

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

**GÊNESE E EVOLUÇÃO DA MINERALIZAÇÃO DE CRIOLITA ,  
PIROCLORO E COLUMBITA DA SUBFÁCIES ALBITA GRANITO  
DE NÚCLEO, MINA PITINGA, AMAZONAS, BRASIL**

**ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI**

**Orientador: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto**

**BANCA EXAMINADORA: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann  
Prof. Dr. Marcel Dardenne  
Prof. Dr. Roberto Dall'Agnol**

**Tese de Doutorado apresentada como  
requisito para obtenção do Título de  
Doutor em Geociências.**

**Porto Alegre - 2005**

**À minha esposa, Angela,  
ao meu filho Giacomo e  
à minha filha Giovana.**

## AGRADECIMENTOS

A Artur Cezar Bastos Neto, especialmente, pelo inestimável apoio como orientador, amigo e colaborador incansável, ao longo destes anos de pesquisa.

Ao José Maximino Thadeu Miras Ferron, Maurício Prado e Josimar Souza Pires em nome da Mineração Taboca S.A., pela contribuição e apoio. Ao Maximino, em especial, pelo convívio profissional e familiar durante minha permanência na Mina Pitinga.

Ao Vítor Paulo Pereira pelo apoio e dedicação ao longo deste trabalho, bem como pelas discussões e colaboração na execução da pesquisa sobre pirocloro e columbita do albita-granito.

Ao Juan Altamirano Flores pelo apoio na análise petrográfica do albita-granito e discussões sobre o depósito de criolita.

Ao Evandro Evandro Fernandes Lima pela colaboração, convívio e bom humor contagiante ao longo dos anos de pesquisa.

Ao José Carlos Frantz pela incansável colaboração, discussões sobre a geocronologia da mineralização no albita-granito.

Aos colegas Flávio França Nunes da Rocha, Ronaldo Pierosan, Diego Oliveira e Lisandro Ferreira Nunes pela dedicação, convívio e apoio.

Ao professor Luís Henrique Ronchi da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, pelo apoio no estudo das inclusões fluidas.

Ao Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi da Escola Politécnica da USP, Laboratório de ICP, pela dedicação de técnica analítica para análise de elementos terras raras em criolita e fluorita.

A Agência para o Desenvolvimento Tecnológico da Indústria Mineral do Brasil (ADIMB) E Departamento Nacional de Produção Mineral (MME), pelos recursos disponibilizados para a realização deste estudo, o qual enquadra-se no projeto FINEP-CTMINERAL.

Em especial, agradeço à minha família pelo apoio, dedicação, compreensão, doação e paciência ao longo destes anos de trabalho.

## SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b>	3
<b>RESUMO</b>	11
<b>ABSTRACT</b>	15
<b>CAPÍTULO I</b>	
APRESENTAÇÃO	19
LOCALIZAÇÃO	20
HISTÓRICO E JUSTIFICATIVA	21
OBJETIVOS	23
METODOLOGIA	24
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>O DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO E O MINÉRIO DISSEMINADO DE CRIOLITA ASSOCIADOS À FÁCIES ALBITA GRANITO DO GRANITO MADEIRA NA MINA PITINGA (AMAZONAS)</b>	29
ABSTRACT	29
RESUMO	30
INTRODUÇÃO	30
METODOLOGIA	32
TRABALHOS ANTERIORES	33
RESULTADOS	38
DISCUSSÕES	56
CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>A ORIGEM HIDROTHERMAL DO DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO DA MINA PITINGA: DADOS E INCLUSÕES FLUIDAS</b>	69
ABSTRACT	69
RESUMO	70
INTRODUÇÃO	71
CONTEXTO GEOLÓGICO	73
METODOLOGIA	79
RESULTADOS	81
DISCUSSÕES	88
CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>A COLUMBITIZAÇÃO DO PIROCLORO DA SUBFÁCIES ALBITA GRANITO DE NÚCLEO DO GRANITO MADEIRA, PITINGA – AM: RELAÇÕES COM A GÊNESE DA MINERALIZAÇÃO CRIOLÍTICA</b>	99

ABSTRACT	99
RESUMO	100
INTRODUÇÃO	100
MATERIAIS E MÉTODOS	102
PIROCLORO E COLUMBITA	104
CONTEXTO GEOLÓGICO	105
PIROCLORO E COLUMBITA DO ALBITA GRANITO	108
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	125
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

## CAPÍTULO V

<b>COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NO DEÓSITO CRIOLÍTICO E FÁCIES GRANÍTICAS DO GRANITO MADEIRA, MINA PITINGA-AM</b>	135
INTRODUÇÃO	135
MATERIAIS E MÉTODOS	137
RESULTADOS	139
DISCUSSÕES	148
CONCLUSÕES	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154

## CAPÍTULO VI

<b>ESTUDO DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Pb-Pb E Sm-Nd NO DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO E ENCAIXANTE ALBITA GRANITO DE NÚCLEO ADJACENTE</b>	159
INTRODUÇÃO	159
TRABALHOS ANTERIORES	160
METODOLOGIA	167
RESULTADOS ISOTÓPICOS Sm-Nd	169
RESULTADOS ISOTÓPICOS Pb-Pb	170
DISCUSSÃO	174
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177

## CAPÍTULO VII

<b>A PRIMEIRA NOTÍCIA DA DESCOBERTA DE WAIMIRITA E ATROARITA, DOIS NOVOS MINERAIS NA MINA DE PITINGA, AM, BRASIL</b>	182
--	-----

## CAPÍTULO VIII

<b>SÍNTESE DOS DADOS E DAS PRINCIPAIS IDÉIAS, COMPARAÇÕES COM IVIGTUT</b>	186
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	193

## **ANEXOS**

### **ANEXO 1**

NIÓBIO E TÂNTALO: USOS, MERCADO, RESERVAS E CONSUMO.	198
--	-----

### **ANEXO 2**

ESTUDO DAS INCLUSÕES FLUIDAS NO DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO DO GRANITO MADEIRA NA MINA DE PITINGA, AMAZONAS, BRASIL: RESULTADOS PRELIMINARES	209
---	-----

### **ANEXO 3**

RECONHECIMENTO DE UMA MEGA-ESTRUTURA NO DESTRITO MINEIRO DE PITINGA – AM: DADOS PRELIMINARES A PARTIR DA APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS LANDSAT ETM+.	213
--	-----

### **ANEXO 4**

INVESTIGAÇÃO DOS DEPÓSITOS VULCÂNICOS DO GRUPO IROCUMÉ NA PORÇÃO LESTE DO GRANITO EUROPA – MINA PITINGA, CRÁTON AMAZÔNICO.	215
--	-----

### **ANEXO 5**

A COLUMBITIZAÇÃO DO PIROCLORO DA SUBFÁCIES ALBITA GRANITO DE NÚCLEO DO GRANITO MADEIRA, PITINGA – AM.	217
---	-----

### **ANEXO 6**

A MINERALIZAÇÃO DE CRIOLITA ASSOCIADA AO GRANITO MADEIRA NA MINA PITINGA (AMAZONAS): RESULTADOS PRELIMINARES.	221
---	-----

### **ANEXO 7**

A GARGARINITA (Y) DO GRANITO MADEIRA (PITINGA, AMAZONAS): EXOLUÇÃO DE ETRL A PARTIR DE FLUORETO METAESTÁVEL E A FORMAÇÃO DE UM POSSÍVEL NOVO MINERAL SEMELHANTE A FLUORECITA.	229
---	-----

## **LISTA DE FIGURAS**

### **Capítulo II**

Figura 1:	Mapa geológico Regional de Pitinga	32
Figura 2:	Mapa geológico da Mina Pitinga	34
Figura 3:	Mapa geológico da fácies albita granito e feldspato alcalino granito hipersolvus porfirítico do granito Madeira	36
Figura 4:	Perfil geológico esquemático da serra do Madeira	38

Figura 5:	Paragênese do DCM e encaixante adjacente (AGN) com esquema evolutivo	40
Figura 6:	Fotomicrografias do albita granito de núcleo na zona do Depósito Criolítico Maciço....	42
Figura 7:	Fotomicrografias. (A) Zircão não metamórfico com bordas arredondadas associadas a agregado de mica branca; ....	44
Figura 8:	Fotomicrografias do albita granito de núcleo na zona do depósito Criolítico Maciço...	45
Figura 9:	Fotomicrografias e imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura do albita granito de núcleo na zona do Depósito criolítico Maciço...	49
Figura 10:	Projeção do depósito Criolítico Maciço em superfície obtida pelo modelamento geológico com <i>software</i> GEMCOM 4.11, com a localização da malha de sondagem rotativa.	50
Figura 11:	Modelagem geológica (Perfil L200NE, vide Figura 10) pelo <i>software</i> GEMCOM 4.11 do Depósito Criolítico Maciço, com curvas de isotores de Sn, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	51
Figura 12:	Fotografias de testemunhos do albita granito de núcleo e dos corpos de criolita...	52
Figura 13:	Fotomicrografias. (A) Criolita disseminada no albita granito no contato com o corpo de criolita com feições de corrosão...	55
Figura 14:	Perfil longitudinal do depósito criolítico de Ivigtut, baseado em dados de lavra e sondagem rotativa, segundo Pauly & Bailey (1999).	59
Figura 15:	Perfil do stock granítico de Ivigtut e do depósito criolítico segundo Karup-Moller e Pauly (1979), Bailey (1980), Bondam (1991).	60
 <b>Capítulo III</b>		
Figura 1:	Mapa geológico da região de Pitinga, adaptado de Costi (2000).	72
Figura 2:	Mapa geológico da fácies albita granito do granito Madeira	75
Figura 3:	Perfil geológico da fácies albita granito e encaixantes na serra do Madeira (mina Pitinga).	78
Figura 4:	Fotomicrografias das inclusões fluidas (IF) em minerais do depósito criolítico maciço...	82
Figura 5:	Imagens MEV da fase sólida de inclusões fluidas (IF) na criolita do depósito criolítico maciço...	83
Figura 6:	Desenho esquemático de fragmento de amostra FC-17/16 A, mostrando a existência de duas gerações de criolita...	84
Figura 7:	Histogramas com temperaturas de fusão final do gelo e de homogeneização total das inclusões fluidas...	86
Figura 8:	Histogramas com temperaturas de fusão final do gelo e de homogeneização total das amostras da base, meio e topo da zona criolítica B.	87
Figura 9:	Diagrama relacionando temperatura de homogeneização e salinidade de todas as amostras estudadas.	89
 <b>Capítulo IV</b>		
Figura 1:	Mapa de localização da Mina de Pitinga.	102
Figura 2:	Mapa geológico da fácies albita granito do granito Madeira.	106
Figura 3:	Perfil geológico esquemático do granito da serra do Madeira.	108
Figura 4:	Fotomicrografias. A: 16D, pirocloro com alteração incipiente (LN); B: L-50, pirocloro com bordas ferruginosas...	110
Figura 5:	Mapa de elementos em pirocloro com estágio avançado de columbitização e	111

	perfil analítico em pirocloro incipientemente columbitizado.	
Figura 6:	Diagrama de classificação Ti x Nb x Ta (Ercit <i>et al.</i> 1994) aplicado aos pirocloros da mina Pitinga.	115
Figura 7:	Diagrama triangular Pb x U x Nb (Hogarth 1977) para a classificação de variedades de pirocloro do albita granito Madeira.	115
Figura 8:	Diagramas binários para os pirocloros da mina Pitinga. A (UO <sub>2</sub> vs PbO); B: (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vs PbO); C: (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vs PbO); D: (UO <sub>2</sub> vs Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ); E: (CaO vs PbO); F: (Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vs PbO); G: (SnO vs PbO); H: (F vs PbO); I: (FeOt vs PbO).	118
Figura 9:	Diagrama Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M <sup>+4</sup> x 3PbO + M <sup>+3</sup> para as diferentes variedades de pirocloro.	119
Figura 10:	Somatório dos cátions do sítio cristalográfico A dos pirocloros.	119
Figura 11:	Diagrama de classificação [(Mn / (Mn+Fe)) + (Ta / (Ta + Nb))] (Moreau & Tramasure, 1964) para a columbita do albita granito Madeira.	123
Figura 12:	Diagramas binários para a columbita da mina Pitinga. A: (MnO vs FeOt); B: (MnO vs FeO); C: (MnO vs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); D: (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vs FeO); E: (TiO <sub>2</sub> vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).	124
Figura 13:	Correlação entre o somatório de cátions do sítio A e a concentração de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na columbitização dos pirocloros do albita granito Madeira.	127
<b>Capítulo V</b>		
Figura 1:	Padrão ETR normalizado ao Condrito de Evensen para criolita disseminada, criolita maciça, fluorita disseminada e fluorita em vênula.	141
Figura 2:	Padrão ETR das fácies graníticas do granito Madeira.	142
Figura 3:	Intervalos de variação na concentração de ítrio (Y) nas amostras de criolita e fluorita.	145
Figura 4:	Diagrama de correlação ETRP vs ETRL	148
<b>Capítulo VI</b>		
Figura 1:	Principais províncias geocronológicas do Cráton Amazônico	161
Figura 2:	Mapa geológico de Pitinga, adaptado de Costi (2000).	163
Figura 3:	Mapa geológico dos granitos Água Boa e Madeira	164
Figura 4:	(A) Diagrama <sup>207</sup> Pb / <sup>204</sup> Pb vs <sup>206</sup> Pb / <sup>204</sup> Pb em feldspato e galena; (B) diagrama <sup>207</sup> Pb / <sup>204</sup> Pb vs <sup>206</sup> Pb / <sup>204</sup> Pb em rocha total albita granito.	172
Figura 5:	Indicações de fonte obtidas com dados isotópicos em rocha total e em feldspato alcalino, galena e pirocloro...	173
<b>Capítulo VII</b>		
Figura 1:	Fotomicrografia da waimirita ao microscópio eletrônico de varredura.	183
Figura 2:	Espectro de energia dispersada (EDS) da waimirita.	183
Figura 3:	Fotomicrografia da atroarita ao microscópio eletrônico de varredura.	184
Figura 4:	Espectro de energia dispersada (EDS) da atroarita.	184

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo II

Tabela 1:	Correlação das fácies do granito Madeira proposta por diversos autores.	35
Tabela 2:	Reservas do depósito criolítico maciço	38
Tabela 3:	Enquadramento da mineralização de criolita nos esquemas evolutivos propostos para o albita granito.	58

### Capítulo III

Tabela 1:	Informações sobre as amostras estudadas.	80
-----------	--	----

### Capítulo IV

Tabela 1:	Relação entre a valência, o raio iônico (Å) e o sítio ocupado pelos diferentes elementos que compõe o pirocloro. Dados compilados de Ohnenstetter & Piantone (1988), Lotermoser & England (1988), Hogarth (1989), Shannon (1976), Pereira (1995).	105
Tabela 2:	Distribuição em profundidade do pirocloro e columbita na subfácies AGN na zona do depósito criolítico pegmatóide.	109
Tabela 3:	Análises por microsonda eletrônica (WDS) em peso % e fórmulas estruturais das variedades de pirocloro das subfácies AGN, AGNEx e AGT.	113
Tabela 4:	Concentração (peso %) dos principais óxidos constituintes das 3 variedades de pirocloro.	116
Tabela 5:	Concentração (peso %) de CaO, Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO e F das diferentes variedades de pirocloro e média das concentrações dos pontos analisados.	117
Tabela 6:	Análises por microsonda eletrônica (WDS) em peso % e fórmula estrutural da columbita na subfácies AGN do depósito criolítico pegmatóide	120
Tabela 7:	Concentrações (peso %) dos principais constituintes da columbita de Pitinga.	122

### Capítulo V

Tabela 1:	Resultados de análise dos ETR (ppm) da criolita disseminada e fluorita disseminada e em vênula, obtidas por ICP-MS.	140
Tabela 2:	Resultados de análise dos elementos terras raras (ppm) da criolita maciça (nucleada, caramelo e branca), obtidas por ICP-MS.	140
Tabela 3:	Resultados de análises dos elementos terras raras (ppm) das subfácies graníticas AGN, AGT, AGB, obtidas por ICP-MS.	146
Tabela 4:	Resultados de análises dos elementos terras raras (ppm) da fácies	147

granítica GH, obtidas por ICP-MS.

## **Capítulo VI**

Tabela 1:	Lista de amostras analisadas.	167
Tabela 2:	Análises isotópicas Sm-Nd.	170
Tabela 3:	Análises isotópicas Pb-Pb.	171

## RESUMO

Na mina Pitinga, o minério primário ocorre associado á fácies albíta granito do Granito Madeira . Trata-se de uma jazida de Sn de classe mundial, com Nb, Ta e criolita (co-produtos) e Zr, ETR, Y, Li e U (possíveis subprodutos). O minério de criolita ocorre nas subfácies albíta granito de núcleo (AGN) nas formas disseminada (150Mt, teor de 4,2% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) e de um depósito criolítico maciço DCM (10Mt, teor de 32% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

A criolita disseminada pertence a duas gerações, ambas quase isótropas e raramente macladas. A criolita magmática ocorre como inclusões em fenocristais de quartzo ou na matriz como cristais subédricos a arredondados, freqüentemente associados com o zircão precoce com o qual encontra-se em equilíbrio (Fig. 18g). a criolita tardia forma agregados irregulares de granulação média a grossa, com zircão  $\pm$  cassiterita  $\pm$  torita  $\pm$  polilitionita  $\pm$  opacos  $\pm$  riebeckita), forma auréolas em zircão e pirocloro com coroas de reação, ou associa-se com mica e/ou zircão em fissuras. Os cristais de criolita podem apresentar micro fissuras preenchidas por thonsenolita e prosopita.

O DCM ocorre em sub-superfície. Assemelha-se a um cogumelo lenticular instalado na zona apical, ao longo do eixo central vertical do AGN. É formado por corpos sub-horizontais (+ veios *stockworks*) de criolita com extensão de até 300m e espessura dr até 30m, com intercalações do AGN. Os corpos se concentram nas Zonas Criolíticas A (superior) e B (inferior), com 115 e 150 m de espessura, respectivamente. Uma terceira zona (Zona Zero), mais superficial, foi parcialmente erodida. São constituídos por criolita (~85% p. vol.) + quartzo + zircão + k-feldspato  $\pm$  galena  $\pm$  gagarinita  $\pm$  xenotímio. A criolita é maclada e pertence a três gerações: nucleada (precoce), caramelo e branca (tardia). Na parte superior do DCM, ocorrem criolita caramelo e nucleada (subordinada). Nos corpos intermediários, criolita caramelo e nucleada ocorrem em iguais proporções. Na parte inferior, predomina a criolita nucleada, a criolita caramelo é mais clara e somente aqui, ocorre a criolita branca. Na base da ZCB ocorrem alguns corpos constituídos aparentemente só por criolita branca, com prossança de até 2,20m. em alguns destes corpos, ocorre a fluorita associada e a encaixante é fortemente alterada. Dois novos minerais (waimirita e atroarita) foram descobertos no presente trabalho.

As assinaturas dos ETR e Y relacionam, em termos evolutivos e metalogenéticos, a mineralização criolítica e o albita granito. Este, em relação às demais fácies do Granito Madeira, tem conteúdos de ETR caracterizados por menor fracionamento dos ETRL, enriquecimento relativo em ETRP e anomalias de európio mais intensas. A fluorita magmática (AGB) tem razões ETR/Y e ETRL/ETRP  $\geq 1$  semelhante ao albita granito, e concentração de Y ( $\sim 1.200$  ppm) compatível com as de ocorrências associadas a pegmatitos graníticos. Comparativamente à fluorita, a criolita magmática (AGN) é bem mais enriquecida em ETRP e Y. A criolita disseminada tardia é caracterizada por enriquecimento em ETRL e empobrecimento em Y. Formou-se em condições de oxi-redução semelhantes às do ambiente magmático. As três gerações de criolita do DCM tem anomalia negativa e Eu menos intensa do que a criolita disseminada (ambiente de formação mais oxidante); da criolita nucleada para a branca ocorrem menores concentrações de Y e ETR e enriquecimento relativo em ETRL.

As inclusões fluidas na criolita e quartzo do DCM e da paragênese hidrotermal disseminada na encaixante são em sua maioria primárias e pseudo-secundárias. Predominam IF aquosas e bifásicas. Também ocorrem monofásicas, trifásicas saturadas ou multifásicas. O grau de preenchimento da fase líquida das IF bifásicas varia entre 0,7 e 0,9. a temperatura de fusão final do gelo (TF) na criolita de Zona Zero varia de  $-1^{\circ}\text{C}$  a  $-3^{\circ}\text{C}$ , na Zona A varia de  $-1^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ , com distribuição bimodal,  $0^{\circ}\text{C}$  a  $-12^{\circ}\text{C}$  e inferiores a  $-16^{\circ}\text{C}$ .

Na zona B, a variação das TF é menos ampla, entre  $-1^{\circ}\text{C}$  e  $-15^{\circ}\text{C}$  com uma tendência da moda da TF de cada nível decrescer do topo em direção à base. As temperaturas de homogeneização total (TH) variam entre  $100^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$ , tem forte tendência vertical na Zona Zero e refletem nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Dois grupos de salinidade estão presentes, em torno de 5% peso eq. NaCl (criolita não maclada e recristalização da criolita maclada) e outro acima de 10% peso eq. NaCl (criolita maclada). Nas zonas onde a recristalização destrói a criolita maclada, ocorrem aparentemente apenas as IF do grupo de baixa salinidade. A associação de IF, caracterizada pela ampla variação de salinidade e TH, com ausência de  $\text{CO}_2$ , é característica de eventos pós-magmáticos.

As relações entre o DCM e mineralização de Nb e Ta no seu entorno foram investigadas. O U-Pb-pirocloro magmático foi afetado por columbitização caracterizada, num estágio inicial, pela perda de Pb e enriquecimento em U e Nb, formando, sucessivamente, Pb-U-pirocloro e o U-pirocloro. O aumento da vacância do

sítio A do pirocloro resultou em uma desestabilização e na formação de columbita, com assinaturas geoquímicas de Sn e U herdadas do pirocloro. No pirocloro, paralelamente ao empobrecimento em Pb, ocorreu o enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn e empobrecimento em Fé. Na zona de transição entre as subfácies albíta granito de núcleo e de borda, ocorrem inversões nestas evoluções o que é interpretada como fruto da diminuição da atividade de flúor no fluido responsável pela columbitização. As relações espaciais entre a distribuição das variedades de pirocloro, columbita e o DCM mostram que a columbitização foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela mineralização de criolita, cujo aporte ascendente ocorreu pela zona central do albíta granito. Gradientes geoquímicos ligados à perda de F do fluido explicam as descontinuidades geoquímicas nos minerais estudados, assim como, provavelmente, algumas das diferenças entre as paragêneses das subfácies de núcleo e borda do albíta granito. Os resultados fornecem importantes informações para a lavra e beneficiamento do minério de Nb e Ta.

Os sistemas isotópicos Sm-Nd e  $^{208}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}$  foram utilizados como tentativa de estabelecer a idade e fontes do sistema albíta granito - mineralização. Os resultados do primeiro sistema indicam fortes evidências de remobilização, com relações isotópicas entre Sm e Nd alteradas em algumas amostras, não permitindo definição de idades e de  $\epsilon\text{Nd}$ . As idades  $T_{\text{DM}}$  para rocha total em granitos albitizados indicam valores de 1586 Ma e 1529 Ma para as duas amostras que apresentaram resultados coerentes. Nessas amostras, os valores de  $\epsilon\text{Nd}$  são de 2,8 e -0,5 calculados para uma idade U/Pb de 1830 Ma para o granito. Esses valores são compatíveis com sistemas gerados no manto, com participação subordinada de crosta continental. O sistema isotópico  $^{208}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}$  forneceu uma idade de 1686 Ma  $\pm$  110/-170 Ma e indicou o envolvimento de fontes mantélica, crustal profunda e crustal rasa. Dentro do erro, a idade obtida pode ser equivalente àquelas das demais fácies do granito Madeira ou ser correlacionável à da Suíte Intrusiva Abonari. Dados geológicos e geoquímicos demonstram a relação direta entre o albíta granito e suas mineralizações e descartam, portanto a hipótese de superposição de diferentes eventos metalogenéticos no albíta granito. Assim, se a idade mais jovem vier a ser comprovada, ela implicaria correlacionar o albíta granito e a mineralização à Suíte Abonari. A distribuição das mineralizações nos corpos Madeira (F, Nb e Sn) e Água boa (Sn), permitem supor que F e Nb relacionam-se a uma mesma fonte, possivelmente mantélica, enquanto o Sn relaciona-se a uma fonte crustal.

A gênese da mineralização de criolita iniciou-se no estágio magmático (minério disseminado) a partir de um magma excepcionalmente rico em flúor, prosseguiu no estágio pegmatítico e teve seu ápice no estágio hidrotermal. Neste último, fluidos hidrotermais salinos residuais do albita granito, previamente desprovidos de CO<sub>2</sub>, ascendentes de suas patês inferiores formaram o DCM. Ao longo do processo, o sistema hidrotermal passou a ter um caráter convectivo, incorporando fluidos meteóricos reaquecidos em profundidade, implicando diluições parciais do fluido mineralizador, até a deposição da criolita branca, a mais tardia.

## ABSTRACT

The cryolite ore is associated to the albite granite core facies of the Madeira granite at Pitinga Sn, Nb, Ta mine. In this peralkaline granite, disseminated cryolite is magmatic and hydrothermal. The magmatic paragenesis is characterized by inversions in the classical Bowen crystallization series due to high F contents in the magma. The cryolite massive deposit (CMD) has a mushroom form and is located at the apical granite zone. It is composed by several sub-horizontal bodies with 300 m diameter and until 30 m thick, distributed in two main cryolitic zones A and B with, respectively, 115 m and 150 m thickness. The paragenesis is cryolite (~85%) + quartz, + zircon, + k-feldspath, ± galena, ± gargarinite and ± xenotime. Strong albitization and a pegmatite aureole presence testifie that the CMD zone was a preferential site for fluids circulation since the granite consolidation. The CMD was related to low temperature residual hydrothermal solutions ascending from deeper parts of the albite granite. These solutions distablized primary minerals promoting cryolite deposition (CMD and disseminated ore) and pyrochlore columbitization and zircon enrichment at the wall rock. Later white cryolite and fluorite depositions are related to fluid dilution by meteoric water apport. Two new minerals were discovered in present work. Aqueous two-phase fluid inclusions (FI), mainly primary and pseudo-secondary, both in the cryolite, quartz and fluorite of the MCD, as well as in the disseminated hydrothermal quartz and the cryolite of the hosting rocks are the predominant types. There also one-phase and saturated three-phase or multiphase inclusions. The liquid phase degree of filling of the two-phase FI varies between 0.7 and 0.9. The last ice melting temperature in the Zone Zero cryolite rangers from -1°C the -3°C, in the zone A it ranges from -1°C the -20°C, with a bimodal distribution, from 0°C the -12°C and below -16°C. In the Zone B, this ice melting distribution is narrower, between -1°C and -15°C with the mode of each level decreasing from the top to the base. The total homogenization temperatures (TH) vary between 100°C and 300°C and have a strong vertical trend in the Zone Zero reflecting changes in the fluid physical-chemical conditions instead of alternative process. There are two salinity groups, one around 5% wt. eq. NaCl related to the not twinned cryolite and another one above 10% wt. eq. NaCl in the twinned cryolite. The low salinity group occurs usually in the zones where the recrystallization seems to destroy the cryolite twin. Disseminated cryolite ore formation initiated in the magmatic phase from a fluorine-rich magma, continued in the pegmatitic phase and had

its apex in the hydrothermal phase. During the latter, hydrothermal saline residual fluid from the albite granite, with no CO<sub>2</sub>, formed the MCD and enriched the previous disseminated ore. During this process, the hydrothermal system become convective, mixing with meteoric fluid heated in depth, provoking partial dilutions of the mineralized fluid.

Rare earth elements and Y signatures from cryolite and albite granite are closely related. Albite granite is characterized by low LREE fractioning, HRRE enrichment and great negative Eu anomalies. Magmatic fluorite from border albite granite has RRE/Y and LRRE/HRRE  $\geq 1$ , as the albite granite, and Y (~1200 ppm) similar to granitic pegmatites. Magmatic cryolite is more enriched in RRE and Y. late disseminated cryolite is has higher LRRE and lower Y contents and was formed under same magmatic oxi-reduction conditions. The 3 DCM cryolite generations has lower negative Europium anomalies (more oxidizing environment); from nucleated cryolite to white cryolite, RRE and Y contents are progressively lower, and LRRE is enriched.

The magmatic U-Pb-pyrochlore was altered by a fluid rich in fluorine. In an initial stage, Pb was lost and U and Nb were enriched resulting in Pb-U and U-pyrochlores. This process promote an increasing in site A vacancy and the pyrochlore structure colapsse and result in columbite formation. This mineral maintain the Sn and U geochemical signatures, that are inherited from pyrochlore. The Pb impoverishment was followed by Ca, F, Ce and Sn relative enrichment and Fe impoverishment. These behavior change at the transition zone between the nucleus and border albite granite subfacies. It was interpreted as product of reduction on the fluorine activity, that promote the columbitization. Spatial relationships among pirochlore varieties and columbite distribution and Cryolite Massive Deposit permitted verify that the columbitization process was promoted by the cryolite mineralizing fluid. Gradients linked to F on this fluid probably explains the geochemical discontinuities in the studied minerals, as well as some differences among the nucleus and border albite granite subfacies. Some implications on Nb/Ta mining and recovering are also discussed.

Sm-Nd and <sup>208</sup>Pb-<sup>207</sup>Pb sistematic were applied for dating and surce identification for the albite granite and mineralization. Firs system indicates strong RRE remobilization. T<sub>DM</sub> ages for albitized granites are 1586 My and 1529 My for two samples with coherent results. These samples have εNd 2,8 and -0,5, calculated for 1830 Ma (U/Pb age). The values indicated mantle systems with minour continental crust participation. The <sup>208</sup>Pb-<sup>207</sup>Pb indicate 1868 My + 110/-170 My and source

contributions for mantle, deep crust and shallow crust. The age could be related to older granite Madeira facies as to Abonari Intrusive Suite Granite Madeira or be related a Intrusive Suite Abonari. Second possibility needs furthermore works to be confirmed. F and Nb are related to a mantle source. Sn is related to a crustal source.

# *Capítulo I*

## 1 APRESENTAÇÃO

Esta Tese foi elaborada como trabalho de conclusão do curso de doutoramento junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Ela segue o modelo alternativo de publicação de artigos científicos. A formalidade de 3 artigos submetidos é cumprida pelos trabalhos que se encontram nos capítulos II, III e IV, respectivamente. Também fazem parte do corpo principal da tese dois estudos apresentados como versões preliminares dos respectivos artigos e um estudo original publicado como resumo em periódico científico. Em anexo encontram-se publicações como co-autor de trabalhos originais pertinentes a esta pesquisa e as publicações de seus resultados preliminares em eventos. Este volume é organizado como abaixo.

No capítulo I, apresenta a localização da área de estudo, os objetivos e a justificativa do trabalho e um breve histórico do trabalho e da Mina Pitinga.

O capítulo II apresenta as características básicas do minério de criolita de Pitinga. Em função da originalidade da mineralização de criolita, julgou-se oportuno elaborar um artigo que tratasse exclusivamente da morfologia, textura e paragênese do minério.

O capítulo III apresenta os resultados do estudo de inclusões fluidas. Este estudo foi extremamente longo e trabalhoso em função das características da criolita e da investigação de minerais finamente disseminados na encaixante. Em compensação, obteve-se resultados muito precisos e conclusivos que permitiram a definição do modelo genético do depósito e a elaboração de um artigo abordando exclusivamente os resultados desta metodologia.

O capítulo IV apresenta o estudo efetuado sobre o pirocloro e a columbita da rocha encaixante. Objetivava-se, inicialmente, efetuar uma investigação expedita das relações entre o depósito criolítico maciço e a mineralização de Nb-Ta no entorno do primeiro. Entretanto, os primeiros resultados evidenciaram tratar-se de um caso original e de grande interesse científico para a mineralogia, optando-se por desenvolver o estudo de forma detalhada nas amostras disponíveis e incluí-lo entre os objetivos principais da Tese. Ele foi apresentado como exame de qualificação, gerou o artigo apresentado neste capítulo e trouxe uma série de informações que permitiram aperfeiçoar o modelo genético da mineralização de criolita. A extensão deste estudo em direção ao albita granito de borda é uma das prioridades nas pesquisas que darão continuidade a esta Tese.

O capítulo V apresenta os resultados do estudo de geoquímica dos elementos terras raras e do ítrio no depósito criolítico maciço e na rocha encaixante. Um grande esforço foi realizado para obtenção de separações de minerais e de criolita e fluorita disseminados na encaixante e encontrou-se com a cooperação de pesquisadores da USP que desenvolveram metodologia para análise das pequenas quantidades obtidas. Os resultados são considerados conclusivos, mas apresentados numa versão ainda preliminar de artigo.

O capítulo VI aborda as investigações relacionadas à idade e à fonte da mineralização. É apresentado como a primeira versão para uma publicação de resultados preliminares. Embora as duas técnicas empregadas tenham fornecido resultados semelhantes e coerentes no que tange à mineralização, os resultados são considerados polêmicos quando enquadrados na evolução geológica regional e necessitam de confirmação por estudos adicionais.

O capítulo VII, um resumo publicado na Revista Pesquisas sintetiza os estudos que permitiram a descoberta de dois novos minerais, a atroarita, cuja amostra foi encontrada pelo autor desta tese e a waimirita, coletada pelo geólogo José Maximino Tadeu Miras Ferron. As caracterizações completas destes minerais encontram-se em andamento, com a nossa participação, mas já fora do escopo desta tese. Em caso semelhante, destaca-se aqui, a coleta e os estudos preliminares, efetuados por este autor, que levaram ao reconhecimento de dois minerais raros, a gargarinita e a fluocerita (vide trabalhos em anexo).

No capítulo VIII, integram-se todos os resultados e formula-se o modelo genético para a mineralização de criolita de Pitinga.

## **2 LOCALIZAÇÃO**

O distrito mineiro de Pitinga localiza-se no município de Presidente Figueiredo, estado do Amazonas, distando 280km ao norte de Manaus. O acesso via terrestre é efetuado pela rodovia BR-174, sentido Manaus-Boa Vista, até o km 245. A partir deste ponto, segue-se por 55km, por estrada vicinal não pavimentada, até atingir a mina de Pitinga. Uma pista de pouso permite o acesso de aviões de porte médio.

### 3 HISTÓRICO E JUSTIFICATIVA

A cassiterita aluvionar de Pitinga foi descoberta por Veiga Jr. *et. al.* (1979). A produção mineral iniciou-se em 1982 e, na metade dos anos 80, era a maior mina de estanho do Brasil. Subseqüentemente, foi descoberta a mineralização primária de Sn, Nb, Ta, Y, Zr e ETR associada ao granito Madeira, bem como bauxita associada aos platôs do granito madeira e rochas vulcânicas do Grupo Irocumé. Pouco depois, as sondagens na zona central do granito Madeira ( fácies albita granito) revelaram a existência de um depósito de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) com cerca de 14 milhões de toneladas distribuídas no minério criolítico disseminado e maciço.

Atualmente, a produção em Pitinga está sendo direcionada para a exploração do minério primário. A viabilização econômica do Projeto exige a máxima otimização da produção/beneficiamento do Nb e do Ta, além da expectativa futura de exploração da bauxita. Neste contexto, a exploração da criolita é considerada estratégica para o desenvolvimento do distrito mineiro e poderá ser direcionada para os seguintes segmentos:

- obtenção de ácido fluorídrico utilizado na planta de produção de óxidos de Nb e Ta;
- metalurgia do alumínio onde a criolita, basicamente, é usada no banho de fusão em que a alumina é submetida para a redução eletrotérmica do alumínio(Kahn, 1991);
- disponibilidade de criolita natural incentiva o desenvolvimento de rotas que permitam a produção de fluoreto de alumínio ( $\text{AlF}_3$ ), permitindo a entrada da Mineração Taboca no ramo dos fluoretos (Machado, 1992).

Diante do exposto, ficou evidenciado o interesse direto da Mineração Taboca na realização de um estudo sobre o depósito criolítico, assim como numa avaliação do potencial da região para prospecção deste bem mineral. Este interesse foi explicitado pela liberação do autor, então geólogo daquela empresa, para realizar seu doutoramento na UFRGS, o que ocorreu no ano 2000, mas os recursos para pesquisa ainda eram bastante limitados.

A equipe da Universidade Federal do Rio Grande do Sul envolvida na pesquisa em Pitinga constitui o grupo de pesquisa CNPq “Mineralogia e geoquímica de depósitos

minerais” e faz parte do projeto PRONEX “Controles geoquímicos e metalogenéticos e evolução crustal”, no qual desenvolve pesquisas sobre depósitos de fluorita, geoquímica do F e mineralizações associadas no Sul do Brasil. A dissertação de mestrado do autor (Minuzzi, 1999), versando sobre os greisens estaníferos da região de Morrinhos (RS), enquadrou-se nos trabalhos do grupo junto ao PRONEX. O estudo da mineralização de criolita associada a um granitoestanífero em Pitinga enquadra-se perfeitamente, portanto nos interesses científicos de todos, além de representar uma oportunidade para o grupo de pesquisa iniciar sua atuação na Amazônia, a região mais importante do ponto de vista da pesquisa mineral no Brasil e, provavelmente, no mundo.

Em 2002 ocorreu a aprovação do Projeto FINEP/ADIMB/DNPM “Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia” que permitiu que a pesquisa em Pitinga fosse fortemente impulsionada, pois, entre 10 alvos selecionados pelo projeto, foram incluídos os alvos Estanho e Criolita de Pitinga. A execução do primeiro coube ao professor Dr. Roberto Dal’Agnol da Universidade Federal do Pará. O segundo foi coordenado pelo professor Dr. Artur Cezar Bastos Neto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e nele enquadra-se a presente Tese.

A criolita é um mineral de flúor muito raro. A única jazida até hoje explorada foi a de Ivigtut (Groenlândia) que produziu 12 milhões de toneladas de minério (criolita, siderita e sulfetos) desde o início do século XX até o fim dos anos 80, parando apenas quando as reservas se exauriram. Cerca de uma dezena de novos minerais foram descobertos neste depósito, cuja gênese (vide capítulo IX) é muito polêmica existindo duas linhas de interpretação, a que defende um modelo magmático e a que postula um modelo metassomático. A primeira baseia-se essencialmente em dados geológicos e de inclusões fluidas do depósito mas, em nosso entender, apesar do detalhe alcançado, não se encontra no modelo explicação para as composições química e mineralógica do minério não terem absolutamente nenhuma afinidade com aquelas do granito encaixante. Já no modelo metassomático encontra-se uma resposta para esta questão, pois os dados isotópicos indicam que o fluido responsável pela mineralização não tem nenhum vínculo com a encaixante. Entretanto, o modelo não propõe nenhuma explicação para a marcante zonação do depósito que, em nossa opinião, dificilmente poderia ser atribuída ao processo metassomático. Outro fato relevante é que os estudos isotópicos são praticamente restritos à encaixante, pois, na época destes trabalhos, quando a aplicação de métodos isotópicos em metalogênese passou a ser corriqueira, o minério já havia sido todo explorado. O mesmo pode-se dizer de outros estudos

geoquímicos como, por exemplo os elementos terras raras. Em suma, além do depósito de Pitinga, a única jazida de criolita que existiu foi muito pouco estudada no que tange a geoquímica do minério, de modo que seu modelo genético nunca pode ser bem definido.

Diante do acima exposto, conclui-se que a mina Pitinga se apresenta como uma oportunidade única para efetuar o estudo detalhado de um depósito raro e muito especial no que tange a sua paragênese. Embora uma série de estudos detalhados já tenham sido realizados no albita granito, resultando em duas linhas de interpretação para a gênese da mineralização de criolita, o modelo magmático (Lenharo, 1999 e Costi, 2000) e o modelo metassomático (Horbe *et al.* 1985 e Teixeira *et al.* 1991), o fato é que estes trabalhos foram direcionados a aspectos petrológicos do albita granito e à mineralização de estanho. Nestes modelos, a gênese da mineralização de criolita foi incluída de forma coerente nos esquemas evolutivos propostos para o albita granito, mas não foi objeto de estudos específicos em nenhum dos casos.

#### **4 OBJETIVOS**

Os dois objetivos principais deste trabalho são:

- A formulação de um modelo genético para a mineralização de criolita associada à fácies albita granito do Granito Madeira na mina Pitinga;
- Fornecer subsídios para a otimização da exploração dos minérios de criolita disseminado e maciço e minerais associados.

Para atingir estes objetivos, o estudo deve alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Detalhar, descrever e interpretar as características petrográficas, petrológicas, estruturais e geocronológicas da rocha encaixante imediata ao corpo de minério criolítico maciço;

- Investigar a existência de controles litológico, estratigráfico e/ou estrutural da mineralização de criolita; descrever e interpretar as características do minério quanto à distribuição e forma dos corpos de minério;

- Descrever e interpretar as características texturais, mineralógicas e paragenéticas dos corpos de minério criolítico e zonas de alteração hidrotermal associadas, com vistas a identificar a natureza geral dos fluidos mineralizantes e sua evolução temporal;

- Descrever e interpretar as características texturais, químicas e mineralógicas de co-produtos (já conhecidos ou identificados ao longo deste trabalho) associados direta ou indiretamente ao depósito criolítico maciço;

- Efetuar estudos geoquímicos necessários para a determinar as condições de formação do minério criolítico;

## 5 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos propostos, a pesquisa sobre o depósito criolítico e os minerais de Nb e Ta abrange vários aspectos, visando o conhecimento exaustivo de seu enquadramento geológico regional e suas características genéticas. As tarefas desenvolvidas compreenderam as seguintes etapas e métodos:

- **Compilação de dados:** Compilação de informações constantes de artigos publicados, relatórios inéditos, mapas geológicos, geofísicos, geoquímicos e qualquer informação adicional disponibilizada sobre o depósito criolítico maciço e a encaixante albita granito, visando o cadastramento da informação e suporte estratégico para estudos subseqüentes;

- **Mapeamento geológico:** Complementação do mapeamento litológico na escala 1:1.000 do albita granito Madeira.

- **Estudo do corpo de minério:** levantamento detalhado do depósito criolítico maciço, suas encaixantes imediatas, definição de diferentes fases ígneas, metassomáticas e de mineralização em testemunhos de sondagem, com vistas ao conhecimento dos controles estratigráficos e litológicos locais. Detalhamento da extensão lateral e vertical das propriedades estruturais, texturais e mineralógicas. Coleta sistemática em diferentes porções do depósito, rochas de alteração hidrotermal e encaixantes imediatas em afloramentos e testemunhos de sondagem para estudos petrográficos, paragenéticos, litogeoquímicos e isotópicos (geocronologia) da mineralização.

- **Estudos petrográficos:** Elaboração, descrição, e interpretação textural e mineralógica de lâminas delgadas dos diversos litotipos que compõem o depósito criolítico maciço e encaixante.

- **Análises químicas e interpretações petrológicas:** Realização de análises químicas em criolita, fluorita e rocha total, compreendendo óxidos de elementos maiores, elementos menores, elementos traços e elementos terras raras, objetivando subsidiar a interpretação de ambiente geológico da área mineralizada.

- **Análise de Minerais:** Análise de espécies minerais de minério por meio de microsonda eletrônica (MSE), microscópio eletrônico de varredura (MEV), difração de raio x (DFRX) e ICP-MS, para detalhar a sua composição e identificar eventuais elementos economicamente importantes camuflados na estrutura de minerais.

- **Estudo de isótopos radiogênicos:** Determinação da idade do evento mineralizante empregando os métodos Pb-Pb em rocha total, galena, feldspato e pirocloro e Sm-Nd em gargarinita, criolita e rocha total. Determinação da fonte do sistema mineralizante (Pb-Pb e  $\epsilon$ Nd).

- **Estudo de inclusões fluidas:** Definição e descrição das características dos tipos de inclusões fluidas em criolita e quartzo e outros minerais propícios, objetivando as suas relações temporais com eventos mineralizantes e condições de pressão e temperatura de aprisionamento de fluidos.

- **Integração e Interpretação:** Integração e interpretação de todos os dados geológicos compilados e levantados, de caráter local e da escala de depósito, com indicação clara de resultados, definição progressiva de parâmetros indicadores de ambientes metalogênicos, controles e processos de mineralização, com proposta concreta de modelo genético.

# *Capítulo II*



## REVISTA BRASILEIRA DE GEOCIÊNCIAS

Órgão da Sociedade Brasileira De Geologia

Caixa Postal 04421 - Brasília - CEP 70919-970

e-mail: brod@unb.br, hjost@opengate.com.br

Brasília, 01 de agosto 2005.

DO: Editor da RBG  
 PARA: Orlando Renato Rigon Minuzzi  
 UFRGS - Instituto de Geociências  
 Av. Bento Gonçalves, 9500  
 Porto Alegre - RS  
 CEP 91501-970  
 (ominuzzi@ofm.com.br)

A-1617	MINUZZI ORR, NETO ACB, FLORES JAA, PEREIRA VP, FERRON JTMM	O depósito criolítico maciço e minério disseminado de criolita associados à fácies albita granito do granito madeira na mina Pitinga (Amazonas)
--------	---	---

Prezado(s) Autor(es).

Informamos que o artigo supra mencionado encontra-se em análise por membros do Corpo Consultivo da Revista Brasileira de Geociências, tão logo tenhamos o resultado entraremos em contato.

Colhemos a oportunidade para agradecer o prestígio emprestado por V. Senhoria à RBG e nos colocamos ao inteiro dispor.

Atenciosamente

José Affonso Brod  
 Editor da RBG

**O DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO E O MINÉRIO DISSEMINADO DE CRIOLITA ASSOCIADOS À FÁCIES ALBITA GRANITO DO GRANITO MADEIRA NA MINA PITINGA (AMAZONAS)**

**ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI,<sup>1</sup> ARTUR CEZAR BASTOS NETO<sup>2</sup>, JUAN ANTONIO ALTAMIRANO FLORES<sup>2</sup>, VITOR PAULO PEREIRA<sup>2</sup> & JOSÉ TADEU MAXIMINO MIRAS FERRON<sup>1,3</sup>**

1- Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGEO), Instituto de Geociências (IGEO), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Caixa Postal 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

2- IGEO, UFRGS, Caixa Postal 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

3- Mineração Taboca S.A. Vila Pitinga, Presidente Figueiredo, Amazonas.

**ABSTRACT**

THE MASSIVE AND DISSEMINATE CRYOLITE DEPOSIT IN THE PITINGA MINE (AM-BRAZIL). The cryolite ore is associated to the albita granite core facies of the Madeira granite at Pitinga Sn, Nb, Ta mine. In this peralkaline granite, disseminated cryolite is magmatic and hydrothermal. The magmatic paragenesis is characterized by inversions in the classical Bowen crystallization series due to high F contents in the magma. The cryolite massive deposit (CMD) has a mushroom form and is located at the apical granite zone. It is composed by several sub-horizontal bodies with 300 m diameter and until 30 m thick, distributed in two main cryolitic zones A and B with, respectively, 115 m and 150 m thickness. The paragenesis is cryolite (~85%) + quartz, + zircon, + k-feldspath ± galena, ± gagarinite and ± xenotime. Strong albitization and a pegmatite aureole presence testifie that the CMD zone was a preferential site for fluids circulation since the granite consolidation. The CMD was related to low temperature residual hydrothermal solutions ascending from deeper parts of the albita granite. These solutions distablized primary minerals promoting cryolite deposition (CMD and disseminated ore) and pyrochlore columbitization and zircon enrichment at the wall rock. Later white cryolite and fluorite depositions are related to fluid dilution by meteoric water apport .

*Keywords:* Pitinga mine, cryolite, albita granite, hydrothermalism, albitization, columbitization.

**RESUMO** A mineralização de criolita está associada à fácies albita granito de núcleo do Granito Madeira na mina de Sn, Nb e Ta de Pitinga, na qual constituirá um novo co-produto. O albita granito é uma rocha de afinidade peralcalina, textura magmática, composição mineralógica semelhante à de um pegmatito, e que possui duas gerações de criolita disseminada, magmática e hidrotermal. A paragênese magmática é caracterizada por inversões na seqüência de cristalização relacionada ao magma muito rico em F. A mineralização principal de criolita, o Depósito Criolítico Maciço (DCM), assemelha-se a um cogumelo lenticular instalado na zona apical, ao longo do eixo central vertical do albita granito. É formado por corpos sub-horizontais de criolita (extensão de até 300 m e espessura de até 30 m) concentrados em duas Zonas Criolíticas, A e B, com 115 m e 150 m de espessura, respectivamente. São constituídos por criolita (~85% p. vol.) + quartzo + zircão + k-feldspato ± galena ± gagarinita ± xenotímio. No entorno do DCM aprofundam-se as curvas de isotores do Nb e Ta. A zona do DCM foi local preferencial para circulação de fluidos desde a consolidação do albita granito, tendo ocorrido processo de albitização e a formação da “auréola pegmatóide”. A formação do DCM é atribuída a fluidos hidrotermais de baixa temperatura, residuais do albita granito, ascendentes de suas partes inferiores, que desestabilizaram os minerais de alta temperatura, gerando espaços para deposição de criolita. No entorno do DCM, os fluidos promoveram enriquecimentos no minério disseminado (columbitização do pirocloro e formação de criolita e zircão hidrotermais. A deposição da paragênese tardia (criolita branca e fluorita) é atribuída a uma diluição por fluidos meteóricos.

Palavras-chaves: criolita, albita granito, hidrotermal, albitização, columbitização.

## 1 INTRODUÇÃO

A criolita é um aluminofluoreto de sódio ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) composto idealmente (em peso) por 32,85 % Na, 12,85 % Al e 54,30 % F (Mineralogy Database 2005). O nome deriva do grego *krios* (gelo) e *lithos* (pedra), em referência ao brilho e ao índice de refração serem semelhantes aos do gelo. A criolita pura é incolor a branca. Os cristais com impurezas têm cor vermelha, marrom ou preta. A densidade varia entre 2,95 a 3,01 g/cm<sup>3</sup> e a dureza de 2,5 a 3. O sistema de cristalização é monoclinico, com

transição reversível para o sistema cúbico a  $565\text{ °C} \pm 5\text{°C}$ . Sob aquecimento gradual produz luminescência amarela que desaparece em temperaturas mais elevadas. A fusão ocorre a  $1000\text{ °C}$  com expansão de volume de 41% (*Pennsylvania Salt Manufacturing Company* 1950). Até a revisão de Bailey (1980), eram conhecidas no mundo apenas 18 ocorrências de criolita. A jazida de Ivigtut (Groenlândia) foi a única explorada, desde o início do século passado até 1986. O depósito da Mina Pitinga (Figura 1), única ocorrência confirmada no hemisfério sul, é o segundo caso com importância econômica.

A mina Pitinga é a maior produtora de cassiterita do Brasil. A cassiterita aluvionar, descoberta em 1978 (Veiga Jr. *et al.* 1979), é explorada desde 1980. O minério primário, associado à fácies albíta granito do Granito Madeira, foi descoberto em 1983. A criolita disseminada nesta rocha foi identificada em 1986. Em 1989, sondagens revelaram a ocorrência de corpos de criolita maciça, subseqüentemente investigados por 57 furos que permitiram a definição Depósito Criolítico Maciço (DCM). Atualmente, a produção em Pitinga está voltada para o minério primário cuja exploração deverá em breve atingir o DCM. Neste distrito mineiro, também foram cubados depósitos de bauxita. A exploração da criolita, matéria prima fundamental na metalurgia do alumínio, é, portanto, estratégica para o distrito.

A jazida de Sn associada ao albíta granito enquadra-se como um depósito de classe mundial, tendo Nb, Ta e criolita como importantes co-produtos, e a possibilidade de Zr, ETR, Y, Li e U serem aproveitados como sub-produtos. Trata-se do primeiro caso mundial de minérios de Sn e Nb associados em rochas graníticas de classificação peralcalina.

A mineralização de criolita de Pitinga está sendo pela primeira vez estudada em detalhe, no quadro do projeto FINEP/ADIMB/DNPM “Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia”. Em função da originalidade da mineralização, julgou-se oportuno centralizar este trabalho nas características básicas do depósito (morfologia, textura e paragênese do minério), comparando-as com a jazida de Ivigtut e efetuando uma revisão dos modelos genéticos propostos para a criolita de Pitinga.

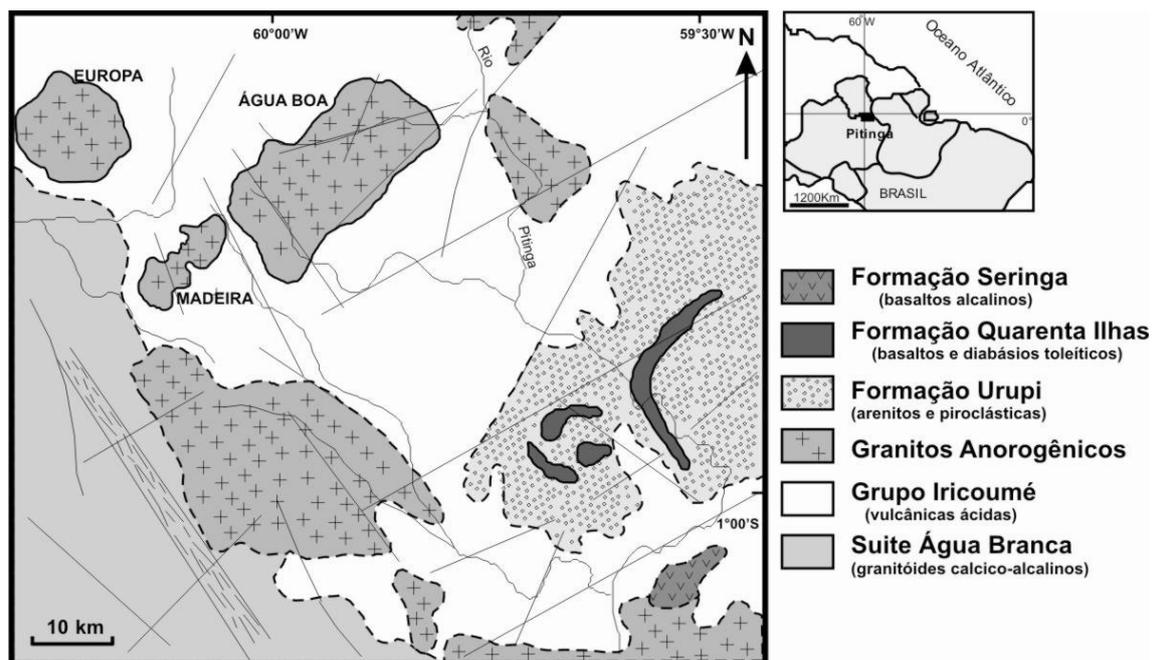


Figura 1 - Mapa geológico esquemático da região de Pitinga

## 2 METODOLOGIA

No presente trabalho foi revisto e complementado o mapa geológico do albita granito de Costi (2000), assim como foram revisadas descrições de furos de sondagem e de lâminas delgadas. O estudo do DCM foi efetuado a partir de 21 dos 57 furos de sondagem que cortam o depósito e de alguns furos mais afastados para estudos comparativos. Adicionalmente, os furos na parte sudoeste da mina foram revistos para verificar a continuidade lateral da fácies granito hipersolvus e executados 02 furos na borda sul do albita granito para verificar as suas relações de contato. No total, foram coletadas 337 amostras e descritas 62 lâminas delgadas.

No modelamento geológico do DCM e seu entorno, utilizou-se os dados de descrição e análises químicas de testemunhos do programa de pesquisa do DCM (Minuzzi *et al.* 1990, 1991 e Minuzzi 1992, 1993, 2002), efetuado com uma malha base de 50 m x 50 m, localmente adensada até 25 m x 12,5 m. Utilizou-se o programa *GEMCOM 4.11* que permitiu elaborar o modelo tridimensional do DCM e a provável cava da futura lavra a céu aberto. No total, foram analisados 1.780 intervalos para criolita, 1.090 intervalos para Sn, Zr, Nb, Y, Ta, Th, U e Rb, e codificados 14.833

intervalos geológicos, gerando-se 13 perfis verticais com espaçamento de 25 m a 50 m e 118 planos horizontais com espaçamento de 5 m.

### 3 TRABALHOS ANTERIORES

#### 3.1 Geologia Regional

A área da Mina Pitinga (Figura 1) localiza-se na porção sul do Escudo das Guianas (Almeida *et al.* e Gibbs & Barron 1983). Faz parte da Província Amazônia Central de Tassinari *et al.* (1999) e da Província Tapajós-Parimã de Santos (2000). As rochas mais antigas da região são biotita-monzogranitos isótropos de granulação média, calci-alcalinos da Suíte Água Branca de idades Pb-Pb em zircão de  $1960 \pm 20$  Ma e  $1938 \pm 37$  Ma, que ocorrem na porção sudoeste (Almeida *et al.* 1997). O Grupo Iricoumé é representado por rochas vulcânicas e piroclásticas ácidas, de composições riolítica a quartzo-traquítica, raramente riódacítica, datadas por Costi *et al.* (2000) em  $1888 \pm 3$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão). Estas rochas Grupo Iricoumé são intrudidas (Figura 1) por cerca de uma dezena de corpos da Suíte Intrusiva Mapuera, entre eles os corpos mineralizados Madeira e Água Boa. O termo Mapuera foi utilizado por Veiga Jr. *et al.* (1979) para designar todos os granitóides genericamente considerados como anorogênicos de tipo A que ocorrem na parte sul do Escudo das Guianas. Segundo Faria *et al.* (2000), são rochas isótropas, de composição alcalina a sub-alcalina, enquadradas no campo dos granitos tardi-orogênicos de Batchelor & Bowden (1985) e no domínio dos granitos intraplaca de Pearce *et al.* (1984). Veiga Jr. *et al.* (1979) descreveram na parte leste as unidades: (1) Formação Urupi (quartzo-arenitos e arcósios de ambiente continental, depositados em bacia isolada); (2) Formação Quarenta Ilhas (gabros); e (3) Formação Seringa (diques de rochas basálticas, datados por Araújo Neto & Moreira (1976) pelo método K-Ar em hornblenda em  $1079 \pm 18$  Ma).

### 3.2 Geologia Local e Mineralização

O Granito Madeira (Figura 2) abrange uma superfície de 60 Km<sup>2</sup>. As denominações empregadas para as suas fácies são correlacionadas na Tabela 1. Costi *et al.* (2000) determinaram idades (<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb em zircão) de 1824 ± 2 Ma (anfíbólio-biotita sienogranito), 1822 ± 2 Ma (biotita-feldspato alcalino granito) e 1818 ± 2 Ma (feldspato alcalino granito hipersolvus). Fuck *et al.* (1993) e Lenharo (1998) dataram o albíta granito em 1834 ± 6 Ma (U-Pb em zircão) e 1794 ± 19 Ma (<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb em zircão por SHRIMP), respectivamente.

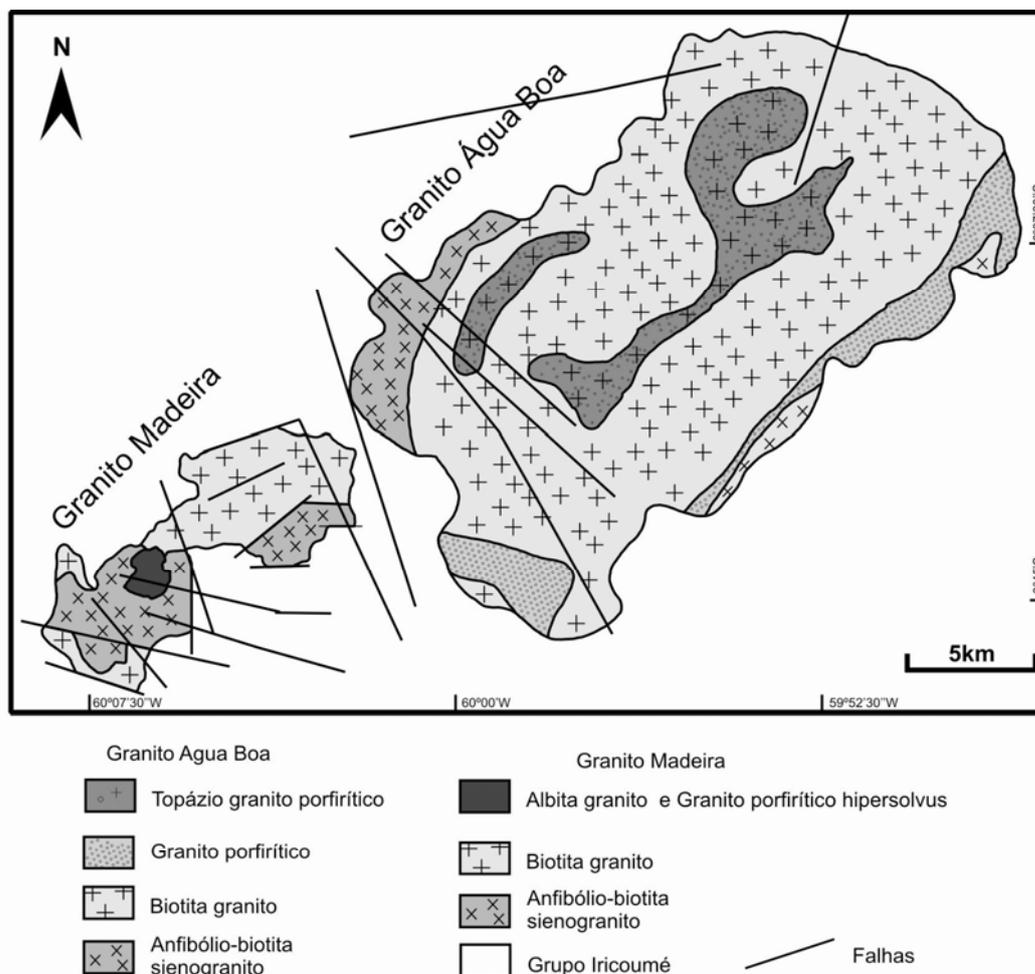


Figura 2: Mapa geológico dos granitos Madeira e Agua Boa, modificado de Costi (2000).

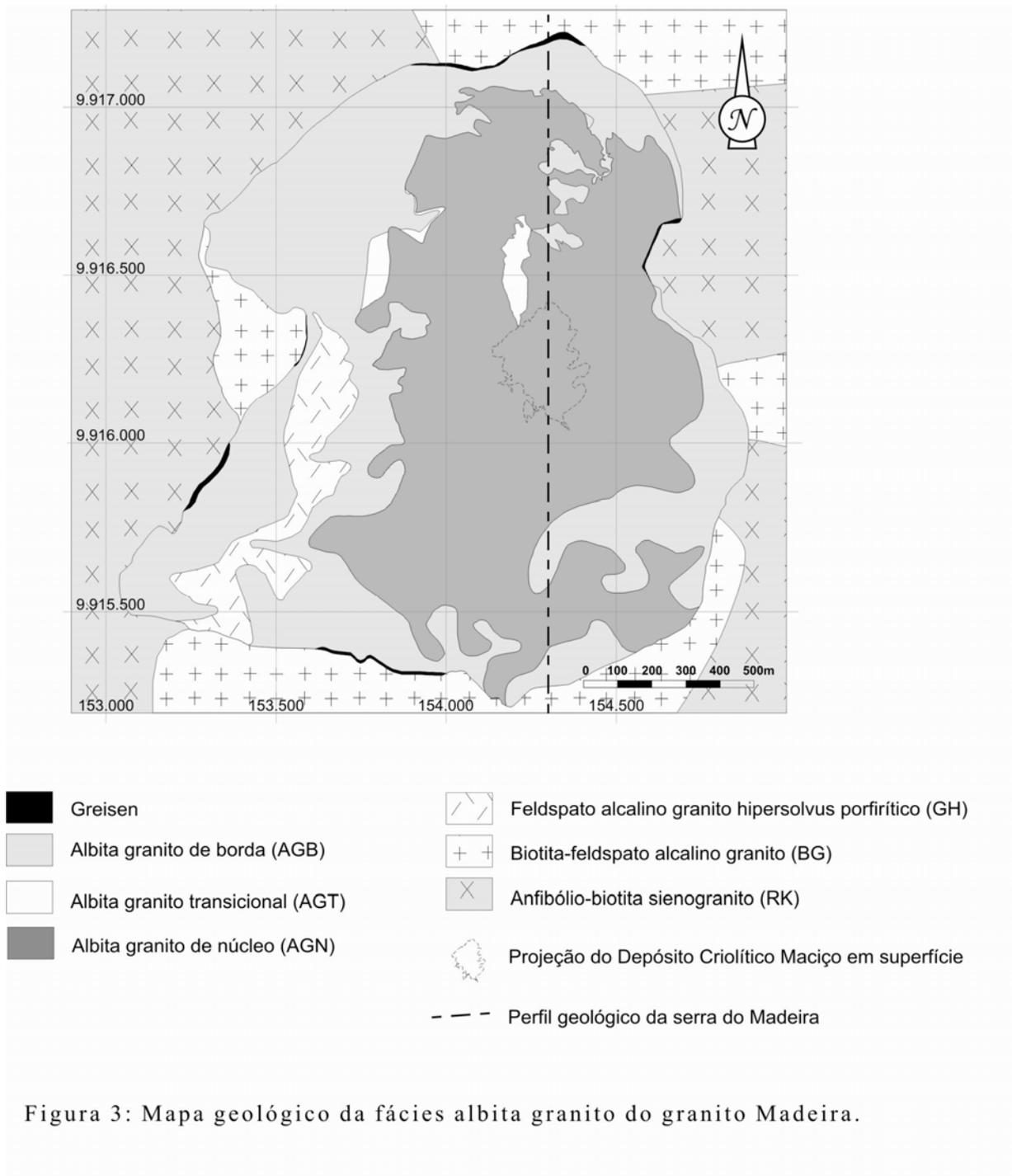
Tabela 1. Correlação das fácies do Granito Madeira propostas por diversos autores.

HORBE <i>et al.</i> (1985, 1991)	MINUZZI (1995)	COSTI (2000)	MINUZZI (2004)
Granito rapakivi	Granito rapakivi	Anfíbólio-biotita-sienogranito	Anfíbólio-biotita-sienogranito
Biotita granito	Biotita granito	Biotita-feldspato alcalino granito	Biotita-feldspato alcalino granito
	Granito alcalino porfirítico	Feldspato-alcalino granito hipersolvus porfirítico	Feldspato-alcalino granito hipersolvus porfirítico
Apogranito de núcleo	Apogranito de núcleo	Albita granito de núcleo (AGN)	Albita granito de núcleo (AGN)
		Transição albita granito de núcleo – albita granito de borda	Albita granito transicional (AGT)
Apogranito de borda	Apogranito de borda	Albita granito de borda (AGB)	Albita granito de borda (AGB)

A fácies anfíbólio-biotita-sienogranito é a mais precoce e em suas bordas ocorrem enclaves de rochas do Grupo Iricoumé. A textura é equigranular a porfirítica, com intercrescimentos micrográficos na matriz dos tipos porfiríticos, assim como intercrescimentos simplectíticos entre biotita e anfíbólio que sugerem cristalização em nível crustal raso. A rocha é metaluminosa, constituída de feldspato alcalino pertítico, quartzo e plagioclásio, tendo como acessórios, biotita, hornblenda, zircão, fluorita e opacos.

A fácies biotita-feldspato alcalino granito é intrusiva na anterior. É peraluminosa, sua textura é equigranular, localmente porfirítica, constituída por feldspato alcalino pertítico e quartzo, pouco plagioclásio, biotita em volume de varietal, enquanto fluorita, zircão, opacos e topázio são fases acessórias. A fácies feldspato alcalino granito hipersolvus porfirítico tem textura porfirítica com matriz de granulação fina a média, é constituída por feldspato alcalino e quartzo, enquanto o plagioclásio é representado pela albita tardia que ocorre como pertitas nos indivíduos de feldspato alcalino. Biotita, fluorita, zircão e opacos ocorrem como acessórios. Nesta fácies, são difundidas as feições de transformações metassomáticas sob a forma de albitização e epi-sienitização do feldspato alcalino granito hipersolvus. O contato com a fácies albita granito é transicional.

A fácies albíta granito (Figuras 2 e 3) tem uma área de ocorrência alongada na direção N-S, contrastando com a direção NE-SW do granito Madeira. É intrusiva nas fácies anteriores, com formação de pegmatitos e *greisens* nos bordos norte, noroeste, sul e sudoeste, respectivamente. Divide-se nas sub-fácies albíta granito de núcleo (AGN) e albíta granito de borda (AGB).



O AGN é um granito subsolvus, de textura porfirítica a seriada, granulação fina a média, coloração acinzentada, constituído essencialmente por quartzo,

albita e feldspato alcalino. Como acessórios principais ocorrem criolita, zircão, mica escura tetra-ferrífera, polilitionita, riebeckita, cassiterita, pirocloro, columbita e torita. O AGB tem textura similar ao AGN, coloração marrom escura a avermelhada. Segundo Costi (2000), é derivado da oxidação do AGN por um processo de autometassomatismo. É composto essencialmente por quartzo, albita e feldspato alcalino, como acessórios ocorrem zircão, fluorita, cassiterita, hematita, torita e columbita. A subfácies albita granito transicional caracteriza-se pela mudança de cores do AGN de cinza para amarelo, manchas avermelhadas esparsas com tendência para termos avermelhados dominantes.

As mineralizações no Granito Madeira são restritas à fácies albita granito. Os minerais de Sn, Nb, Ta, Zr e Y ocorrem na três subfácies. A criolita ocorre exclusivamente no AGN, de duas formas: (a) disseminada em todo o AGN e (b) maciça, formando o Depósito Criolítico Maciço (DCM) na zona central do AGN (Figuras 3 e 4). A fluorita ocorre disseminada como traços no AGT e com maior concentração no AGB (não econômica). Os minérios disseminados apresentam uma zonação vertical caracterizada pelo decréscimo dos seus respectivos teores em profundidade.

A gênese da mineralização de criolita foi abordada nos modelos metalogenéticos propostos para o depósito polimetálico. Estes são o modelo metassomático (Horbe *et al.* 1985 e Teixeira *et al.* 1991) e o modelo magmático (Lenharo 1999 e Costi 2000). Trata-se de trabalhos detalhados dirigidos para a mineralização de Sn e/ou para a evolução petrológica do albita granito, não apresentando dados detalhados do minério de criolita e da encaixante imediatamente adjacente ao DCM.

As reservas de Sn, Nb e Ta do albita granito são de 164 milhões de toneladas (medida), com teores médios de 0,14% de Sn, 0,20% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 0,024% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cubados até a cota 0 m (Pires *et al.* 1998). As reservas de criolita do DCM (Tabela 2) foram calculadas até a base da Zona Criolítica B (cota -162 m) (Teixeira *et al.* 1992).

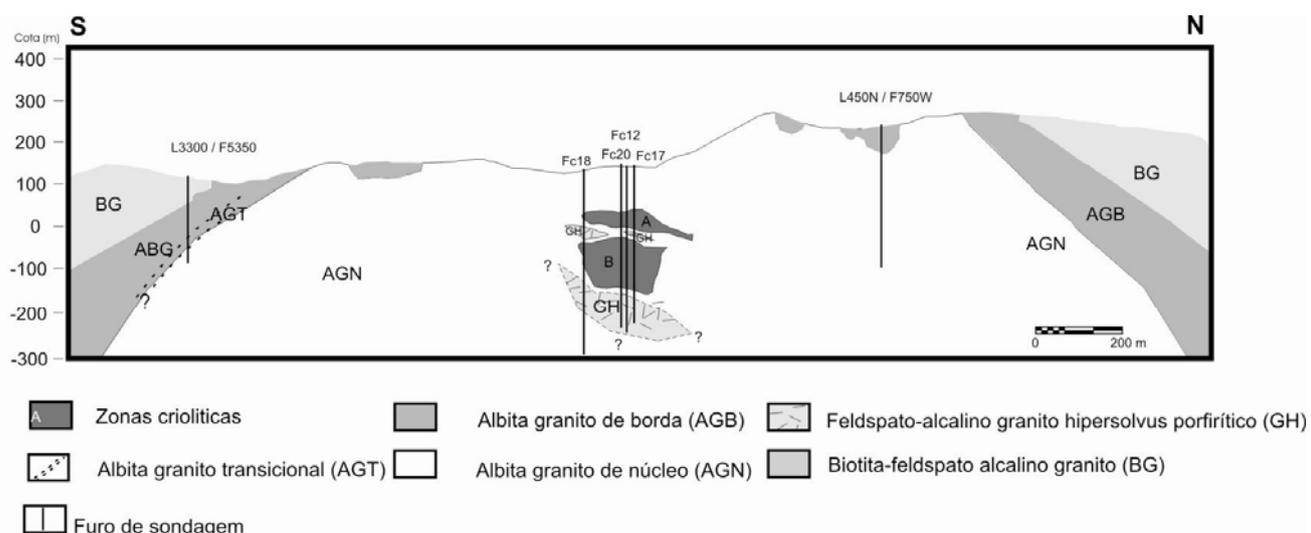


Figura 4: Perfil geológico do albita granito e encaixantes na serra do Madeira (mina Pitinga).

Tabela 2. Reservas do depósito criolítico maciço (fonte: Mineração Taboca S.A).

Depósito Criolítico Maciço				
Reserva	Zona	ROM (t)	Teor % ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )	Criolita (t)
Medida	A	2.501.786	34,4	861.319
Medida	B	7.469.138	31,0	2.315.726
Total		9.970.924	31,9	3.177.045

## 4 RESULTADOS

As novas informações obtidas por mapeamento de superfície (Figura 3) e descrição de testemunhos de sondagem recente modificaram de forma significativa o mapa geológico do albita granito e suas encaixantes. A delimitação do corpo de granito hipersolvus alongado na direção N-S e a identificação de fácies transicionais entre o AGN e o AGB, também alongadas nesta direção, destacaram ainda mais o caráter discordante do albita granito em relação à orientação geral do Granito Madeira. Os *greisens* revelaram-se mais extensos e contínuos do que anteriormente suposto, especialmente na borda sul do albita granito. Os furos de sonda efetuados na borda sul do corpo não confirmaram a existência de granito *hipersolvus* sob o albita granito inferida por Costi (2000) nesta parte da mina. Na borda sul, o ângulo de contato entre o albita granito e o biotita granito é da ordem de 25° mergulhando na direção sul. Passa

para 38°N no bordo norte e 45°W no bordo oeste. No bordo leste, o ângulo de contato ainda não está bem definido.

O AGN é uma rocha cinza, com textura inequigranular, granulação fina a média. O caráter isotrópico é localmente mascarado por um fraturamento de direção N-S subvertical que afeta também a encaixantes. Texturas de fluxo ocorrem localmente, marcadas pela orientação de micas, anfibólio e albita. Em superfície, como em profundidade, ocorrem variações para rochas de textura seriada fina a média. Nas variedades porfíricas, os fenocristais de quartzo de granulação média a grossa encontram-se imersos em matriz de granulação fina. Corpos de albita em forma de lentes maciças distribuem-se aleatoriamente. As interdigitações da subfácies AGN com a fácies feldspato alcalino granito hipersolvus foram observadas em testemunhos, sendo salientes as feições de albitização deste último.

#### **4.1 Estudos petrográficos do albita granito de núcleo com criolita disseminada**

A evolução paragenética encontrada na zona do DCM é apresentada na Figura 5. A textura predominante no AGN é porfírica, também ocorre textura seriada e transição entre ambas. Os fenocristais de quartzo e ortoclásio e/ou microclínio (pertítico) são arredondados a subarredondados. A matriz é constituída por albita, albita *en échequier*, quartzo, ortoclásio e/ou microclínio, micas, anfibólio, zircão, cassiterita, criolita, pirocloro e columbita. O quartzo, a albita e o feldspato potássico ocorrem em proporções semelhantes da ordem de 30% (p. vol.), são seguidos em abundância pela criolita (4%) e zircão (1%).

O quartzo ocorre como fenocristais e na matriz. Em ambos os casos, os cristais são anédricos, podem ser incolores e límpidos (Figura 6A) ou conter numerosas inclusões. As dimensões variam entre 0,30 mm a 3,70 mm (fenocristais) e 0,07 a 0,15 mm (matriz). Os contatos com o zircão (não metamictizado) são retilíneos (Figura 6B), assim como com biotita (Figura 6C), feldspato potássico (Figura 6D), pirocloro, columbita e cassiterita. Uma feição textural significativa é a corrosão dos fenocristais pela albita e criolita da matriz (Figura 6E). O contato com mica branca é irregular, porém, sem corrosão. Os fenocristais de quartzo contêm inclusões principalmente de albita e criolita (Figura 6F), subordinadamente zircão e, raramente, pirocloro. Em alguns casos, os minerais inclusos parecem estar associados a microfissuras lineares (Figura 6G) ou, mais raramente, fraturas curvilíneas às quais associam-se em conjunto

ou individualmente. Os contatos entre quartzo da matriz e albita da matriz são retilíneos a irregulares sem evidência de reação.

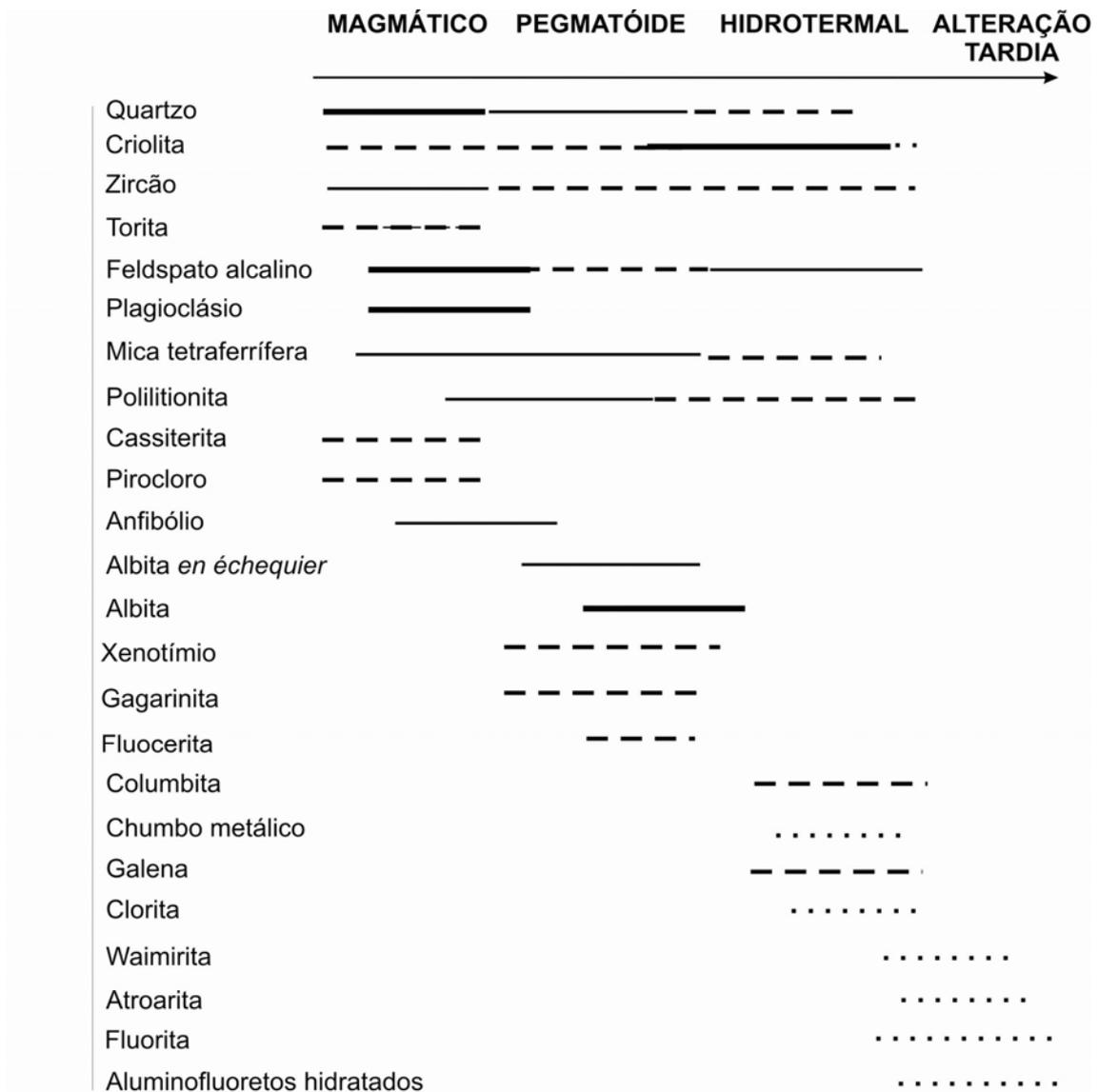


Figura5: Evolução paragenética na zona do Depósito Criolítico Maciço (albita granito encaixante, auréola pegmatóide e corpos de criolita maciça).

O feldspato alcalino ocorre como fenocristais de ortoclásio e/ou microclínio (Figura 6D), geralmente turvos, com dimensões médias, em torno de 4 mm, podendo atingir 7,60 mm. A pertitização é uma feição difundida, que se acentua em profundidade com desenvolvimento de termos mais albitizados. Os contatos entre os fenocristais de quartzo e feldspato alcalino são retilíneos, enquanto com a matriz albitica é reativo. Evidências de albitização são freqüentes, como, por exemplo, a formação de albita *en échequier* (Figura 6H) em cristais de até 1,0 mm.

A albita ocorre sob três formas texturais, correspondendo, provavelmente, a três gerações distintas. A primeira, mais precoce e mais abundante, encontra-se preferencialmente na matriz da rocha como cristais euédricos a subédricos, límpidos, com geminação difusa a nítida segundo a lei da albita (Figura 7D), dimensões entre 0,04 mm a 0,481 mm e contatos reativos com a criolita. Mais raramente, a albita ocorre como inclusão ou na borda de feldspato alcalino. O segundo tipo de albita tem macla *en échequier*, ocorre como cristais de até 3,70 mm, formados, principalmente, em substituição ao feldspato alcalino (Figura 6H). Na matriz, ocorre na forma de indivíduos com dimensões de 0,27 mm a 1,03 mm, maiores do que a albita mais precoce (Figura 7E). No contato com a biotita, desenvolvem-se finos cristais de mica branca (Figura 7F). O terceiro tipo de albita, provavelmente mais tardio, é representado por cristais com maclas difusas que ocorrem na matriz (Figura 7G) ou como cristais diminutos (0,08 mm a 0,15 mm) sobre a albita *en échequier*. A criolita disseminada pertence a pelo menos duas gerações, todas com baixo índice de refração, quase isotrópicas e raramente apresentando maclas. A criolita precoce ocorre mais freqüentemente como cristais (0,02 mm a 1,05 mm) com formas subédricas a anédricas (freqüentemente arredondados) disseminados na matriz das rochas porfíricas, freqüentemente associada com o zircão precoce com o qual encontra-se em equilíbrio (Figura 7G). Também ocorre comumente como inclusões ovóides (0,037 mm a 0,30 mm) em fenocristais de quartzo, também sem feições de corrosão com este mineral (Figura 6G). A criolita forma agregados irregulares a arredondados de granulação média a grossa, aos quais se juntam zircão, cassiterita, torita, micas da família polilitionita, opacos e, ocasionalmente, riebeckita. Estes aglomerados, considerados de formação tardia por Costi (2000), podem ser distinguidos em amostras de mão pela tonalidade escura e dimensões até centimétricas.

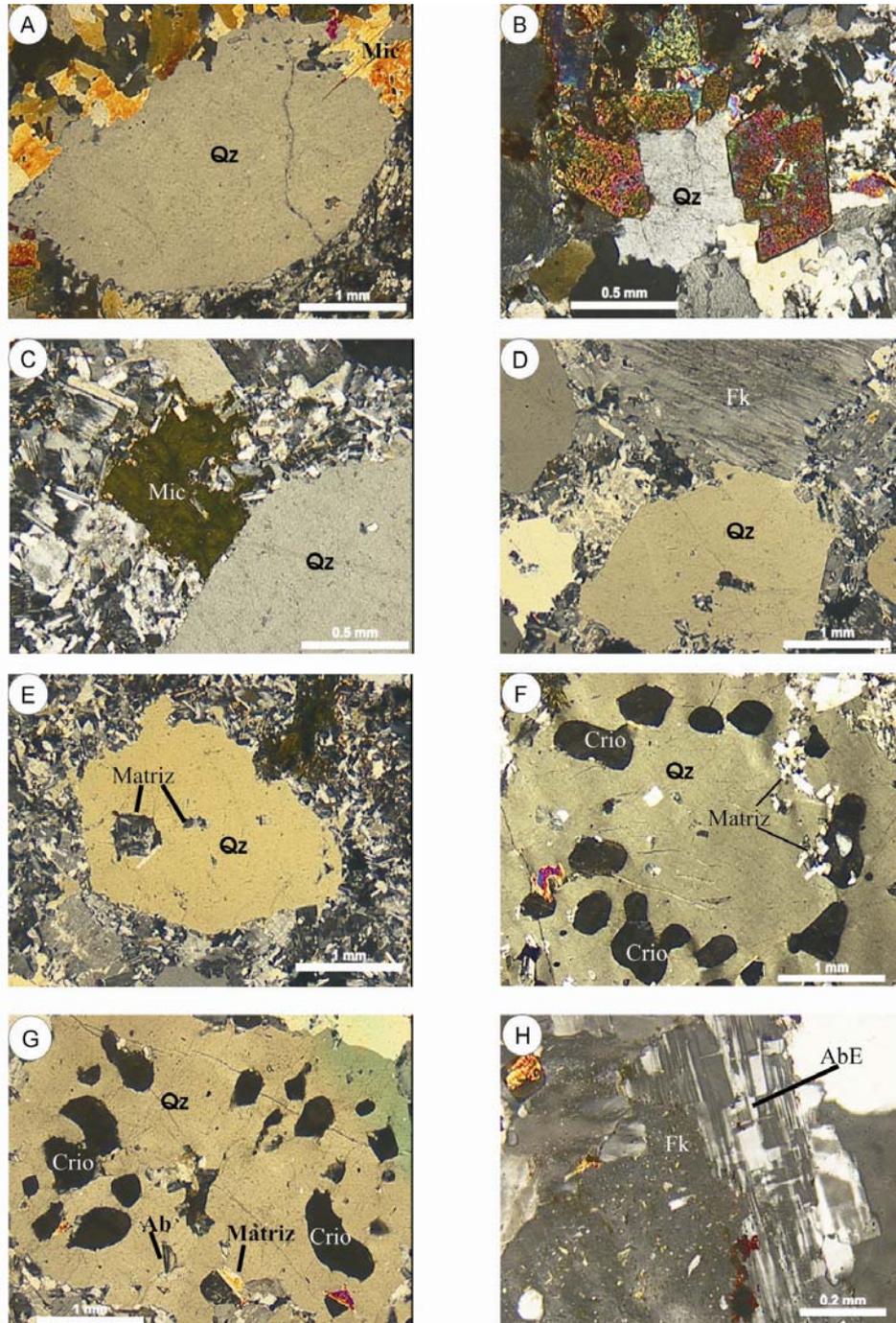


Figura 6: Fotomicrografias do albita granito de núcleo na zona do Depósito Criolítico Maciço: (A) Fenocristal de quartzo límpido com as bordas corroídas pela matriz; (B) Cristal de quartzo em contato retilíneo com cristais de zircão (não metamórfico); (C) Cristais de quartzo em contato retilíneo com biotita; (D) Contato em equilíbrio do feldspato alcalino com o quartzo, bordas do quartzo corroídas pela matriz albitica/criolítica; (E) Fenocristal de quartzo com bordas corroídas; (F) Fenocristal de quartzo contendo inclusões concêntricas de criolita e vênula preenchida por material da matriz formando pseudo-inclusões; (G) Fenocristal de quartzo com inclusões de criolita e albita possivelmente associadas a microfissuras; (H) Albita *en échequier* formada na borda do feldspato alcalino. Abreviaturas: (Qz) quartzo, (AbE) albita *en échequier*, (Crio) criolita, (Fk) feldspato alcalino, (Mic) mica, (Zr) zircão.

Nas amostras do AGN da zona do DCM, a criolita é mais abundante; três formas são típicas desta zona: (1) envolvendo totalmente ou parcialmente cristais de zircão magmático e de pirocloro (Figura 7H, 8A e 8H), apresentando coroas de reação com ambos (e também com a cassiterita), (2) formando aglomerados com mica (Figura 8D) e/ou zircão (Figura 8C), freqüentemente associados a fissuras e (3) finamente disseminada na matriz da rocha. Os cristais de criolita (de todos os tipos acima) podem apresentar microfissuras preenchidas por minerais possivelmente relacionados à sua alteração, tentativamente identificados como thonsenolita e prosopita. O zircão precoce é esquelético (Figura 7A), ocorre principalmente incluso em outros minerais, sem desenvolver auréolas metamórficas, com freqüentes concentrações de óxido de ferro nas bordas e dimensões em torno de 0,04mm. Uma segunda geração de zircão ocorre como cristais euédricos a subