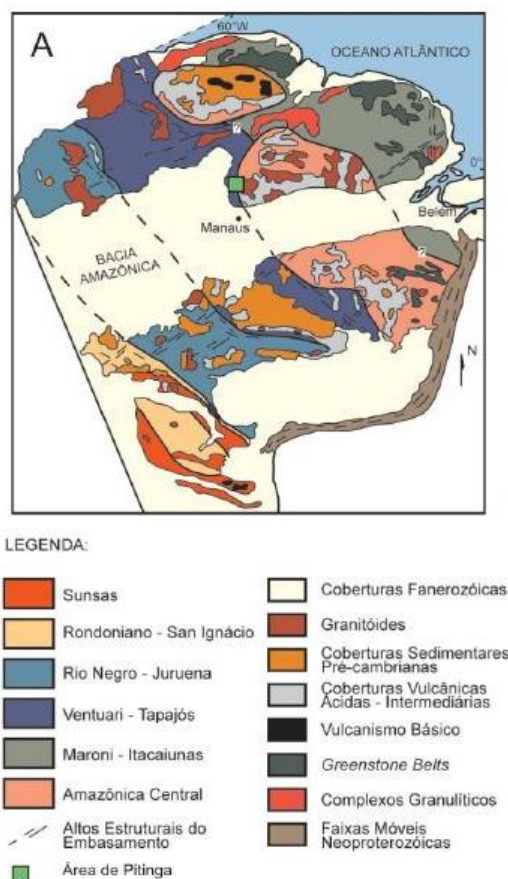


Fig. 3. Mapa geológico com as províncias do cráton Amazônico, retirado de Tassinari e Macambira (1999).

5. Geologia Regional

A região da província de Pitinga foi estudada a partir da década de 70, iniciando pelo projeto RADAMBRASIL (CPRM), tendo continuidade com os projetos Estanho do Abonari e Sulfetos do Uatumã (DNPM-CPRM) e com a iniciativa privada da empresa Paranapanema S.A. A empresa Mineração Taboca S.A. sucedeu a anterior, no final da década de 90, no controle dos direitos minerários, e firmou acordo de cooperação técnica entre o DNPM, a ADIMB e universidades brasileiras, tendo sido desenvolvidos os projetos Estanho e Criolita na província de Pitinga (FERRON, 2006).

A evolução tectono-magmática da província de Pitinga está associada ao ciclo transamazônico e é marcada pela geração contínua de granitoides com composições cada vez mais alcalinas e ricas em sílica em ambiente de arco magmático e de caldeiras vulcânicas, associados a regime pós-colisional a anorogênico. O primeiro episódio paleoproterozoico de geração de magmatismo

alcalino na província de Pitinga tem idades entre 1,89 e 1,88 Ga, tendo gerado um magmatismo bimodal relacionado à associação vulcânico-plutônica Iricoumé-Mapuera. O segundo pulso magmático, de caráter anorogênico, ocorrido entre 1,82 e 1,81 Ga gerou os plútons graníticos alcalinos e peralcalinos da Suíte Madeira, responsáveis pela mineralização polimetálica da mina de Pitinga (FERRON, 2006).

O regime tectônico predominantemente extensional na província de Pitinga gerou uma bacia sedimentar, posteriormente preenchida por sedimentos clásticos continentais com uma importante contribuição vulcanoclástica. Nos estágios finais de sua evolução, as rochas sedimentares são cortadas por diques e *sills* básicos pertencentes à Formação Quarenta Ilhas. Por último, as rochas básicas da Formação Seringa intrudem as unidades paleoproterozoicas (FERRON, 2006).

A seguir são descritas as principais unidades litestratigráficas da província de Pitinga, apresentadas na Fig. 4.

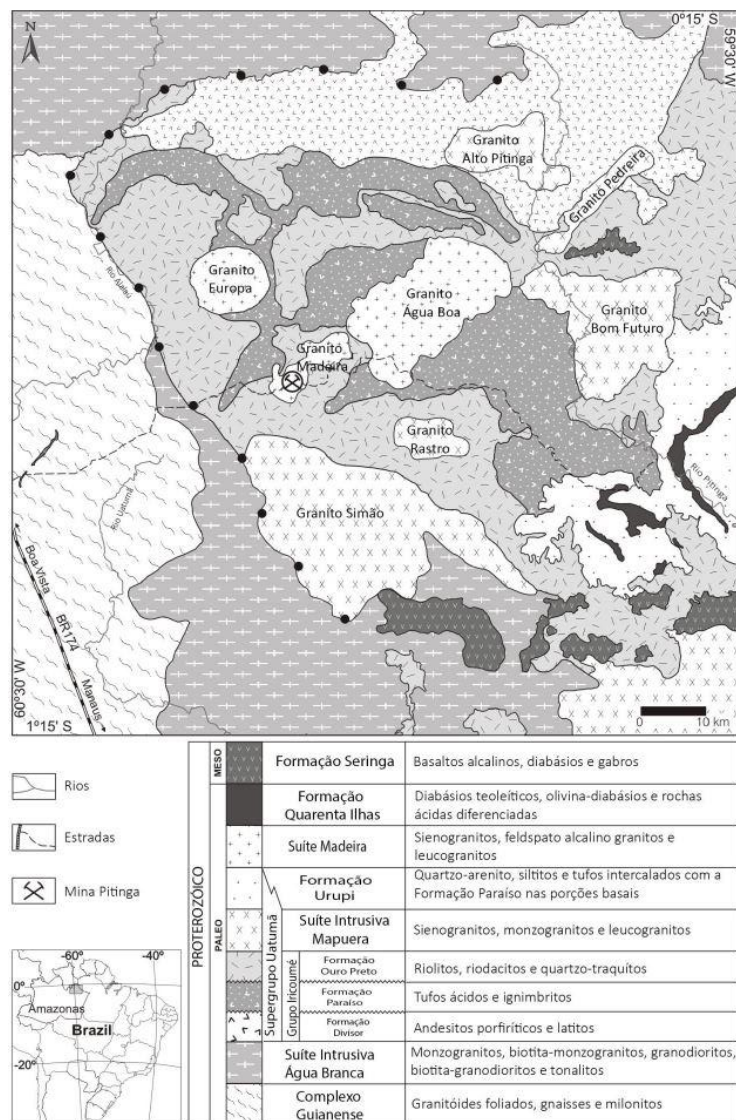


Fig. 4. Mapa geológico da região de Pitinga, retirado de Ferron *et al.* (2010).

5.1 Complexo Guianense

O Complexo Guianense (ISSLER *et al.*, 1974) consiste no embasamento cristalino da província de Pitinga. As rochas mais antigas da região afloram em uma pequena porção no quadrante sudoeste da província, no interior da reserva indígena Waimiri-Atroari.

O Complexo Guianense é formado essencialmente por rochas metamorfizadas nas fácies anfíbolito e piroxênio-granulito, parcialmente granitizadas, sendo os tipos de rocha mais comuns gnaisses, anfíbolitos, granulitos, migmatitos, granitos, granodioritos, gabros e dioritos, com granitos de afinidade predominantemente monzogranítica, apresentando efeitos cisalhantes superimpostos (ISSLER *et al.*, 1974; VEIGA Jr. *et al.*, 1979).

5.2 Suíte Intrusiva Água Branca

A Suíte Intrusiva Água Branca (OLIVEIRA *et al.*, 1996) está localizada nas porções mais ao sul e ao norte do distrito mineiro de Pitinga, aflorando ao longo do rio Água Branca, com relevo morfologicamente arrasado e com vertentes suaves (ARAÚJO NETO; MOREIRA, 1976).

Esta suíte é constituída por granitoides metaluminosos a levemente peraluminosos, de caráter cálcio-alcálico, predominando biotita-hornblenda monzogranitos a granodioritos, com granulação grossa e coloração cinza róseo (ARAÚJO NETO; MOREIRA, 1976).

As idades obtidas para a Suíte Intrusiva Água Branca pertencem ao proterozoico inferior, com datações mínimas de cristalização Rb/Sr de 1.951 Ma (SANTOS; REIS NETO, 1982) e datações $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em zircão entre 1.960 ± 21 e 1.938 ± 37 Ma (ALMEIDA *et al.*, 1997). Os granitoides são classificados como sendo do tipo I cordilherano, e apresentam efeitos cisalhantes superimpostos, tendo sua origem considerada como sendo a fusão parcial do manto ou de material crustal em zona de subducção (FARIA *et al.*, 2000; VEIGA Jr. *et al.*, 1979).

5.3 Supergrupo Uatumã

O Supergrupo Uatumã (MELO *et al.*, 1978) ocorre amplamente nos estados de Roraima, Amazonas e Pará, tendo sido observado na região do médio rio

Tapajós, na região do alto rio Uatumã e na região de confluência do rio Pitinga com o rio Uatumã.

O supergrupo Uatumã é dividido em três unidades: o Grupo Iricoumé, com fases vulcânicas; a Suíte Mapuera, com fases plutônicas; e a Formação Urupi, com rochas sedimentares e vulcânicas associadas (VEIGA Jr. *et al.*, 1979).

O magmatismo Uatumã ocorreu entre 1880 e 1870 Ma, sendo produto de processo anorogênico envolvendo fusão parcial de fonte crustal arqueana (COSTI *et al.*, 2000; DALL'AGNOL *et al.*, 1987; 1994; LAMARAO *et al.*, 2002; REIS *et al.*, 1999; 2000; SANTOS *et al.*, 2000).

Na região de Pitinga, o supergrupo é representado por rochas ácidas a intermediárias com rochas piroclásticas associadas e também por rochas graníticas, definindo uma sequência alcalina saturada em sílica, de caráter metaluminoso a peraluminoso (COSTI *et al.*, 2000).

5.3.1 Grupo Iricoumé

O Grupo Iricoumé (VEIGA Jr. *et al.*, 1979) foi subdividida em três formações contemporâneas, metaluminosas a peraluminosas, com teores elevados de flúor (FERRON, 2006). Com relação à posição do Granito Madeira, as formações Divisor, Paraíso e Ouro Preto estão dispostas ao norte, leste e sul/sudoeste, respectivamente.

A formação Divisor possui rochas vulcânicas efusivas intermediárias (andesitos, latitos e traquitos). A formação Paraíso é constituída por rochas básicas e por rochas piroclásticas ácidas, entre elas ignimbritos, tufos cineríticos, tufos de cristais e depósitos de surge. Por sua vez, a formação Ouro Preto é composta por rochas vulcânicas efusivas e hipabissais ácidas, como riolitos e dacitos (FERRON, 2006).

As datações obtidas para as rochas vulcânicas do grupo Iricoumé por U-Pb SHRIMP foram de 1,96 Ma (SCHOBENHAUS *et al.*, 1994), de 1,977 e 1,984 Ma (SANTOS *et al.*, 2000), de 2,006 Ma (COSTA *et al.*, 2001), e para Pb-Pb em grãos de zircão foram de 1,888 Ma (COSTI *et al.*, 2000) e entre $1,881 \pm 2$ e $1,890 \pm 2$ Ma (FERRON, 2006).

As rochas da sequência vulcânica são intrudidas por granitoides da suíte Mapuera. As rochas vulcânicas e graníticas apresentam características geoquímicas que se sobrepõem devido ao caráter co-magmático, com características

geoquímicas consistentes com afinidade alcalina ou com rochas do tipo-A (FERRON, 2006).

O magmatismo Iricoumé possui similaridade com granitoides do tipo-A2 e alta razão ETRL/Nb, sugerindo relação com fontes mantélicas pós-colisionais, em ambiente preteramente modificado por subducção. Alternativamente, o magmatismo pode ser do tipo bimodal intraplaca, com participação de fusões crustais, o que indicaria a presença de uma crosta fina que favoreceria a presença e a continuidade de sistemas convectivos no manto superior (FERRON, 2006).

Provavelmente o posicionamento das rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé e dos plútons graníticos da Suíte Intrusiva Mapueira se deu em ambiente pós-colisional distensivo associado a um complexo de caldeiras, o que explicaria as relações estruturais observadas em campo (FERRON, 2006).

5.3.2 Suíte Intrusiva Mapuera

A Suíte Intrusiva Mapuera (VEIGA Jr. *et al.*, 1979) é amplamente distribuída na região da província de Pitinga, sendo constituída por corpos graníticos de contornos irregulares, arredondados a alongados, intrusivos em rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé, e em terrenos do Complexo Guianense.

O plúton granítico Simão (forma alongada NW, 405km²) é composto por biotita-feldspato alcalino granito e biotita sienogranito, com coloração vermelha à castanha esverdeada, granulação média a grossa, composição peraluminosa, e elevado teor de sílica e flúor. O Granito Rastro (forma subcircular, 55km²) é constituído por sienogranitos e quartzo sienitos granofíricos, com coloração rósea, granulação seriada de média a grossa, composição peraluminosa, e teor de sílica moderado a alto. O Granito Pedreira (forma alongada NE, 66km²) é um feldspato alcalino granito peraluminoso, com alta sílica e razão Rb/Sr elevada. O Granito Bom Futuro (forma irregular, 300 km²), é composto por sieno a monzogranitos, de cor castanha clara, textura inequigranular seriada, com granulação fina a média e raramente grossa, composição metaluminosa, sílica moderada, e alta razão Rb/Sr. Este plúton por vezes mostra evidências de deformação dúctil-rúptil, na forma de bandas estreitas e descontínuas marcadas por minerais máficos e micáceos (FERRON, 2006).

O Granito Alto Pitinga (forma irregular, 121 km²) possui três fácies petrográficamente distintas e com evidências de processos cataclásticos superimpostos, sendo todas elas peraluminas ou metaluminosas, com alto teores de

sílica e álcalis e baixos teores de CaO. A fácies biotita-hornblenda sienogranito tem cor castanha escuro, com manchas e pontuações pretas e esbranquiçadas, e textura equigranular média. A fácies biotita monzogranito é de cor castanha amarelada, com manchas e pontuações pretas, granulação grossa a média, e textura rapakivi frequente. A fácies biotita sienogranito possui cor castanha clara, manchas e pontuações verde esbranquiçadas, textura porfírica, com granulação fina a média na matriz e fenocristais de feldspato potássico e quartzo (FERRON, 2006).

Quatro dos plútons foram datados por Pb/Pb em zircão, obtendo as idades de 1,882 e 1,885±4 Ma para a fácies biotita granito do Granito Simão; de 1,882±2 Ma para a fácies sienogranito granofírico do Granito Rastro; de 1,882±3 Ma para a fácies sienogranito protomilonítico do Granito Bom Futuro; de 1,885±3 Ma para a fácies biotita monzogranito cataclástico, e de 1,888±3 Ma para a fácies biotita monzogranito, ambos do Granito Alto Pitinga (FERRON, 2006).

A evolução da Suíte Intrusiva Mapuera se deu no mesmo ambiente pós-colisional distensivo que o Grupo Iricoumé, associado a um complexo de caldeiras, no qual reativações estruturais e tectônicas permitiram o posicionamento dos plútons graníticos na porção central do complexo de caldeiras (FERRON, 2006).

5.3.3 Formação Urupi

A formação Urupi (VEIGA Jr. *et al.*, 1979) foi observada na porção média do interflúvio Pitinga-Jatapu, e sobrepõe as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé. Consiste em um pacote sedimentar de 810 m de espessura. A porção inferior é constituída majoritariamente por quartzo-arenitos com estratificação cruzada e subordinadamente por argilitos e siltitos. A porção superior é constituída por arenitos feldspáticos arcóseos e subarcóseos. Ambos os níveis são intercalados por tufos silicificados e sills básicos toleíticos (MANDETTA *et al.*, 1974; VEIGA Jr. *et al.*, 1979).

Tem-se que esta formação foi depositada em ambiente continental, porém foram observadas ainda associações faciológicas próximas à barragem da hidrelétrica do rio Pitinga, que representam depósitos de *foreshore*, *shoreface* superior, intramaré/submaré e barras de canal fluvial. Estas associações indicam sua formação em ambiente costeiro, juntamente com canais fluviais (CUNHA, 2001).

A formação Urupi está associada a uma extensa estrutura de forma braquissinclinal, de forma elipsoidal, alongada no sentido EW, com 60 km de extensão e 20 km de largura. Nas bordas, sobretudo na região do rio Pitinga (borda

oeste), os sedimentos apresentam mergulho acentuado, de 50° a 70°, que é suavizado em direção ao centro da bacia (MANDETTA *et al.*, 1974).

A idade mínima da formação Urupi na província de Pitinga é de 1.780 Ma, obtida pela datação de um diabásio da formação Quarenta Ilhas, intrusivo na Formação Urupi (SANTOS *et al.*, 2002).

5.4 Suíte Madeira

A suíte Madeira (COSTI *et al.*, 2000) intrude as rochas do Grupo Iricoumé e é constituída por plútons graníticos mais jovens que os da suíte Mapueira. É composta por granitos com características geoquímicas e mineralógicas de granitoides alcalinos do tipo A.

Os plútons que constituem a suíte Madeira são os granitos Madeira, Água Boa e Europa, sendo os dois primeiros corpos intrusivos multifásicos e possuem mineralização em Sn, Nb e Ta. Esta suíte será discutida no item 6 - Geologia Local.

5.5 Formação Quarenta Ilhas

A formação Quarenta Ilhas (VEIGA Jr. *et al.*, 1979) é um conjunto de rochas vulcânicas e plutônicas básicas a intermediárias, intrusivas em rochas sedimentares da formação Urupi (MANDETTA *et al.*, 1974; VEIGA Jr. *et al.*, 1979).

Esta formação é composta por diabásio, gabro, monzogabro, quartzo monzogabro, basalto (com suas variações litológicas), monzonito, diorito, quartzo monzonito, quartzo sienito e álcali feldspato sienito. Estas rochas possuem afinidade subalcalina e caráter toleítico. Os aspectos texturais e mineralógicos sugerem que a cristalização dessas rochas envolveu, por um lado, cristalização segundo o *trend* de diferenciação magmática gabro-quartzo sienito e, por outro lado, a cristalização de álcali feldspato sienitos. Todo o conjunto foi submetido a transformações hidrotermais gerando saussuritização, uralitização e albitização (VEIGA Jr. *et al.*, 1979; SILVA Jr., 1992).

As idades obtidas para U/Pb em zircão são de 1.780 ± 3 Ma (SANTOS *et al.*, 2002). A idade pode representar o fim do vulcanismo mesoproterozoico na região, ao mesmo tempo em que baliza a idade de deposição das rochas sedimentares e piroclásticas da formação Urupi (SANTOS *et al.*, 2002).

5.6 Formação Seringa

A Formação Seringa (ARAÚJO NETO; MOREIRA, 1976) representa um magmatismo básico alcalino potássico, com rochas vulcânicas a plutônicas, que intrudem na Suíte Intrusiva Agua Branca e nas rochas do Supergrupo Uatumã.

As rochas desta formação são essencialmente diques de olivina diabásio além de derrames de basalto, diabásio, gabro e, mais raramente, de andesito. As datações realizadas para esta unidade a posicionam entre o meso e neoproterozoico, com idades K/Ar de 1.079 ± 18 Ma (ARAÚJO NETO; MOREIRA, 1976) e 1.241 ± 15 Ma (ARAÚJO *et al.*, 1976).

A origem da Formação Seringa provavelmente está relacionada à esforços distensivos que acarretaram em rifteamento de escala crustal na região da Província de Pitinga (DALL'AGNOLL *et al.*, 2003).

5.7 Depósitos Bauxítico-Lateríticos

Extensos platôs lateríticos tabulares foram identificadas na região norte do Estado do Amazonas (ARAÚJO NETO; MOREIRA, 1976; FERRON; PRADO, 2004; VEIGA Jr. *et al.*, 1979). Depósitos de bauxita na província de Pitinga foram associados a esses perfis lateríticos, ocorrendo com extensões de 1 a 10 km², em altitudes de 200 a 300m (COSTA *et al.*, 1988).

O perfil laterítico maduro completo possui espessura de 10 a 20 m, sendo composto, do topo para a base, por um nível de cobertura argilosa amarela, seguido por uma crosta ferruginosa pseudopsolítica tipo pele-de-onça reliquiar. Logo abaixo ocorre o horizonte bauxítico-laterítico, constituído por um nível de gibbsita, seguido de um horizonte argiloso amarelo amarronzado, que é o saprólito da rocha mãe considerada, que seriam rochas graníticas, vulcânicas ácidas e sedimentares (COSTA *et al.*, 1988).

O horizonte bauxítico é considerado como sendo de grau metalúrgico, pois possui teores de Al aproveitáveis entre 42 e 52 wt.% Al₂O₃, de Fe em torno de 17 wt.% Fe₂O₃, e conteúdo de sílica reativa de 3,5 wt.% SiO₂ (COSTA *et al.*, 1988).

As coberturas lateríticas possuem idade entre o fim do Terciário Superior (Plioceno) e o início do Quaternário (Pleistoceno) (ARAÚJO NETO; MOREIRA, 1976; VEIGA Jr. *et al.*, 1979). Já o perfil bauxítico é atribuído ao Terciário Inferior (COSTA *et al.*, 1988).

Os platôs bauxítico-lateríticos, cortados pelos rios Pitinga e Jatapu, tiveram como principal condicionador fatores climáticos, uma vez que as mesmas se desenvolvem indistintamente sobre as rochas sedimentares, graníticas, vulcânicas e piroclásticas associadas (FERRON; PRADO, 2004).

5.8 Depósitos Alúvio-Coluvionares

Na província de Pitinga são encontrados aluviões de pequeno a médio porte mineralizados em cassiterita. Os sedimentos são imaturos e mal selecionados, argilo-arenosos, e são decorrentes de três sequências deposicionais: sequência pretérita, do pleistoceno médio superior; sequência subatual, relacionada ao pleistoceno superior-holoceno; e sequência atual (DAOUD; VEIGA, 1986).

6. Geologia Local

A suíte Madeira (COSTI *et al.*, 2000) é constituída pelos plútons graníticos Madeira, Água Boa e Europa (Fig. 5), que são mais jovens que os da suíte Mapuera, e intrudem as rochas do Grupo Iricoumé.

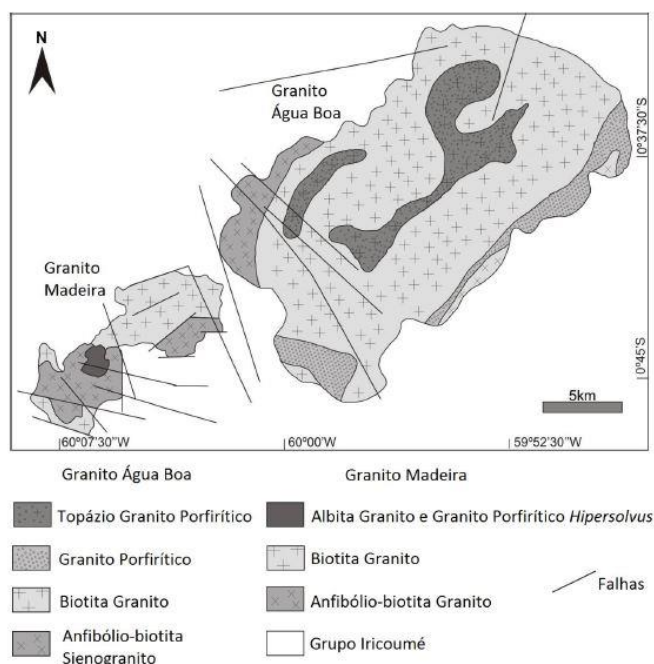


Fig. 5. Mapa geológico da Suíte Madeira, segundo Costi (2000).

O granito Europa possui forma alongada e área de 100 km², e está localizado na porção noroeste da área de Pitinga. É constituído por duas fácies peralcalinas,

compostas essencialmente por feldspato perítico e quartzo, sendo de caráter *hipersolvus* (FERRON *et al.*, 2006). Em ambas as fácies a textura é hipidiomórfica a equigranular grossa. Possuem como mineralogia principal quartzo, feldspato, riebeckita, richterita ferrífera, albita e biotita. Como acessórios ocorrem zircão e apatita. Uma das fácies reconhecidas apresenta feldspatos alcalinos com coloração avermelhada, indicando condições oxidantes durante os estágios finais de cristalização, esta mesma fácies possui anomalias de Nb obtidas a partir de amostragem de solo (PRADO *et al.*, 2007; COSTI *et al.*, 2000). As idades obtidas por análise de Pb-Pb em zircão são de 1.831 ± 11 Ma e 1.839 ± 6.2 Ma (BASTOS NETO *et al.*, 2014) e de 1.829 Ma (COSTI *et al.*, 2000).

O Granito Água Boa é o maior dos três plutons, com 316 km², e é composto por quatro fácies (DAOUD; ANTONIETTO, 1985; LENHARO, 1998). A fácies mais antiga é constituída por hornblenda-biotita sienogranito com granulação média a grossa, mostrando esparsamente textura rapakivi associada com greisens de Sn (BORGES, 2002; BORGES *et al.*, 2009), e apresentando idades U/Pb SHRIMP em zircão de 1.794 Ma (LENHARO, 1998) e Pb/Pb em zircão de 1.824 Ma (COSTI *et al.*, 2000). A fácies seguinte é um biotita sienogranito porfirítico, com matriz de granulação fina, com idade de Pb/Pb em zircão de 1.822 Ma (COSTI *et al.*, 2000). A fácies seguinte é constituída por um biotita-feldspato alcalino granito, equigranular, com granulação média a grossa, de caráter *hipersolvus* e idade Pb/Pb em zircão de 1.818 Ma (COSTI *et al.*, 2000). A fácies mais recente é um topázio granito porfirítico, com idade de U/Pb SHRIMP em zircão de 1.815 Ma (LENHARO, 1998) e de 1.824 ± 20 Ma (BASTOS NETO *et al.*, 2014). Geoquimicamente estas fácies são de natureza alcalina, classificadas como granitos tipo A, com caráter metaluminoso a peraluminoso (HORBE *et al.*, 1991).

O Granito Madeira (Fig. 6) é um pluton de 60 km², com forma alongada na direção NE-SW. É o principal corpo mineralizado da província de Pitinga, sendo composto pelas fácies anfibólio-biotita sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito, feldspato alcalino granito *hipersolvus* porfirítico e albita granito (COSTI *et al.*, 2000). As idades encontradas para o Granito Madeira são de datação U/Pb SHRIMP em zircão de 1.810 Ma para a fácies biotita-feldspato alcalino granito e de 1.794 Ma para a fácies albita granito (LENHARO, 1998). As quatro fácies do Granito Madeira são descritas a seguir.

6.1 Anfibólio-biotita sienogranito

A fácies mais antiga e também maior em área é a anfibólio-biotita sienogranito, também denominada de granito rapakivi, ocorrendo nas bordas nordeste, noroeste e sudoeste do Granito Madeira (CARVALHO FILHO *et al.*, 1989; HORBE *et al.*, 1985).

Esta fácies possui textura equigranular a porfirítica, apresenta como minerais principais o feldspato potássico perítico, quartzo e plagioclásio, como minerais varietais a biotita e a hornblenda, e como minerais acessórios o zircão, a fluorita, e opacos (COSTI, 2000).

Esta fácies possui afinidade metaluminosa, e apresenta indícios de cristalização em níveis crustais rasos. Entre as evidências estão a presença de intercrescimentos micrográficos na matriz, além de intercrescimentos simplectíticos entre biotita e anfibólio (COSTI, 2000). Também ocorrem como evidências de contemporaneidade magmática com rochas vulcânicas os enclaves vulcânicos arredondados, próximos às zonas de contato, com bordas nítidas, que sugerem contraste de viscosidade (MINUZZI, 2005).

6.2 Biotita-feldspato alcalino granito

A fácies biotita-feldspato alcalino granito intrude a fácies mais antiga, e possui contatos reativos e fraturados com a fácies albita granito, formando greisens localmente no contato nas bordas norte, noroeste, sul e sudoeste (PIRES, 2005).

Esta fácies possui textura equigranular e localmente porfirítica, sendo composta majoritariamente por feldspato potássico perítico e quartzo. A biotita é o mineral varietal e o plagioclásio ocorre de forma reduzida a nula. Os minerais acessórios são fluorita, zircão, topázio e minerais opacos. Esta fácies possui afinidade metaluminosa a peraluminosa (PIRES, 2005).

Tanto a fácies biotita-feldspato alcalino quanto a fácies mais antiga (granito rapakivi) são intrudidas por um corpo de 2 km de diâmetro composto por outras duas fácies contemporâneas e interdigitadas: a *hipersolvus* e a albita granito, ambas de caráter peralcalino (COSTI, 2000).

6.3 Feldspato alcalino granito *hipersolvus*

A fácies feldspato alcalino granito *hipersolvus* possui textura porfirítica, com granulação fina a média. Sua coloração é rosa-avermelhada quando oxidada (COSTI *et al.*, 2000). Os fenocristais são majoritariamente feldspato potássico,

frequentemente substituído por albita, e subordinadamente quartzo. Na matriz, além de K-feldspato, quartzo e albita, ocorre biotita como mineral varietal e fluorita, zircão e opacos como minerais acessórios. Esta fácies sofreu albitização e epi-sienitização (COSTI, 2000; RONCHI *et al.*, 2011).

6.4 Albita granito

A fácies albita granito possui as mineralizações mais importantes do Granito Madeira, sendo a fácies mais tardia e evoluída (MINUZZI, 1993). Possui forma ovalada na direção N-S, com 1,8 km de comprimento e 1,5 km de largura.

A fácies albita granito é subdividida nas subfácies albita granito de núcleo e albita granito de borda, devido às características geoquímicas, petrográficas e metalogenéticas das mesmas (HORBE *et al.*, 1985; TEIXEIRA *et al.*, 1992). As relações de contato entre ambas subfácies são marcadas por alterações tardias, caracterizando uma zona transicional, denominada albita granito transicional (COSTI, 2000).

Esta fácies cristalizou entre 1.822 ± 22 Ma e 1.794 ± 19 Ma, tendo sofrido um forte processo hidrotermal em 1.784 ± 4 Ma (LENHARO, 1998).

As zonas de contato com a fácies biotita-feldspato alcalino granito são marcadas por feições pegmatóides, com concentrações variáveis de SnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , sendo muitas vezes estéreis nestes elementos (HORBE *et al.*, 1985; TEIXEIRA *et al.*, 1992). Ocorre ainda um depóstio criolítico disseminado e maciço, este último inserido no interior do albita granito de núcleo (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Os furos de sondagem registram média de 20 m de laterita, seguidos de uma faixa transicional gradual, antes de atingir a rocha não intemperizada (WEBER *et al.*, 2007).

A distribuição das fácies e subfácies do Granito Madeira é observada na figura 5. A seguir as subfácies do albita granito são caracterizadas, bem como os corpos pegmatóides e o depósito criolítico maciço associado.

6.4.1 Albita granito de núcleo

O albita granito de núcleo (AGN) é enquadrado como um granito *subsolvus*, com textura porfirítica e localmente seriada, e granulação fina a média. Possui coloração cinza escuro, com pontuações e manchas pretas quando inalterado e tons amarelados quando intemperizado (COSTI, 2000; BASTOS NETO *et al.*, 2005). Localmente apresenta variações em sua cor e composição, com zonas intercaladas

que predominam de maneira irregular ora vermelhas, ora amarelas, com contatos gradacionais entre si, além de uma pequena faixa friável (WEBER *et al.*, 2007).

O AGN é constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico em proporções similares (25-30%), e subordinadamente criolita (5%), polilitionita (4%), mica tetraférrica (anita, 3%), fluorita (3%), zircão (2%) e riebeckita (2%). Os minerais acessórios são cassiterita, pirocloro, columbita, torita, esfalerita, hematita, magnetita e galena, compondo em conjunto 4% do total da rocha. Os minerais xenotima, gagarinita, fluocerita, entre outros, são mais raros. Ocorrem ainda como minerais secundários quartzo microcristalino, topázio, fluorita e argilas em fraturas e mica, zircão e quartzo em cavidades miarólicas (COSTI *et al.*, 2005; PIRES, 2005; MINUZZI *et al.*, 2006; WEBER *et al.*, 2007; RONCHI *et al.*, 2011). As argilas foram identificadas como sendo illita e caulinita, por difratometria de raios X (WEBER *et al.*, 2007).

As paragêneses magmáticas do AGN são modificadas por processos de alteração hidrotermal, que ocorreram por todo o eixo central do albita granito durante estágios tardios da história de resfriamento do corpo magmático. Ocorreram sucessivamente criolitização, oxidação, silicificação, argilização e fluoritização (WEBER *et al.*, 2007).

Podem ser observadas porções vermelhas do AGN, oxidadas pela alteração da mica tetraférrica (anita) e da riebeckita. Mineralógicamente estas porções diferem do AGN não oxidado pela substituição parcial a total das micas tetraférricas por óxidos de ferro a partir das clivagens, chegando a envolver e preencher espaços intersticiais de cristais da matriz (WEBER *et al.*, 2007). A silicificação do AGN é marcada pela pervasão de uma massa de quartzo microcristalino associado a óxido de ferro, que corrói os fenocristais, a matriz albítica e a criolita maciça (WEBER *et al.*, 2007).

As porções amareladas do AGN são geradas pela argilização. A argilização é constituída de um agregado de cristais finos de illita e caulinita subordinada, que se distribuem em veios, pequenas fraturas ou de forma disseminada, atingindo feldspatos, a matriz albítica, os minerais da paragênese magmática original e a criolita maciça (WEBER *et al.*, 2007). A fluoritização é caracterizada por veios de fluorita, que corroem a polilitionita e são corroídos por argilização. Este processo ocupa também lugar entre clivagens, em especial da mica tetraférrica, associada com opacos, óxido de ferro e criolita branca tardia (RONCHI *et al.*, 2011).

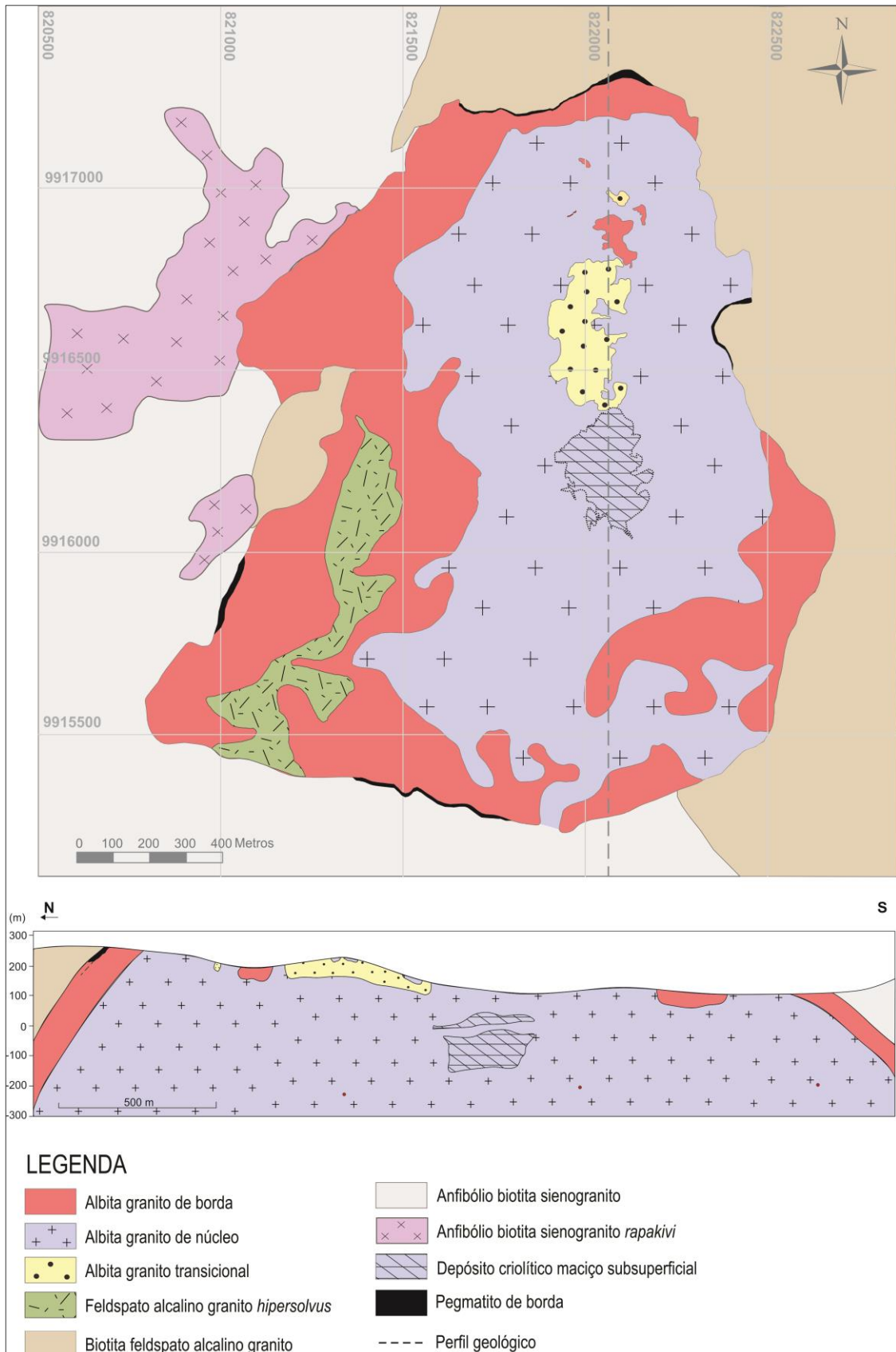


Fig. 6. Mapa geológico do Granito Madeira, adaptado de Minuzzi, 2005.

Ocorre ainda uma porção friável e fraturada no AGN, gerada possivelmente por uma falha, a qual teria permitido a percolação de fluidos meteóricos e causado o intemperismo desta rocha (WEBER *et al.*, 2007).

6.4.2 Albita granito de borda

O albita granito de borda (AGB) possui as mesmas texturas e mineralogia essencial que o AGN, porém com coloração vermelho escura a marrom e afinidade peraluminosa, apresentando alcalinidade menor que a do AGN (MINUZZI *et al.*, 2006).

Os minerais acessórios são cassiterita, zircão, pirocloro, columbita, hematita, clorita, fluorita, carbonatos, xenotima, galena, torita e outros opacos (COSTI, 2000). As maiores diferenças do AGB são a ausência dos minerais ricos em ferro (riebeckita e biotita), que desaparecem em função dos processos autometassomáticos, a presença abundante de óxidos de ferro, a presença de fluorita ao invés de criolita, além da presença de clorita e quantidades anômalas de zircão (COSTI, 2000; BASTOS NETO *et al.*, 2005).

6.4.3 Mineralizações

As mineralizações observadas nas subfácies AGN e AGB e nas porções pegmatíticas somam 164 Mt em teores de 0,17 % Sn, 0,20 % Nb₂O₅, e 0,024 % Ta₂O₅. Este minério é disseminado e relativamente homogêneo em suas porções que não sofreram alterações (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

A mineralização de Sn é constituída pela cassiterita magmática distribuída em porções quase idênticas no AGN e no AGB. Os minérios de Nb e Ta são obtidos tanto do pirocloro magmático, quanto do seu produto de alteração, a columbita. No AGN predomina o pirocloro, com quantidades maiores de columbita nas proximidades do Depósito Criolítico Maciço. No AGB predomina a columbita sobre o pirocloro (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Outra mineralização importante no albita granito é a de criolita (Na₃AlF₆), que ocorre tanto na forma disseminada por todo o AGN, com aproximadamente 150 M t e teor de 4,2 %, quanto na forma do Depósito Criolítico Maciço (DCM), com cerca de 10 M t e teor de 32% de criolita, no eixo central do AGN (BASTOS NETO *et al.*, 2005). No AGB, o mineral de flúor é a fluorita, e tanto a mineralização de criolita quanto a de fluorita possuem evolução polifásica (BASTOS NETO *et al.*, *op. cit.*).

O principal mineral que contém Y e ETRs em ambas as subfácies é a xenotima magmática. Há uma acumulação maior de xenotima no AGN pegmatítico e

em agregados dentro de cavidades miarolíticas, com teores de Y de 0,2 a 0,7 % Y_2O_3 . No AGB, o teor de Y possui valores $< 0,1$ % Y_2O_3 (BASTOS NETO *et al.*, 2005). Nas porções pegmatíticas foram estimados teores médios de 0,7 % de ETRL e 2,4 % de ETRP, causados principalmente pela presença de gagarinita e xenotima (PALUDO, 2015; PIRES, 2010). A xenotima do AGN quase não possui ETRL em sua composição, portanto, no AGN os ETRL estão concentrados em outros minerais, como pirocloro (MINUZZI *et al.*, 2006) e zircão (NARDI *et al.*, 2012), porém para a torita ainda não há dados.

O zircão ocorre com mais abundância no AGB (volume de até 5%) em relação ao AGN (2%) (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

6.4.4 Modelo genético

Para a formação das mineralizações do albita granito já foram propostos os modelos genéticos metassomático (HORBE *et al.*, 1985; TEIXEIRA *et al.*, 1992) e magmático (COSTI, 2000; LENHARO, 1998). Porém, o mais aceito atualmente é o modelo polifásico envolvendo autometassomatismo e hidrotermalismo (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Segundo o modelo polifásico, a formação do depósito iniciou em estágio magmático, com a participação de duas fontes distintas: mantélica (F e Nb), e crustal (Sn). A paragênese magmática inicial é composta por quartzo (I), microclínio, albita, riebeckita, biotita, cassiterita, zircão, pirocloro, torita e fenocristais de feldspato (albita e K-feldspato). A paragênese magmática tardia inclui quartzo (II), polilitonita, xenotima e criolita disseminada (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Quando a solubilidade das fases voláteis é excedida ocorre o autometassomatismo, onde a exsolução de fases aquosas oxidam minerais com ferro da região de borda da câmara magmática, primeiramente resfriada, formando o AGB. Segue-se uma fase hidrotermal, na qual fluidos salinos residuais, previamente desprovidos de CO_2 , ascendem das partes inferiores do albita granito, concentrando fluidos aquosos e voláteis na porção central do corpo magmático, onde o rebaixamento da temperatura *solidus* do sistema permite a formação dos pegmatitos. Nesta fase ocorre também o ápice da mineralização criolítica, formando o Depósito Criolítico Maciço e enriquecendo o minério criolítico disseminado (BASTOS NETO *et al.*, 2005; COSTI *et al.*, 2005).

A evolução hidrotermal das paragêneses magmáticas inclui a alteração de K-feldspato e albita em sericita (muscovita) e em argilominerais (illita, caulinita); a

alteração de riebeckita em clorita, peninita e óxidos de ferro; a alteração de biotita em clorita e óxidos de ferro; a alteração do pirocloro em columbita e óxidos de chumbo ou chumbo nativo; a alteração da torita em óxidos de ferro; e a solubilização parcial do zircão, com aparecimento de espaços vazios (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

A reativação de fraturas abriu o sistema hidrotermal, permitindo a entrada de fluidos meteóricos aquecidos em profundidade, implicando em diluições parciais do fluido mineralizador até a deposição da criolita maciça mais tardia, e resultando nas alterações de oxidação, silicificação e argilização (WEBER *et al.*, 2007, RONCHI *et al.*, 2011). A mineralização hidrotermal secundária de cunho pervasivo e/ou fissural acarretou na formação de pirita, fluorita e caulinita, além de galena e esfalerita em amostras superficiais de pegmatito (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

6.4.5 Depósito Criolítico Maciço

O Depósito Criolítico Maciço (DCM) está localizado no eixo central do AGN, em subsuperfície, cerca de 80 m acima do nível médio do mar até 165 m abaixo deste (MINUZZI *et al.*, 2006). É formado por lentes e/ou bolsões pegmatíticos sub-horizontais, veios e *stockworks* de criolita concentrados em três zonas: zona A (entre as cotas + 78 m e - 36 m), zona B (entre cotas - 10 m e - 163 m) e zona criolítica zero, a mais próxima da superfície (MINUZZI *et al.*, 2006; BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Os corpos são constituídos por criolita (cerca de 85 wt%), com cristais que podem chegar a 15 mm de diâmetro, além de quartzo, zircão, K-feldspato e galena (subordinada), distribuídos homogeneamente. Observa-se em alguns casos, a presença de fluorita associada a estes bolsões, preferencialmente ao longo de zonas fraturadas (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

6.4.6 Pegmatitos

Os bolsões pegmatíticos são observados nas áreas mais externas das subfácies AGN e AGB do albita granito, sendo observadas também porções de granito pegmatítico no AGN, ambos com composição bastante heterogênea. Possuem textura predominantemente porfirítica, podendo apresentar também textura seriada e transição entre ambas. Os fenocristais são de quartzo, ortoclásio, microclínio e de xenotima. A matriz é composta por albita, quartzo, ortoclásio e microclínio, contendo também micas e anfibólio. Como acessórios ocorrem zircão, xenotima, gagarinita, torita, cassiterita, pirocloro, columbita, polilitionita, riebeckita,

criolita, galena, esfalerita, hematita e genthelvita, em proporções diferentes (PALUDO, 2015; STOLNIK, 2015). Considerando a classificação de Rudenko para pegmatitos, estes podem ser classificados como portadores de elementos terras raras, do tipo ETR, U, Th e Nb (PALUDO, 2015).

Para os pegmatitos de amostras superficiais foi estabelecida a seguinte sequência genética: em uma matriz quartzo feldspático fina foram cristalizados os minerais xenotima, gagarinita, torita e cassiterita; posteriormente formou-se grande quantidade de polilitionita, seguida pela cristalização de galena e esfalerita; em sequência formaram-se grandes cristais de quartzo e genthelvita; por último todos estes minerais foram afetados por um processo de criolitização tardio que corroeu grande parte destes minerais, alterou a torita, e liberou hematita nas clivagens da polilitionita (PALUDO, 2015).

Além dos altos teores de ETRP, os pegmatitos possuem concentrações de Pb, Y, Li e Zr maiores que 10.000 ppm, e F com valores de até 44,4 %. Os teores elevados de U e Th são devidos à existência de U-Pb-pirocloro e torita, respectivamente (PALUDO, 2015).

6.4.7 Pegmatitos de Borda

Os pegmatitos de borda ocorrem no limite entre a subfacies AGB e a facies anfibólio biotita sienogranito nas porções sul e oeste do albita granito, entre o AGB e a facies biotita feldspato alcalino granito na porção norte do albita granito, e entre o AGN e a facies biotita feldspato alcalino granito na porção leste do albita granito (Fig. 5).

A transição entre a porção granítica e a de pegmatito de borda ocorre de forma transicional, diferindo pouco texturalmente e composicionalmente. As diferenças mais evidentes entre o granito e o pegmatito de borda é o aumento do tamanho e quantidade dos grãos de quartzo, aumento no grau de argilização dos feldspatos, maior quantidade de zircão, a maior alteração do zircão e da biotita, além do enriquecimento em minerais como a fluorita, a polilitionita e hematita secundária no pegmatito (FERREIRA, 2008). Além disso, foi constatada redução pela metade da quantidade de Na e Zn com relação à do albita granito, bem como o aumento significativo do teor de Rb (FERREIRA, 2008).

A formação dos pegmatitos em regiões de borda provavelmente se deu pela intensificação do hidrotermalismo nestas regiões. Estes pegmatitos, apesar de serem de borda, não estão nas zonas de cúpula do granito, que já foram erodidas, e

devem pertencer às zonas de conduto da percolação de fluidos residuais tardimagmáticos até o topo do plúton (FERREIRA, 2008).

6.4.8 Minerais portadores de U e Th no albita granito

As análises químicas de rocha total da fácies albita granito do Granito Madeira, em Pitinga, mostraram valores muito acima do *clarke* para os elementos radioativos urânio e tório (LENHARO, 1998; MINUZZI, 2005; PALUDO, 2015; PIRES, 2005; STOLNIK, 2015). Entretanto, os principais minerais portadores de elementos radioativos no albita granito foram apenas parcialmente estudados.

Os altos teores de urânio no albita granito são atribuídos à presença de U-Pb-pirocloro primário (12,2 wt% UO_2 , 29,8wt% PbO), cujo processo de alteração gera as fases intermediárias de Pb-U-pirocloro (16,2 wt% UO_2 , 10,9wt% PbO) e U-pirocloro (22,9 wt% UO_2 , 1,9wt% PbO), e a fase final columbita [(Fe, Mn) (Nb, Ta)₂ O₆] com conteúdo de $UO_2 < 2,4$ wt%. Todas as fases possuem concentração de $ThO_2 < 0,86$ wt%, de $Ce_2O_3 < 3,73$ wt%, e de F < 1,49 wt% (MINUZZI *et al.*, 2006).

O U-Pb-pirocloro primário é observado apenas nas partes menos alteradas do AGN. O Pb-U-pirocloro ocorre com mais frequência nas zonas criolíticas e nas regiões do AGN mais distantes do centro. O U-pirocloro é observado apenas na região transicional entre o AGN e o AGB (MINUZZI *et al.*, 2006). A columbita ocorre na região do DCM, na região transicional entre AGN e AGB, e no AGB, não tendo sido encontrado nas porções do AGN mais afastados do centro (MINUZZI, *op. cit.*).

A columbitização foi causada pelo aumento na vacância do sítio A do pirocloro, devido ao empobrecimento em Pb e Fe, paralelamente ao enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn até a formação da columbita, que tem assinaturas geoquímicas de Sn e U herdadas do pirocloro (MINUZZI *et al.*, 2006). Na zona de transição entre AGN e AGB ocorrem inversões na evolução, relacionadas à diminuição da atividade de F no fluido responsável pela columbitização. A distribuição de pirocloro e columbita mostra que a columbitização foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela formação do DCM (BASTOS NETO *et al.*, 2005).

Os grãos de pirocloro são de cor marrom a amarelo caramelo, euédricos a subédricos, de tamanho de até 0,41 mm. Os contatos com zircão e quartzo são retilíneos, enquanto os contatos com albita e criolita são reativos. As diferentes variações composicionais do pirocloro podem ocorrer dentro de um mesmo cristal, e a transformação de um para outro pode iniciar segundo planos preferenciais de fratura ou clivagem ou sem controle aparente. Na borda dos três tipos de pirocloro

ocorre óxido de ferro (MINUZZI *et al.*, 2006). A columbita possui quantidades variáveis de pirocloro relictos, mantendo a forma do pirocloro original, apresentando contato com quartzo, albita, zircão e criolita retilíneos, e contato irregular com a mica branca (MINUZZI, *op. cit.*).

A columbitização do pirocloro acarretou na liberação de significativo Pb e U, não incorporados na estrutura da columbita. A presença de cristais individuais e aglomerados opacos de galena e Pb nativo inclusos no pirocloro podem ter sido formados pelo Pb disponibilizado (MINUZZI *et al.*, 2006). Lenharo (1998) descreveu a presença de dois minerais neoformados constituídos essencialmente de urânio, sendo eles um óxido de urânio anedral (provável uraninita), comumente associado com columbita, e um silicato de urânio anedral (provável uranosilita), associado à pirita.

A principal fase concentradora de tório nas subfácies do albita granito é considerada a torita (BASTOS NETO *et al.*, 2005; LENHARO, 1998). São citadas possíveis variações da torita para uranotorita e presença de torianita (LENHARO, 1998).

Os grãos de zircão da subfície de núcleo, marcada pela afinidade peralcalina, possuem cristalização tardia e concentração média de 1.546 ppm UO₂, 8.243 ppm ThO₂ e média de Th/U de 5,33. Na subfície de borda, com afinidade peraluminosa, o zircão possui concentrações médias de 2.975 ppm UO₂, 6.649 ppm ThO₂ e média de Th/U de 2,23 (NARDI *et al.*, 2012). No albita granito, o zircão possui preferencialmente Hf ao invés do Th, ao contrário das demais fácies do Granito Madeira (LENHARO, 1998). Entretanto, pelo zircão ser um mineral abundante nas fácies do albita granito, em concentrações de 5% no AGB e 2% no AGN (BASTOS NETO *et al.*, 2005), pode influenciar na porcentagem total de U e Th na rocha.

Em ambas as subfácies os grãos de zircão são grandes, euedrais, bipiramidais, com inclusões de albita, magnetita, e cavidades preenchidas por criolita, micas e minerais opacos, mostrando em alguns casos núcleo metamórfico com muitas inclusões, e borda com zoneamento fino, não metamórfico e livre de inclusões (COSTI, 2000).

As análises de microsonda em grãos de xenotima nas subfácies do albita granito e em suas porções pegmatíticas não apresentam concentrações significativas de U e Th em sua fórmula estrutural (PALUDO, 2015; PIRES, 2010; STOLNIK, 2015).

A xenotima das porções pegmatíticas do albita granito é subédrica, prismática tabular, milimétrica a centimétrica, possui cor rosada em amostra macroscópica, e em lâmina delgada possui cor castanha. Comumente estão intensamente fraturadas, com as fissuras preenchidas por hematita, e com menos frequência estão inclusos na xenotima pirocloro, grãos grandes de torita e cristais da matriz (PALUDO, 2015; STOLNIK, 2015).

O mineral fluocerita é descrito como fase exsolvida do mineral gagarinita, e ambos minerais também possuem quantidades insignificantes de Th e U (PIRES *et al.*, 2006; PIRES, 2010).

CAPÍTULO II

E-mail de confirmação de recebimento da submissão do artigo “The thorite mineralization in the Madeira Sn-Nb-Ta world-class deposit (Pitinga, Brazil)”

Data: Tue, 16 Jan 2018 18:17:26 +0000 [16:17:26 BRST]

De: Ore Geology Reviews <EvisSupport@elsevier.com>

Para: ingrid.hadlich@ufrgs.br

Responder para: oregeo@elsevier.com

Assunto: Successfully received: submission The thorite mineralization in the Madeira Sn-Nb-Ta world-class deposit (Pitinga, Brazil) for Ore Geology Reviews

This message was sent automatically. Please do not reply.

Ref: ORGEO_2018_43

Title: The thorite mineralization in the Madeira Sn-Nb-Ta world-class deposit (Pitinga, Brazil)

Journal: Ore Geology Reviews

Dear Miss. Weber Hadlich,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Ore Geology Reviews. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into

EVISE® at: http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=OR

[GEO](#) and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My

Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Ore Geology Reviews

Have questions or need assistance?

For further assistance, please visit our [Customer Support](#) site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISE® via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

Copyright © 2018 Elsevier B.V. | [Privacy Policy](#)

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156677.

The thorite mineralization in the Madeira Sn-Nb-Ta world-class deposit (Pitinga, Brazil).

Ingrid. W. HADLICH¹, Artur C. BASTOS NETO², Nilson F. BOTELHO³, Vitor P. PEREIRA²

¹ Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, 91501-970, RS, Brasil. ingrid.hadlich@ufrgs.br.

² Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. artur.bastos@ufrgs.br, vitor.pereira@ufrgs.br.

³ Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70910-900, Brasília, DF, Brasil. nilsonfb@unb.br.

Abstract

The world-class Sn-Nb-Ta Madeira deposit is located at the Pitinga mine (northern Brazil). The deposit is associated with the albite-enriched granite facies of the A-type Madeira Granite (~1,820 Ma). The mine commercially extracts tin (cassiterite), Nb and Ta (U-Pb-pyrochlore and columbite). Fluorine (cryolite), Y, REE (xenotime), Zr (zircon), U (U-Pb-pyrochlore and zircon) and Th (thorite) are potential byproducts. This work presents a detailed study on the thorite mineralization from the albite-enriched granite subfacies: the core albite-enriched granite, the border albite-enriched granite and the associated pegmatites. The Madeira deposit is revealed in this work to be among the largest Th deposits in the world, with 164 Mt of homogeneously dispersed ore, with an average grade of 759 ppm ThO₂ in the rock, and higher concentrations (up to 1.8 wt.% ThO₂) in small pegmatites (average of ~0.51 wt.% ThO₂). Thorite compositions are either close to the thorite pole or correspond to relatively limited substitutions in the thorite-zircon-xenotime-coffinite solid solution system. The Fe concentration in thorite ranges from 0.11 wt.% to 29.56 wt.% Fe₂O₃ and in many cases is considered of structural nature, as well as part of the F content (up to 6.02 wt.% F). Thorites from all subfacies were strongly affected by hydrothermal alterations related to F-rich low-temperature aqueous fluids. The hydration of thorite allowed the introduction of M³⁺ cations (Y, REE, Fe, and Al) and F, and caused losses in Si and Th (average of ~48 wt.% ThO₂). The alteration also created a Fe-rich halo in thorite, with associated secondary minerals, likely Th-Fe-hydroxyfluorides and Y-Th-Fe-fluorcarbonates. The Th/U average ratio values in bulk-rock are 1.85 in the border albite-enriched granite, 3.82 in the core albite-enriched granite, and 19.85 in the associated pegmatites. This variation reflects a magmatic evolution pattern, with higher availability of U in earlier stages and depletion of U in late stages. At Pitinga, Th and U mineralization are divided into different minerals formed in distinct stages of the magma evolution. This feature is related to the richness of fluorine and the high alkalinity of the magma that greatly inhibited the early crystallization of zircon, as well of columbite, and favored the early appearance of U-Pb-pyrochlore. When the crystallization of hydrous silicates reduced the alkalinity, the crystallization of zircon (from a magma depleted in U, Nb, Ta and LREE) become intense, accompanied by thorite and xenotime.

Keywords: thorite, thorium, solid solution, albite-enriched granite, Pitinga, Brazil.

1. Introduction

Thorium (atomic number 90) and uranium (92) are actinides. The actinide series encompasses the 15 metallic chemical elements with atomic numbers from 89 to 103, which are actinium through lawrencium. Th and U are both enriched and widely distributed in the continental crust. Th abundances are two to three times higher than those of uranium. In the upper continental crust, the average Th concentration is 10.5 ppm (Rudnick and Gao, 2003), whereas that for U is 3 ppm (Clark et al., 1966). The averages increase in granites/rhyolites to 15 ppm for Th and 4.5 ppm for U (Cuney and Kyser, 2008).

Th occurs only as Th^{4+} in natural systems. The most important inorganic complexes of Th^{4+} , in increasing order of pH, are $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$, ThF_2^{2+} , $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$ and $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ (Pointer, 1987). U may be U^{4+} , U^{5+} and U^{6+} . In magmas with low oxygen fugacity U^{4+} dominates and is highly immobile in solution (Cuney and Kyser, 2008). U^{6+} is typical of oxidizing conditions and is more soluble in silicate melts. In solution, U^{6+} forms the ion uranyl (UO_2^{2+}), which has high mobility and forms complexes with CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} and F (Langmuir, 1978; Cuney and Kyser, 2008). In silicate melts, Th and U dissolve according to the degree of depolymerization of the magma, which in turn depends on the composition of the melt (Cuney, 2010). In alkaline melts, the high K, Ca, and especially Na contents are responsible for the breakage of the Si-Al tetrahedral chains, allowing the depolymerization and solubility of large high-charge ions such as Th, U, Zr and REE (Cuney and Kyser, 2008). However, the alkalinity of the melt becomes negligible in the presence of abundant F, which reacts with Al to form AlF_6^{-3} , depolymerizing the aluminum-silicate tetrahedral chain (Cuney and Kyser, 2008).

Geochemically, Th^{4+} and U^{4+} are very similar because they have the same ionic charge and very similar ionic radii of 1.02 Å and 0.97 Å (coordination VIII), respectively. As a result, they tend to occur in the same minerals and substitute one another (Krauskopf, 1967). As a consequence of their high charge and large ionic radii, Th and U do not fit the structure of most common silicates. Thus, they are highly enriched in magmatic fluids in late stages of differentiation and concentrate mainly in accessory minerals (Pointer, 1987). In the minerals in which they are present, Th and U substitute or are replaced by elements with similar charges or ionic radii such as Ca, Zr, Hf, Y, REE, Ta, Nb, and Ti (Krauskopf, 1967; Pointer, 1987).

Currently, approximately 11% of global electricity is generated by 438 nuclear reactors, which require up to 66,883 t of U annually (WNA, 2015). The estimated increase in the necessity for U is 30% by the year 2035, considering 68 reactors under construction

(IAEA, 2014). After the Fukushima accident (Lipsky et al., 2013), some countries started to shift their energy matrixes to lessen the importance of nuclear fuel. Even so, to meet the needs of the nuclear energy industry, it is necessary to discover new deposits, develop new technologies and, above all, achieving long-term energy security through the introduction of the abundant natural Th resources as fuel (IAEA, 2016). Such new cycles and fuel technologies based on Th are already being developed (e.g., Bjork, 2013; Hargraves, 2012; Kakodkar, 2009; OECD-NEA, 2015; Sinha, 2013). In the near future, with the development of Th-fuelled reactors coupled with the demand for REE, Th could be first obtained as a by-product of the REE-Th bearing minerals, with the REE providing most of the extraction costs. Subsequently, demand for Th could be satisfied by exploiting primary Th minerals such as thorite (Cuney and Kyser 2008).

The total world Th reserves are 6.3 Mt. The largest reserves are in India (847,000 t), Brazil (632,000 t), USA (595,000 t), Australia (595,000 t), Egypt (380,000 t), Turkey (374,000 t) and the CIS (excluding Russia) (1.5 Mt) (IAEA, 2014). Table 1 summarizes the characteristics of the main world rock-hosted Th deposits. The Th sources (IAEA, 2016) are placer deposits (2.2 Mt), deposits associated with carbonatite (1.8 Mt), vein-type deposits (1.5 Mt), deposits associated with alkaline rocks (0.6 Mt) and others (0.1 Mt). The deposits associated with alkaline rocks represent 9.4% of the Th resources and are more commonly of high tonnage and low grades (Cuney, 2009).

The high solubility of U, Th and others high field strength (HFS) elements leads to continuous enrichment during magma fractionation and the simultaneous enrichment of these elements lead to crystallization of a number of complex Zr, REE, Th, U, Nb and Ta minerals. Thus, U and Th are incorporated concomitantly in a wide range of accessory minerals (Table 1). However, the environmental and health problems inherent to radioactive waste incur extra costs in the managing of Th- and U-bearing ores. Only the simultaneous extraction of metals associated with Th and U can make economically viable the mining of such deposits (Cuney, 2014).

This paper is focus on the thorite mineralization associated with the Madeira Sn-Nb-Ta-cryolite (REE, U, Th, Zr, and Hf) deposit. This deposit contain 164 Mt of disseminated ore related to the albite-enriched granite facies of the Madeira A-type granite (~1.83 Ga). The Madeira deposit stands out for reserves and contents of Th (Table 1) and, in contrast with all other Th deposits, is the only one in which virtually all Th is contained in thorite. Due to this feature and to the complexity of the mineralogical study of thorite, this paper is focus only on the Th mineralization. The U mineralization will be object of a specific study.

Table 1

The Pitinga mine Th mineralization and comparison with major thorium rock-hosted deposits in the world.

Deposit and location	Tectonic setting	Ore age (Ma)	Deposit type	Host rock/structure (other associated rocks)	Ore minerals (minerals of potential interest)	Economic parameters
Madeira, Pitinga North Brazil	Guianas Shield, Amazonas craton	1.822 - 1.794	Alkaline rock-hosted	Albite granite (alkali-feldspar granite, and amphibole-biotite-granite)	Thorite, pyrochlore (cassiterite, columbite, xenotime, and cryolite)	164 Mt at 759 ppm ThO ₂ (123 kt Th) and 328 ppm UO ₂ (52 kt U) ^a
Kvanefjeld, Ilimaussaq, South Greenland	Eastern Gardar intracratonic rifting province	1.280 - 1.140	Alkaline rock-hosted	Nepheline syenite and lujavrite (alkali granite, pulaskite, and nauajite)	Steenstrupine, monazite, eudialyte and thorite (pyrochlore and rinkite)	673 Mt at 868 ppm ThO ₂ (644 kt Th) and 248 ppm UO ₂ (184 kt U) ^b
Bokan Mountain, Southeast Alaska	Alexander terrane, western Canadian Cordillera	151 ± 5	Alkaline rock-hosted	Aegirine granite, veins and shear zones (riebeckite granite and aegirine syenite)	Uranothorite, uraninite, U-rich thorianite, coffinite and allanite	562 kt at 0.54-0.76 wt.% ThO ₂ (1,977 t Th) and 0.15-0.33 wt.% UO ₂ (635 t U) ^c
Ghurayytah, Hijaz region, Saudi Arabia	Northwestern Arabian Shield	620 - 530	Alkaline rock-hosted	Leucocratic microgranite	Monazite, uraninite and thorite (pyrochlore, columbite, cassiterite, and xenotime)	440 Mt at 399 ppm ThO ₂ (175 kt Th) and 117 ppm UO ₂ (51 kt U) ^d
Nechalacho (former Thor Lake), Canada	Great Slave Lake shear zone	2.094 ± 10	Alkaline rock-hosted	Riebeckite syenite, pegmatite dike (gabbro, quartz syenite, and riebeckite granite)	Uranothorite, allanite, bastnaesite (pyrochlore, columbite, and apatite)	65.213 Mt at 172-184 ppm ThO ₂ (11,264 t Th) ^e
Sæteråsen, Vestfold, Norway	Oslo Graben	Permian	Alkaline rock-hosted	Trachyte	Euxenite and pyrochlore (chevkinite, fergusonite, and apatite)	8 Mt at 490 ppm ThO ₂ (3,920 t Th) ^f
Fen Complex, Telemark, Norway	Telemark Block, Oslo Graben	600	Carbonatite-hosted	Hematite-rich carbonatite and ankerite-dolomite carbonatite	Monazite, bastnasite and parisite (hematite)	200 Mt at 0.13-0.4 wt.% ThO ₂ (150 kt Th) ^g
Barreiro, Araxá, Brazil	Alto Parnaíba uplift	98-77	Carbonatite-hosted	Lateritic profile, veins, dolomite, calcite carbonatites (quartzites and mica shale)	Pyrochlore, thorianite and monazite (apatite and barite)	2.6 Bt at 0.09 wt.% ThO ₂ (1.2 Mt Th) ^h
Morro do Ferro, Brazil	Poços de Calda Plateau	83-64	Carbonatite-hosted	Lateritic profile (magnetite dyke and syenitic rocks)	Uranothorite (fluorocarbonates)	1.44-2.36 wt.% ThO ₂ (35 kt Th); 110-120 ppm UO ₂ (100 t U) ⁱ

The table was compiled using the following sources, which are listed alphabetically: Armstrong, 1985; Bowring et al., 1984; Costi et al., 2000; Cuney and Kyser, 2008; Davidson, 1982; Drysdall et al., 1984; Duncan and Willet, 1990; Lalande, 1977; Lenharo, 1998; MacKevvet, 1963; Oliver et al., 1999; Sæther, 1954; Scott and Scott, 1985; Sørensen et al., 1974; Staatz, 1978; Stoezer, 1986; Stumpfl and Kirikoglu, 1985; Thompson, 1988; Ulbrich et al., 2002. ^aThis study. ^bU resources (indicated+inferred) and grade from Greenland Minerals and Energy Ltd. (2016), cut-off at 150 ppm U₃O₈; Th resources and grade estimated considering an average Th/U = 3.5 (Clausen, 1982). ^cPotential resources and grades from the US Geology Survey (Staatz et al., 1980). ^dPreliminary estimates of tonnage and grade from Drysdall et al. (1984). ^eResources (indicated+inferred) from Avalon Rare Metals Inc. (2011), cut-off at 1.6% REO. ^fPreliminary estimates of tonnage and grade from Ihlen (1983). ^gEstimated resources by 21stNorth (2014), with confirmed inferred resources of 84 Mt, cut-off at 0.8% REO; Th grade after Sæther (1954) in enriched rocks, less enriched rocks average 240 ppm (21stNorth, 2014); Th tonnage estimated by the US Geological Survey (Olson and Overstreet, 1964), not confirmed by the Geological Survey of Norway. ^hEstimated resources for the residual ore and fresh rock reported for CBMM (2012); Th average grade and tonnage after Gentile and Figueiredo Filho (1996). ⁱGrades and tonnage after Gentile and Figueiredo Filho (1996).

2. Previous works

2.1 Geological setting

The Pitinga Province is located (Fig. 1) in the southern portion of the Guyana Shield (Almeida et al., 1981), in the Tapajós-Parima Tectonic Province (Santos et al., 2000). The Pitinga Province is the largest Sn producer in Brazil. The alluvial ore deposits were discovered in 1979 (Veiga et al., 1979) and are almost exhausted. The primary ores are associated with two main tin-bearing granites, the Madeira and Água Boa A-type granites (Fig. 1). Both of them are part of the ~1.830 Ma Madeira Suite (Costi, 2000). The Madeira deposit, which has been exploited since 1989, is associated with the Madeira granite (Fig. 2). Moreover, a number of small greisens associated with the Água Boa granite have been intermittently exploited.

The volcanic rocks of the Iricoumé Group (Veiga et al., 1979) predominate in the province (Fig. 1). They have $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ zircon ages between 1881 ± 2 and 1890 ± 2 Ma (Ferron et al., 2006). They comprise mostly effusive and hypabyssal rhyolites, highly welded ignimbrites, ignimbritic tuffs, and surge deposits formed in a subaerial environment with cyclic effusive and explosive activities (Pierosan et al., 2011a, 2011b; Simões et al., 2014).

The Madeira granite contains four facies (Fig. 1 and Fig. 2). The older facies is an amphibole-biotite syenogranite (rapakivi granite). The biotite-K-feldspar granite facies is peraluminous, equigranular, and locally porphyritic. The alkali feldspar hypersolvus porphyritic granite facies has K-feldspar phenocrysts in a fine- to medium-grained matrix dominantly composed of K-feldspar and quartz. According to Costi (2000), the hypersolvus granite and the albite-enriched granite were emplaced simultaneously and then interacted and intruded into the older facies.

The albite-enriched granite is divided into the subfacies core albite-enriched granite (CAG) and border albite-enriched granite (BAG). The CAG is a subsolvus granite, porphyritic to seriate in texture, fine- to medium-grained, and composed of quartz, albite, and K-feldspar in approximately equal proportions (25-30%). The accessory minerals are cryolite (5%), polythionite (4%), green-brown mica (3%), zircon (2%), and riebeckite (2%). Pyrochlore, cassiterite, xenotime, columbite, thorite, magnetite and galena occur in minor proportions. The BAG is peraluminous and presents texture types and essential mineralogy similar to the CAG, except for the richness in zircon, the presence of fluorite instead of cryolite, and the non-occurrence of iron-rich minerals, which have almost completely disappeared due to an autometasomatic process (Costi et al., 2000, 2010).

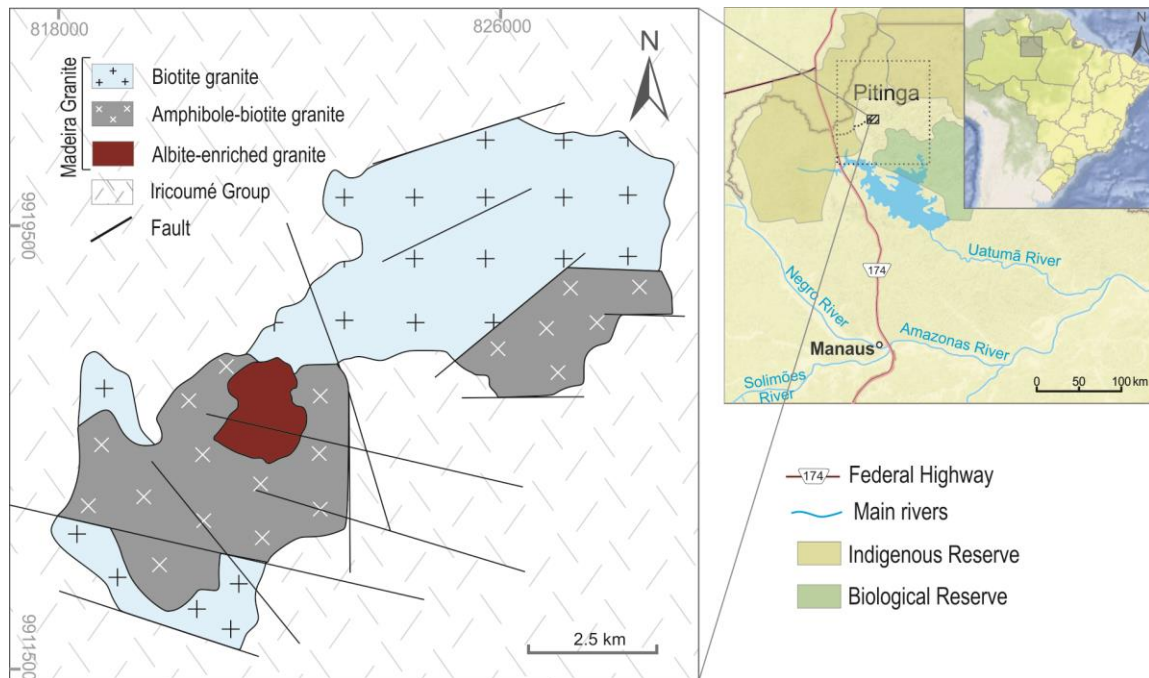


Fig. 1. Location map and geological map of the Madeira Granite (modified from Costi, 2000).

2.2 The Madeira Sn-Nb-Ta deposit and associated U-Th mineralization

The Madeira deposit corresponds to the albite-enriched granite (Fig. 2) (CAG + BAG). The disseminated ore has a grade of 0.17 wt.% Sn (cassiterite), 0.20 wt.% Nb₂O₅) and 0.024 wt% Ta₂O₅ (both in pyrochlore and columbite). The potential byproducts of the disseminated ore are F (cryolite), Y and HREE [xenotime and gagarinite-(Y)], Zr and Hf (zircon), U (pyrochlore and zircon) and Th (thorite). In addition, in the central portion of the Madeira deposit, in subsurface, there is a massive cryolite deposit of 10 Mt (at 31.9% Na₃AlF₆) (Bastos Neto et al., 2005, 2009; Minuzzi et al., 2006a).

A striking feature of the albite-enriched granite is the homogeneity in the distribution of Sn, Nb, Ta and REE due to the richness in F and the formation of F complexes that transported and homogeneously distributed the metals throughout the albite-enriched granite (Bastos Neto et al., 2009). Although, there are zones in which particular minerals may be considerably abundant; they are of four types:

- 1) The pegmatitic albite-enriched granite occurs as pods and bands with ~50 cm of thickness (rarely, up to 10 m thick, Stolnik, 2015) with gradational contact; they have the same minerals of the CAG but polyolithionite, riebeckite, xenotime and thorite are more abundant and larger than in the CAG.

- 2) The pegmatite veins (PEG), which are not mappable, frequently occur in the central, northern and northwest parts of the CAG with thickness ranging from a few centimeters to 2 m. They are heterogeneous, more commonly porphyritic, with phenocrystals

of quartz, K-feldspar, xenotime, thorite, cryolite, polyolithionite and riebeckite. The matrix is composed of albite, quartz, K-feldspar, polyolithionite, cryolite and riebeckite; the accessory minerals are zircon, cassiterite, pyrochlore, columbite, galena, sphalerite, hematite, gagarinite and genthelvite (Paludo, 2015).

3) The border pegmatites (BPEG) are observed in the contact between the BAG and the older facies (Fig. 2). The BPEG is characterized by the increased amounts and sizes of quartz and zircon, by the advanced alterations of K-feldspar and biotite, and by the local enrichments in fluorite, polyolithionite, thorite and secondary hematite (Lengler, 2016).

4) The massive cryolite deposit consists of several bodies of massive cryolite intercalated with the CAG and hypersolvus granite; they are subhorizontal, up to 300 m long and 30 m thick, and are composed by cryolite crystals (~87 vol.%), quartz, zircon and feldspar (Minuzzi et al., 2006a).

Thorite is the only Th mineral identified in the albite-enriched granite and it was never studied before. The high grades of U in the albite-enriched granite have been attributed to the primary U-Pb-pyrochlore (12.2 wt% UO₂, 29.8 wt% PbO), whose hydrothermal alteration formed successively Pb-U-pyrochlore and U-pyrochlore (22.9 wt% UO₂) until the breakdown of the pyrochlore structure with columbite formation. The columbite (UO₂ < 2.4 wt%) did not incorporate significant amounts of Pb and U. The Pb released formed galena and native lead, but U-bearing secondary minerals were not identified at this time (Minuzzi et al., 2006b). U-Pb-pyrochlore occurs mainly in the less- hydrothermal altered portions of the CAG. Columbite is more common in BAG and in CAG closer to the massive cryolite deposit

The zircons from the albite-enriched granite have preference for Hf instead of Th (Lenharo, 1998). The zircons from CAG present average concentrations of 1.546 ppm UO₂, 8.243 ppm ThO₂ and a Th/U ratio of 5.33, whereas the zircons from BAG present average concentrations of 2.975 ppm UO₂, 6.649 ppm ThO₂ and a Th/U ratio of 2.23 (Nardi et al., 2012). Xenotimes from the albite-enriched granite and pegmatites veins do not have significant concentrations of Th and U (Bastos Neto et al., 2012; Paludo, 2015; Pires, 2010; Stolnik, 2015).

2.3 Genetic models for the albite-enriched granite and the Madeira deposit

Two main models were proposed to explain the origin of the albite-enriched granite. Costi et al. (2009) consider that the CAG is the result of a phase-separation process, or immiscibility, similar to that registered by Thomas et al. (2006) in the Erzgebirge; the peralkaline phase had separated from a parental melt, most probably slightly peralkaline to metaluminous. Bastos Neto et al. (2009, 2014) consider that the A-type magmatism at Pitinga

evolved from a post-collisional extensional setting in what was likely a within-plate setting, in which extensional and transtensional tectonic regimes occurred. In this context, the albite-enriched granite magma is related to the third step of the isotherm rise, which occurred when mantle fluid ascended further into the crust, promoted fenitization-type reactions (Martin, 2006) in rocks previously enriched in Sn, and introduced elements such as F, Nb, Y, REE, and Th in anomalous concentrations. It is possible that these rocks were already being fenitized in the previous stage and that the last stage allowed for the input of an F-rich fluid that generated metasomatism, causing the differential for the rock to become fusible.

As regard the evolution of the magma, Lenharo (1998) and Costi (2000) considered the evolution into an extremely Na-, F-enriched residual melt. However, Lenharo believed that the massive cryolite deposit was formed from a residual, fluorite-rich melt that became immiscible in the silicate melt. Costi interpreted this association to mean that at the point of saturation in H₂O, the residual extremely F-enriched fluid split into an aqueous, relatively F-poor portion and a low-H₂O, Na-, Al-, F-rich residual portion. The H₂O-depleted Na–Al–F-rich fraction caused the formation of massive cryolite bodies. The H₂O-rich portion formed the associated quartz-, feldspar- and mica-bearing pegmatitic rocks. According to Bastos Neto et al. (2009), the extreme F-enrichment in the residual melt is unlikely to have been attained, for the reason that the F content was buffered by the crystallization of magmatic cryolite (Dolejs and Baker, 2007). Furthermore, fluid inclusions data (Bastos Neto et al., 2005; Ronchi et al., 2011) prove that the massive cryolite deposit formed from an aqueous saline, F-rich hydrothermal fluid.

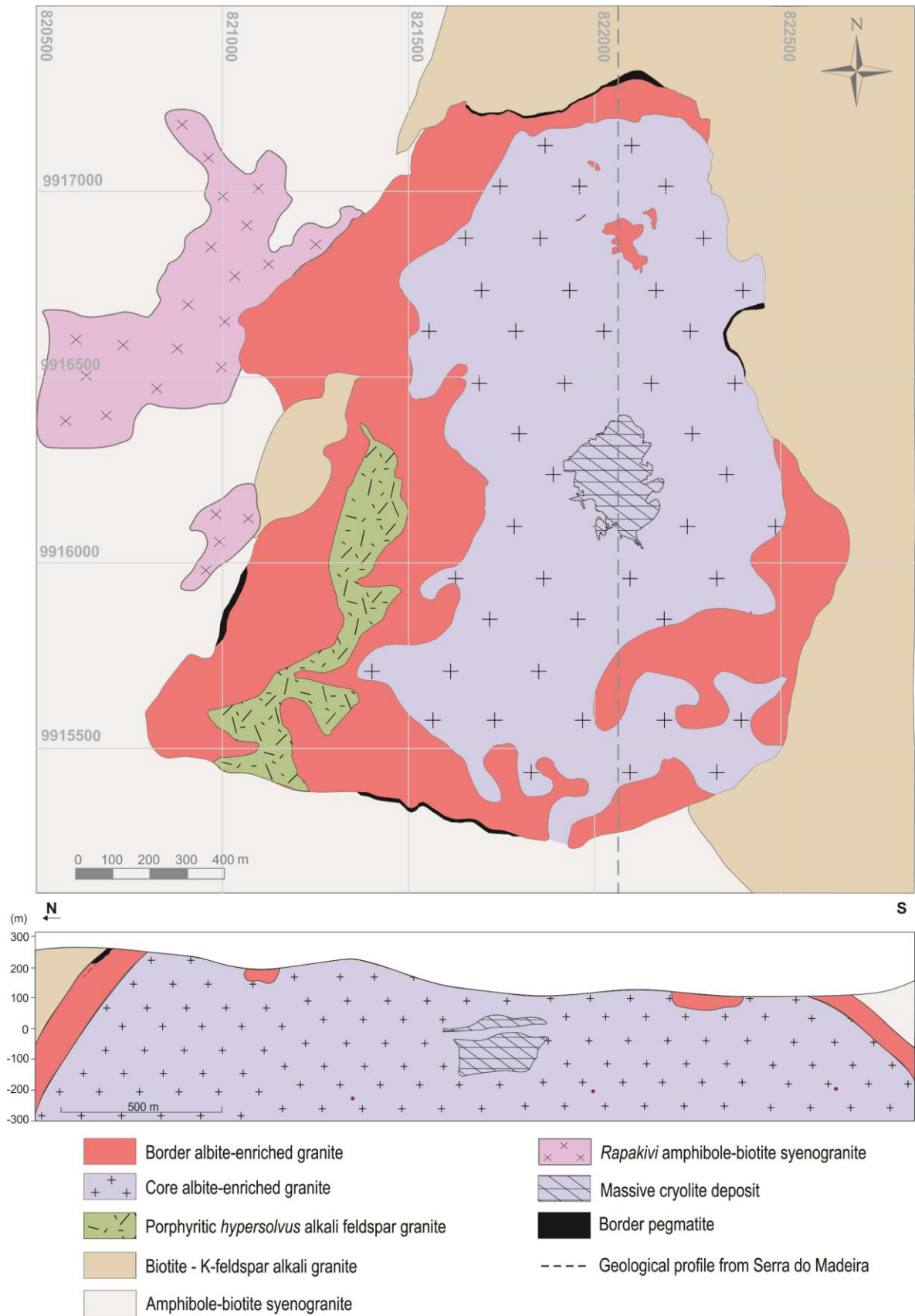


Fig. 2. Geological map of the albite-enriched granite (modified after Minuzzi, 2005).

3. Materials and methods

The available chemical data on the albite-enriched granite were reviewed with the aim of defining the potential of each subspecies for U and Th. Most of the data on geochemical whole-rock (268 analyses) used in this work were obtained by the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) research group and may be accessed in these works: Bastos Neto et al. (2005, 2009); Lengler (2016); Minuzzi et al. (2005, 2006a, 2006b, 2008); Paludo (2015); Pires (2005, 2010) and Stolnik (2015). The data base was completed with data published by other research groups: Costi (2000), Costi et al. (2005, 2009) and Lenharo (1998).

Minerals were described and identified by combining their optical properties, chemical analyses and X-ray diffractometry patterns. A total of 70 thin sections were re-examined. In order to obtain detailed textural data, fifteen thin sections were examined by scanning electron microscopy (SEM) with qualitative analysis using an energy-dispersive X-ray detector (Zeiss, model EVO MA10) in the Center for Microscopy and Microanalysis at the UFRGS.

Thirteen samples with thorite were selected for electron probe microanalysis (EPMA) carried out at the EPMA Laboratory of the University of Brasilia (UnB) with a JEOL JXA-8230 equipped with five WDS spectrometers for quantitative analysis and one EDS for qualitative analysis. The concentrations of F, Al, Si, Nb, P, Hf, Ca, Mn, Y, Fe and Zr were determined with an accelerating voltage of 15 kV and 10 nA of sample current, whereas the concentrations of Th, U, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, La, Ce, Pr, Nd and Pb were determined with an accelerating voltage of 20 kV and 50 nA. Each element was analyzed with a beam diameter of 1 μm . The counting times on the peaks were 10 s for all elements and half that time for background counts on both sides of the peaks.

The $K\alpha$ lines were used for the determination of: Ca, Fe, Mn, F, Si, Al and P; $L\alpha$ lines for La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Lu, and Y; $L\beta$ lines for: Pr, Sm, Dy, Ho, Zr and Nb; $M\alpha$ lines for: Th and Hf, and $M\beta$ lines for U and Pb. The following crystals were used: TAP for Si and Al; PETJ for Ca, Nb, P, Hf, Y, Th, Pb; PETH for Zr and U; LIF for Mn, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Ho, Tb, Tm, Yb, Lu; LIFH for Fe, La, Ce, Pr, Nd; LDE1 for F. Interference corrections were applied in all cases of peak overlap. The following standards were used: microcline (Si and Al); apatite (P); andradite (Ca and Fe); topaz (F); vanadinite (Pb); MnTiO_3 (Mn); $\text{YFe}_2\text{O}_{12}$ (Y); LiNbO_3 (Nb); LiTaO_3 (Ta); ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , UO_2 , and synthetic REE-bearing glasses.

Considering the wide range of elements analyzed, the routine checks on calibration accuracy and the manual selection of points in homogeneous areas (in the EPMA zoom), the

low totals obtained in this study are inferred to be mainly due to the presence of water. It is accepted in the literature (Förster, 2006; Frondel, 1958; Pointer et al., 1988) that uncertainties in the analysis of U-Th minerals are greater than in most EPMA work, and although it is not possible to quantify the errors involved, they are considered insufficient to affect the interpretations resulting from the analyses.

Crystallographic studies were performed in the X-Ray Diffraction Laboratory at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul using a Siemens D500 X-Ray Diffractometer (XRD) with a scanning step of $0.05^\circ 2\theta$, a time of 1 s, between 5 and $100^\circ 2\theta$, $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5418 \AA) and a Ni filter. Crystallographic parameters were determined using the *UnitCell* program (Holland and Redfern, 1997).

4. Results

4.1 Petrography and SEM

4.1.1 Thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG)

Thorite from the CAG as well as from the BAG occurs as single crystals with sizes from 0.1 to 2.0 mm that are more compatible with the matrix. The thorite predominant form is that of fairly elongated biconvex lenses (Fig. 3A and B). The crystals shape results from the formation of an iron oxide aureole due to the alteration of a previously prismatic crystal. In sections that are perpendicular to the *c* axis, the iron oxide halo leaves the thorite with the crystal section rounded (Fig. 3C). A typical associated feature is Fe venules filling fractures with a radial arrangement from the most altered thorite grains in the rock matrix (Fig. 3D). When included in other minerals, especially in the case of quartz which preserves it from hydrothermal alteration, the euhedral character of the crystals can also be preserved (Fig. 3E).

In thin section, thorite grains from the albite-enriched granite are invariably isotropic, with no discernible optical properties (Fig. 3A-H). Hydration and metamictization are both responsible for its opaque appearance. A relict translucent part in the middle of a highly altered euhedral thorite grain was found in only one sample (Fig. 3E). Thorite commonly occurs in the matrix of quartz, albite and K-feldspar (Fig. 3C and D), but it may also be included in quartz, polythionite or surrounded by hydrothermal cryolite in CAG (Fig. 3F) or by hydrothermal fluorite in BAG. In many cases, an association with zircon (thorite growing from the surface of the zircon) is observed. It seems to be casual under the microscope (Fig. 3F and G), but BES images (Fig. 4C and D) reveal that it is a typical feature of these minerals in the albite-enriched granite.

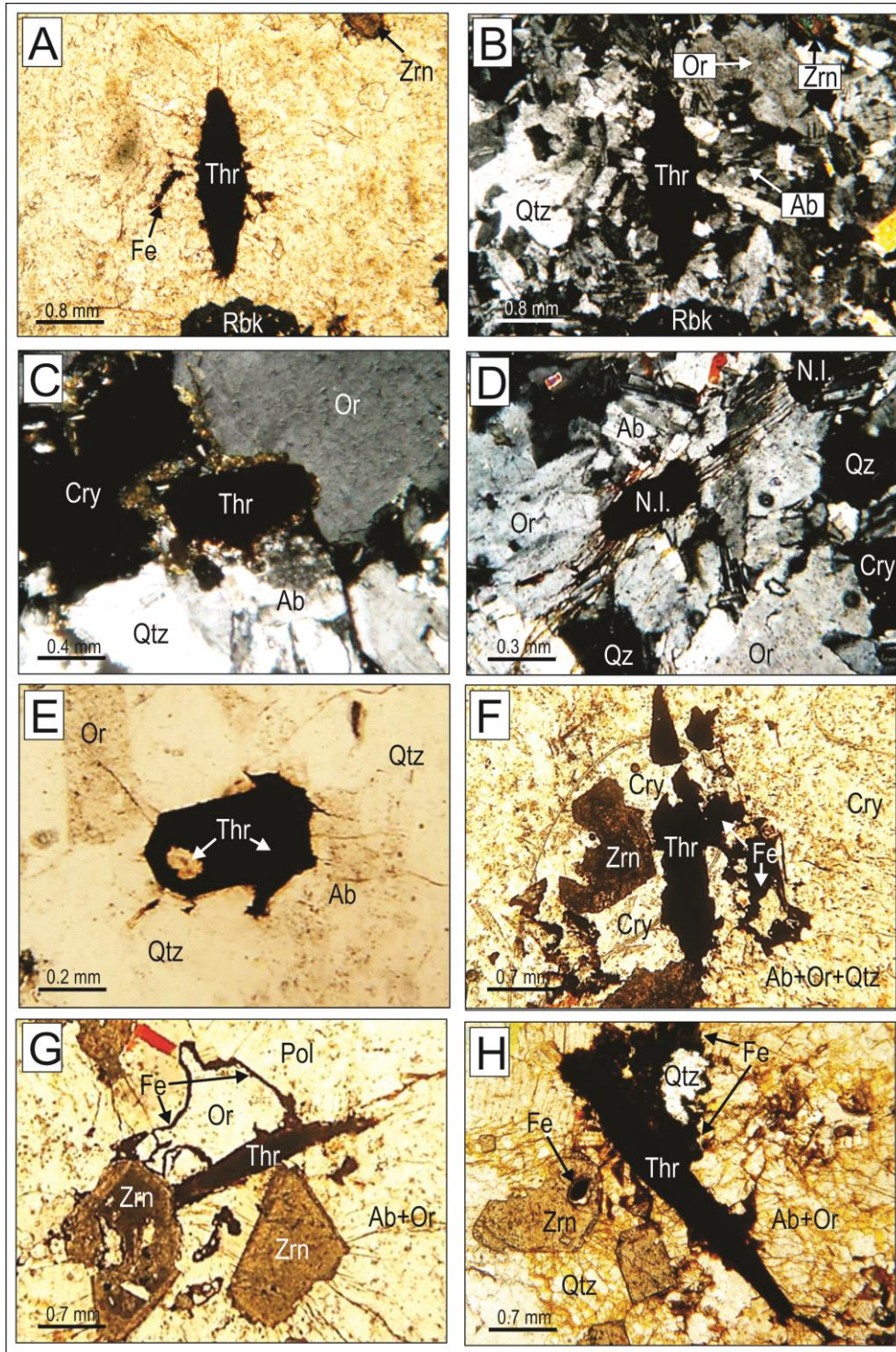


Fig. 3. Petrographic features of thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG). (A) Typical thorite from the albite-enriched granite, P.L. (B) Same as in A, thorite in the matrix with albite, quartz and K-feldspar, X.L. (C) Rounded thorite section perpendicular to the *c* axis, with an alteration halo associated with the presence of cryolite, X.L. (D) Non-identified Fe-Th-Si mineral petrographically similar to thorite, X.L., (E) Euhedral thorite grain partially included in quartz with a relict translucent thorite portion, P.L. (F) Corroded and fragmented thorite and zircon grains surrounded by hydrothermal cryolite, iron oxide spread interstitially, P.L. (G) Thorite growing from the surface of the zircon, iron oxide as thorite rims and spread interstitially in the matrix, P.L. (H) Thorite grain from BAG with iron oxide rim, which connects with an iron oxide mass; A strong yellow alteration composed of clayey minerals and fluorite is observed in the matrix, P.L. Abbreviations: Ab = albite, Cry = cryolite, Fe = iron oxide, Or = orthoclase, Pol = polyolithionite, Qtz = quartz, Rbk = riebeckite, Thr = thorite, Zrn = zircon, N.I. = non-identified, P.L. = parallel-polarized light, X.L. = cross-polarized light.

Petrographically, the contact between thorite and the matrix minerals is commonly abrupt, either rectilinear or undulated. However, the contact with hydrothermal cryolite in CAG is characterized by corrosive features, and the thorite becomes either strongly rounded or fragmented (Fig. 3F), similar to the contacts of hydrothermal cryolite with pyrochlore and zircon. Because of all these petrographic features, thorite in the CAG as well as in the BAG is considered a primary mineral that was crystallized mainly in the late magmatic stage. It was affected and altered by F-rich hydrothermal fluids.

Backscattered (BSE) images allowed the observation of textural and compositional variations inside thorite grains and their relationships with other minerals. The best preserved thorite grain from the albite-enriched granite shows a small relict of a compositionally homogeneous non-altered thorite (Fig. 4A). In the same grain, Fe-Zr-rich thorite occurs in the borders as a solid solution. Phases with intermediate composition in the thorite-zircon solid solution system are more abundant in the samples in which thorite and zircon are associated (Fig. 4B, C and D). In thorite grains, these phases constitute Zr-rich thorite, and in zircon grains these phases are Th-rich zircon. They appear as irregularly shaped masses and are distinguishable in BSE images by their color, which is intermediate to those of thorite and zircon. In zircon grains, it occurs preferentially in the marginal portions of the grain, limited by crystal growth faces (Fig. 4B, C and D). In one sample, this intermediate phase is channeled by microveins that connect zircon and thorite (Fig. 4D). Inside zircon grains it is also observed thorite inclusions with up to 10 μm of diameter and irregular shapes (Fig. 4C). Features involving thorite, zircon and its solid solution intermediate phases are considered primary in the albite-enriched granite evolution.

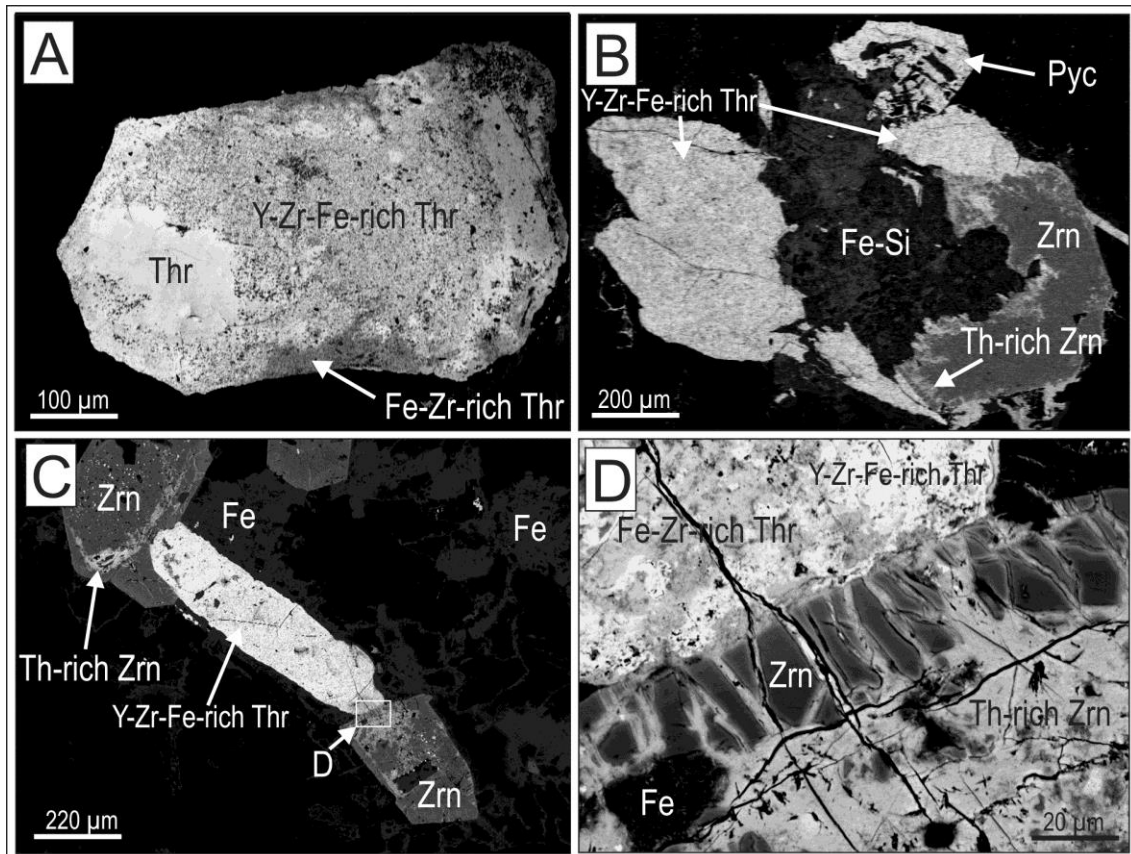


Fig. 4. BSE images of thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG). (A) Euhedral grain of Y-Zr-Fe-rich thorite (light gray) with relict of thorite with nearly pure composition (bright) and Fe-Zr-rich thorite in the border (dark gray). (B) A Y-Zr-Fe-rich thorite separated from zircon by a very irregular Fe-silicate phase (Fe-Si); In the border of zircon occurs Th-rich zircon (light gray). (C) Y-Zr-Fe-rich thorite between two zircon grains; In inside zircon occurs Th-rich zircon (light gray) as well as thorite inclusions (bright dots); Iron oxide occurs around thorite and zircon and as inclusions and fulfilling microfractures. (D) Detail of Fig. C showing the contact between the Y-Zr-Fe-rich thorite (bright) and zircon (dark gray); Inside the Y-Zr-Fe-rich thorite (bright) occurs a heterogeneously distributed Fe-Zr-rich thorite (light gray); Inside zircon (dark gray) occurs a Th-rich zircon (light gray), which connects with thorite. Abbreviations: Fe = iron oxide, Pyc = pyrochlore, Thr = thorite, Zrn = zircon.

Thorite secondary features are in intimal association with iron oxide-hydroxide, which composes rims, inclusions and massive aggregates nearby thorite grains. The iron oxide rims normally have abrupt transitions and rectilinear contacts with thorite (Fig. 5A and B). However, the roundness of the thorite grain increases with the amount of associated iron oxide, and their contact textures are more reactive and gradual. In these cases, in which the iron oxide halo measures up to 100 μm , relict thorite occurs immersed into the iron rim (Fig. 5C).

Inside thorite grains Fe-enriched portions are distributed heterogeneously (Fig. 5A, B and C). Iron oxide also occurs as abundant inclusions measuring up to 50 μm and filling microfractures. A secondary Th-Fe hydroxylfluoride (?) was observed in the thorite's iron oxide halo (Fig. 5D and E) and inside isolated iron oxide, filling voids and microfractures (Fig. 5F).

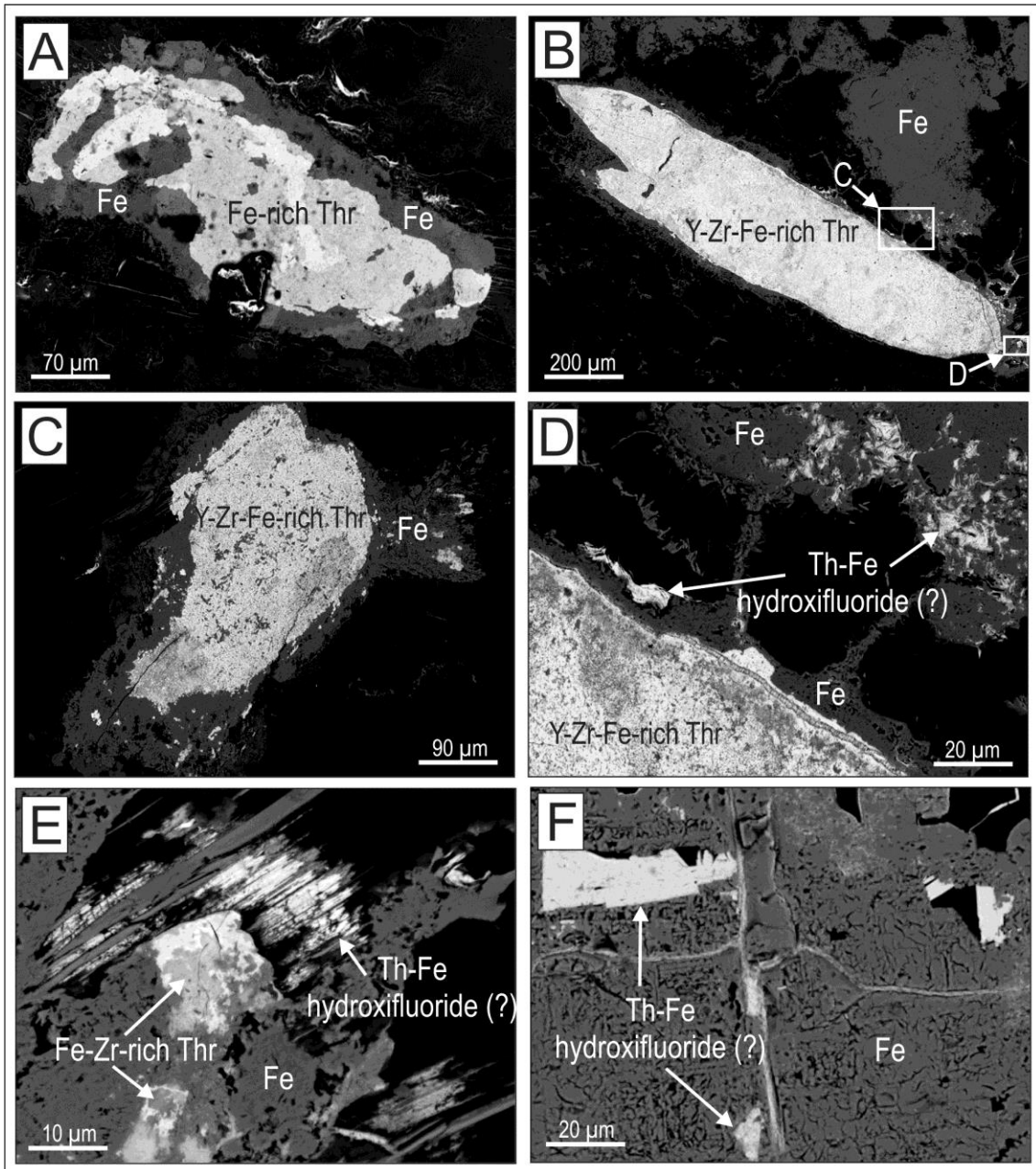


Fig. 5. BSE images of thorite from the albite-enriched granite (CAG and BAG). (A) Fe-rich thorite (bright) surrounded by a thick iron oxide rim and iron oxide inclusions (dark gray). (B) Y-Zr-Fe-rich thorite (bright) surrounded by a thin iron oxide rim and iron oxide agglomerates (dark gray); See details in Figs. D and E. (C) Y-Zr-Fe-rich thorite (bright) strongly altered with a thick iron oxide halo (dark gray); Thorite relicts are scattered in the mass of iron oxide, which also occur as inclusions inside thorite. (D) Secondary Th-Fe hydroxifluoride (?) occurs in the iron oxide halo. (E) Secondary Th-Fe hydroxifluoride (?) occurs along with a Fe-Zr-rich thorite in the iron oxide halo. (F) Detail of an isolated iron oxide grain with voids and microfractures fulfilled by secondary Th-Fe hydroxifluoride (?). Abbreviations: Fe = iron oxide, Thr = thorite.

4.1.2 Thorite from the pegmatites (PEG and BPEG)

Thorite from the pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite occurs as dark fully opaque elongated crystals. The dimensions of the crystals are relatively large: up to 20 mm in length and commonly ranging from 2 to 5 mm. Thorite usually occurs in the matrix,

which is mainly composed of quartz, albite and K-feldspar, and is also widely observed included in large polyolithionite (Fig. 6A) and xenotime (Fig. 6B) crystals. The association of thorite with xenotime and zircon is evidenced by the intergrowths, more often in the case of zircon (Fig. 6C). The contacts of thorite with all pegmatite primary minerals (polyolithionite, riebeckite, pyrochlore, etc.) are mostly abrupt. However, similar to the thorite from the CAG, the contact with hydrothermal cryolite is characterized by corrosive features (Fig. 6D).

Thorite crystals from the border pegmatites (BPEG) positioned in the contact between BAG and older facies exhibit similar characteristics of thorite from PEG as regards shape and relationships with other primary minerals. Nevertheless, the crystals are significantly smaller, ranging from 1 to 2 mm, and present two conspicuous features: they are translucent, and the alteration halo is frequently formed by galena (Fig. 6E-H). Geminated thorite crystals (Fig. 6E and F) and the association with zircon (Fig. 6G) are also commonly observed, whereas association with xenotime is absent. Contrary to cryolite, the common contact with fluorite does not corrode or alter the thorite crystals (Fig. 6H).

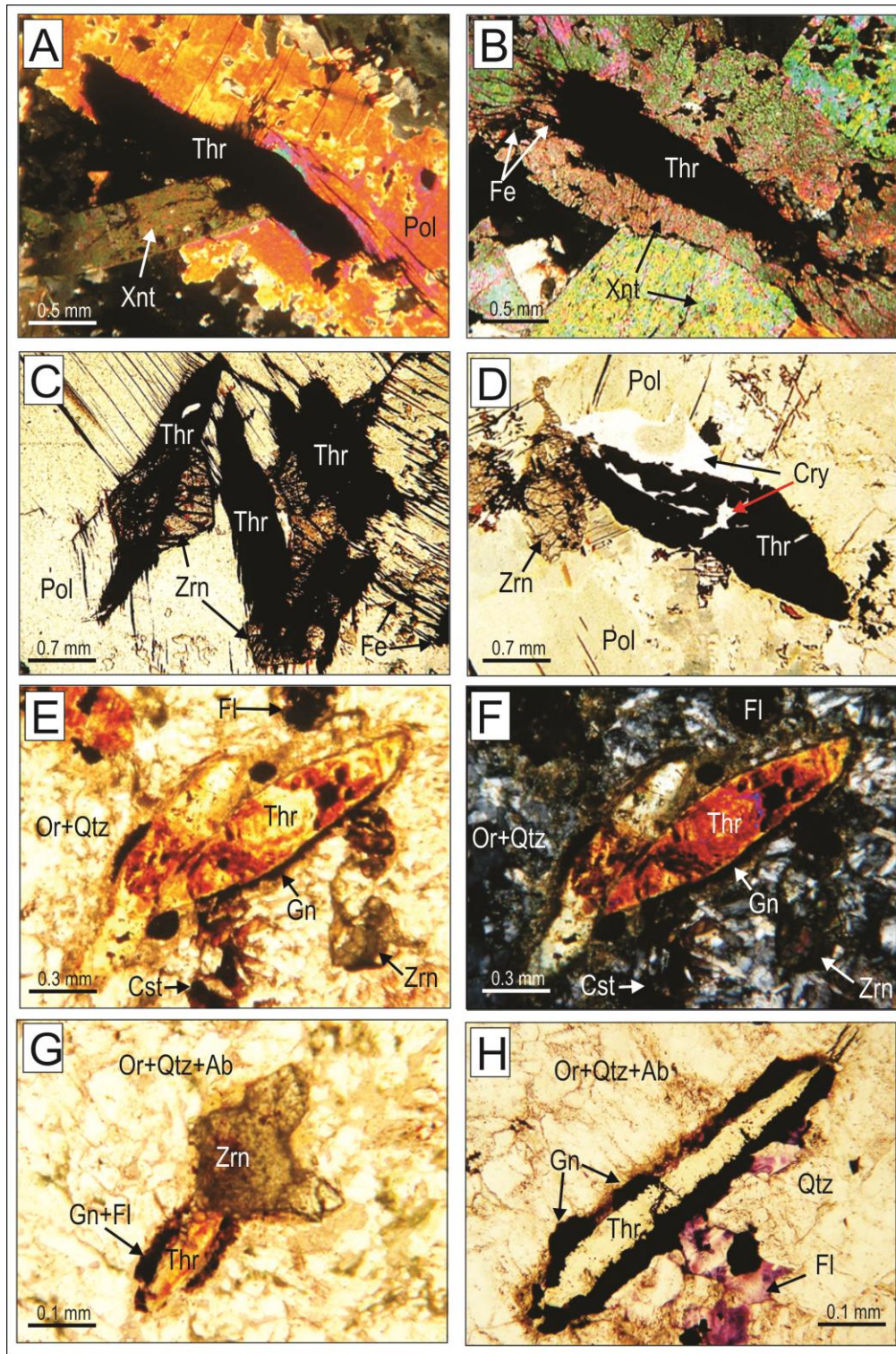


Fig. 6. Petrographic features of thorite from pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite and from border pegmatites (BPEG). (A) Thorite included in polyolithionite and xenotime in PEG, X.L. (B) Thorite grain included in xenotime in PEG, with strong fracturing in thorite extremities, X.L. (C) Thorite with penetration intergrowth with zircon in PEG, both included in polyolithionite; iron oxide occurs as rims in thorite and fills the polyolithionite cleavages, P.L. (D) Fragmented thorite included in polyolithionite in PEG; voids are filled with cryolite, P.L. (E) Typical translucent thorite appearance in the BPEG, P.L., (F) Same as in Fig. E, thorite in the albite, quartz and K-feldspar matrix, P.L. (G) Thorite and zircon from BPEG growing in one of the facies of a zircon crystal; the thorite presents a rim of galena and fluorite, P.L. (H) Translucent thorite from BPEG with a thick rim of galena and fluorite, P.L. Abbreviations: Ab = albite, Cry = cryolite, Fe = iron oxide, Fl = fluorite, Gn = galena, Or = orthoclase, Pol = polyolithionite, Qtz = quartz, Thr = thorite, Zrn = zircon, P.L. = parallel-polarized light, X.L. = cross-polarized light.

The thorite-zircon-xenotime intimate association in the pegmatites (PEG) is attested by the primary features observed in detail in BSE images (Fig. 7A-D). Intergrowths of thorite and zircon are commonly accompanied by large thorite inclusions (Fig. 7A) inside zircon and multiple zones with thorite inclusions (Fig. 7D), measuring up to 50 mm in length. Several samples present thorite-zircon-xenotime solid solutions with extreme compositional variation (Fig. 7B and C). The contact between thorite and xenotime is either abrupt (in length) or gradual (at the edges) (Fig. 7B).

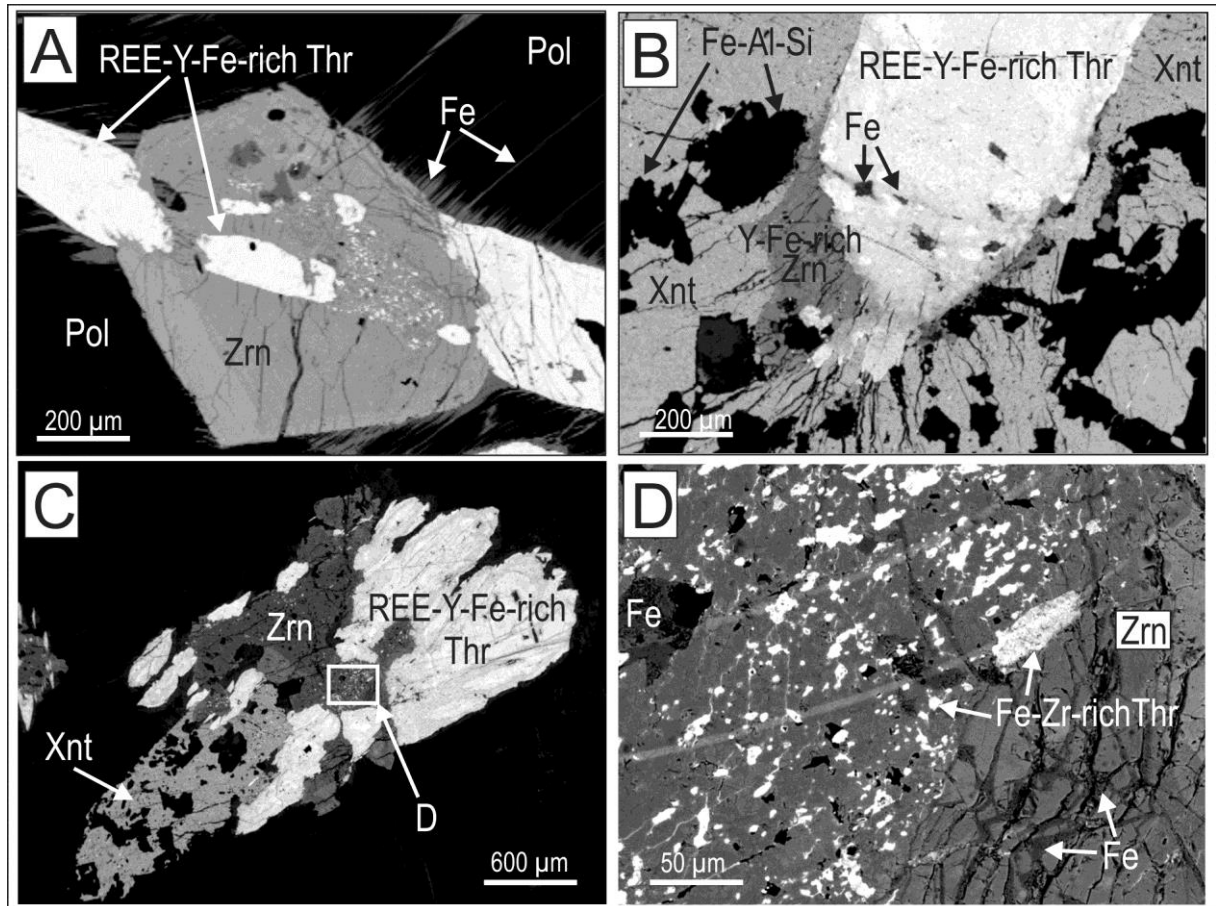


Fig. 7. BSE images from pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite. (A) Penetration intergrowth between REE-Y-Fe-rich thorite (bright) and zircon (gray), with small to large thorite grains inside a zircon crystal; The set is included in polyolithionite; Iron oxides from zircon and thorite penetrate the mica cleavage. (B) REE-Y-Fe-rich thorite associated with Y-Fe-rich zircon and xenotime; The limit between thorite and xenotime is either abrupt or gradual; Fe-aluminosilicates (Fe-Al-Si) fill voids and fractures in xenotime and Fe-oxides are included in thorite. (C) Thorite-zircon-xenotime solid solution with extreme compositional variations at different scales; the major zones have REE-Y-Fe-rich thorite (all the white parts), zircon (dark gray) and xenotime (light gray) compositions. (D) Detail of a zircon phase (location in C) that has multiple smaller zones with Fe-Zr-rich thorite in variables sizes; Secondary iron oxides fill fractures that cut zircon and thorite. Abbreviations: Fe = iron oxide, Pol = polyolithionite, Thr = thorite, Xnt = xenotime, Zrn = zircon.

Primary and secondary features in thorite from PEG are also presented in Fig. 8 and Fig. 9. Solid solutions of REE-Y-Fe-rich thorite and the Al-rich (Fig. 8B) and Pb-rich (Fig. 9A) variations are also supposedly of primary origin in the PEG, as are inclusions of columbite and cassiterite (Fig. 9B). Intensive hydrothermalism accompanied by hydraulic

fracturing (Fig. 8A) lead to a strong and pervasive alteration of thorite controlled by variations in its composition. Thorite fractures, voids and rims are filled by secondary (Th, Fe)-aluminosilicates, quartz and in minor amounts by (Th, Ca, Fe, Sr)-Y-rich fluorides (?) (Fig. 8B-D and Fig. 9C). Xenotime is strongly corroded, and its limits are modified by the (Th, Fe)-aluminosilicates (Fig. 8A and C). In one sample, thorite is partially replaced by a Th-Fe hydroxylfluoride (?) (Fig. 9D) that appears as irregular masses reaching up to 150 μm width.

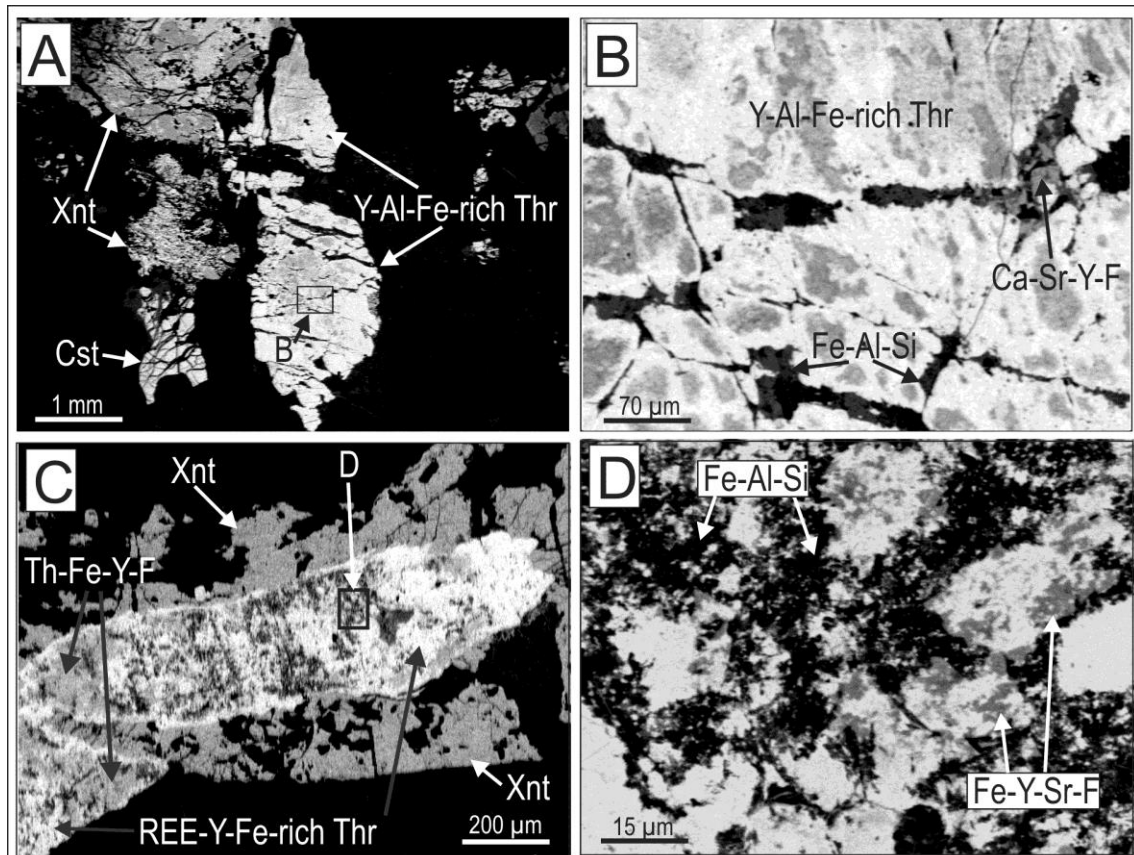


Fig. 8. BSE images from pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite. (A) Y-Al-Fe-rich thorite and xenotime associated with cassiterite; The set is strongly fragmented, probably by hydraulic fracturing; Note that there is no Fe halo. (B) Detail (location in Fig. A) of the Y-Al-Fe-rich thorite; The fractures are filled by secondary Fe-aluminosilicates and Ca-Sr-Y-rich fluorides (?). (C) Complex alteration of REE-Y-Fe-rich thorite (bright) and xenotime (light gray); The xenotime is strongly corroded, and its limits are modified by the Fe-aluminosilicate mineral (black); The thorite is affected by pervasive alteration, with large areas replaced by a Th-Fe-Sr-Y-rich fluoride (?) (light gray, Th-Fe-Y-F). (D) Detail (location in C) of the alteration inside thorite (bright), which is replaced by Fe-Y-Sr-rich fluoride (?) (gray, Fe-Y-Sr-F) and Fe-aluminosilicate (black, Fe-Al-Si) minerals. Abbreviations: Cst = cassiterite, Thr = thorite, Xnt = xenotime.

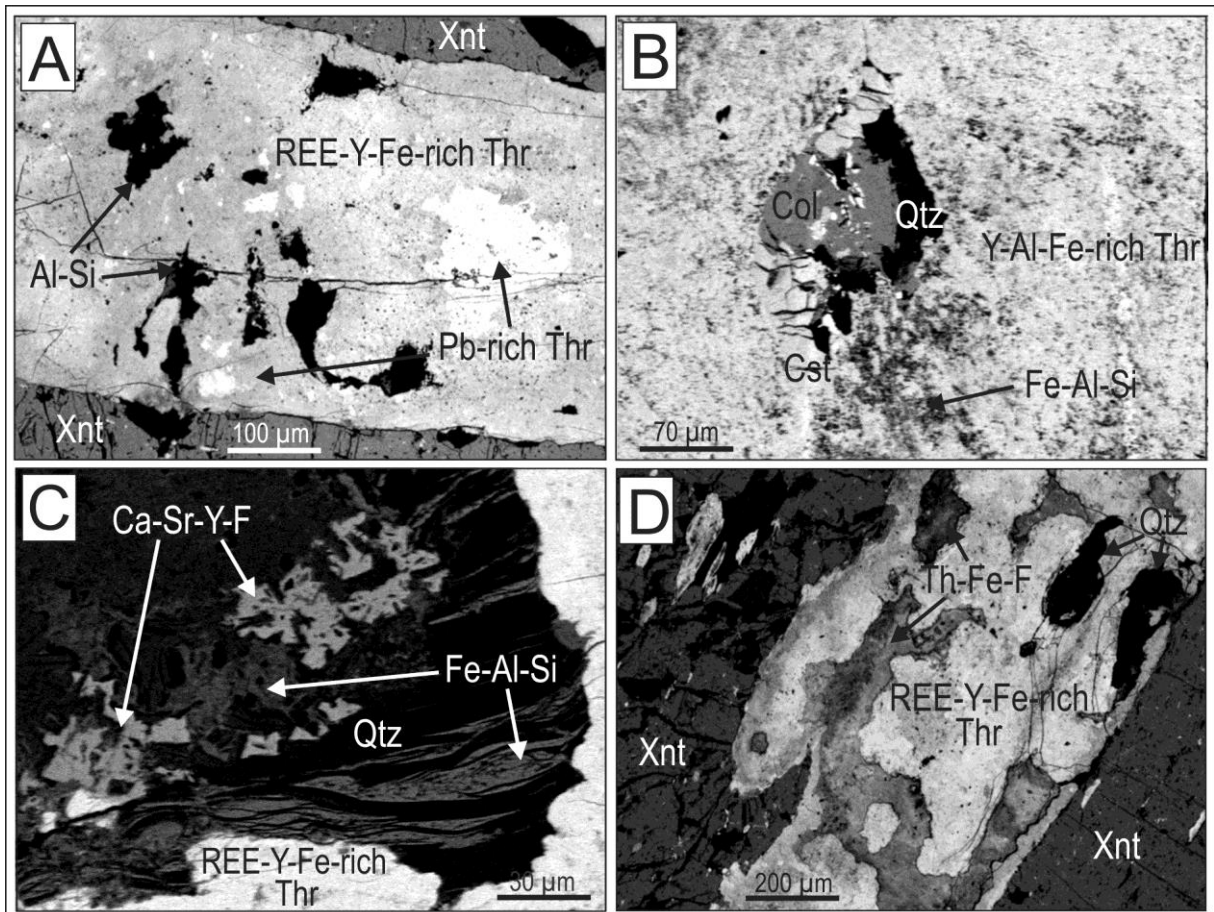


Fig. 9. BSE images from pegmatites (PEG) within the albite-enriched granite. (A) REE-Y-Fe-rich thorite (light gray) and its Pb-rich variations (bright) inside the same grain; The voids are filled by aluminosilicates (Al-Si). (B) Inclusion of columbite, native Sn and quartz in a Y-Al-Fe-rich thorite (bright); Grayish portions represent Fe-aluminosilicates (Fe-Al-Si). (C) Detail of the border of a REE-Y-Fe-rich thorite (bright) showing a heterogeneous rim composed of quartz (black), Fe-aluminosilicate (dark gray, Fe-Al-Si) and Ca-Sr-Y-rich fluoride (?) (light gray, Ca-Sr-Y-F). (D) REE-Y-Fe-rich thorite (bright) grains included in xenotime (dark gray). Thorite is being replaced by a Th-Fe hydroxylfluoride (?) (light gray, Th-Fe-F); voids are filled with quartz. Abbreviations: Cst = cassiterite = columbite, Qtz = quartz, Thr = thorite, Xnt = xenotime.

The thorite from the border pegmatites (BPEG) exhibits primary features with zircon, galena and fluorite. The general aspects of the association between thorite and zircon in the BPEG are very similar to those from PEG. On the other hand, the relationships among thorite, galena and fluorite from BPEG are unique in the albite-enriched granite. Galena usually occurs as thick rims (up to 70 μm width) surrounding thorite grains (Fig. 10A and D) and modifying thorite limits, whose relicts are immersed in the galena rim (Fig. 10A). Native Pb occurs as microinclusions in thorite grains (Fig. 10B) and in the proximities. In a few grains iron oxide also occurs as rims, inclusions and microveins (Fig. 10B). Fluorite occurs in thorite borders (Fig. 10A) and inside the thorite grain (Fig. 10B). Thorite was not observed included in xenotime, as in the PEG, on the contrary, Th-rich xenotime occur as microveins inside thorite grains (Fig. 10C and D). In minor amounts, a Ca-Y-rich fluoride (?) has also been observed associated with thorite and fluorite (Fig. 10A) as well as Fe-aluminosilicates, which occur in voids and fractures (Fig. 10A, C and D).

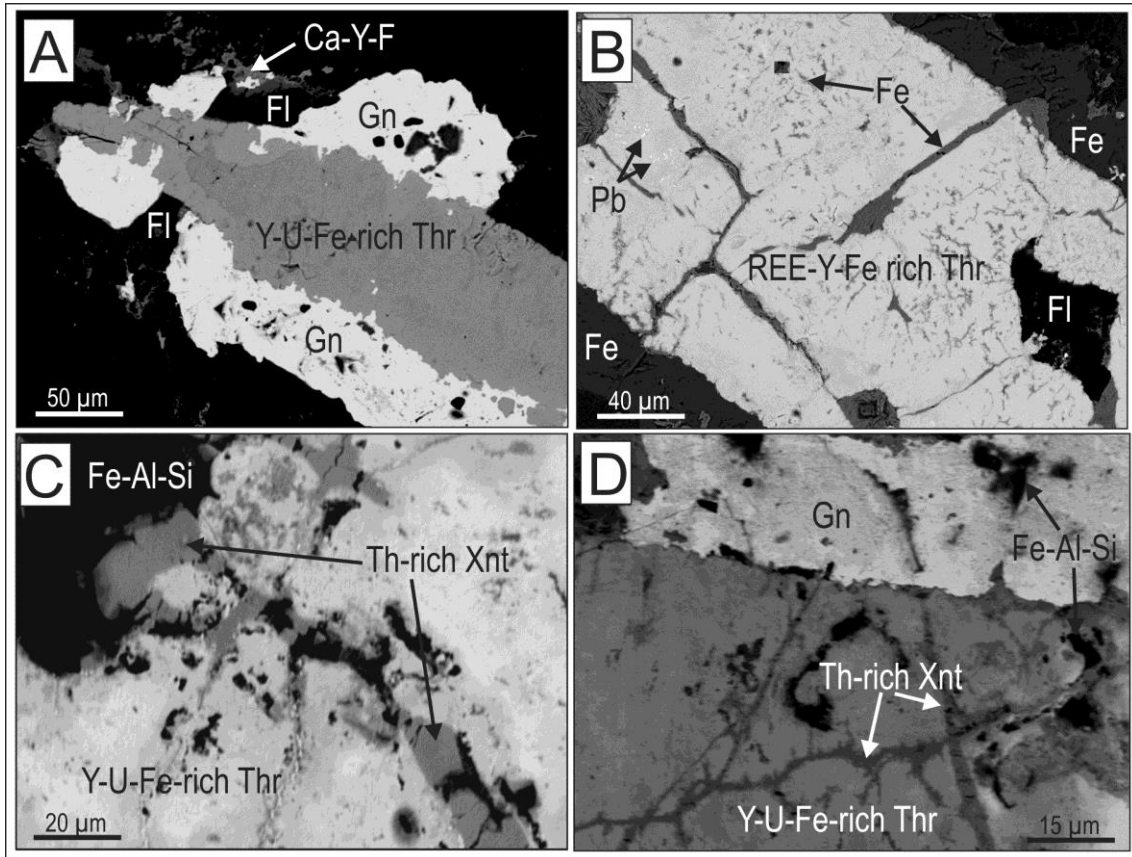


Fig. 10. BSE images from border pegmatites (BPEG). (A) Y-U-Fe-rich thorite (gray) surrounded by galena (bright), fluorite (black) and in minor amounts, Ca-Y-rich fluoride (?) (gray, Ca-Y-F); Thorite limits are altered by the galena rim. (B) REE-Y-Fe-rich thorite grain (bright) with iron oxide (gray) halo, inclusions and microveins; Microinclusions of native Pb also occur inside the thorite grain; Fluorite (black) fills a void. (C) Detail of a Y-U-Fe-rich thorite (bright) with Th-rich xenotime (gray) inside; A Fe-aluminosilicate (black, Fe-Al-Si) fill voids. (D) Y-U-Fe-rich thorite (light gray) and its galena (bright) rim, Th-rich xenotime occur as microveins (dark gray), and the voids are filled with Fe-aluminosilicates (black, Fe-Al-Si). Abbreviations: Fl = fluorite, Gn = galena, Thr = thorite, Xnt = xenotime.

4.2 Thorite, zircon and xenotime compositions

The structural formula of thorite (ABO_4) was calculated through the assumptions of Johan and Johan (2005): the crystal structure is charge balanced; the A site is fully occupied by M^{5+} (Nb and Ta), M^{4+} (Th, Zr, U, Hf), M^{3+} (Y, REE and Fe), M^{2+} (Ca, Pb, Mn) (*i.e.*, site VIII = 1); the tetrahedral B site has a vacancy and is occupied by P^{5+} , Si^{4+} and Al^{3+} (*i.e.*, site IV = 1-□); and the oxygen is substituted by F^- , Cl^- and OH^- (*i.e.*, $O = 4 - F, Cl, OH$). The amount of OH was calculated considering the total cationic charges in A and B sites. The number of molecular water was estimated from the analytical deficit, discounting the OH content.

Additionally, it has also been analyzed in concentrations of hundreds to thousands of ppm S, As, W, Mo, V, Ta, Sn, Ti, Sr, Mg, Ba, Zn, Na, K, Rb and Cl. These elements have not been considered in the analyses totals and structural calculations.

The low totals of some analyses of thorite are related mainly to the strong hydration of this mineral, metamictization and the presence of voids, as supported by the high amounts of F, as discussed below.

Thorite, zircon and xenotime from the albite-enriched granite and associated pegmatites have compositions either close to their respective poles or as solid solutions in the thorite-zircon-xenotime-coffinite system. However, within these solid solutions, the substitutions between Th^{4+} , Zr^{4+} , U^{4+} , Y^{3+} and REE^{3+} are relatively limited. Thorite chemical composition does not present a systematic variation within grains. On the contrary, the compositional variations in single grains may be heterogeneous. Thus, several compositional variations were observed among thorite grains within the albite-enriched granite and the pegmatites. Representative compositions are presented in Tables Table 2 and Table 3.

There is much inconsistency in the literature as to nomenclature of the intermediate solid solutions. Several examples exist in which these species are incorrectly named or are given names not approved by the IMA, such as uranothorite, phosphothorite and Y-thorite (Foster, 2006). In addition, there are complications because of the non-stoichiometry of the intermediate solid solutions and that is a specific problem in the present study because all the minerals were strongly affected by hydrothermal alterations with loss of B-site cations accompanied by introduction of F and Fe. Thus, to avoid a profusion of terms, we use the name based on the major cation in the A-site (considering Th, REE-Y, U and Zr) and the prefix –rich just for the metals. As the name ferrithorite is not approved by IMA, we use Fe-rich thorite even in cases of Fe abundance. Cases like this deserve further investigation, which will be carried out in the sequence of the present work that is essentially of economic geology.

In Table 2 are presented examples of the following thorite compositions: (a) thorite with composition very close to this pole, which is observed in CAG and BAG; (b) Y-Zr-Fe-rich thorite, the most common composition in CAG and BAG, characterized by ~5 wt.% Fe_2O_3 and both Zr_2O and Y_2O_3 slightly above 1 wt.%; (c) Fe-rich thorite, typically with high Fe content (~25 wt.% Fe_2O_3) and very low contents of other metals, except for Th, which was observed just in CAG (Fig. 5A); (d) Fe-Zr-rich thorite, a very frequent solid solution within thorite crystals (Fig. 4A and D).

Examples of zircon compositions are presented in Table 2: (a) Th-rich zircon, which typically occurs as solid solutions within zircon crystals, as those in Figures 4 B and D; (b) isolated zircon; and (c) Y-rich zircon that is often observed in the association of zircon, xenotime and thorite crystals (Fig. 7B).

Thorites from the pegmatites (PEG and BPEG) (Table 3) are systematically richer in Y and REE than those from the albite-enriched granite. They are classified in: (a) REE-Y-(Fe)-

rich thorite, the most typical in PEG (Fig. 7B) and BPEG (Fig. 10B), note that Fe contents in these xenotimes varies from 0.65 to 11.71 wt.% Fe₂O₃; (b) Y-U-(Fe)-rich thorite that appears only in BPEG (Fig. 10A); and (c) Y-Al-Fe-rich thorite, observed only in PEG (Fig. 8B).

Xenotimes from the pegmatites are in Table 3. A systematic characteristic of xenotime from PEG is the lowest grade in Zr, U and Th. Only in BPEG a Th-Fe-rich xenotime (Th-rich Xnt) solid solution (Fig. 10C) was observed.

The compositions of thorite plotted in terms of the relative proportions of (Th+U), (Y+REE), and (Zr+Hf) [expressed in percentages of (Th+U+Y+REE+Zr+Hf) atoms] (Fig. 11) reflect the predominance of compositions in the proximities of the end-members. However, a large number of cases of thorite-xenotime solid solutions are represented by compositions along the upper part of the joint (Th+U)-(Y+REE). Although the number of xenotime analyzes is considerably lower, the compositions of this mineral reflect an almost continuous coating of half the joint. The thorite-zircon solid solutions have a distribution reasonably similar to the previous one. Interestingly, it is observed that in the thorite-zircon solid solution invariably occurs the presence of a little xenotime component.

The Si and Th contents in thorite from the albite-enriched granite and pegmatites are significantly lower than in the ideal thorite (18.54 wt% SiO₂, 81.46 wt.% ThO₂). The Si content of thorite from this study ranges from 8.43 to 25.15 wt.% SiO₂ and Th varies from 26.82 wt.% to 61.30 wt.% ThO₂. Non-hydrated thorite from Gillespie's Beach, New Zealand, presents up to 19.12 wt.% SiO₂ and 79.07 wt.% ThO₂ (Förster *et al.*, 2000). The maximum Zr content observed in thorite is 6.24 wt.% ZrO₂, which is equivalent to 10.0 mol% of the zircon component. The maximum Th in zircon is 19.45 wt.% ThO₂, which corresponds to 18.4 mol% of the thorite component.

The maximum Y and REE contents in thorite occurred in the same crystal, with 6.54 wt.% Y₂O₃ and 7.39 wt.% REE₂O₃, which is equivalent to 22.0 mol% of xenotime component (P content of 5.53 wt.% P₂O₅). The maximum Th found in xenotime is 25.06 wt.% ThO₂ that corresponds to 18.4 mol% of the thorite component assuming that all the Th is coupled with Si. A detailed comparison of the average concentrations of REE and Y in thorite between granites and pegmatites shows that thorites from East BPEG are richer in these elements (5.23 wt.% Y₂O₃; 3.11 wt.% REE₂O₃), followed by thorite from the North BPEG (3.38 wt.% Y₂O₃, 2.44 wt.% REE₂O₃), PEG (3.04 wt.% Y₂O₃, 2.10 wt.% REE₂O₃), and from the granites (1.02 wt.% Y₂O₃, 1.27 wt.% REE₂O₃). Significant amounts of thorite-coffinite solid solutions were observed only in the BPEG (Fig. 11). Thorite grains from the North BPEG are richer in U (4.18-11.22 wt.% UO₂) than those of the East BPEG (0.70-3.5 wt.% UO₂). The maximum U content is 11.22 wt.% (equivalent to 13.0 mol% coffinite).

Table 2

EPMA data (in wt.%) for thorite, Y-Zr-Fe-rich thorite, Fe-rich thorite, Fe-Zr-rich thorite, Th-rich zircon, zircon and Y-rich zircon.

Mineral Facies	Thr	Y-Zr-Fe-rich Thr			Fe-rich Thr		Fe-Zr-rich Thr		Th-rich Zrn		Zrn		Y-rich Zrn
	CAG	CAG	BAG	BAG	CAG	CAG	CAG	BAG	CAG	BPEG	BAG	BPEG	PEG
Sample	P3.1.1	P1.4.11	A17.1.2	A17.1.4	F15.1.7	F15.1.11	P1.4.7	A17.2.3	P1.4.16	A16.2.8	A17.2.7	A16.2.11	P21.3.18
Nb ₂ O ₅	00.06	00.24	d.l.	d.l.	d.l.	00.19	00.77	00.80	01.25	00.27	00.65	00.63	00.11
P ₂ O ₅	00.33	00.50	01.30	01.38	00.30	00.10	00.30	01.50	00.21	00.77	00.24	00.42	00.35
SiO ₂	09.13	10.06	13.39	12.43	12.46	12.19	08.43	10.57	21.06	27.65	28.76	30.81	20.90
ZrO ₂	00.86	01.98	01.99	01.31	d.l.	d.l.	06.01	06.24	34.08	50.96	58.55	55.77	41.86
HfO ₂	d.l.	00.28	00.13	d.l.	00.17	00.27	00.73	00.48	02.59	02.36	02.00	04.14	02.43
ThO ₂	60.98	36.38	59.02	61.30	56.71	51.68	26.82	51.20	19.45	06.75	00.60	00.92	00.06
UO ₂	00.60	00.43	00.73	00.42	00.26	00.27	00.31	00.42	00.05	01.03	d.l.	00.15	d.l.
Al ₂ O ₃	00.26	00.78	01.06	00.55	00.88	00.64	00.63	00.47	01.04	00.82	00.22	00.08	00.46
Fe ₂ O ₃ ¹	00.11	04.05	04.93	03.56	24.02	29.56	06.65	15.95	00.51	03.27	01.97	00.14	00.54
Y ₂ O ₃	00.96	01.78	01.57	01.47	00.63	00.76	01.47	00.72	01.11	00.67	00.14	00.57	05.46
La ₂ O ₃	d.l.	00.05	d.l.	d.l.	00.03	d.l.	00.04	00.10	00.03	d.l.	00.06	d.l.	d.l.
Ce ₂ O ₃	00.11	00.26	d.l.	00.05	00.08	00.09	00.32	00.27	00.22	00.08	00.05	00.07	00.06
Pr ₂ O ₃	00.14	00.11	d.l.	d.l.	00.16	d.l.	00.13	00.11	00.05	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Nd ₂ O ₃	00.12	00.14	00.07	d.l.	00.04	00.07	00.11	00.15	00.16	00.03	00.04	00.05	00.02
Sm ₂ O ₃	00.08	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.09	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Eu ₂ O ₃	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.04	d.l.	d.l.	d.l.
Gd ₂ O ₃	00.08	00.10	00.06	00.19	00.11	00.08	00.11	00.13	00.17	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Tb ₂ O ₃	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Dy ₂ O ₃	00.11	00.33	00.52	00.79	d.l.	00.20	00.16	00.38	00.41	00.25	d.l.	00.08	d.l.
Ho ₂ O ₃	d.l.	d.l.	00.44	00.41	d.l.	d.l.	d.l.	00.12	00.09	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Er ₂ O ₃	00.13	00.20	00.61	00.64	00.29	00.33	00.14	00.46	00.34	00.47	00.10	00.24	00.07
Tm ₂ O ₃	d.l.	d.l.	00.11	d.l.	d.l.	d.l.	00.07	d.l.	00.11	00.04	d.l.	d.l.	d.l.
Yb ₂ O ₃	00.13	00.13	00.39	00.47	00.16	00.19	00.14	00.32	00.40	00.66	00.14	00.44	00.09
Lu ₂ O ₃	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.06
CaO	00.56	00.36	01.15	01.20	00.47	00.75	00.42	00.64	00.10	00.80	00.17	d.l.	03.21
MnO	d.l.	d.l.	00.26	00.28	00.08	00.07	00.11	00.16	d.l.	00.18	00.38	d.l.	00.29
PbO	d.l.	00.05	d.l.	d.l.	00.57	d.l.	d.l.	d.l.	00.04	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
F	04.78	05.53	04.22	03.59	02.65	03.95	06.02	03.02	06.68	00.23	00.29	d.l.	12.47
F=O ₂	-02.01	-02.33	-01.78	-01.51	-01.12	-01.66	-02.54	-1.27	-02.81	-00.10	-00.12	-02.65	-05.25
Total²	77.56	61.41	90.17	88.53	98.95	99.82	57.35	92.94	87.34	97.23	94.24	91.86	83.19
H ₂ O ²	22.44	38.59	09.83	11.47	01.05	00.18	42.65	07.06	12.66	02.77	05.75	08.14	16.81
Structural formula based on a sum of 1 a.p.f.u. in the ¹⁸¹A site													
Nb ⁵⁺	0.002	0.007	0.000	0.000	0.000	0.002	0.021	0.012	0.024	0.004	0.009	0.010	0.002
Zr ⁴⁺	0.026	0.068	0.046	0.031	0.000	0.000	0.178	0.105	0.689	0.784	0.899	0.918	0.722
Hf ⁴⁺	0.000	0.005	0.002	0.000	0.001	0.002	0.013	0.005	0.032	0.021	0.018	0.039	0.025
Th ⁴⁺	0.869	0.576	0.631	0.682	0.398	0.328	0.372	0.400	0.184	0.048	0.005	0.007	0.000
U ⁴⁺	0.008	0.006	0.008	0.005	0.002	0.002	0.004	0.003	0.000	0.007	0.000	0.001	0.000
Fe ³⁺	0.005	0.212	0.174	0.131	0.557	0.620	0.305	0.412	0.016	0.078	0.047	0.004	0.014
Y ³⁺	0.032	0.067	0.039	0.038	0.010	0.011	0.048	0.013	0.024	0.011	0.002	0.010	0.103
La ³⁺	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Ce ³⁺	0.003	0.007	0.000	0.001	0.001	0.001	0.007	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001
Pr ³⁺	0.003	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Nd ³⁺	0.003	0.003	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000
Sm ³⁺	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Eu ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Gd ³⁺	0.002	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Tb ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dy ³⁺	0.002	0.007	0.008	0.012	0.000	0.002	0.003	0.004	0.006	0.003	0.000	0.001	0.000
Ho ³⁺	0.000	0.000	0.006	0.006	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Er ³⁺	0.002	0.004	0.009	0.010	0.003	0.003	0.003	0.005	0.004	0.005	0.001	0.003	0.001
Tm ³⁺	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Yb ³⁺	0.003	0.003	0.006	0.007	0.001	0.002	0.003	0.003	0.005	0.006	0.001	0.005	0.001
Lu ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Ca ²⁺	0.038	0.028	0.058	0.063	0.016	0.022	0.028	0.024	0.005	0.027	0.006	0.000	0.121
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.010	0.011	0.002	0.002	0.006	0.005	0.000	0.005	0.010	0.000	0.009
Pb ²⁺	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ _{[8]A}	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
P ⁵⁺	0.017	0.030	0.051	0.057	0.008	0.002	0.016	0.044	0.007	0.021	0.006	0.012	0.011
Si ⁴⁺	0.572	0.700	0.629	0.607	0.384	0.340	0.513	0.362	0.874	0.871	0.906	1.041	0.739
Al ³⁺	0.019	0.064	0.059	0.032	0.032	0.021	0.045	0.019	0.051	0.030	0.008	0.003	0.019
Σ _{[4]B}	0.608	0.794	0.739	0.696	0.424	0.363	0.574	0.425	0.932	0.922	0.920	1.056	0.769
O ²⁻	2.392	2.206	2.261	2.304	3.741	3.651	2.426	3.672	2.068	3.977	3.971	4.000	2.231
F-	0.946	1.216	0.627	0.554	0.259	0.349	1.160	0.328	0.877	0.023	0.029	0.000	1.395
OH-	0.662	0.578	1.112	1.142	-	-	0.414	-	1.055	-	-	-	0.374
Σ _X	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
H ₂ O	8.128	16.817	0.980	1.594	0.214	0.030	16.538	1.616	1.507	0.578	1.210	1.235	3.264

¹Total Fe as Fe₂O₃; ²Calculated. Abbreviations: Thr = thorite, Zrn = zircon, d.l. = below detection limit.

Table 3

EPMA data (in wt.%) for REE-Y-(Fe)-rich thorite, Y-U-(Fe)-rich thorite, Y-Al-Fe-rich thorite, Th-rich xenotime and xenotime.

Mineral Facies	REE-Y-(Fe)-rich Thr				Y-U-(Fe)-rich Thr			Y-Al-Fe-rich Thr		Th-Fe-rich Xnt	Xnt
	PEG	PEG	BPEG	BPEG	BPEG	BPEG	BPEG	PEG	PEG	BPEG	PEG
Sample	P19.1.3	P21.3.2	A29.1.16	A29.2.4	A16.1.3	A16.1.10	A16.2.2	P19.2.8	P19.2.10	A29.1.3	P19.2.5
Nb ₂ O ₅	d.l.	d.l.	01.17	05.63	00.30	00.50	d.l.	00.20	00.18	01.04	d.l.
P ₂ O ₅	01.42	02.37	05.53	05.87	01.50	01.70	01.29	01.38	00.83	13.52	26.70
SiO ₂	09.24	09.64	11.97	12.35	14.15	14.54	14.76	22.76	25.15	06.52	d.l.
ZrO ₂	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.71	d.l.	00.21	d.l.	00.47
HfO ₂	d.l.	d.l.	00.22	d.l.	d.l.	d.l.	00.12	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
ThO ₂	49.12	41.56	41.90	36.87	50.49	50.85	52.15	39.13	29.84	25.06	00.05
UO ₂	00.35	00.37	01.04	01.69	11.23	09.38	07.03	00.19	00.07	01.44	d.l.
Al ₂ O ₃	01.19	00.38	00.49	00.47	00.16	00.18	00.07	07.19	07.37	00.25	d.l.
Fe ₂ O ₃ ¹	11.71	00.65	03.94	01.50	01.07	00.19	05.26	06.93	06.05	15.94	00.10
Y ₂ O ₃	04.21	03.48	06.54	06.23	04.09	03.49	03.10	02.72	01.29	18.47	23.47
La ₂ O ₃	00.08	d.l.	d.l.	d.l.	00.04	00.08	00.08	d.l.	d.l.	00.07	d.l.
Ce ₂ O ₃	00.12	00.08	00.09	00.12	00.19	00.26	00.42	00.24	00.18	00.09	d.l.
Pr ₂ O ₃	d.l.	00.16	d.l.	00.06	00.15	00.12	d.l.	d.l.	00.07	00.05	d.l.
Nd ₂ O ₃	00.06	00.09	00.19	00.13	00.21	00.18	00.26	00.14	00.11	00.19	00.08
Sm ₂ O ₃	d.l.	d.l.	00.25	00.11	00.12	00.11	00.13	00.12	00.08	00.15	00.16
Eu ₂ O ₃	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Gd ₂ O ₃	00.18	00.08	00.41	00.37	00.33	00.26	00.14	00.16	00.18	00.33	00.47
Tb ₂ O ₃	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.42
Dy ₂ O ₃	00.81	00.30	02.37	01.52	00.66	00.63	00.47	00.59	00.54	01.66	05.02
Ho ₂ O ₃	00.13	d.l.	00.40	00.32	00.28	00.39	d.l.	00.30	00.08	00.62	01.81
Er ₂ O ₃	00.87	00.34	01.80	01.24	00.56	00.48	00.52	00.91	00.67	02.66	08.85
Tm ₂ O ₃	00.12	d.l.	00.23	00.19	d.l.	00.08	d.l.	00.18	00.11	00.34	01.94
Yb ₂ O ₃	00.87	00.40	01.65	01.05	00.45	00.38	00.33	00.87	00.65	02.41	13.25
Lu ₂ O ₃	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.05	d.l.
CaO	00.57	00.33	01.14	00.86	00.89	01.47	00.59	d.l.	00.10	00.52	00.29
MnO	03.30	02.53	d.l.	00.14	d.l.	d.l.	d.l.	01.32	01.50	00.09	d.l.
PbO	01.13	01.37	00.15	02.46	00.08	00.20	00.09	01.62	00.43	00.26	d.l.
F	05.41	05.36	03.53	02.29	01.82	02.29	01.39	04.18	04.07	02.40	00.66
F=O ₂	-02.28	-02.26	-01.49	-00.96	-00.77	-00.96	-00.59	-01.76	-01.71	-01.01	-00.28
Total ²	88.61	67.23	83.52	80.51	88.00	86.80	88.32	89.37	78.05	93.13	83.46
H ₂ O ²	11.39	32.77	16.48	19.49	12.00	13.20	11.68	10.63	21.95	06.87	16.54
Structural formula based on a sum of 1 <i>a.p.f.u.</i> in the ^[8] A site											
Nb ⁵⁺	0.000	0.000	0.026	0.133	0.007	0.012	0.000	0.005	0.006	0.015	0.000
Zr ⁴⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.007	0.000	0.011
Hf ⁴⁺	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Th ⁴⁺	0.413	0.622	0.467	0.440	0.603	0.627	0.569	0.484	0.465	0.180	0.000
U ⁴⁺	0.003	0.005	0.011	0.020	0.131	0.113	0.076	0.002	0.001	0.010	0.000
Fe ³⁺	0.326	0.032	0.145	0.059	0.042	0.008	0.190	0.284	0.312	0.378	0.003
Y ³⁺	0.083	0.122	0.171	0.174	0.114	0.100	0.079	0.079	0.047	0.309	0.540
La ³⁺	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Ce ³⁺	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.005	0.007	0.005	0.005	0.001	0.000
Pr ³⁺	0.000	0.004	0.000	0.001	0.003	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
Nd ³⁺	0.001	0.002	0.003	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001
Sm ³⁺	0.000	0.000	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Eu ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Gd ³⁺	0.002	0.002	0.007	0.006	0.006	0.005	0.002	0.003	0.004	0.003	0.007
Tb ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
Dy ³⁺	0.010	0.006	0.037	0.026	0.011	0.011	0.007	0.010	0.012	0.017	0.070
Ho ³⁺	0.001	0.000	0.006	0.005	0.005	0.007	0.000	0.005	0.002	0.006	0.025
Er ³⁺	0.010	0.007	0.028	0.020	0.009	0.008	0.008	0.016	0.014	0.026	0.120
Tm ³⁺	0.001	0.000	0.003	0.003	0.000	0.001	0.000	0.003	0.002	0.003	0.026
Yb ³⁺	0.010	0.008	0.025	0.017	0.007	0.006	0.005	0.014	0.014	0.023	0.175
Lu ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Ca ²⁺	0.023	0.023	0.060	0.049	0.050	0.085	0.030	0.000	0.007	0.018	0.014
Mn ²⁺	0.103	0.141	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.061	0.087	0.002	0.000
Pb ²⁺	0.011	0.024	0.002	0.035	0.001	0.003	0.001	0.024	0.008	0.002	0.000
Σ _{[8]A}	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
P ⁵⁺	0.044	0.132	0.229	0.260	0.066	0.078	0.053	0.064	0.049	0.360	0.978
Si ⁴⁺	0.342	0.635	0.586	0.647	0.742	0.786	0.707	1.238	1.724	0.205	0.000
Al ³⁺	0.052	0.029	0.029	0.029	0.010	0.012	0.004	0.461	0.595	0.009	0.000
Σ _{[4]B}	0.438	0.796	0.844	0.936	0.818	0.876	0.764	1.763	2.368	0.574	0.978
O ²⁻	2.563	2.204	2.156	2.064	2.182	2.124	2.235	3.282	0.632	2.425	2.022
F ⁻	0.632	1.116	0.547	0.379	0.302	0.392	0.211	0.718	0.882	0.239	0.091
OH ⁻	0.805	0.680	1.297	1.557	1.516	1.484	1.554	-	2.486	1.336	1.887
Σ _X	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
H ₂ O	1.287	13.115	2.939	3.868	1.336	1.958	0.795	3.853	10.042	1.444	4.778

¹Total Fe as Fe₂O₃; ²Calculated. Abbreviations: Thr = thorite, Xnt = xenotime, d.l. = below detection limit.

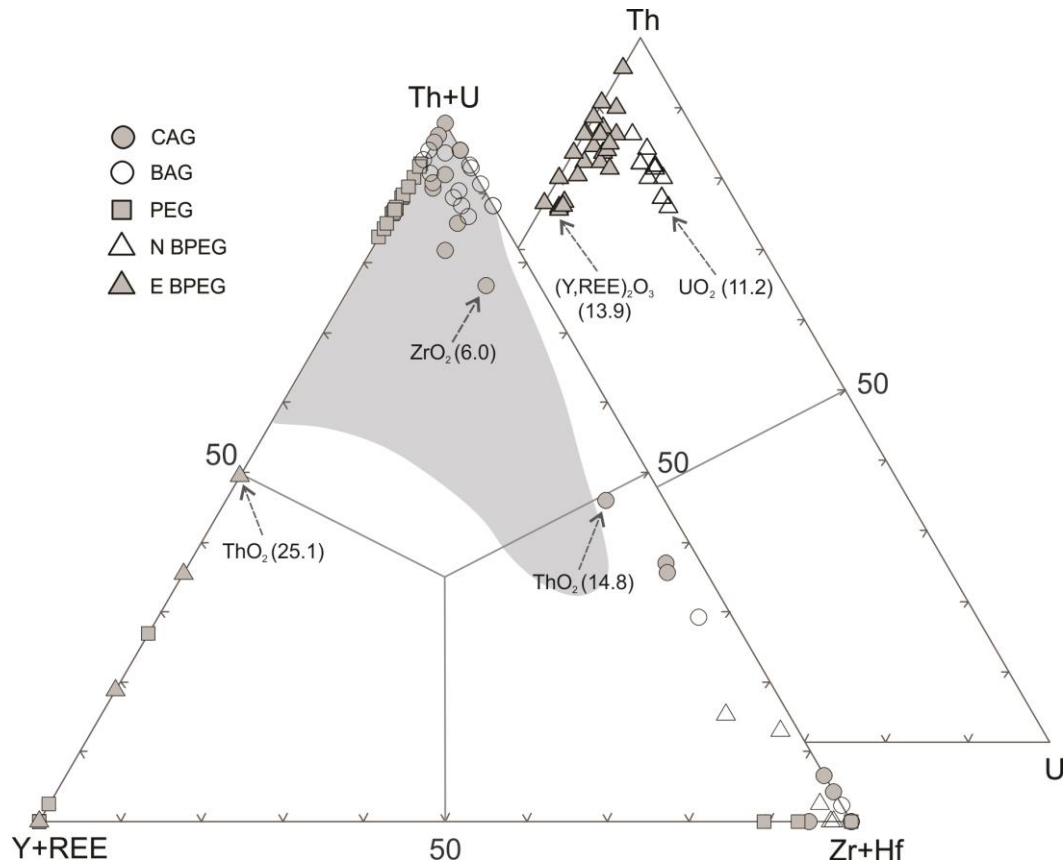


Fig. 11. Composition of the solid solution in the thorite-zircon-xenotime-coffinite system expressed as weight percentages of (Th + U + Y + REE + Zr + Hf). CAG: core albite-enriched granite, BAG: border albite-enriched granite, PEG: pegmatites within the albite-enriched granite, N BPEG: north border pegmatite, E BPEG: east border pegmatite. The shaded field marks the compositional variation of thorite from Ririwai (Pointer *et al.*, 1988). The numbers in parentheses are the weight percentages of the respective oxides in the plotted mineral analysis.

The Fe invariably appears in thorite with concentrations ranging from 0.11 to 11.71 wt.% Fe_2O_3 (Tables Table 2 and Table 3), and is probably structural considering the homogeneity of the analyzed areas. Only one sample of Fe-rich thorite shows Fe content averages of ~26 wt.% Fe_2O_3 . The presence of structural iron is endorsed by the average iron content of ~5 wt.% Fe_2O_3 in a thorite grain from BPEG that does not have an iron oxide halo or iron oxide inclusions (Fig. 10A).

The Pb was detected in half of the analyzed thorites from BPEG, with concentrations up to 2.45 wt.% PbO. The presence of Pb is also common in PEG, as evidenced by MSE (Fig. 9A) and EPMA analysis (Table 3). This metal is virtually absent in thorites from CAG and BAG.

Thorite from the PEG is the only one to present significant content of Mn (average of 1.83 wt.% MnO, maximum of 3.84 wt.% MnO). The Al occurs in thorites with concentrations up to 1.49 wt.%; in some thorites from PEG (Fig. 8B) the Al content reaches 7.37 wt.% Al_2O_3 .

High amounts of fluorine were detected in all thorite grains with concentrations ranging from 1.20 to 6.02 wt.% F. Thorite from CAG, BAG and PEG have similar

compositions with average of ~4.50 wt.% F. In thorite from BPEG, the F content is systematically lower, with ~2.35 wt.% F. Anomalous F concentrations were also found in zircon and xenotime. Th-rich zircons from the CAG usually have < 1 wt.% F and exceptionally can reach 6.68 wt.% F. In a Ca-Y-Th-rich zircon from the PEG, the fluorine content reached 12.47 wt.% F. These values are substantially higher than those observed by Förster (2006) in a Y-Th-rich zircon (3.47 wt.% F) or by Johan and Johan (2005) in an Y-rich zircon (2.41 wt.% F). The F in the hydrated zircons of this study probably replaces OH following the substitution $(Zr_{1-y}, Y_y)(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x-y}$. The maximum F content observed in xenotime from the PEG was 2.40 wt.% F in a Th-Fe-rich xenotime, which is similar to the 2.96 wt.% F content analyzed in a Th-Zr-rich xenotime investigated by Förster (2006).

The amount of calculated OH in thorite reaches up to 2.48 molecules p.f.u. The incorporation of structural OH in thorite during hydrothermal alteration leads to the leaching of Si and the consequent cation deficit on the B-site. This substitution mechanism can be written as $Th(SiO_4)_{1-x}(OH, F)_{4x}$ (Frondel, 1953).

Along with OH incorporation occurs hydration of the thorite crystal lattice. The inferred amounts of molecular water in thorite usually range from 0.03 to 8.12 molecules p.f.u. However, in highly altered thorite from the albite-enriched granite, the inferred H₂O content reaches up to 16.81 molecules p.f.u. The incorporation of abundant water content (up to 12 wt.% H₂O) in thorite and zircon grains were confirmed by thermogravimetric experimental data over a temperature interval from 150 to 600°C (Lumpkin and Chakoumakos, 1988). The higher value found in the studied thorite may be related to the effects of metamictization and/or the presence of voids.

Thorites from CAG and BAG have similar REE normalized patterns (Fig. 12), but the latter is slightly richer in HREE (1.13 wt.% HREE₂O₃). Thorite from BPEG, with 2.32 wt.% HREE₂O₃, is slightly richer in HREE than thorite from PEG (1.58 wt.% HREE₂O₃). Thorites from the pegmatites have higher REE_{total} fractionation than those from the granites. In addition, thorites from the albite-enriched granite and from the pegmatites have REE normalized patterns similar to their respective host rocks, which is in accordance with the conclusion of Staatz et al. (1976) that the thorite REE content is mainly determined by the elements present in the melt during thorite formation. This data suggests that the LREE were mainly incorporated in the granite, whereas the HREE were enriched in the pegmatites. In the pegmatites, the HREE content was incorporated in different minerals, amongst them the thorite.

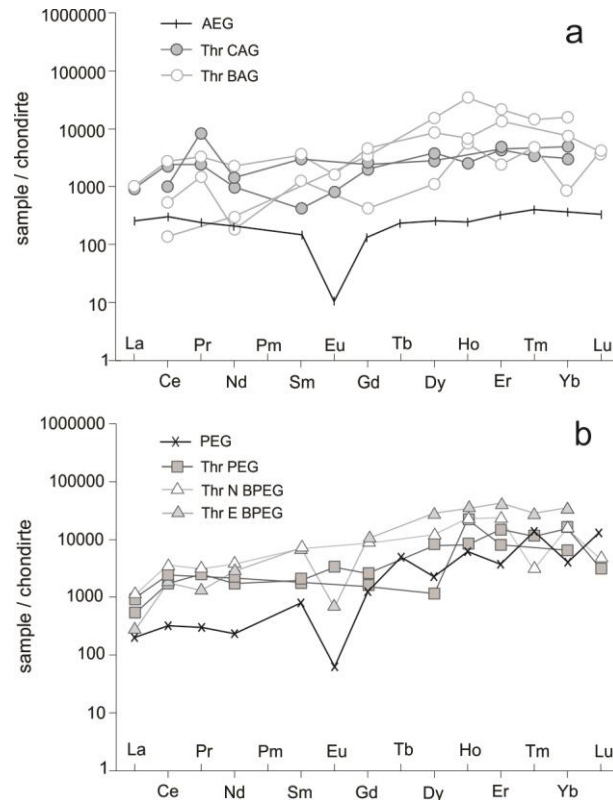


Fig. 12. REE normalized patterns (chondrite of Boynton, 1984). (a) Albite-enriched granite (AEG) (analysis in Pires, 2010) and thorite (this work) from core albite-enriched granite (Thr CAG) and border albite-enriched granite (Thr BAG). (b) Pegmatite within the albite-enriched granite (PEG) (analysis in Paludo, 2017) and thorites (this work) from pegmatite within the albite-enriched granite (Thr PEG), from north border pegmatite (Thr N BPEG), and from east border pegmatite (Thr E BPEG).

Numerous statistical correlations between elements and combinations of elements were tested using thorite compositional data. A small number of these correlations had significant indices. The rarity of optimum correlations among elements in thorite may be due to the existence of complex substitutions, to the metamictization and to the effects of hydrothermal alteration in thorite. The best correlations that may indicate primary features of thorite are shown in Fig. 13.

An optimal correlation between Ce and U (Fig. 13A) was obtained only in thorites from BPEG (both north and east), which is the richest in the components xenotime and coffinite. This is probably due to the presence of Ce^{4+} , which would allow the incorporation of this element in the thorite component. The positive correlation between F and Y (Fig. 13B) and the negative correlation between F and Si (Fig. 13C) may be related to the incorporation of F in thorite following the substitution $(Th, U)^{4+}_{1-x} (Y)^{3+}_x (SiO_4)_{1-x} (OH, F)_{3x}$. In this sense, it is observed that the $Y+REE/P$ ratio is always > 1 , thus, Y and REE cannot be incorporated in thorite only through the xenotime-type substitution (Förster, 1998): $Y^{3+} + P^{5+} \leftrightarrow Th^{4+} + Si^{4+}$. In one sample, a strong correlation (-0.91) between F and Fe was observed, in agreement with

the effect of F-Fe avoidance (Munoz, 1984), which would be an evidence that, at least partially, Fe content is structural.

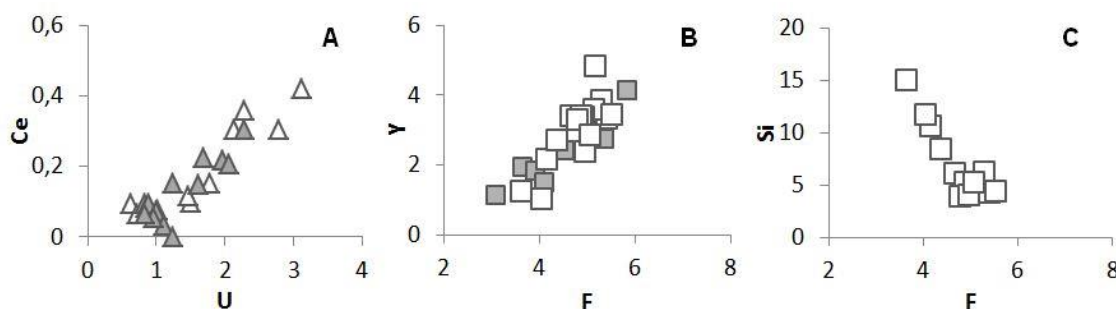


Fig. 13. Binary diagrams for thorite from the pegmatites associated with the albite-enriched granite. Squares: PEG, triangles: BPEG. Concentrations are expressed in percentages of atoms.

4.3 Lattice parameters of thorite

Thorite from the BPEG has the shortest c and a parameters among the albite-enriched granite samples. Thorite from PEG presents the highest cell volume, followed by that of thorite from the CAG. The crystallographic parameters from synthetic compounds exhibit a significant decrease in cell volume with increasing Th substitution by Er and U (Table 4), which is in accordance with the smaller ionic radii from Er^{3+} (1.00) and U^{4+} (0.97) in comparison with Th^{4+} (1.02) in the VIII coordination site.

Table 4

Crystallographic parameters of thorite from the albite-enriched granite and synthetic thorite.

	CAG ¹	BPEG ¹	PEG ¹	Synthetic ² ThSiO ₄	Synthetic ² (Er _{0.1} Th _{0.9})(Si _{0.9} ,P _{0.1})O ₄	Synthetic ³ USiO ₄ · 3ThSiO ₄
a_0 (Å)	7.129	7.118	7.148	7.144	7.117	7.128
c_0 (Å)	6.375	6.348	6.345	6.324	6.324	6.314
a/c	1.118	1.121	1.126	1.129	1.125	1.120
V (Å ³)	323.98	321.63	324.21	322.79	318.57	315.69

¹Albite-enriched granite, Pitinga, Brazil (this study); ²Mesbah et al., 2016; ³Fuchs and Gebert, 1958.

The absence of a correlation between the a and c parameters of natural and synthetic thorite (Fig. 14) indicates the modification of these parameters to different extents, probably due to multiple factors. The volume cells of thorite from CAG (323.9 Å³) and PEG (324.2 Å³) are abnormally higher in relation to a compositionally ideal thorite (322 Å³) (Table 4), despite its strong enrichment in HREE, Y, Zr, Fe and other elements with smaller ionic radii. The concomitant enrichment of LREEs, with ionic radii larger than that of Th, could not alone explain the increase in cell volume, considering their small abundance. The hydration of the mineral lattice is probably the main responsible for the expansion of the thorite cell volume. The smaller cell volume of thorite from BPEG is probably related to the combination of two

factors: the higher enrichment in HREE, Y and U than in the other subfacies and the minor extent of hydration.

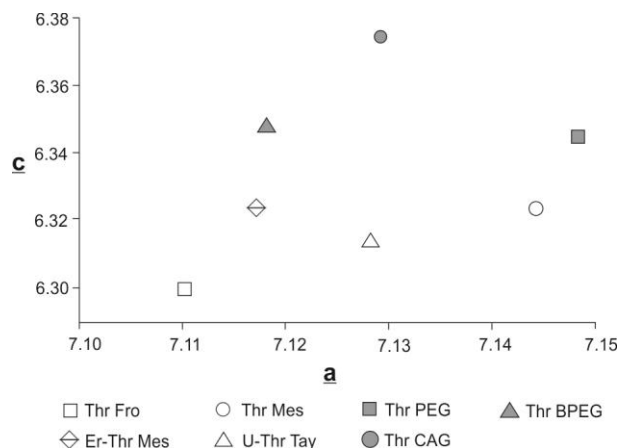


Fig. 14. Unit-cell parameters *a* versus *c* of thorite from the albite enriched granite compared with synthetic compounds. Thr Fro = ThSiO₄ from Frondel (1958), Thr Mes = ThSiO₄ from Mesbah et al. (2016), Er-Thr Mes = (Er_{0.1} Th_{0.9})(Si_{0.9}P_{0.1})O₄ from Mesbah et al. (2016), U-Thr Tay = USiO₄.3ThSiO₄ from Taylor and Ewing (1978), Thr PEG = thorite from pegmatites within the albite-enriched granite, Thr CAG = thorite from the core albite-enriched granite, Thr BPEG = thorite from border pegmatites.

4.4 Secondary minerals associated with thorite alteration

The secondary hydrothermal minerals associated with thorite occur (1) immersed in the iron oxide, either from the halo (Fig. 5C and D) or not (Fig. 5C and E) and (2) within the thorite, either replacing this mineral (Fig. 9D) or filling voids and fractures (Fig. 8B). Representative compositions of Th-bearing secondary phases are presented in Table 5. Two distinct compositional patterns were recognized.

A possible Th-Fe hydroxylfluoride (?) was detected in samples P1-3 and P21-2 (Table 5). Th concentration is ~37 wt.% ThO₂, but the Fe₂O₃ is more variable (from 6.9 to 26.9 wt.%). The mineral has fluorine concentrations of ~7.5 wt.% F and low silica (SiO₂ < 3.1 wt.%). In the sample P1-3 (Fig. 5C and D) from CAG, this phase is immersed in iron oxide. However, in the sample P21-2 (Fig. 9D) from PEG, this phase probably replaces thorite and its origin may be related to the strong leaching of Si from thorite, which is evidenced by the formation of secondary quartz filling voids of the host mineral. This mineral could be a compositionally anomalous thorianite that was identified in this sample by XRD, though it was not petrographically recognized.

A Y-Th-Fe hydroxyfluoride or a fluorocarbonate (?) [analysis in Table 5, P21-3 (Fig. 7B) and P19-2 (Fig. 8C)] replaces thorite associated with xenotime from the PEG. The F content occurs between 11 and 15 wt.% F, the Th ranges from 14.8 to 22.1 wt.% ThO₂, and

the Y and Fe contents varies widely (8.9-15.9 wt.% Y_2O_3 and 6.1-16.3 wt.% Fe_2O_3). This mineral could be a thorbastnäsite or other fluorcarbonate. Further studies are required.

Table 5

EPMA data (in wt.%) of secondary minerals associated with thorite.

Mineral	Th-Fe-F			Y-Th-Fe-F		
	CAG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
Sample	P1.3.5	P21.2.7	P21.2.8	P21.3.9	P19.2.1	P19.2.9
Nb_2O_5	00.34	00.09	00.11	00.03	d.l.	00.18
P_2O_5	00.47	d.l.	00.28	01.83	01.15	00.85
SiO_2	03.12	00.40	01.40	04.02	03.19	14.14
ZrO_2	00.83	d.l.	d.l.	01.67	00.35	00.32
ThO_2	41.89	35.39	35.98	14.88	18.04	22.08
UO_2	00.34	00.26	00.26	00.06	d.l.	d.l.
Al_2O_3	00.98	00.26	00.38	00.37	00.42	03.78
Fe_2O_3 ¹	06.93	26.91	15.08	16.28	15.10	06.15
Y_2O_3	01.36	01.77	01.84	08.95	15.95	12.65
La_2O_3	00.11	00.12	d.l.	00.06	00.18	00.03
Ce_2O_3	00.64	00.32	00.19	00.76	00.36	00.18
Pr_2O_3	00.05	d.l.	d.l.	d.l.	00.08	00.13
Nd_2O_3	00.10	00.14	00.09	00.19	00.17	00.08
Sm_2O_3	d.l.	00.09	d.l.	00.07	d.l.	00.18
Eu_2O_3	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	00.05	d.l.
Gd_2O_3	00.07	d.l.	d.l.	00.05	00.32	00.16
Tb_2O_3	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Dy_2O_3	00.19	00.11	00.14	00.53	00.82	00.70
Ho_2O_3	00.18	d.l.	00.11	00.14	00.37	00.20
Er_2O_3	00.11	00.13	00.16	00.60	01.32	00.75
Tm_2O_3	d.l.	d.l.	d.l.	00.05	00.21	00.15
Yb_2O_3	00.06	00.01	00.16	00.59	01.34	00.78
CaO	d.l.	00.52	00.92	02.96	04.73	02.80
PbO	00.06	00.50	00.24	00.17	00.20	00.48
F	07.89	07.21	07.8	11.83	14.99	14.52
F=O₂	-03.23	-03.04	-03.34	-04.98	-06.31	-06.13
Total	62.49	71.19	61.80	61.11	73.03	75.16
H₂O ²	37.51	28.81	38.20	38.89	26.97	24.84

¹Total Fe as Fe_2O_3 ; ²Calculated. d.l = below detection limit.

4.5 Geochemical distribution of thorium and uranium in the albite-enriched granite

The minimum, maximum and average values for Th and U concentrations in the CAG, BAG and PEG, and the Th/U ratio for these subfacies are presented in Table 6. The CAG has averages of 800.16 ppm ThO_2 and 320.72 ppm UO_2 . The BAG has averages of 695.55 ppm ThO_2 and 344.95 ppm UO_2 . The pegmatites have averages of 5127.13 ppm ThO_2 and 553.13 ppm UO_2 . The highest Th content is found in the pegmatites (1.8 wt.% ThO_2).

The average Th (759.79 ppm) and U (328.65 ppm) concentrations in the albite-enriched granite (CAG + BAG) exceed those in Clark et al. (1966) by 50 and 73 times, respectively. The average Th content in the pegmatites exceeds 341 times the Clarke value for this element in granitic rocks.

Table 6

U and Th contents and Th/U ratio in the core albite-enriched granite (CAG), border albite-enriched granite (BAG) and pegmatites (PEG). The number of analyses is indicated in parentheses.

	UO ₂ ppm			ThO ₂ ppm			Th/U		
	Min.	Max.	Avg.	Min.	Max.	Avg.	Min.	Max.	Avg.
CAG	40.00	1610.00	321.72 (111)	70.00	2388.00	800.16 (113)	0.29	30.40	3.82 (110)
BAG	34.00	796.00	344.95 (54)	36.10	2419.00	695.55 (71)	0.13	8.94	1.85 (53)
PEG	20.00	1,180.00	553.13 (64)	1,080.00	18400.00	5127.13 (98)	3.30	389.50	19.85 (64)

The scatter diagram (Fig. 15) shows the covariance between Th and U. The great majority of the BAG samples have Th/U ratio below 3 (average of 1.85). The Th/U ratio of CAG samples are more dispersed (average of 3.82). In the pegmatites the average Th/U ratio is 19.85 and the maximum is 389.5. The world Th/U average for acid igneous rocks is 5.6, but rocks that have undergone strong alterations with post-magmatic mobilization present values below 3 (Killeen, 1979).

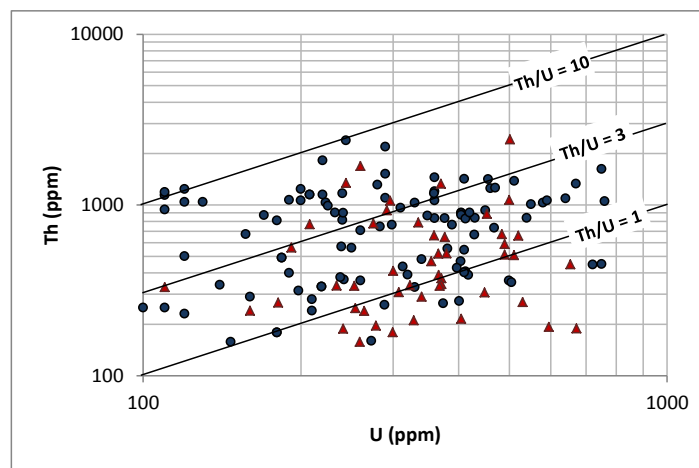


Fig. 15. Th/U variations in the Pitinga deposit. Circles: core albite-enriched granite (CAG), triangles: border albite-enriched granite (BAG).

The map with Th and U concentrations in the albite-enriched granite (Fig. 16) shows that the high values of both Th and U are not related to the concentric zonation of the granitic body. The higher Th and U values seem to concentrate in the north, northeast and southeast portions of the granite body, however, there is no apparent distribution trend for these elements.

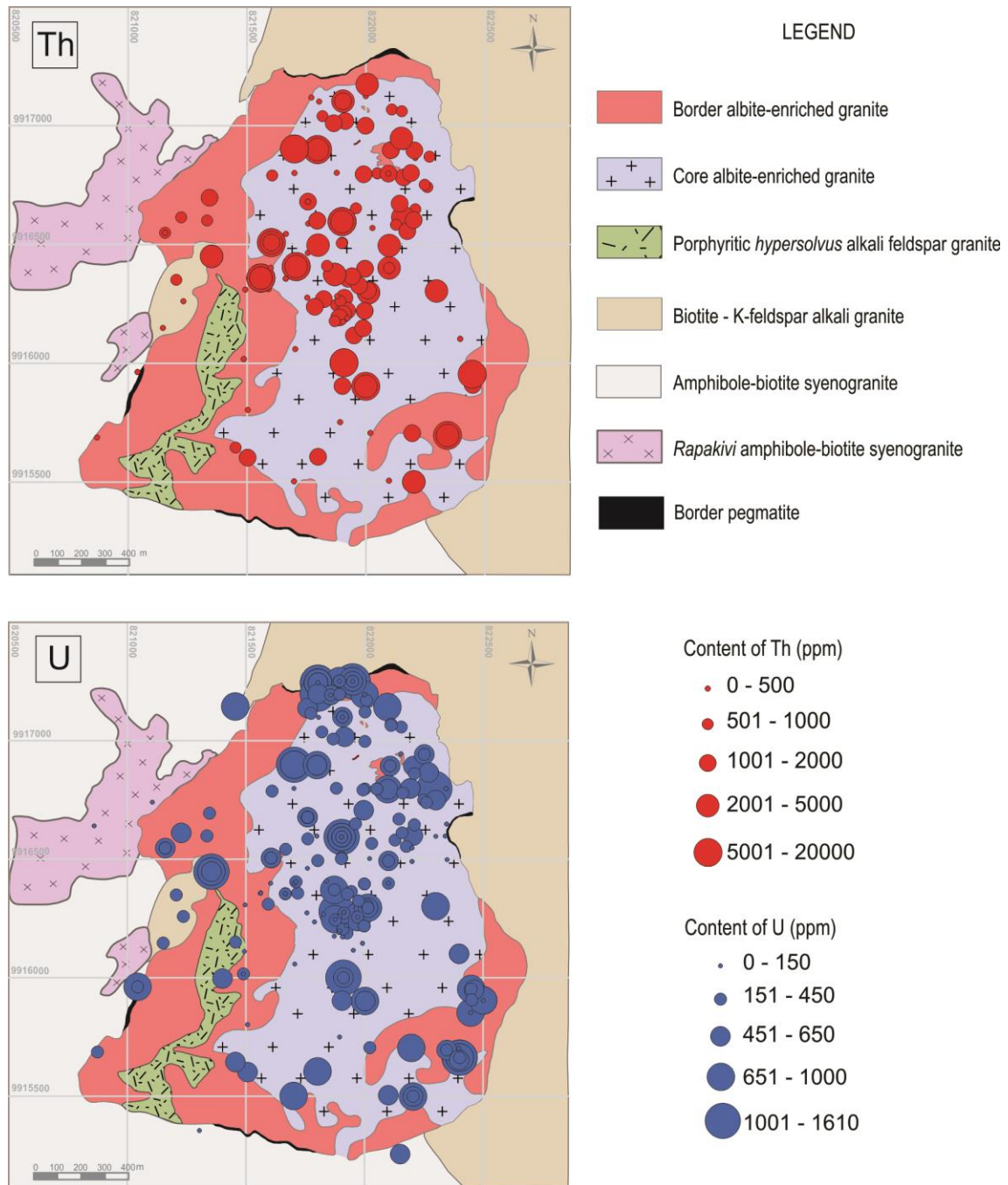


Fig. 16. Map of Th and U distribution in the albite-enriched granite (this study).

The statistical data of bulk-rock chemical analyses show no correlations between Th and U in the CAG and BAG (Fig. 15). This data suggests that the major Th and U contents occur in different minerals. No correlations were observed among Th, U and other elements. The exception is the moderate correlation between Th and HREE in the BAG (Fig. 17A), which indicates that thorite is the main HREE bearing mineral in this subfacies, once xenotime is not a common mineral in the BAG.

On the other hand, in the pegmatite samples, Th and U present a slightly positive correlation (Fig. 17B), indicating that Th and U are present in the same mineral or at least in different minerals but in the same paragenesis. A stronger correlation occurs between U and

Zr and U and Hf in the PEG (Fig. 17C and D), implying that most of the U content in pegmatites is hosted in zircon.

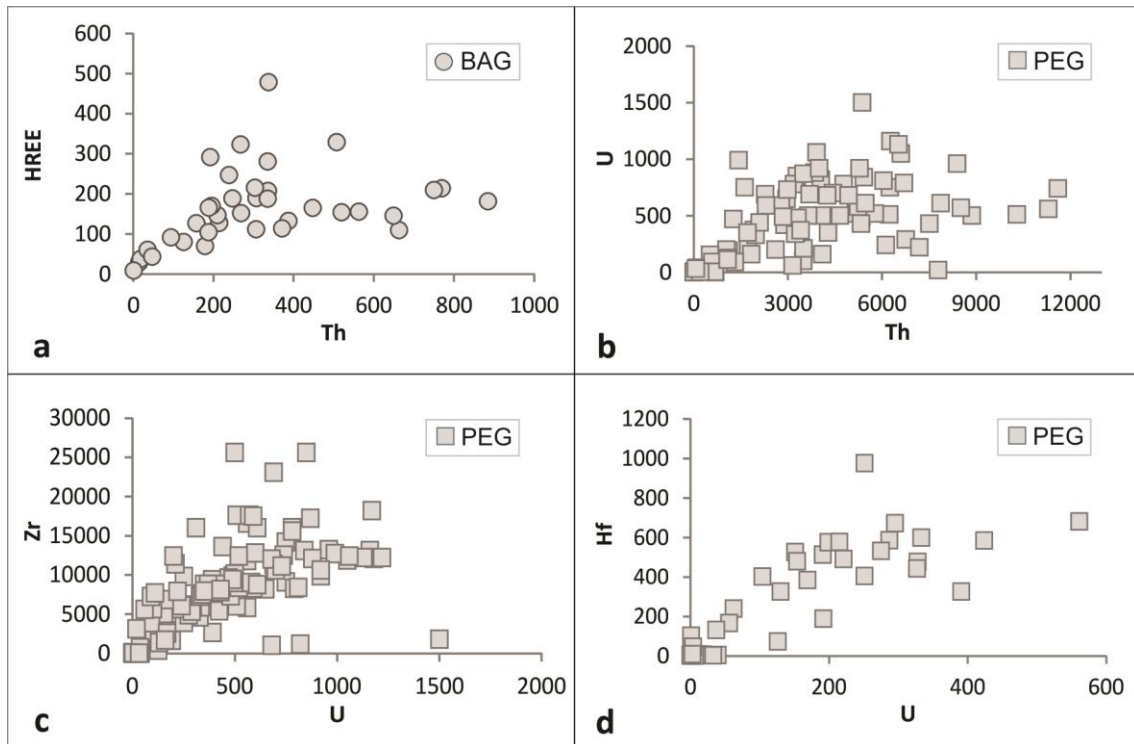


Fig. 17. Correlations from bulk-rock analyses.

5. Discussion

Thorite is one of the most complex minerals. Its ideal composition is ThSiO_4 , but all analyzed thorites deviate widely from this composition due to primary substitutions and/or secondary alterations. More than 40 elements may potentially occur in thorite, some in different states of oxidation (Bea, 1996; Förster, 2006; Frondel, 1958; Speer, 1982; Staatz et al., 1974). According to Speer (1982), the A-site may incorporate minor U^{4+} , U^{6+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} and Ca and traces of Mn, Ti, Nb, Ta, Al, Pb, Be, Mg, Ge, Sn, Zr, Hf, Zn, K, Na, Cu, Y, and REE, whereas the B-site may incorporate minor H and P and traces of S, As and B, and the O-site can incorporate only traces of F, Cl and CO_2 .

In the studied thorites, the solid solutions in the Th-Y-U-Zr system are relatively limited (Fig. 11). Thorites from CAG and BAG have considerable higher ZrO_2 concentrations (up to 6.01 and 6.24 wt.%, respectively) than thorites from the pegmatites, whereas the highest Y and REE values lie in thorite from the pegmatites (PEG and BPEG). The highest UO_2 , Y_2O_3 and REE_2O_3 concentrations are 11.23 wt.%, 6.54 wt.% and 7.39 wt. %, respectively.

respectively, and were observed in thorites from BPEG. These values are relatively common in thorites (Bea, 1996; Sato et al., 2014; Speer, 1982).

Examples of occurrences of intermediate compositions among thorite-zircon-xenotime-coffinite solid solutions are those in the Harding pegmatite, USA (Lumpkin and Chakoumakos, 1988), in the feldspar alkaline granites of Um Ara, Egypt (El-Naby, 2009), in the biotite granite from Ririwai, Nigeria (Pointer et al., 1988a, 1988b), and in the granites of Erzgebirge, Germany (Förster, 2006). In the Erzgebirge it is common the occurrence of hydrated intermediate phases between thorite-xenotime, thorite-coffinite, REE-rich thorite-zircon and, to a lesser extent, of phases containing complex solid solutions with three or more end-members of the Th-Zr-Y-U system. The thorite concentrations reach up to 18.8 wt% Y_2O_3 , 16.1 wt% ZrO_2 and 23.3 wt% UO_2 . It is noteworthy that solid solutions were not observed in anhydrous phases.

The epitaxial intergrow between thorite-zircon, thorite-xenotime, xenotime-zircon, and inclusions of one mineral in the other, observed in the CAG and BAG and especially in the pegmatites, are usual features in granites with solid solutions in the Th-U-Zr-Y system (Bea, 1996; Pointer, 1987). The inclusions can be originated by exsolutions through the instability of solid solutions, owing to low temperatures (Nesse, 2000).

Intermediate solid solutions occur preferentially (Foster, 2006) in P-poor granites, with litiniferous mica, I-type or A-type affinity, which have undergone intense metassomatization by F- and H_2O -rich fluids, accompanied by alteration processes such as albitization, chloritization and greisenization, and in which accessory minerals of Th-U-REE-Y are late stage minerals. The albite-enriched granite does not fit into several of these criteria: the albite is magmatic (albitization was very limited), there is no greisenization, the chloritization is minimal, it underwent intense hydrothermal alteration but not metassomatism, and the accessory minerals of Th-U-REE-Y formed along successive stages (see below). Thus, intermediate solid solutions are not expected to occur at Pitinga. On the other hand, even limited, the solid solutions we found may reflect the magma composition (Staatz et al., 1974) and evolution from CAG and BAG (not very distinct in relation to these elements) until the BPEG, whose thorites have the most distinct compositions.

El-Naby (2009), Förster (2006) and Pointer et al. (1988a, 1988b) agree that the phases of hydrated intermediate solid solutions are probably thermodynamically unstable, representing metastable responses to uncommon physicochemical conditions involving various parameters and conditions whose relative importance is not fully known. Förster (2006) suggests that the main mechanism would be the leaching and dissolution of preexisting accessory phases during interaction with F-bearing aqueous fluids carrying Th, Y, REE, U

and, for short distances, Zr. Thus, the supersaturation of these unstable elements in the melt would result in their simultaneous precipitation.

An invariable characteristic of thorite from Pitinga is the presence of Fe, which can be very low (0.11 wt.% Fe₂O₃) to very high 29.56 (wt.% Fe₂O₃). Although the Fe is considered by Speer (1982) as a major substituent in thorite, it is not always clear whether the Fe content is a structural substituent or a micro-inclusion contamination. In older analyses (Lacroix, 1923; Starik et al., 1941), thorite with concentrations of up to 15 wt.% Fe₂O₃ were informally named “ferrithorite”. More recently, Shurilov (2008) describes in Karélie (Russia) a ferrithorite with up to 27.9 wt.% FeO. Frondel (1958) compiled works on Fe-bearing thorite (with up to 25 wt.% Fe₂O₃) in which the Fe is considered a result of contamination for iron oxide in the form of micro-inclusions of goethite, magnetite and pyrite. In a detailed study on ferrithorite from eastern Siberia (Hawthorne et al., 1988), the Si/(Th+U+Pb) ratio remained close to 1 independently of the Fe concentration. The Fe content is interpreted by these authors as occurring in the form of iron hydroxides, finely dispersed, with no evidence of isomorphic substitution of Fe for Th. Thus, the eastern Siberian ferrithorite is a mechanical mixture of thorite and iron hydroxide formed by secondary alteration of thorite. In this study, we found Fe concentrations of ~5% Fe₂O₃ in a translucent, inclusions free thorite (from BPEG), whose halo is constituted by native lead, galena and fluorite, instead of iron oxide (Fig. 10A and Table 3). It must therefore be considered that at least in such cases, the Fe is structural. In addition, in analyses of several samples the [B-site cations/(A-site cations - Fe)] ratio is > 1, suggesting that the cations in excess at the B-site represent the amount of structural Fe (Table 2 and Table 3).

One of the most notable features from Pitinga’s thorite is its anomalous F content (up to 6.02 wt.% F), which is the highest registered for this mineral to date. The thorite from CAG, BAG and BPEG have similar average concentrations (~4.50 wt.% F), significantly higher than those previously reported for thorite of the Cinovec Granite, in Czech Republic (2.04 wt.% F, Johan and Johan, 2005), and for thorite of the Markersbach Granite, Erzgebirge, in Germany (2.02 wt.% F, Förster, 2006).

Thorite analyses worldwide, with a few exceptions, show a low total of oxides, with values ranging from 85 to 95%, reaching 70% in the case of secondary minerals (e.g., El-Naby, 2009; Förster, 2006; Frondel, 1953; Johan and Johan, 2005; Lumpkin and Chakoumakos, 1988; Pilonen et al., 2013; Pointer et al., 1988a; Speer, 1982; Zaeck et al., 2009). The lower totals can be attributed to a combination of factors (Förster, 2006): the presence of absorbed molecular or hydroxyl water replacing silica; the presence of elements not included in the analytical routine; the small size of homogeneous zones in composition;

the presence of spans, microfractures and nano inclusions; the analytical reading of adjacent phases (mixing of two or more phases).

The thorites from Pitinga show in all cases a moderate to strong deviation from standard stoichiometry, with cations deficiency mostly at the B-site (Si, P, Al) and excess at the A-site (Th, U, Zr, REE, Ca, Fe, Al). Note that the structural formulas in tables Table 2 and Table 3 were calculated on the basis of total A-site = 1 (Johan and Johan, 2005), in such manner that this excess does not appear.

The low Si content in thorite from Pitinga is mainly attributed to the substitution of silica by hydroxyl ($\pm F$), which is a major mechanism present in all compositions analyzed in the literature, as pointed by Förster (2006). This mechanism, which can be written $[(M_{1-x}^{4+} M_x^{3+}) (SiO_4)_{1-x} (OH, F)_{3x}]$ (Förster, 2006), contributes to the introduction of trivalent cations (Y, REE, Fe) in the structure of those thorite, zircon or coffinite, in which the substitution of the xenotime type $[(REE, Y)^{3+} P^{5+} \leftrightarrow (Th, Zr, U)^{4+} Si^{4+}]$ (Förster, 2006) does not fully explain the amount of M^{3+} cations. It is noteworthy that, in Pitinga, F-rich hydrothermal fluids formed the massive cryolite deposit with 10 Mt (at 31.9 % Na_3AlF_6).

The thorite also undergoes extensive structural alteration. The mineral can lose its crystallinity, assuming a metamictic state due to the bombardment of alpha particles by the radioactive decay of Th and U, destroying its crystalline structure, but conserving the form (Fron del, 1958; Förster, 2006). The structural change is accompanied by hydration and probably also by the partial or total oxidation, if present, of U^{4+} in U^{6+} and of Fe^{2+} in Fe^{3+} (Pagel, 1982). In the metamictic state the thorite does not present X-ray diffraction patterns (Fron del, 1958). The hydration of thorite lattice would explain the increased volume from thorite of Pitinga. We did not find difficulties in finding thorite crystals in good conditions for the XRD studies.

Concerning the quality of the thorite as ore, the Th leaching from its structure caused a significant decrease in the thorium content (with average of ~48 wt.% ThO_2), so that a concentration of thorite from Pitinga would be significantly lower as compared to a non-hydrated thorite (~74 wt.% ThO_2 , Förster et al., 2000). The thorium made available by the hydrothermal alteration of thorite was partly incorporated by secondary Y-Th-Fe-F-rich minerals replacing the thorite itself, and partly introduced into phases of similar composition associated with iron oxide. The intimate association between Th-rich minerals (thorite and secondary Th-bearing phases) and iron oxide also must be taken into account with regard to the ore processing.

The main Th and U transfer mechanisms from mantle to crust are fractional crystallization and partial melting (Cuney, 2010). These elements, due to their incompatible

nature, become highly enriched in magmatic fluids in late stages of differentiation (Pointer, 1987). Deposits related to magmatic fractionation processes may occur through extreme fractional crystallization, mostly of peralkaline magmas, as well as by partial melting of U-Th-enriched supracrustal rocks (Cuney and Kyser, 2008). The extreme fractional crystallization of peralkaline and syenite magmas may lead to the formation of very large, low-grade U and Th resources, such as the Kvanefjeld deposit at Ilímaussaq, Greenland (Sørensen, 2001). Other occurrences of this type are: Poços de Caldas, Brazil (Fraenkel et al. 1985); Bokan Mountain, Alaska (MacKevett et al. 1963); Lovozero massif, Russia (Balashov, 1968), and the Kaffo Valley, Nigeria (Bowden and Turner 1974). Some of these occurrences are among the major Th deposits in the world (Table 1).

The Madeira deposit fits into this group, of U-Th deposits associated with peralkaline magmas, but contrasts with all these deposits in several and important aspects. For instance, the U-Th mineralization at the Kvanefjeld deposit is associated with the youngest nepheline syenite, and with the medium-coarse lujavrite, which shows a pronounced magmatic layering and is enriched both in U and Th, as well as Nb, Zr, Be, Li, F, and REE. The highest U and Th values are generally observed in the upper part and at the contact of the medium-coarse lujavrite with enclosing altered volcanic rocks. Two U enrichment trends can be observed, a magmatic trend with an average Th/U ratio about 3.5 and a fluid fractionation trend with an U enrichment at constant Th content, and a Th/U ratio decreasing to below two. The main U-Th minerals are eudialyte, rinkite, monazite, lovozerite, steenstrupine, and pyrochlore. Another example is the Bokan Mountain (Kyser and Cuney, 2015), in which the main type of U-Th mineralization, the Ross-Adams deposit, is associated with a desilicified and albitized part of the pluton forming plunging pipe-like bodies along the contact with the aegirine granite or occurring as pods in an echelon NW-striking shear zones. The ore minerals are uranothorite and uraninite with sulfides disseminated in nearly pure albite.

In the Ririwai ring-complex, Kaffo Valey (Nigeria) (Bowden and Kinnaird, 1984; Pointer et al., 1988) the albite-enriched granite is identical to that from Pitinga (except for the absence of a massive cryolite deposit). However, the thorite mineralization is metasomatic, hosted in a biotite granite that has suffered extensive post-magmatic metasomatism to produce albitized, microclinized, and greisenized rock that carry thorite accompanied by late coffinite and xenotime.

As contrasting features of the Madeira deposit we may list: (1) the thorite mineralization is homogeneously dispersed in the albite-enriched granite (with grade of ~747 ppm ThO₂) and form higher concentrations only in small pegmatites (~0.51 wt.% ThO₂); (2) the whole U-Th paragenesis is relatively simple; (3) there is only one Th ore mineral (thorite);

(4) U and Th mineralizations are divided into different minerals, formed in distinct stages of the magma evolution (early U-Pb-pyrochlore and late thorite); (5) both the mineralizations were affected by intense alterations related to F-rich hydrothermal fluids. These characteristics are related to special conditions that the richness in fluorine imposed on the evolution of the magma and, consequently, on the evolution of the Th/U ratio and on the paragenesis.

The Th/U ratio averages of 1.85 in BAG and 3.82 in CAG (Table 6) attest the high availability of U in the earlier stages of the magma evolution. The zircon abundance in BAG (5 vol.%, $\text{Th/U}_{\text{avg}} = 2.23$) relative to CAG (2 vol.%, $\text{Th/U}_{\text{avg}} = 5.33$) (Batos Neto et al., 2005; Nardi et al., 2012) suggests that the enrichment in U in the BAG is more likely due to primary magmatic crystallization rather than to post-magmatic processes, as suggested by Killeen (1979) for rocks with Th/U ratio below 3. Fluorine-bearing complexes transported Sn and HFS elements throughout the melt and were responsible for the dispersed character of the cassiterite and U-Pb-pyrochlore mineralization formed in the early stage. However, the extreme F-enrichment in the residual melt (Lenharo, 1998) did not occur because the F content was buffered by the crystallization of magmatic cryolite (Dolejs and Baker, 2007), which prevented the formation of zones of greater ore enrichment.

The early appearance of pyrochlore in F-rich magmas that formed granites with disseminated cryolite was already described in the albite arfvedsonite granite, Ririwai Complex (Ogunleye et al., 2006). Moreover, the crystallization of pyrochlore instead of columbite (which can not incorporate U) is also related to the richness of the system in fluorine (Linnen and Keppler, 1997). The greater stability of HRRE in F-complexes (Nardi et al., 2012) caused the LREE preferential incorporation in pyrochlore.

Zircon crystallization in the earlier stage was greatly inhibited owing to the high F content and alkalinity (Whalen et al., 1987). Subsequently, when the crystallization of Na-bearing hydrous silicates initiated, the alkalinity was reduced and this allowed the zircon crystallization to become more intensive, accompanied by xenotime and thorite. Thus, these minerals formed from a magma already depleted in U, Nb, Ta and LREE. Extreme F-enrichment likely occurred in the very late stage of magmatic evolution and formed the small pegmatites, in which thorite and xenotime are abundant. Subsequently, the hydrothermal event that formed the massive cryolite deposit affected the whole thorite mineralization associated with the albite-enriched granite.

6. Conclusions

The present study led to the following conclusions:

The Th mineralization associated to the Madeira Sn-Nb-Ta world-class deposit is disseminated in the albite-enriched granite facies – in both subfacies, the core albite-enriched granite (CAG) and the border-albite enriched granite (BAG) –, as well as in the pegmatites (PEG) within the CAG and in the border pegmatites (BPEG), placed between the BAG and the older facies of the Madeira granite.

The Th mineralization is homogeneously dispersed, with an average grade of 759 ppm (CAG + BAG), and form higher concentrations (up to 1.8 wt.% ThO₂) just in the PEGs (~ 0.51 wt.% ThO₂). With 164 Mt of disseminated ore, the Madeira deposit is revealed in this work as to be among the largest Th deposits in the world.

The thorite formed in the late magmatic stage, and is the only Th ore mineral. The crystals are isolated or form intergrowths with zircon and xenotime, and are corroded by hydrothermal cryolite. Thorite compositions are either close to the thorite pole or correspond to relatively limited substitutions in the thorite-zircon-xenotime-coffinite solid solution system. The Fe concentration in thorite ranges from 0.11 to 29.56 wt.% Fe₂O₃, and in many cases is considered of structural nature, as well as part of the F content (up to 6.02 wt.% F).

Thorite in CAG, BAG and PEG was strongly affected by hydrothermal alterations related to F-rich low-temperature aqueous fluids. The hydration of thorite, which has up to 16.81 molecules p.f.u. of calculated H₂O, allowed the introduction of M³⁺ cations (Y, REE, Fe, and Al) and F, and caused losses in Si and Th. The average Th concentration in thorite of 48 wt.% ThO₂ is low in comparison with a non-hydrated thorite (~ 75 wt.% ThO₂, Förster et al., 2000). The alteration also created a Fe-rich halo in thorite, with associated secondary minerals, likely Th-Fe-hydroxyfluorides and Y-Th-Fe-fluorcarbonates.

The Th/U ratio average values in bulk-rock are 1.85 in BAG, 3.82 in CAG, and 19.85 in PEG. This variation reflects an evolution pattern, with higher availability of U in the earlier stages and depletion of U in late stages. The zircon abundance in BAG (5 vol.%, Th/U_{avg}= 2.23) relative to CAG (2 vol.%, Th/U_{avg}= 5.33) suggests that the enrichment in U in the BAG is more likely due to primary magmatic crystallization rather than to post-magmatic processes.

Thorite mineralization at Pitinga contrasts with other Th deposits associated with alkaline rocks, in which the parageneses are characterized by a wide range of complex Nb, Ta, U, Th, Y, REE minerals. At Pitinga, Th and U mineralizations are divided into different minerals formed in different stages of the magma evolution. This feature is related to the

richness of fluorine and the high alkalinity of the magma that greatly inhibited the early crystallization of zircon, as well of columbite, and favored the early appearance of U-Pb-pyrochlore. When the crystallization of hydrous silicates reduced the alkalinity, the crystallization of zircon (from a magma depleted in U, Nb, Ta and LREE) become intense, accompanied by thorite and xenotime.

Acknowledgements

This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) through the Project 405839/2013-2018; and the Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) for granting scholarship.

References

- 21stNorth, 2014. The Fen rare earth element deposit, Ulefoss, South Norway. p. 11. Available from: <http://reeminerals.no/about_us/geology_reports/content_4/filelist_9b8647e2-ec74-4cbe-8fde-f8f53916cef0/1485356709997/r21_21stnorth_significance_of_fen_ree_deposit.pdf>. Accessed in August 2016.
- Abdalla, H.M., Ishihara, S., Matsueda, H., Abdel-Monem, A.A., 1967. On the albite-enriched granitoids at Um Ara area, Southeastern Desert, Egypt. I) Geochemical, ore potentiality and fluid inclusions studies. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 127-138.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural Provinces: an introduction. *Earth Sciences Reviews* 17, 1-29.
- Armstrong, R.L., 1985. Rb-Sr dating of the Bokan Mountain Granite Complex and its country rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences* 22 (8), 1233-1236.
- Avalon Rare Metals Inc., 2011. Technical Report on the Nechalacho Deposit, Thor Lake Project, Northwest Territories, Canada. Report NI 43-101, March 13, 2011. Available from: <http://avalonadvancedmaterials.com/_resources/43-101_Technical_Report-Mar13-11.pdf>. Accessed in August 2016.
- Balashov, Y.A., 1968. The geochemistry of the Lovozero alkaline massif. Canberra: Australian Natl. Univ. Press, p. 395 (English translation by D.A. Brown).
- Bastos Neto, A.C., Ferron, T.M.M., Chauvet, A., Chemale, F., Lima, E.F., Barbanson, L., Costa, C.F.M., 2014. U-Pb dating of the Madeira Suite and structural control of the albite-enriched granite at Pitinga (Amazônia, 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* 243, 181-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2013.12.021>.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Pires, A.C., Barbanson, L., Chauvet, A., 2012. Fluorine-rich xenotime from the Nb-Ta-Sn Madeira world-class deposit associated with the albite-enriched granite at Pitinga, Amazonia, Brazil. *The Canadian Mineralogist* 50, 1019-1032. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.50.6.000>.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Ronchi, L.H., Lima, E.F., Frantz, J.C., 2009. The world-class Sn, Nb, Ta, F (T, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga Mining District, Amazonas State, Brazil. *The Canadian Mineralogist* 47, 1329-1357. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.47.6.1329>.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Lima, E.F., Ferron, J.M., Minuzzi, O., Prado, M., Ronchi, L.H., Flores, J.A., Frantz, J.C., Pires, A., Pierosan, R., Hoff, R., Botelho, N.F., Rolim, S.B., Rocha, F., Ulmann, L., 2005. A jazida de criolita da Mina Pitinga (Amazonas). In: Marini, O.J., Queiroz, E.T., Ramos, B.W. (ed.). *Caracterização de Depósitos Mineraiis em Distritos Mineiros da Amazônia*. Brasília: DNPM-CT/MINERAL-ADIMB, pp. 481-547.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology* 37 (3), 521-552.
- Bjork, K.I., 2013. A BWR fuel assembly design for efficient use of plutonium in thorium-plutonium fuel. *Progress in Nuclear Energy* 65, 56-63.
- Bowden, P., Kinnaird, J.A., 1984. Geology and mineralization of the Nigerian Anorogenic Ring Complexes. *Geologisches Jahrbuch*, 56, 3-56.

- Bowden, P., Turner, D.C., 1974. Peralkaline and associated ring-complexes in the Nigeria-Niger Province, West Africa. In: Sørensen (ed.). *The alkaline rocks*. London: John Wiley, pp. 330-351.
- Bowring, S.A., Van Schmus, W.R., Hoffman, P.F., 1984. U-Pb zircon ages from Athapuscow aulacogene, East arm of Great Slave Lake, NWT, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 2, 1315-1324.
- Boynton, W.V., 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, 63-114.
- CBMM. 2012. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. December 2012. Available from: <<http://www.cbmm.com.br/en/Pages/geology.aspx>>. Accessed in August 2016.
- Clark, S.P. Jr., Peterman, Z.E., Heier, K.S., 1966. Abundances of uranium, thorium and potassium. In: Clark, S.P.Jr. (ed.). *Handbook of physical constants*. Geological Society of America 97, 521-541.
- Clausen F.L., 1982. A geostatistical study of the uranium deposit at Kvanefjeld, the Ilímaussaq Intrusion, South Greenland. Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, Report Riso-R-468, p. 289.
- Costi, H.T., Dall'agnol, R., Pichavant, M., Ramo, O.T., 2009. The peralkaline tin-mineralized Madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian Craton, Brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes. *The Canadian Mineralogist* 47, 1177-1203.
- Costi, H.T., Dall'agnol, R., Pichavant, M., Ramo, O.T., 2010. The peralkaline tin-mineralized Madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian craton, Brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes. *The Canadian Mineralogist* 47, 1301-1327.
- Costi, H.T., Borges, R.M., Dall'agnol, R., 2005. Depósitos de estanho da mina Pitinga, estado do Amazonas. In: Marini, O.J., Queiroz, E.T., Ramos, B.W. (ed.). *Caracterização de Depósitos Mineraiis em Distritos Mineiros da Amazônia*. Brasília: DNPM-CT/MINERAL-ADIMB, pp. 391-475.
- Costi, H.T., 2000. Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita-granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese (Doutorado em Geociências) – Centro de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, p. 345.
- Costi, H.T., Dall'agnol, R.; Moura, C.A.V., 2000. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks of Pitinga province, Amazonian craton, northern Brazil. *International Geology Review* 42, 832-849.
- Cuney, M., 2014. Felsic magmatism and uranium deposits. *Bulletin de la Société Géologique de France* 185 (2), 75-92.
- Cuney, M., 2010. Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposits types. *Economic Geology* 105, 449-465.
- Cuney, M., 2009. The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita* 44, 3-9.
- Cuney, M., Kyser, K., 2008. Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration. Québec: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, vol. 39, p. 257.
- Davidson, A., 1982. Petrochemistry of the Blachfor Lake complex near Yellowknife, Northwest Territories. In: Maurice, Y.T. (ed.). *Uranium in granites*. Geological Survey of Canada 81, 1-80.
- Dolejs, D., Baker, D.R., 2007. Liquidus equilibria in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O$ to 100 MPa 2: differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems. *Journal of Petrology* 48, 807-828.
- Drysdall A.R., Jackson J., Ramsay C.R., Douch C.J., Hackett D., 1984. Rare element mineralization related to Precambrian alkali granites in the Arabian Shield. *Economic Geology* 79(6), 1366-1377.
- Duncan, R.K., Willent, G.C., 1990. Mount Weld carbonatite. In: Hughes, F.E. (ed.). *Geology of the mineral deposits of Australia and Papua New Guinea*. Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, pp. 711-713.
- El-Naby, H.H.A., 2009. High and low temperature alteration of uranium and thorium minerals, Um Ara granites, south Eastern Desert, Egypt. *Ore Geology Reviews* 35, 436-446.
- Ferron, J.M.T.M., Bastos Neto, A.C., Lima, E.F., Costi, H.T., Moura, C.A.V., Prado, M., Galarza, M.A., 2006. Geologia e cronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas ácidas a intermediárias paleoproterozóicas da Província de Pitinga, Cráton Amazônico. *Revista Brasileira de Geociências* 36(3), 499-512.
- Förster, H.J., 2006. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos* 88, 35-55.
- Förster H.J., Harlov D.E., Milke R., 2000. Composition and Th-U total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's Beach, South Island, New Zealand. *The Canadian Mineralogist* 38, 675-684.

- Förster, H.J., 1998. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II - xenotime. *American Mineralogist* 83, 1302-1315.
- Fraenkel, M.O., Santos, R.C., Loureiro, F.E.V.L., Muniz, W.S., 1985. Jazida de urânio do planalto Poços de Caldas, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C., Coelho, C.E.S. (ed.). *Principais depósitos minerais do Brasil*. Brasília: DNPM/CVRD, pp. 89-103.
- Fron del, C., 1958. Systematic mineralogy of uranium and thorium. U.S. Geological Survey Bulletin 1064, p. 400.
- Fron del, C., 1953. Hydroxyl substitution in thorite and zircon. In: Trace elements investigations Report. United States Department of the Interior Geological Survey Bulletin 327, 1007-1018.
- Fuchs L.H., Gebert E., 1958. X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranorhodes. *The American Mineralogist* 43, 243-248.
- Gentile, E., Figueiredo Filho, P.M., 1996. Minerais radioativos. In: Projeto Diagnóstico. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
- Greenland Minerals and Energy Ltd. 2011. Kvanefjeld Mineral Resources. March 2011. Available from: <<http://www.ggg.gl/projects/kvanefjeld-rees-uranium-zinc/mineral-resources/>>. Accessed in August 2016.
- Hargraves, R., 2012. Thorium: energy cheaper than coal. Hanover: Haynes International, p. 482.
- Hawthorne, F.C., Burke, E.A.J., Ercit, T.S., Grew, E.S., Grice, J.D., Jambor, J.L., Puziewicz, J., Roberts, A.C., Vanko, D.A., 1988. New mineral names. *American Mineralogist* 73, 189-199.
- Holland, T.J.B., Redfern, S.A.T., 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine* 61, 65-77.
- IAEA, 2016. Climate Change and Nuclear Power. p. 98. Available from: <<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/CCANP16web-86692468.pdf>>. Accessed in April 2017.
- IAEA, 2014. Climate Change and Nuclear Power. p. 114. Available from: <<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/ccanp2014web-14869824.pdf>>. Accessed in August 2016.
- Ihlen, P.M., 1983. Geologiske og petrokjemiske resultater fra diamantboring på Sæteråsen niobforekomst. *Norges Geol. Unders. Fagrapport 1800 (76B)*, p. 39.
- Johan, Z., Johan, V., 2005. Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution. *Mineralogy and Petrology* 83, 113-150. <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-004-0058-0>.
- Killeen, P.G., 1979. Gamma ray spectrometric methods in uranium explorations: application and interpretation. In: Hood, P.J. (ed.). *Geochemistry in the search for metallic ores*. *Economic Geology* 31, 163-229.
- Kinnaird, J.A., Bowden, P., Ixer, R.A., Odling, N.W.A., 1985. Mineralogy, geochemistry and mineralization of the Ririwai complex, northern Nigeria. *Journal African Earth Science* 3 (1), 185-220.
- Krauskopf, K.B., 1967. *Introduction to geochemistry*. New York: McGraw-Hill, p. 721.
- Kyser, K., Cuney, M., 2015. *Geology and geochemistry of uranium and thorium deposits*. Québec: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, vol. 46, p. 345.
- Lalande, P.G., 1977. Final report on preliminary geological and geophysical investigations on the Guarayyah radioactive granite, Kingdom of Saudi Arabia, Saudi Arabia. Directorate General Mineral Resources Open-File Report 605, vol. 3.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-minerals equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 547-569.
- Lengler, H.F., 2016. Pegmatitos do albita granito Madeira: avaliação do minério para fins de beneficiamento. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 118.
- Lenharo, S.L.R., 1998. Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 290.
- Linnen, R.K., Keppler, H., 1997. Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 128, 213-227.
- Lipscy, P., Kushida, K., Incerti, T., 2013. The Fukushima disaster and Japan's nuclear plant vulnerability in comparative perspective. *Environmental Science and Technology* 47, 6082-6088.
- Lumpkin G.R., Chakoumakos B.C., 1988. Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *American Mineralogist* 73, 1405-1419.

- Martin, R.F., 2006. A-type granites of crustal origin ultimately result from open-system fenitization-type reactions in an extensional environment. *Lithos* 91, 125-136.
- Mackevett E.M., 1936. Geology and ore deposits of the Bokan Mountain uranium-thorium area, Southeastern Alaska. United States Geological Survey Bulletin 1154, p. 125.
- Minuzzi, O.R.R., Bastos Neto, A.C., Formoso, M.L.L., Andrade, S., Janasi, V.A., Flores, J.A., 2008. Rare Earth elements and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* 80(4), 719-733.
- Minuzzi, O.R.R., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Flores, J.A.A., 2006a. The massive cryolite deposit and the disseminated ore of cryolite from the Pitinga mine (Amazon, Brazil). *Revista Brasileira de Geociências* 36, 104-123.
- Minuzzi, O.R.R., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Nunes, L., 2006b. A columbitização do pirocloro do albita granito na mina de Pitinga (AM): relações com a mineralização de criolita. *Revista Brasileira de Geociências* 35 (1), 123-137.
- Minuzzi, O.R.R., 2005. Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfacies albita granito de núcleo, Mina Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 249.
- Munoz, J.L., 1984. F-OH and Cl-OH Exchange in micas with applications to hydrothermal deposits. *Reviews in Mineralogy* 13, 469-493.
- Nardi L.V.S., Formoso M.L.L., Jarvis K., Oliveira L., Bastos Neto A.C., Fontana E., 2012. REE, Y, Nb, U and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal-cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 33, 34-42.
- OECD-NEA, 2015. Introduction of thorium in the nuclear fuel cycle. p. 135. Available from: <<https://www.oecd-nea.org/science/pubs/2015/7224-thorium.pdf>>. Accessed in August 2016.
- OECD-NEA, 2007. Uranium 2007: Resources, Production and Demand. p. 424. Available from: <<https://www.oecd-nea.org/ndd/pubs/2008/6345-uranium-2007.pdf>>. Accessed in August 2016.
- Ogunleye, P.O., Garba, I., Ike, E.C., 2006. Factor contributing to enrichment and crystallization of niobium in pyrochlore in the Kaffo albite arfvedsonite granite, Ririwai Complex, Younger Granites provinces of Nigeria. *Journal of African Earth Sciences* 44, 372-382.
- Oliver, N.H.S., Pearson, P.J., Holcombe, R.J., Ord, A., 1999. Mary Kathleen metamorphic-hydrothermal uranium-rare earth element deposit: ore genesis and numerical model of coupled deformation and fluid flow. *Australian Journal of Earth Sciences* 46, 467-484.
- Olson, J.C., Overstreet, W.C., 1964. Geologic distribution and resources of thorium. U.S. Geological Survey Bulletin 1204, p. 61.
- Page M., 1982. The mineralogy and geochemistry of uranium, thorium, and rare-earth elements in two radioactive granites of the Vosges, France. *Mineralogical Magazine* 46 (339), 149-161.
- Paludo, C.M., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Botelho, N.F., submitted for publication. Mineralogy and geochemistry of the pegmatites REE, yttrium and fluorine enriched from Madeira albite granite (Pitinga, AM-Brazil).
- Paludo, C.M., 2015. Caracterização dos minerais de ETR e Y nos pegmatites do Albita Granito Madeira, Pitinga, AM. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 76.
- 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 Reviews* 53, 946-976.
- Pilonen, P.C., Rowe, R., Poirier, G., Grice, J.D., 2013. Crystal structure determination of a unique Nb-Ti-rich thorite from Mont Saint-Hilaire, Quebec, with comments on 'thorogummite'. *The Canadian Mineralogist* 51, 597-612.
- 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. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 201.
- Pires A.C., Bastos Neto A.C., Pereira V.P., Botelho N.F., Minuzzi O.R.R., 2006. Gagarinita-(Y) com polimorfo de fluocerita: provável caso de formação de um novo mineral por exsolução de

- ETRL a partir de fluoreto de ETRLP (Mina Pitinga – AM). *Revista Brasileira de Geociências* 36(1), 155-164.
- Pires, A.C., 2005. A gagarinita e fases associadas no Granito Madeira (Pitinga, Amazonas). Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 122.
- Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A., 1988a. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria 1: geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite. *Mineralogy and Petrology* 38, 245-262.
- Pointer C.M., Ashworth J.R., Ixer R.A., 1988b. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria 2: zoning, alteration and exsolutions in zircon. *Mineralogy and Petrology* 39,21-37.
- Pointer, C.M., 1987. Remobilisation of uranium and thorium by ore-forming fluids: a mineralogical study. Thesis (PhD in Philosophy) – University of Aston, Birmingham, p. 311.
- Ronchi, L.H., Bastos Neto, A.C., Gedoz, S.C., Weber, M.L., Pereira, V.P., Andrek, M., 2011. A transição magmático-hidrotermal registrada por inclusões fluidas no albíta-granito de núcleo, Mina Pitinga, Amazonas. In: Frantz, J.C., Charão, J.M., Jost, H. (ed.). *Contribuições à metalogenia do Brasil*. Porto Alegre: CPRM-UFRGS, cap. 10.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* 3, 1-64.
- Sæther, E., 1957. The alkaline rock province of the Fen area in southern Norway, *Det Konglige Norske Videnskabers Selskabs Skrifter* 1, p. 148.
- Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Gaudete, H.E., Groves, D.I., McNaughton, N.J., Fletcher, L.R.A., 2000. New understanding of the Provinces of Amazon Craton based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research* 3(4), 453-488.
- Simões, M.S.S., Almeida, M.E., Souza, A.G.H., Silva, B.D.P.B., Rocha, P.G., 2014. Characterization of the volcanic and hypabyssal rocks of the Paleoproterozoic Iricoumé Group in the Pitinga region and Balbina Lake area, Amazonian craton, Brazil: petrographic distinguishing features and emplacement conditions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 286, 138-147.
- Scott, A.K., Scott, A.G., 1985. Geology and genesis of uranium-rare earth deposits at Mary Kathleen Northwest Queensland. *Proceedings Australia Institute of Mining and Metallurgy* 290, 79-89.
- Shurilov, A., 2008. Métallogenèse de l'uranium dans la region de Ladoga (Karélie, Russie). Thèse (Docteur en Géosciences) – Université Henri Poincaré, Nancy, p. 464.
- Sinha, R.K., 2013. Statement by Dr. Ratan Kumar Sinha, Chairman of the Atomic Energy Commission and Leader of the Indian Delegation. In: *International Atomic Energy Agency General Conference 57*. Vienna, Proceedings... Vienna: IAEA, 2013.
- Sørensen, H., 2001. The Ilímassauq complex, South Greenland: status of mineralogical research with new results. *Geology of Greenland Survey Bulletin* 190, p. 167.
- Sørensen H., Rose-Hansen J., Nielsen B.L., Lovborg L., Sørensen E., Lundgaard T., 1974. The uranium deposit at Kvanefjeld, the Ilímaussaq intrusion, South Greenland: geology, reserves, beneficiation. *Rapp Grønlands Geology Unders60*, p. 54.
- Speer, J.A. The actinide orthosilicates. In: RIBBE, P.H. (Ed.). *Orthosilicates*. Washington: Mineral Society of America, 1982. p. 113-135.
- Staatz, M.H., Hall, R.B., Macke, D.L., Armbrustmacher, T.J., Brownfields, I.K., 1980. Thorium resources of selected regions in the United States. *U.S. Geological Survey Circular* 824, p. 32.
- Staatz, M.H., 1978. I and L uranium and thorium vein system, Bokan Mountain, southern Alaska. *Economic Geology* 73 (4), 512-523. <http://www.dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.73.4.512>.
- Staatz M.H., Adams J.W., Wahlberg J.S., 1976. Brown, yellow, orange, and greenish-black thorites from the Seerie Pegmatite, Colorado. *United States Geological Survey* 4 (5), 575-582.
- Starik, I.E., Kravchenko, L.L., Melikova, O.S., 1941. A finding of ferrithorite in north Kirghizia. *USSR Academy of Sciences* 32, 254-255.
- Stoezer, D.B., 1986. Distribution and tectonic setting of plutonic rocks of the Arabian Shield. *Journal of African Earth Sciences* 4, 31-46.
- Stolnik, D., 2015. Caracterização da xenotima na fácies pegmatítica do albíta granito de núcleo, Pitinga (AM). Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 67.
- Stumpfl, E.F., Kirikoglu, M.S., 1985. Fluorite-barite-rare earth deposits at Kizilcaoren, Turkey. *Austrian Journal of Earth Sciences* 78, 193-200.
- Taylor, M., Ewing, R.C., 1978. The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite. *Acta Crystallographica* 34, 1074-1079.
- Thomas, R., Webster, J.D., Rhede, D., Seifert, W., Rickers, K., Förster, H.J., Heinrich, W., Davidson, P. 2006. The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: evidence from melt inclusions and accessory minerals. *Lithos* 91, 137-149.

- Thompson, T.B., 1988. Geology and uranium-thorium mineral deposits of the Bokan Mountain Granite Complex, Southeastern Alaska. *Ore Geology Reviews* 3, 193-210.
- Ulbrich, H.H., Vlach, S.R.F., Ulbrich, M.N.C., Kawashita, K., 2002. Penecontemporaneous syenitic-phonolitic and basic-ultrabasic-carbonatitic rocks at the Poços de Caldas alkaline massif, SE Brazil: geologic and geochronologic evidence. *Revista Brasileira de Geociências* 32, 15-26.
- Veiga Jr., J.P., Nunes, A.C.B., Fernandes, A.S., Amaral, J.E., Pessoa, M.R., Cruz, S.A.S., 1979. Projeto Sulfetos de Uatumã. Relatório Final. Manaus: DNPM/CPRM, vol. 7.
- Whalen, J.B., Currie, K.L., Chappell, B.W., 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 95, 407-419.
- WNA, 2015. The Nuclear Fuel Cycle. Available from: <<http://www.world-nuclear.org/info/>>. Accessed in August 2016.
- Zaack V., Skoda R., Sulovsky, P., 2009. U-Th-rich zircon, thorite and allanite-Ce as main carriers of radioactivity in the highly radioactive ultrapotassic melasyenite porphyry from the Sumava Mts., Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences* 54, 343-354, 2009.

CAPÍTULO III

Conclusões

A mineralização de tório associada ao depósito Madeira (Sn-Nb-Ta) ocorre disseminada na facies albita granito em ambas subfacies – o albita granito de núcleo (AGN) e o albita granito de borda (AGB), bem como em pegmatitos (PEG) localizados no interior do corpo granítico e em pegmatitos de borda (PEGB), localizados entre o AGB e as facies mais antigas do granito Madeira.

A mineralização de Th é distribuída homoganeamente, com um teor médio de 759 ppm (AGN + AGB), formando concentrações maiores (de até 1,8 wt.% ThO₂) apenas no PEG (~0,51 wt.% ThO₂). Com 164 Mt de minério disseminado, o depósito Madeira é revelado neste trabalho como um dos maiores depósitos de Th no mundo.

O único mineral de minério é a torita, formado em estágio magmático tardio. Os cristais ocorrem isolados ou formam intercrescimentos com zircão e xenotima, e são corroídos por criolita hidrotermal. As composições da torita podem ocorrer próximas à torita ideal (ThSiO₄) ou corresponder à substituições relativamente limitadas no sistema de solução sólida torita-zircão-xenotima-coffinita. As concentrações de Fe na torita variam de 0,11 a 29,56 wt. % Fe₂O₃, sendo consideradas em alguns casos como sendo de natureza estrutural, bem como parte do conteúdo de F (de até 6,02 wt.% F).

A torita do AGN, AGB e PEG foi fortemente afetada por alterações hidrotermais relacionadas a fluidos aquosos enriquecidos em F de baixa temperatura. A hidratação da torita, a qual possui até 16,81 moléculas p.f.u. de H₂O calculado, permitiu a introdução de cátions trivalentes (Y, ETR, Fe e Al) e F, além de acarretar em perdas no conteúdo de Si e Th. A média da concentração de Th na torita de 48 wt.% ThO₂ é baixa em comparação com a média de torita anidra (~ 75 wt.% ThO₂, Förster *et al.*, 2000). A alteração também foi responsável pela formação de uma auréola rica em Fe na torita, com minerais secundários associados, provavelmente Th-Fe-hidroxifluoretos e Y-Th-Fe-fluorcarbonatos.

As médias da proporção Th/U em rocha total são 1,85 no AGB, 3,82 no AGN e 19,85 no PEG. Esta variação reflete um padrão de evolução do magma, com maior disponibilidade de U em estágios precoces e empobrecimento em estágios tardios. A abundância de zircão no AGB (5 vol.%, Th/U_{méd.} = 2,23) em relação ao AGN (2 vol.%,

Th/U_{méd.}= 5,33), sugere que o enriquecimento em U no AGB é mais provável de ter ocorrido devido à cristalização magmática primária do que aos processos pós-magmáticos.

A mineralização de torita do depósito Madeira contrasta com outros depósitos de Th associados com rochas alcalinas, nos quais as paragêneses são caracterizadas por uma gama de minerais complexos ricos em Nb, Ta, U, Th, Y e ETR. Em Pitinga, as mineralizações de Th e U são divididas em diferentes minerais, formados em estágios distintos da evolução magmática. Esta característica está relacionada ao alto teor de F e à forte alcalinidade do magma, que inibiram a cristalização do zircão em estágios precoces, bem como da columbita, favorecendo a formação precoce do U-Pb-pirocloro. Quando a cristalização de silicatos hidratados reduziu a alcalinidade, a cristalização de zircão (de um magma previamente empobrecido em U, Nb, Ta e ETRL) se tornou intensa, acompanhada pela formação de torita e zircão.

Referências bibliográficas

- ABDALLA, H.M.; ISHIHARA, S.; MATSUEDA, H.; ABDEL-MONEM, A.A. On the albite-enriched granitoids at Um Ara area, Southeastern Desert, Egypt. I) Geochemical, ore potentiality and fluid inclusions studies. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58, p. 127-138, 1967.
- ALMEIDA, M.E.; FRAGA, L.M.B.; MACAMBIRA, M.J.B. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil. In: South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, Abstract... v. 1, p. 34-35, 1997.
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R.A. Brazilian structural Provinces: an introduction. *Earth Sciences Reviews*, v. 17, p. 1-29, 1981
- AL-SHAIEB, Z. Uranium mineralization in the peralkaline Quanaq Granite and related pegmatite – aplite dikes, Wichita Mountains, Oklahoma. *Ore Geology Reviews*, v.3, p. 161-175, 1988.
- ARAÚJO NETO, H.; MOREIRA, H.L. Projeto Estanho do Abonari. *Relatório Final*, Manaus: DNPM/CPRM, v.2. 1976.
- ARAÚJO, J.F.V.; MONTALVAO, R.M.G.; LIMA, M.I.C.; FERNANDES, P.E.C.A.; CUNHA, F.M.B.; FERNANDES, C.A.C.; BASEI, M.A.S. Projeto RADAMBRASIL: Santarém, folha SA.21, Brasil. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: DNPM, *Levantamento de Recursos Naturais*, v. 10, p. 17-130, 1976.
- AUBERT, G. Les coupoles granitiques de Montebraz et d'Echassières (Massif Central français) et la genèse de leurs minéralisations em étain, tungstène, lithium et beryllium. *Bureau de Recherches Géologiques et Mnières*, v.46, p. 78-92, 1969.
- BAILEY, J.C.; Sorensen, H.; Andersen, T.; Kogarko, L.N.; Rose-Hansen, J. On the origin of microrhythmic layering in arvedsonite lujavrite from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Lithos*, v. 91, p. 301-318, 2006.
- _____; GWOZDZ, R.; ROSE-HANSEN, J.; SØRENSEN, H. Geochemical overview of the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Geology of Greenland Survey Bulletin*, v. 190, p. 35-53, 2001.
- BALLANTYNE, S.B.; LITTLEJOHN, A.L. Uranium mineralization and litho-geochemistry of the Surprise Lake batholith, Atlin, British Columbia. In: MAURICE, Y.T. (Ed.) *Uranium in granites*. Geol. Surv. Canada, Paper 81-23, p. 145-155, 1982.
- BASTOS NETO, A.C.; FERRON, T.M.M.; CHAUVET, A.; CHEMALE, F.; LIMA, E.F.; BARBANSON, L.; COSTA, C.F.M. U-Pb dating of the Madeira Suite and structural control of the albite-enriched granite at Pitinga (Amazônia, Brazil): evolution of the A-type magmatism and implications for the genesis of the Madeira Sn-Ta-Nb (REE, cryolite) world-class deposit. *Precambrian Research*, v. 243, p. 181-196, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2013.12.021>.
- _____; PEREIRA, V.P.; PIRES, A.C.; BARBANSON, L.; CHAUVET, A. Fluorine-rich xenotime from the Nb-Ta-Sn Madeira world-class deposit associated with the albite-enriched granite at Pitinga, Amazonia, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, v. 50, p. 1019-1032, 2012. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.50.6.000>.
- _____; PEREIRA, V.P.; RONCHI, L.H.; LIMA, E.F.; FRANTZ, J.C. The world-class Sn, Nb, Ta, F (T, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga Mining District, Amazonas State, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, v. 47, p. 1329-1357, 2009. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.47.6.1329>.
- _____; PEREIRA, V.P.; LIMA, E.F.; FERRON, J.M.; MINUZZI, O.; PRADO, M.; RONCHI, L.H.; FLORES, J.A.; FRANTZ, J.C.; PIRES, A.; PIEROSAN, R.; HOFF, R.; BOTELHO, N.F.; ROLIM, S.B.; ROCHA, F.; ULMANN, L. A jazida de criolita da Mina Pitinga (Amazonas). In: MARINI, O.J.; QUEIROZ, E.T.; RAMOS, B.W. (Ed.). *Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia*. Brasília: DNPM-CT/MINERAL-ADIMB, 2005. p. 481-547.
- BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology*, v. 37 (3), p. 521-552, 1996.
- BORGES, R.M.K.; VILLAS, R.N.N.; FUJIKAWA, K.; DALL'AGNOL, R.; PIMENTA, M.A. Phase separation, fluid mixing, and origin of the greisens and potassic episyenite associated with the Água Boa pluton, Pitinga province, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 27, p.161-183, 2009.
- _____. *Greisens e episyenitos potássicos associados ao Granito Água Boa, Pitinga (AM): um estudo dos processos hidrotermais geradores de mineralizações estaníferas*. 2002. 383 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Centro de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2002.
- BJORK, K.I. A BWR fuel assembly design for efficient use of plutonium in thorium-plutonium fuel. *Progress in Nuclear Energy*, v. 65, p. 56-63, 2013.

- BOILY, M.; GOSSELIN, C. *The main types of rare metal mineralization (Y-Zr-Nb-Ta-Be-Li-REE) in Québec*. Québec: Géologie Québec, 2012. 45 p.
- BULAKH, A.G.; MAZALOV, A.A. Accessory thorianite from the masifs of alkaline rocks and carbonatites of Turja Peninsula (Kola Peninsula). *American Mineralogist*, v. 59, p. 378-380, 1974.
- CARVALHO FILHO, C.; SANTOS, J.F.; SOARES, P.C.; MORETZSOHN, J.S. Estudo de elementos terras raras para caracterização e avaliação metalogenética de granitoides no Escudo Paranaense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2., 1989. Rio de Janeiro, RJ, *Anais...* Rio de Janeiro: SBG, p. 487-498, 1989.
- CHAVES, A.M.D.V. *Mineralogia e geoquímica supergênicas do urânio: Província Uranífera de Lagoa Real, Caetitê-Bahia*. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.
- CLARK, S.P. Jr.; PETERMAN, Z.E.; HEIER, K.S. Abundances of uranium, thorium and potassium. In: CLARK, S.P.Jr. (Ed.). *Handbook of physical constants*. Geological Society of America, v. 97, p. 521-541, 1966.
- CORDANI, U.G.; TEIXEIRA, W. Proterozoic accretionary belts in the Amazonian Craton. *Geological Society of America*, v. 200, p. 297-320, 2007.
- _____; TASSINARI, C.C.G.; TEIXEIRA, W.; KAWASHITA, K.; BASEI, M.A.S. Evolução tectônica da Amazonia com base nos dados geocronológicos. In: CONGRESSO GEOLOGICO CHILENO, 2., 1979. Chile, *Actas...* Chile: CGC, 1979, v. 2J, p. 137-148.
- COSTA, J.A.V.; COSTA, J.B.S.; MACAMBIRA, M.J.B. Grupo Surumu e Suite Intrusiva Saracura, RR – Novas idades Pb-Pb em zircão e interpretação tectônica. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZONIA, 7., 2001. Belém, *Anais...* Belém: SBG, 2001. v. 7, 4 p.
- COSTA, M.L.; HORBE, A.C.; HORBE, M.A.; TEIXEIRA, J.T.; MELO COSTA, W.A. A região laterítico-bauxítica do Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., 1988. Belém, *Anais...* Belém: SBG, 1988. v. 35, p. 256-270.
- COSTI, H.T.; BORGES, R.M.; DALL'AGNOL, R. Depósitos de estanho da mina Pitinga, estado do Amazonas. In: MARINI, O.J.; QUEIROZ, E.T.; RAMOS, B.W. (Ed.). *Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia*. Brasília: DNPM-CT/MINERAL-ADIMB, 2005. p. 391-475.
- _____. Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita-granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil. 2000. 345 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Centro de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.
- _____; DALL'AGNOLL, R.; MOURA, C.A.V. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks of Pitinga province, Amazonian craton, northern Brazil. *International Geology Review*, v. 42, p. 832-849, 2000.
- CUNEY, M. Felsic magmatism and uranium deposits. *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 185 (2), p. 75-92, 2014.
- _____. Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposits types. *Economic Geology*, v. 105, p. 449-465, 2010.
- _____. The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita*, v. 44, p. 3-9, 2009.
- _____; KYSER, K. *Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration*. Québec: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, v. 39, 2008. 257 p.
- _____; MARIGNAC, C.; WEISBROD, A. The topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France): the disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Economic Geology*, v. 87, p. 1776-1749, 1992.
- _____; FRIEDRICH, M. Physico-chemical and crystal chemical controls on accessory minerals paragenesis in granitoids: implications for uranium metallogenesis. *Bulletin de Minéralogie*, v. 110, p. 235-247, 1987.
- CUNHA, E.F.S. Análise faciológica e estratigráfica das rochas sedimentares da Formação Urupi (Paleoproterozoico), aflorantes na hidrelétrica da mina Pitinga, município de Presidente Figueiredo, Amazonas. 2001. 121 f. Monografia (Graduação em Geologia) – Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2001.
- DALL'AGNOL, R.; COSTI, H.T.; BORGES, R.M.K. *Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia: Pitinga – Estanho*. Belém: UFPA, Relatório de compilação e integração de dados/Nota explicativa ao Mapa Geológico 1:25.000, p. 11-23, 2003.
- _____; LAFON, J.M.; MACAMBIRA, M.J.B. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian Craton: geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineralogy and petrology*, v. 50, n. 1(3), p. 113-138, 1994.

- _____; BETTENCOURT, J.S.; JORGE JOÃO, X.S.; MEDEIROS, H.; COSTI, H.T.; MACAMBIRA, M.J.B. Granitogenesis in the northern Brazilian region: a review. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 17, p. 382-403, 1987.
- DAOUD, W.K.; ANTONIETTO Jr. A. Geologia do granito estanífero Água Boa, Pitinga, AM. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZONIA, 2., 1985. Belém, *Anais...* Belém: SBG, 1985. v. 3, p. 17-33.
- _____; VEIGA, A.T. Geologia dos aluviões estaníferos da mina Pitinga-AM. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34., 1986. Goiânia, *Anais...* Goiânia: SBG, 1986. v. 5.
- DITZ R.; SARBAS B.; SCHUBERT P.; TOPPER W. Th Torium: natural occurrence. Minerals (Excluding silicates). In: Töpper, W. (Ed.). *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag. cap. 44, 1990. 266 p.
- DOSTAL, J.; KONTAK, D.J.; KARL, S.M. The early Jurassic Bokan Mountain peralkaline granitic complex (southeastern Alaska): geochemistry, petrogenesis and rare-metal metalization. *Lithos*, v. 202-203, p. 395-412, 2014.
- DRYSDALL A.R.; JACKSON J.; RAMSAY C.R.; DOUCH C.J.; HACKETT D. Rare element mineralization related to Precambrian alkali granites in the Arabian Shield. *Economic Geology*, v. 79(6), p. 1366-1377, 1984.
- DUNN, P.J.; CABRI, L.J.; CHAO, G.Y.; FLEISCHER, M.; FRANCIS, C.A.; GRICE, J.D.; JAMBOR, J.L.; PABST A. New mineral names. *American Mineralogist*, v. 69, p. 406-412, 1984.
- EL-NABY, H.H.A. High and low temperatura alteration of uranium and thorium minerals, Um Ara granites, south Eastern Desert, Egypt. *Ore Geology Reviews*, v. 35, p. 436-446, 2009.
- EWING, R.C. The design and evaluation of nuclear-waste forms: clues from mineralogy. *Journal of the Mineralogical Association of Canada*, vol. 39(3), p. 697-715, 2001.
- FARIA, M.S.G.; LUZARDO, R.; PINHEIRO, S.S.; REIS, N.J.; OLIVEIRA, M.J.R.; RIKER, S.R.L. Programa de Levantamentos geológicos básicos do Brasil: Projeto Caracaraí – Folhas NA.20-Z-B e NA.20-Z-D inteiras e parte das folhas NA.20-Z-A, NA.20-Z-C, NA.21-Y-C e NA.21-Y-A, Escala 1:500.000, Estado de Roraima. *Relatório Final*. Brasília: CPRM, 2000. 1CD-ROM.
- FERNANDES, C.M.D.; JULIANI, C.; MONTEIRO, L.V.S.; LAGLER, B.; ECHEVERRI MISAS, C.M. High-K calc-alkaline to A-type fissure-controlled volcano-plutonism of the São Félix do Xingu region, Amazonian craton, Brazil: exclusively crustal sources or only mixed Nd model ages? *Journal of South American Earth Sciences*, v.32, p. 351-368, 2011.
- FERREIRA, J.D.; PEREIRA, V.P.; BASTOS NETO, A.C. Avaliações petrográfica e geoquímica de greisens associados ao Granito Madeira – Pitinga (AM). In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20., 2008. Porto Alegre, *Livro de resumos...* Porto Alegre: UFRGS, 2008. v. 1.
- FERRON, J.M.T.M.; BASTOS NETO, A.C.; LIMA, E.F.; NARDI, L.V.S.; COSTI, H.T.; PIEROSAN, R.; PRADO, M. Petrology, geochemistry and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks (1.89-1.88 Ga) of the Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 29, p. 483-497, 2010.
- _____. *Geologia regional, geoquímica, geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas Paleoproterozoicas da Província de Pitinga, Cráton Amazônico*. 2006. 331 f. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- _____; PRADO, M. Avaliação preliminar dos depósitos de bauxita da mina Pitinga-AM. *Relatório Interno*. Mineração Taboca S/A, 2004.
- FÖRSTER, H.J. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos*, v. 88, p. 35-55, 2006.
- _____; HARLOV D.E.; MILKE R. Composition and Th-U total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's Beach, South Islan, New Zeland. *The Canadian Mineralogist*, v. 38, p. 675-684, 2000.
- _____. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzberige-Fichtelgebirge region, Germany. Part II- xenotime. *American Mineralogist*, v. 83, p. 1302-1315, 1998.
- _____; SELTMANN, R.; TISCHENDORF, G. High.fluorine, low-phosphorus A-type (post-collision) silicic magmatism in the Erzgebirge. *Terra Nostra*, v. 7, p. 32-35, 1995.
- FRONDEL, C. Hydroxyl substitution in thorite and zircon. In: *Trace elements investigations Report*. United States Department of the Interior Geological Survey, v. 327, p. 1007-1018, 1953.
- _____. Systematic mineralogy of uranium and thorium. *Geological Survey Bulletin*. Washington: United States Government Printing Office, v. 1064, 1958. 400 p.
- FUCHS L.H.; GEBERT E. X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites. *The American Mineralogist*, v. 43, p. 243-248, 1958.
- GAINES R.V., SKINEER C., FOORD E.E., MASON B.; ROSENZWEIG A. *Dana's new mineralogy*. New York: Wiley/VCH, 1997. 1819 p.

- GEORGE, D. *Mineralogy of uranium and thorium bearing minerals*. Oak Ridge: USAEC Technical Information Service, 1949. 198 p.
- GRAHAM, A.R. Cerianite CeO₂: a new rare-earth oxide mineral. *American Mineralogist*, v. 40, p. 560-564, 1955.
- HARGRAVES, R. *Thorium: energy cheaper than coal*. Hanover: Haynes International, 2012. 482 p.
- HEINRICH E.W. *Mineralogy and geology of radioactive raw materials*. New York: McGraw Hill Book Company Inc, 1958. 654 p.
- HOLLAND, T.J.B.; REDFERN, S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, v. 61, p. 65-77, 1997.
- HORBE, M.A.; HORBE, A.C.; TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H.T. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., 1985. Belém, *Anais...* Belém: SBG, 1985, v. 2, p. 284-320.
- _____; HORBE, A.C.; COSTI, G.T.; TEIXEIRA, J.T. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 40, p. 227-249, 1991.
- IAEA. *Climate Change and Nuclear Power 2016*. International Atomic Energy Agency, 2016. 98 p. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/CCANP16web-86692468.pdf>>. Acesso em: abr. 2017.
- _____. *Climate Change and Nuclear Power 2014*. International Atomic Energy Agency, 2014. 114 p. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/ccanp2014web-14869824.pdf>>. Acesso em: ago. 2016.
- _____. *Radiation protection and NORM residue management in the production of rare earths from thorium containing minerals*. International Atomic Energy Agency, Safety Reports Series, nº 68, 2011. 259 p. Disponível em: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1512_web.pdf>. Acesso em: ago. 2016.
- ISSLER, R.S.; ANDRADE, A.R.F.; MONTALVAO, R.M.G.; GUIMARAES, G.; SILVA, G.G.; LIMA, M.I.C. Projeto RADAMBRASIL: Belém – Geologia da Folha AS-22. Rio de Janeiro: DNPM, v. 5, p. 7-182, 1974.
- JOHAN, Z.; JOHAN, V. Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution. *Mineralogy and Petrology*, v. 83, p. 113-150, 2005. <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-004-0058-0>.
- JULIANI, C.; CARNEIRO, C.C.; CARREIRO-ARAÚJO, S.A.; FERNANDES, C.M.D.; MONTEIRO, L.V.S.; CRÓSTA, A.P. Estruturação dos arcos magmáticos paleoproterozóicos na porção sul do Craton Amazonico: implicações geotectônicas e metalgenéticas. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZONIA, 13., 2013. Belém, *Anais...* Belém: SBG, 2013. 1CD-ROM.
- KILLEEN, P.G. Gamma ray spectrometric methods in uranium explorations: application and interpretation. In: HOOD, P.J. (Ed.). *Geochemistry in the search for metallic ores*. *Economic Geology*, v. 31, p. 163-229, 1979.
- KINNAIRD, J.A.; BOWDEN, P.; IXER, R.A.; ODLING, N.W.A. Mineralogy, geochemistry and mineralization of the Ririwai complex, northern Nigeria. *Journal African Earth Science*, v. 3(1), p. 185-220, 1985.
- KRAUSKOPF, K.B. *Introduction to geochemistry*. New York: McGraw-Hill, 1967. 721 p.
- KYSER, K.; CUNEY, M. *Geology and geochemistry of uranium and thorium deposits*. Québec: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, v. 46, 2015. 345 p.
- LALANDE, P.G. Final report on preliminary geological and geophysical investigations on the Guarayyah radioactive granite, Kingdom of Saudi Arabia, Saudi Arabia. *Directorate General Mineral Resources Open-File Report 605*, v. 3, 1977.
- LAMARAO, C.N.; DALL'AGNOL, R.; LAFON, J.M.; LIMA, E.F. Geology, geochemistry and Pb-Pb zircón geochronology of the Paleoproterozoic magmatism of Vil Riozinho, Tapajós, Gold Province, Amazonian craton, Brazil. *Precambrian Research*, v. 119(1), p. 189-223, 2002.
- LANGMUIR, D. Uranium solution-minerals equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 547-569, 1978.
- LENGLER, H.F. *Pegmatitos do albita granito Madeira: avaliação do minério para fins de beneficiamento*. 2016. 118 f. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- LENHARO, S.L.R.; POLLARD, P.J.; BORN, H. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brasil. *Lithos*, v. 66, p. 37-61, 2003.
- _____. *Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. 1998. 290 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

- LUMPKIN G.R.; CHAKOUMAKOS B.C. Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *American Mineralogist*, v. 73, p. 1405-1419, 1988.
- MacKEVETT E.M. Geology and ore deposits of the Bokan Mountain uranium-thorium area, Southeastern Alaska. *United States Geological Survey Bulletin*, v. 1154, 1963. 125 p.
- MANDETTA, P.; VEIGA JR., J.P.; OLIVEIRA, J.R. *Reconhecimento geológico ao longo do rio Pitinga, afluente do rio Uatumã*. Manaus: CPRM, 1974. 31 p.
- MATOS, E.C.; RUBINI, L.A. Província Uranífera de Lagoa Real – Bahia: considerações gerais, situação atual e perspectivas. *Relatório Técnico*. S.I.: Indústrias Nucleares do Brasil, 2000.
- MELO, A.F.F.; SANTOS, A.J.; CUNHA, M.T.P.; CAMPOS, M.J.F.; D'ANTONA, R.J.G. Projeto Molibdenio em Roraima. *Relatório Final*. Manaus: DNPM, v. 6, 1978.
- MINUZZI, O.R.R.; BASTOS NETO, A.C.; FORMOSO, M.L.L.; ANDRADE, S.; JANASI, V.A.; FLORES, J.A. Rare Earth elemento and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, v. 80(4), p. 719-733, 2008.
- _____.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P.; NUNES, L. A columbitização do pirocloro do albita granito na mina de Pitinga (AM): relações com a mineralização de criolita. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35(1), p. 123-137, 2006.
- _____. *A columbitização do pirocloro da subfácies Albita-granito de núcleo do Granito Madeira, Pitinga-AM: relações com a gese da mineralização criolítica*. 2004. 156 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- _____.; FERRON, J.M.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P. Primeira notícia da descoberta de Waimirita e Atroarita, dois novos minerais na Mina de Pitinga, AM, Brasil. *Pesquisas em Geociências*, v. 30(1), p. 99-101, 2003.
- _____. *Relatório geológico-prospectivo Anual 1993*. Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas, 1993. 40 p.
- MUMPTON, F.A.; ROY, R. Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochimic et Cosmochimic Acta*, v. 21, p. 217-238, 1961.
- NARDI L.V.S., FORMOSO M.L.L., JARVIS K., OLIVEIRA L., BASTOS NETO A.C., FONTANA E. REE, Y, Nb, U and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal-cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 33, p. 34-42, 2012.
- NESSE, W.D. *Introduction to mineralogy*. New York: Oxford University Press, 2000. 512 p.
- OECD-NEA. *Introduction of thorium in the nuclear fuel cycle*. Organisation for Economic Cooperation and Development – Nuclear Energy Agency, 2015. 135 p. Disponível em: <<https://www.oecd-neo.org/science/pubs/2015/7224-thorium.pdf>>. Acesso em: ago. 2016.
- _____. *Uranium 2007: Resources, Production and Demand*. Organisation for Economic Cooperation and Development – Nuclear Energy Agency, 2007. 424 p. Disponível em: <<https://www.oecd-neo.org/ndd/pubs/2008/6345-uranium-2007.pdf>>. Acesso em: ago. 2016.
- OLIVEIRA, M.J.R.; LUZARDO, R.; FARIA, M.S.G.; PINHEIRO, S.S. A Suíte Intrusiva Água Branca no sudeste do Estado de Roraima. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5., 1996. Belém, *Boletim de Resumos Expandidos...* Belém: SBG, 1996, v. 2, p. 86-89.
- OLIVO, G.; WILLIAM-JONES, A.E. Origin of REE-rich eudialyte from the Pilanesberg complex, South Africa. *The Canadian Mineralogist*, v. 37, p. 653-664, 1999.
- PAGEL M. The mineralogy and geochemistry of uranium, thorium, and rare-earth elements in two radioactive granites of the Vosges, France. *Mineralogical Magazine*, v. 46, n. 339, p. 149-161, 1982.
- PALUDO, C.M. *Caracterização dos minerais de ETR e Y nos pegmatites do Albita Granito Madeira, Pitinga, AM*. 2015. 76 f. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- PÉREZ-SOBA C.P.; VILLASECA C.; OREJANA D.; JEFFRIES T. Uranium-rich accessory minerals in the peraluminous and perphosphorous Belvis de Monroy pluton – Iberian Variscan belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 167, n. 1008, 2014. 25 p.
- PILONEN, P.C.; ROWE, R.; POIRIER, G.; GRICE, J.D. Discreditation of thorogummite. *The Canadian Mineralogist*, v. 52, p. 769-774, 2014. <http://www.dx.doi.org/10.3749/canmin.1400058>.
- _____.; ROWE, R.; POIRIER, G.; GRICE, J.D. Crystal structure determination of a unique Nb-Ti-rich thorite from Mont Saint-Hilaire, Quebec, with comments on 'thorogummite'. *The Canadian Mineralogist*, v. 51, p. 597-612, 2013.
- PIRES, A.C. *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*.

2010. 201 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- _____.; BASTOS NETO A.C.; PEREIRA V.P.; BOTELHO N.F.; MINUZZI O.R.R. Gagarinita-(Y) com polimorfo de fluocerita: provável caso de formação de um novo mineral por exsolução de ETRL a partir de fluoreto de ETRLP (Mina Pitinga – AM). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 36(1), p. 155-164, 2006.
- _____. *A gagarinita e fases associadas no Granito Madeira (Pitinga, Amazonas)*. 2005. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- PLANT, J.A.; SIMPSON, P.R.; SMITH, B.; WINDLEY, B.F. Uranium ore deposits – products of the radioactive Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, North West Territories, Canada. *Economic Geology*, v. 68, p. 635-656, 1999.
- POINTER C.M.; ASHWORTH J.R.; IXER R.A. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria 1: geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite. *Mineralogy and Petrology*, v. 38(4), p. 245-262, 1988.
- _____. Remobilisation of uranium and thorium by ore-forming fluids: a mineralogical study. 1987. 311 f. Thesis (PhD in Philosophy) – University of Aston, Birmingham, 1987.
- PRADO, M.; FERRON, J.T.M.M.; LIMA, E.F.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P.; MINUZZI, O.R.R.; PIEROSAN, R. Caracterização petrográfica e geoquímica da parte leste do Granito Europa, Distrito Mineiro de Pitinga (Amazonas). *Pesquisas em Geociências*, v. 34(1), p. 77-90, 2007.
- REIS, N.J.; FARIA, M.S.G.; FRAGA, L.M.B.; HADDAD, R.C. Orosirian calc-alkaline volcanism and the Orocaima event in the northern Amazonian Craton, eastern Roraima State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38(3), p. 380-383, 2000.
- _____.; FARIA, M.S.G.; FRAGA, L.M.B.; HADDAD, R.C. Vulcanismo cálcio-alcalino paleoproterozoico do Setor Oriental do Estado de Roraima – Escudo das Guianas. In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1., 1999. Gramado, *Boletim de Resumos...* Gramado: SBG, v. 1, 1999.
- RIMSAITE J. Selected mineral associations in radioactive and ERR occurrences in the Baie-Johan-Beetz area, Quebec: a progress report: Current research, Part A. *Geological Survey of Canada*, v. 84(1A), p. 129-145, 1984.
- _____. The leaching of radionuclides and other ions during alteration and replacement of accessory minerals in radioactive rocks: Current research, Part B. *Geological Survey of Canada*, v. 82(1B), p. 253-266, 1982.
- _____. Alteration products of accessory allanite in radioactive granites from the Canadian Shield: discussion: Current research, Part C. *Geological Survey of Canada*, v. 81(1C), p. 89-92, 1981.
- RONCHI, L.H.; BASTOS NETO, A.C.; GEDOZ, S.C.; WEBER, M.L.; PEREIRA, V.P.; ANDREK, M. A transição magmático-hidrotermal registrada por inclusões fluidas no albita-granito de núcleo, Mina Pitinga, Amazonas. In: FRANTZ, J.C.; CHARÃO, J.M.; JOST, H. (Ed.). *Contribuições à metalogenia do Brasil*. Porto Alegre: CPRM-UFRGS, 2011, cap. 10.
- RUDNICK, R.L.; GAO, S. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*, v. 3, p. 1-64, 2003.
- SANTOS, J.O.S. Geotectônica do Escudo das Guianas e Brasil-Central. In: BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.M.M.; GONÇALVES, J.H. (Ed.). *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil*. Brasília: CPRM, 2003. p. 169-226.
- _____.; HARTMANN, L.A.; McNAUGHTON, N.J.; FLETCHER, I.R. 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*, v. 15(4), p. 409-429, 2002.
- _____.; HARTMANN, L.A.; GAUDETTE, H.E.; GROVES, D.I.; McNAUGHTON, N.J.; FLETCHER, L.R.A. New understanding of the Provinces of Amazon Craton based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research*, v. 3(4), p. 453-488, 2000.
- _____.; REIS NETO, J.M. Algumas idades de rochas graníticas do Cráton Amazonico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982. Salvador, *Anais...*, Salvador: SBG, 1982. v. 1, p. 339-348.
- SATO, K.; MINAKAWA, T.; KATO, T.; MAKI, K.; IWANO, H.; HIRATA, T.; HAUASHI, S.; SUZUKI, K. Behaviour of rare elements in Late Cretaceous pegmatites from the Setouchi Province, Inner Zone of Southwest Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, v. 109, p. 28-33, 2014.
- SCHOBENHAUS, C.; HOPPE, A.; LORK, A.; BAUMANN, A. Idade do magmatismo Uatumã no Norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil) – Primeiros resultados. In:

- CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1994. Camboriú, *Anais...* Camboriú: SBG, 1994. v. 2, p. 395-397.
- SILVA, A.B. Jazida de nióbio de Araxá, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C.; SILVA COELHO, C.E. (Ed.). *Principais depósitos minerais do Brasil*. Brasília: DNPM, 1986. cap. 25, p. 435-453.
- SILVA Jr., R.O. *Estudo petrográfico de rochas hipoabissais da Formação Quarenta Ilhas, região de Pitinga – AM*. 1992. 38 f. Monografia (Graduação) – Centro de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 1992.
- SILVER, L.T.; WOODHEAD, J.A.; WILLIAMS, I.S.; CHAPPELL, B.W. Uranium in granites from the southwestern United States: actinide parent-daughter systems, sites and mobilization. *Department of Energy Report* (DOE-GJBX-7, 84). California Institute of Technology, 1984. 431 p.
- SINHA, R.K. Statement by Dr. Ratan Kumar Sinha, Chairman of the Atomic Energy Commission and Leader of the Indian Delegation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY GENERAL CONFERENCE, 57., 2013. Vienna, *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2013.
- SØRENSEN, H. The Ilímassauq complex, South Greenland: status of mineralogical research with new results. *Geology of Greenland Survey Bulletin*, v. 190, 2001. 167 p.
- _____; ROSE-HANSEN J.; NIELSEN B.L.; LOVBORG L.; SØRENSEN E.; LUNDGAARD T. The uranium deposit at Kvanefjeld, the Ilímassauq intrusion, South Greenland: geology, reserves, beneficiation. *Rapp Grønlands Geology Unders*, v.60, 1974. 54 p.
- SPEER, J.A. The actinide orthosilicates. In: RIBBE, P.H. (Ed.). *Orthosilicates*. Washington: Mineral Society of America, 1982. p. 113-135.
- STAATZ, M.H. I and L uranium and thorium vein system, Bokan Mountain, southern Alaska. *Economic Geology*, v. 73(4), p. 512-523, 1978. <http://www.dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.73.4.512>.
- _____; ADAMS J.W.; WAHLBERG J.S. Brown, yellow, orange, and greenish-black thorites from the Seerie Pegmatite, Colorado. *United States Geological Survey*, v. 4, n. 5, p. 575-582, 1976.
- STARIK, I.E.; KRAVCHENKO, L.L.; MELIKOVA, O.S. A finding of ferrithorite in north Kirghizia. *USSR Academy of Sciences*, v. 32, p. 254-255, 1941.
- STEENFELT, A.; ARMOUR-BROWN, A. *Chacaracteristics of the South Greenland uranium province*. Report to I.A.E.A. Technical Committee Meeting on Recognition of Uranium Provinces, London: Geol. Museum, 1985. 29 p.
- STIEFF, L.R.; STERN, T.W.; SHERWOOD, A.M. Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral. *American Mineralogist*, v. 41, p. 675-688, 1956.
- STOLNIK, D. *Caracterização da xenotima na fácies pegmatítica do albíta granito de núcleo, Pitinga (AM)*. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- STRUNZ, H.; NICKEL, E.H. *Strunz mineralogical tables: chemical structural mineral classification system*. Berlin: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 9 ed., 2001. 870 p.
- TASSINARI, C.C.G.; MACAMBIRA, M.J. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, v. 22(3), p. 174-182, 1999.
- TAYLOR, M.; EWING, R.C. The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite. *Acta Crystallographica*, v. 34, p. 1074-1079, 1978.
- TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H.T.; MINUZZI, O.R.R.; SOARES, E.A.A. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotima e columbita em apogranito – mina do Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992. São Paulo, *Anais...* São Paulo: SBG, 1992. v. 1, p. 212-213.
- VEIGA JR., J.P.; NUNES, A.C.B.; FERNANDES, A.S.; AMARAL, J.E.; PESSOA, M.R.; CRUZ, S.A.S. Projeto Sulfetos de Uatumã. *Relatório Final*. Manaus: DNPM/CPRM, 1979. v. 7.
- WABER, N. The supergene thorium and rare-earth element deposit at Morro do Ferro, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 45, p. 113-157, 1992.
- WEBER, M.L.; GEDOZ, S.C.; BENETTI, F.; PETRY, A.C.; RONCHI, L.H.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P.; ALTHOFF, F.J. Variações mineralógicas e petrográficas na porção central do albíta-granito Madeira, Pitinga, AM. *Gaea Journal of Geoscience*, v. 3(1), p. 9-17, 2007.
- WNA. *The Nuclear Fuel Cycle*. World Nuclear Association, 2015. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/>>. Acesso em: ago. 2016.
- ZAECK V.; SKODA R.; SULOVSKEY, P. U-Th-rich zircon, thorite and allanite-Ce as main carriers of radioactivity in the highly radioactive ultrapotassic melasyenite porphyry from the Sumava Mts., Moldanubian Zone, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, v. 54, p. 343-354, 2009.

ANEXOS

ANEXO A: Localização e análises de U e Th das amostras

Origem	Amostra	Facies	Coordenada		Altitude (m)	ThO ₂ (ppm)	UO ₂ (ppm)
			N	E			
Lenharo (1998)	MDRG11A	AGN	9916800	822050	-	836	360
	MDRG11B	AGN	9916800	822050	-	864	349
	MDRG-12	AGB	9916800	822000	-	468	355
	MDRG-16	AGB	9916259	821230	-	344	371
	MDRG-36	AGB	9916350	821200	-	518	366
	MDRG-37	AGN	9916100	822400	-	352	505
	MDRG-38	AGN	9916100	822400	-	360	499
Minuzzi (2006)	PMR-1	AGN	9916742	822261	-	546	410
	PMR-2	AGB	9916870	822271	-	673	484
	PMR-3	AGN	9916648	822210	-	764	389
	PMR-4	AGN	9916614	822158	-	2388	244
	PMR-5	AGN	9916569	822029	-	377	238
	PMR-6	AGN	9916588	821758	-	314	198
	PMR-7	AGB	9917070	822111	-	930	292
	PMR-7A	AGB	9917075	822111	-	464	375
	PMR-8	AGB	9917063	822154	-	788	335
	PMR-9	AGB	9916583	822128	-	778	275
PMR-10	AGB	9916783	822161	-	1058	296	
Minuzzi (2006)	PGP-1	AGB	9917127	822001	-	248	254
	PGP-1A	AGN	9917042	821818	-	748	283
	PGP-2	AGN	9916463	821756	-	158	147
	PGP-3	AGN	9916556	822176	-	1032	223
	PGP-6A	AGB	9915960	821036	-	180	299
	PGP-6B	AGB	9915960	821036	-	448	654
	PGP-42	AGB	9916146	821144	-	210	329
	PGP-44	AGB	9916614	821221	-	508	510
	PGP-45	AGB	9916601	821330	-	663	359
	PGP-47	AGB	9915683	820865	-	36	283
	PGP-49	AGB	9915947	822463	-	2419	501
	PGP-56	AGB	9917121	821771	-	158	259
	PGP-57	AGN	9917021	821914	-	1416	455
	PGP-58	AGB	9917176	822007	-	4279	350
	PGP-59	AGN	9916865	822210	-	468	404
	PGP-60	AGN	9916672	822144	-	1448	360
PGP-61	AGN	9916652	821960	-	901	232	
PGP-62	AGN	9916311	821590	-	366	242	
PGP-63	AGN	9916358	821715	-	260	289	
PGP-64	AGN	9916544	821664	-	265	374	

Origem	Amostra	Facies	Coordenada	Coordenada	Altitude (m)	ThO ₂ (ppm)	UO ₂ (ppm)
			N	E			
Pires (2010)	6	AGN	9917012	821865	-	1020	229
	10	AGN	9916803	821879	-	258	331
	17	AGN	9916507	821901	-	601	286
Furos de sondagem Mineração Taboca (Pires, 2010)	700N/500B	AGN	9917105	821905	245,82	560	250
	700N/500B	AGN	9917105	821905	242,51	240	210
	700N/500B	AGN	9917105	821905	227,51	710	260
	700N/500B	AGN	9917105	821905	222,51	2190	290
	700N/500B	AGN	9917105	821905	217,51	260	-
	700N/500B	AGN	9917105	821905	165,81	1250	460
	1040	AGN	9916600	821796	219,00	1520	50
	1040	AGN	9916600	821796	218,00	1300	60
	1040	AGN	9916600	821796	209,00	1040	130
	300S/750	AGN	9916057	821703	156,33	70	-
	1054	PEG	9916507	821602	205,00	10300	510
	1054	PEG	9916507	821602	200,00	5350	490
	1054	PEG	9916507	821602	195,00	3360	390
	1054	PEG	9916507	821602	180,00	1830	160
	1056	PEG	9916398	821700	155,00	3490	100
	1058	AGN	9916504	821900	217,00	810	180
	1059	PEG	9916496	821800	213,45	3500	210
	0/400B	AGN	9916397	821998	195,00	960	310
	0/400B	AGN	9916397	821998	190,00	1030	330
	0/400B	AGN	9916397	821998	185,00	1200	360
	100N/700B	PEG	9916406	821707	203,64	7790	20
	100N/700B	PEG	9916406	821707	202,02	6760	290
	100N/700B	PEG	9916406	821707	178,28	6120	240
	100N/700B	PEG	9916406	821707	177,29	3150	60
	400N/300B	AGN	9916799	822097	214,00	1620	750
	400N/300B	AGN	9916799	822097	125,00	400	550
	500N/300B	AGB	9916898	822107	212,00	1330	370
	500N/300B	AGB	9916898	822107	210,95	1070	500
	1075	AGN	9916296	822013	155,00	1520	290
	1075	AGN	9916296	822013	113,00	480	340
	1075	PEG	9916296	822013	111,00	4090	500
	1075	PEG	9916296	822013	101,00	3290	850
1079	AGB	9916308	821492	245,00	320	60	
150N/1250	AGB	9916549	821153	125,29	410	300	
150N/1250	AGB	9916549	821153	119,94	510	490	
150N/1250	AGB	9916549	821153	121,35	0	240	
150N/1250	AGB	9916549	821153	119,51	290	340	
300N/1100	AGB	9916697	821341	152,54	1690	260	
142	AGN	9916752	822250	199,55	840	430	

Origem	Amostra	Facies	Coordenada	Coordenada	Altitude	ThO ₂	UO ₂
			N	E	(m)	(ppm)	(ppm)
Furos de sondagem Mineração Taboca (Pires, 2010)	400N/200	AGN	9916802	822192	193,05	840	540
	400N/200	AGN	9916802	822192	192,00	1010	550
	400N/700	AGN	9916802	821699	135,16	340	140
	400N/800	AGN	9916791	821606	137,99	930	450
	500N/200	AGN	9916897	822206	192,80	1090	640
	500N/600	PEG	9916901	821797	190,00	6230	510
	500N/600	PEG	9916901	821797	185,00	11300	560
	500N/600	PEG	9916901	821797	180,00	11600	740
	500N/600	PEG	9916901	821797	158,13	3650	500
	500N/700	PEG	9916903	821700	170,00	4780	780
	500N/700	PEG	9916903	821700	165,00	6270	1160
	500N/700	PEG	9916903	821700	154,73	8390	960
	194	PEG	9916948	822152	225,92	4660	0
	220	AGN	9917104	821804	256,29	500	120
	50S/500	AGN	9916354	821926	149,68	1820	220
	50S/750	AGN	9916355	821663	240,86	250	110
	50S/750	AGN	9916355	821663	240,26	290	160
	50S/750	AGN	9916355	821663	239,26	280	210
	50S/750	AGN	9916355	821663	238,26	250	100
	50S/750	AGN	9916355	821663	237,26	400	190
	50S/750	AGN	9916355	821663	236,26	360	260
	264	PEG	9916302	822300	202,78	2280	690
	267	AGN	9916304	822010	159,00	1420	410
	315	AGB	9915641	821451	120,00	590	490
	323	AGN	9915598	821502	111,30	1030	580
	325	AGN	9915497	821698	106,66	450	750
	FC-12	AGN	9916244	821875	137,00	870	170
	343	PEG	9915999	821909	130,00	3270	350
	343	PEG	9915999	821909	125,00	5170	600
	343	PEG	9915999	821909	122,62	15300	1180
	349	AGN	9915901	821903	131,62	1260	470
	500S/400	PEG	9915900	822001	150,00	7870	610
	500S/400	PEG	9915900	822001	140,00	3200	780
	390	AGN	9915701	822197	118,00	1330	670
	399	AGN	9915601	821799	128,20	1050	760
	402	AGN	9915747	821893	137,60	230	120
	406	AGB	9916449	821349	200,00	660	520
	406	PEG	9916449	821349	183,49	4250	680
	406	PEG	9916449	821349	179,96	3910	1060
	406	PEG	9916449	821349	178,96	3860	880
419	AGN	9916273	821911	129,68	1060	200	
436	AGN	9916115	821951	125,37	1410	80	

Origem	Amostra	Facies	Coordenada	Coordenada	Altitude	ThO ₂	UO ₂
			N	E	(m)	(ppm)	(ppm)
Furos de sondagem Mineração Taboca (Pires, 2010)	FC-13	AGN	9916220	821922	121,83	1040	120
	FC-19	AGN	9916325	821973	145,00	1100	290
	485	AGB	9915800	821502	148,42	290	-
	400S/900	AGB	9916015	821485	176,00	240	160
	400S/900	AGB	9916015	821485	175,00	-	20
	5045	PEG	9916358	821558	251,31	3020	-
	5045	PEG	9916358	821558	250,31	1840	-
	5045	PEG	9916358	821558	249,31	2220	-
	5045	PEG	9916358	821558	248,31	1680	-
	5045	PEG	9916358	821558	247,31	1590	-
	5045	PEG	9916358	821558	246,31	10300	-
	5045	PEG	9916358	821558	245,31	14900	-
	5045	PEG	9916358	821558	244,31	14800	-
	5045	PEG	9916358	821558	243,31	8280	-
	5045	PEG	9916358	821558	242,31	1350	-
	5045	PEG	9916358	821558	241,31	2200	-
	5045	AGB	9916358	821558	240,31	1190	-
	5045	AGB	9916358	821558	239,31	1400	-
	5045	AGB	9916358	821558	238,31	1310	-
	5045	AGB	9916358	821558	237,31	1620	-
	5045	AGB	9916358	821558	236,31	1330	-
	5045	AGB	9916358	821558	235,31	1300	-
	5045	AGB	9916358	821558	223,31	2140	-
	5045	AGB	9916358	821558	221,31	1170	-
	5045	AGB	9916358	821558	218,31	1060	-
	5045	AGB	9916358	821558	214,31	670	-
	5045	AGB	9916358	821558	213,31	710	-
	5045	AGB	9916358	821558	212,31	1110	-
	5045	AGB	9916358	821558	211,31	1440	-
	5045	AGB	9916358	821558	210,31	1080	-
	5045	AGB	9916358	821558	209,31	1270	-
	5045	PEG	9916358	821558	208,31	2700	-
	5045	PEG	9916358	821558	207,31	7140	-
5045	PEG	9916358	821558	206,31	13550	-	
5045	PEG	9916358	821558	205,31	3010	-	
5045	PEG	9916358	821558	204,31	5900	-	
5045	PEG	9916358	821558	203,31	8230	-	
5045	PEG	9916358	821558	202,31	5700	-	
5045	PEG	9916358	821558	201,31	3030	-	
5045	PEG	9916358	821558	200,31	2150	-	
5045	PEG	9916358	821558	199,31	2010	-	
5045	PEG	9916358	821558	198,31	2680	-	

Origem	Amostra	Facies	Coordenada	Coordenada	Altitude (m)	ThO ₂ (ppm)	UO ₂ (ppm)
			N	E			
	5045	PEG	9916358	821558	197,31	4440	-
	5045	PEG	9916358	821558	196,31	4210	-
	5045	PEG	9916358	821558	195,31	1750	-
	5045	PEG	9916358	821558	194,31	2910	-
	5045	PEG	9916358	821558	193,31	5170	-
	5045	PEG	9916358	821558	192,31	6580	-
	5045	PEG	9916358	821558	191,31	6180	-
	5045	PEG	9916358	821558	190,31	2840	-
	5045	PEG	9916358	821558	189,31	4460	-
	700S/50	PEG	9915692	822347	149,29	15300	310
	700S/50	PEG	9915692	822347	111,79	2960	650
	517	PEG	9915905	822453	128,10	1970	330
	900S/300	AGN	9915500	822099	112,69	0	510
	FC-31	AGN	9916218	821997	140,00	1070	190
	FC-31	PEG	9916218	821997	136,72	1240	200
	900S/200	PEG	9915495	822204	110,00	4050	820
	900S/200	PEG	9915495	822204	105,00	2890	420
	900S/200	AGN	9915495	822204	103,66	2780	590
	631	PEG	9915951	822451	145,00	900	420
	631	AGN	9915951	822451	134,54	6250	750
	FC-26	PEG	9916365	821943	150,75	1060	360
	715	PEG	9916372	821870	162,78	3690	690
	715	AGN	9916372	821870	159,99	2100	440
	635	AGN	9916191	821889	132,39	1140	110
	FC-34	AGN	9916280	821880	145,00	470	1610
	658	AGN	9916175	821870	133,46	940	110
	771	AGN	9916236	821786	163,83	1190	110
	772	AGN	9916409	821837	159,91	910	90
	200N/200	AGN	9916602	822204	227,31	1060	590
	859	AGN	9916274	821754	185,00	470	60
	FC-49	AGN	9916188	821924	60,00	330	330
	FC-54	AGN	9916145	821990	135,97	830	40
	FC-54	PEG	9916145	821990	135,00	1240	120
	0N/300B	AGN	9916400	822100	145,81	4100	160
	0N/300B	AGN	9916400	822100	127,08	680	-
	948	AGN	9916495	822100	247,81	1150	220
	948	PEG	9916495	822100	135,03	3310	480
	400N/400B	AGN	9916796	821992	229,77	1311	280
	959	AGN	9915702	822021	-65,03	390	320
	962	AGN	9917002	822000	236,13	1170	240
	200N/500B	AGN	9916596	821901	248,82	2610	200
	200N/500B	AGN	9916596	821901	246,78	1190	-

Furos de sondagem Mineração Taboca (Pires, 2010)

Origem	Amostra	Facies	Coordenada	Coordenada	Altitude	ThO ₂	UO ₂
			N	E	(m)	(ppm)	(ppm)
Furos de sondagem Mineração Taboca (Pires, 2010)	200N/500B	AGN	9916596	821901	245,00	1310	90
	200N/500B	PEG	9916596	821901	231,70	18400	1170
	200N/500B	PEG	9916596	821901	226,70	8510	570
	200N/500B	PEG	9916596	821901	216,70	5170	520
	200N/500B	PEG	9916596	821901	211,70	4660	500
	200N/500B	PEG	9916596	821901	201,70	3410	370
	200N/500B	PEG	9916596	821901	196,70	5240	580
	200N/500B	PEG	9916596	821901	191,70	4930	680
	200N/500B	PEG	9916596	821901	186,70	5420	840
	200N/500B	PEG	9916596	821901	181,70	2850	490
	1057	AGB	9916400	821600	245,00	330	110
Bastos Neto (2015 - não publicado)	AGM-01	AGN	-	-	-	408,30	412,30
	AGM-02	AGN	-	-	-	901,20	404,90
	AGM-03	AGN	-	-	-	894,60	404,90
	AGM-04B	AGN	-	-	-	669,70	428,90
	AGM-05	AGN	-	-	-	874,10	404,90
	AGM-07B	AGN	-	-	-	428,30	397,00
	AGM-08	AGN	-	-	-	388,60	417,60
	AGM-10	AGN	-	-	-	159,80	272,60
	AGM-11	AGN	-	-	-	831,10	412,60
	AGM-12B	AGN	-	-	-	764,70	298,50
	AGM-13	AGN	-	-	-	434,40	313,00
	AGM-14	AGN	-	-	-	553,70	380,90
	AGM-15	AGN	-	-	-	835,90	376,30
	AGM-16	AGB	-	-	-	215,30	404,60
	AGM-18	AGB	-	-	-	306,90	448,70
	AGM-19	AGB	-	-	-	520,20	379,40
	AGM-20	AGB	-	-	-	388,10	366,50
	AGM-21	AGB	-	-	-	885,40	453,20
	Z-02A-AGM	AGB	-	-	-	649,50	376,30
	Z-02B-AGM	AGB	-	-	-	371,80	371,00
	Z-03A-AGM	AGB	-	-	-	239,10	264,20
Z-05B-AGM	AGB	-	-	-	47,80	43,60	
Z-06A-AGM	AGB	-	-	-	308,00	307,50	
Z-06B-AGM	AGB	-	-	-	563,10	191,90	
Z-07A-AGM	AGB	-	-	-	336,30	233,90	
Z-BDLE-AGM	AGB	-	-	-	196,10	278,20	
StoInik (2015)	RS38-1B	AGN	9916680	821757	148,46	332	219
	RS38-2C	AGN	9916680	821757	146,66	1150	208
	RS38-3A	AGN	9916680	821757	144,86	490	184
	RS38-20	AGN	9916680	821757	115,52	179	180

Origem	Amostra	Facies	Coordenada	Coordenada	Altitude	ThO ₂	UO ₂
			N	E	(m)	(ppm)	(ppm)
Costi (2000)	82-A	AGN	-	-	-	1169	359
	120-A	AGN	-	-	-	815	240
	121,00	AGN	-	-	-	897	241
	127	AGN	-	-	-	447	721
	135	AGN	-	-	-	733	468
	136	AGN	-	-	-	402	410
	142	AGN	-	-	-	1381	511
	143	AGN	-	-	-	273	401
	153	AGN	-	-	-	570	239
	154	AGN	-	-	-	673	157
	93-A	AGB	-	-	-	336	253
	134	AGB	-	-	-	770	208
	139	AGB	-	-	-	336	368
	139-A	AGB	-	-	-	193	595
	140	AGB	-	-	-	751	796
	141	AGB	-	-	-	270	530
	146	AGB	-	-	-	268	181
	147	AGB	-	-	-	189	672
	150	AGB	-	-	-	304	34
	155	AGB	-	-	-	188	241
156	AGB	-	-	-	1346	244	

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

" *MINERALIZAÇÃO DE TORITA ASSOCIADA AO DEPÓSITO MADEIRA (Sn-Nb-Ta), PITINGA, AMAZONAS, BRASIL* "

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: Ingrid Weber Hadlich

Orientador: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Examinador: Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi

Data: 18/02/2018

Conceito: A

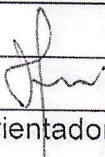
PARECER:

A estrutura da dissertação foi construída de acordo com os preceitos da metodologia científica consagrada, focalizada em um artigo científico em inglês, o que potencializa a difusão dos resultados no meio geológico internacional. O capítulo de introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa, está notavelmente bem redigido em português, existem apenas alguns poucos erros de digitação e/ou ortografia o que, em nenhum momento compromete a compreensão do texto. Ao contrário é de leitura agradável, flui naturalmente, mostrando que a autora domina os temas tratados. O nível de detalhamento e aprofundamento dos temas está acima da média para uma dissertação de mestrado e por si só, esse primeiro capítulo, já representa uma contribuição à divulgação do conhecimento sobre o assunto.

Em relação ao artigo em inglês, como esperado, deverão haver questionamentos por parte dos revisores considerando alguns aspectos da redação. Alguns casos menores como uso de ponto ou vírgula em números e alguns conceitos, por exemplo sobre minerais isotrópicos, precisam ser revistos. No contexto geral esses problemas não afetam gravemente a compreensão do texto. Trata-se de um trabalho detalhado sobre uma mineralogia extremamente complexa, onde as relações texturais e mineralógicas não são facilmente discerníveis. O material utilizado é farto e os métodos adequados e completos. As descrições petrográficas são muito detalhadas e complementadas por análises pertinentes ao microscópio eletrônico de varredura e microsonda eletrônica. Destaca-se a excelente qualidade das fotos e pranchas coloridas. As

tabelas são todas necessárias e suficientes e possuem uma apresentação impecável. A detalhada discussão dos dados obtidos é abrangente, envolve extensa bibliografia e também foi feita em níveis acima do esperado em uma dissertação de metrado. A abordagem do problema ofereceu respostas confiáveis e coerentes apresentadas nas conclusões. Desde contextualizar a utilidade do Th, passando pela descrição petrográfica e química dos minerais ricos em Th e U, sabendo que em Pitinga ocorre um dos maiores depósitos de Th do mundo, discutir a formação e evolução dos minerais de Th fazem dessa dissertação uma contribuição significativa e original para o conhecimento do albita granito de Pitinga. Merece ser aprovada com distinção e conceito A.

Assinatura:



Data: 18/02/2018

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

Parecer para PPGGEO-UFRGS

Título da Dissertação: MINERALIZAÇÃO DE TORITA ASSOCIADA AO DEPÓSITO MADEIRA (Sn-Nb- Ta), PITINGA, AMAZONAS, BRASIL

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: Ingrid Weber Hadlich

Orientador: Profs. Dr. Artur Bastos Neto e Vitor Paulo Pereira

Examinador: Prof. Lauro Valentim Stoll Nardi

Data: 23/02/2018

Conceito: A

PARECER

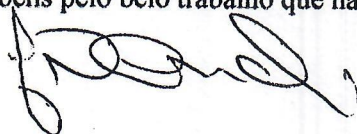
A dissertação apresentada cumpre bastante bem os requisitos exigidos: é bem redigida, com boas ilustrações, contém uma boa revisão dos assuntos abordados, suficientes e atualizadas referências bibliográficas, e inclui um manuscrito intitulado "**The thorite mineralization in the Madeira Sn-Nb-Ta world-class deposit (Pitinga, Brazil)**", submetido à uma revista internacional de ótimo nível, Ore Geology Review (A2, Qualis Capes).

Nossas anotações e sugestões constam no próprio arquivo anexado e se concentram no manuscrito submetido, por acharmos que pode ser melhorado. De modo geral consideramos o manuscrito muito bom, com discussões pertinentes, ótimos dados e conclusões que o tornam uma boa contribuição na área de metalogenia e mineralogia. Além de algumas sugestões que acreditamos poderão melhorar a redação, sugerimos que seja dada mais ênfase no papel dos complexos no transporte e deposição dos minerais de minério, inclusive da própria torita, conforme sugerido em trabalho da equipe envolvida neste projeto (Nardi et al. 2012). Na p. 70 os autores discutem dois modelos de formação dos albita granitos e esquecem o desenvolvido no trabalho citado, desta mesma equipe, onde o albita granito é considerado um líquido final, supersaturado em voláteis onde os complexos do tipo (HFS-HREE)-Al-Na-F desempenham papel de grande importância. Certamente este modelo é bem diferente dos de imiscibilidade previamente desenvolvidos. Na p. 93 sugerimos que as abundâncias médias de Th e U em granitos tenham uma citação mais atual (Whalen et al. 1987, disponibilizo cópia PDF deste caso interesse). P. 97-98: não é considerado o papel dos complexos no transporte e deposição, por que? E no último parágrafo das conclusões?

Correções e expressões que não entendi assinali com tarja amarela. Quaisquer esclarecimentos que eu possa fazer aos autores, caso se façam necessários, será um prazer.

Parabéns pelo belo trabalho que não hesito em aprovar com conceito máximo A.

Assinatura:



Porto Alegre, 23 de fevereiro de 2018

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

" MINERALIZAÇÃO DE TORITA ASSOCIADA AO DEPÓSITO MADEIRA (Sn-Nb-Ta),
PITINGA, AMAZONAS, BRASIL "

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: Ingrid Weber Hadlich

Orientador: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Examinador: Prof. Dr. José Carlos Frantz

Data: 21 FEVEREIRO 2018

Conceito: A

PARECER:

A PRESENTE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO É APRESENTADA NA MODALIDADE DE ARTIGO. É CONSTITUÍDA DE UMA PARTE INICIAL, O ARTIGO SUBMETIDO É CONSIDERADO FINAL COM ANEXOS.

A PARTE INICIAL APRESENTA A ESTRUTURA GERAL DA PESQUISA, SENDO O CAPÍTULO I COM OS ÍTEMS: INTRODUÇÃO, MATERIAIS E MÉTODOS TÉCNICAS UTILIZADAS, UMA EXCELENTE REVISÃO SOBRE Ta e U EM SEUS ASPECTOS ECONÔMICOS, GEOQUÍMICOS E DOS PRINCIPAIS DEPÓSITOS.

OS PRINCIPAIS MINERAIS DE Ta ESTÃO CONTEMPLADOS EM UMA REVISÃO BASTANTE COMPLETA CONSIDERANDO EM ESPECIAL TORITA E TORIANITA. NESTA REVISÃO, O ASPECTO MAIS IMPORTANTE, É A REVISÃO SOBRE SOLOÇÕES SÓLIDAS ENTRE TORITA - COPOLITA - ZIRCON - KENOTITA, COM EXEMPLOS MONDIAIS, MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO COM INCORPORAÇÃO DE ELEMENTOS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO/METASOMATIZAÇÃO E RELAÇÃO COM ETR.

ALÉM NO CAPÍTULO I É APRESENTADA UMA REVISÃO DE ÓTIMA QUALIDADE SOBRE CONTEXTO GEOTECTÔNICO/GEOLÓGICO. NESTA REVISÃO ESTÃO CONSIDERADOS ASPECTOS REGIONAIS E ESTRATIGRAFICOS ALÉM DE UMA REVISÃO SOBRE A GEOLOGIA LOCAL, COM DETALHAMENTO DA SUÍTE MADEIRA, COM OS GRANITOS MADEIRA, ÁGUA BOA E EUROPA COM A CARACTERIZAÇÃO DOS DIFERENTES FÁCIES E MINERALIZAÇÕES ENVOLVIDAS. SEQUE UMA DISCUSSÃO SOBRE MODELO GENÉTICO/PROTEROZOICO.

O CAPÍTULO II ESTÁ REPRESENTADO PELO ARTIGO SUBMETIDO. O ARTIGO, EM CERTO SENTIDO, REPETE A ORGANIZAÇÃO E A ABORDAGEM APRESENTADA NO CAPÍTULO I. É UM ARTIGO

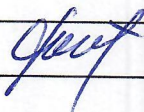
COM UM VOLUME DE DADOS BOM E COM UMA DISCUSSÃO PERTINENTE PARA O TEMA E COMPATÍVEL COM OS DADOS PRODUZIDOS.

COMO SUGESTÃO, NO CASO DE OS REVISORES DO ARTIGO SOLICITAREM MODIFICAÇÕES, SERIA INTERESSANTE REVER A ESTRUTURA DO ARTIGO CONSIDERANDO A INTRODUÇÃO, GEOLOGIA DA ÁREA, 3) TRABALHOS REALIZADOS, EM SUBSTITUIÇÃO AOS ATUAIS ÍTEM 1, 2 E 3 DO ARTIGO SUBMETIDO. NA ESTRUTURA ATUAL, COM TRABALHOS ANTERIORES E MÉTODOS, O ARTIGO VAI DIRETAMENTE PARA RESULTADOS E CONCLUSÕES. MAS, DE FORMA ALGUMA, ISSO NÃO IMPLICA EM MENOR QUALIDADE AO ARTIGO SUBMETIDO. TRATA-SE APENAS DE UMA SUGESTÃO. OS DADOS SÃO BONS E AS CONCLUSÕES SÃO APROPRIADAS.

TRATA-SE DE UMA DISCUSSÃO DE ÓTIMA QUALIDADE.

É O PARECER.

Assinatura:



Data:

21 FEVEREIRO 2019

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: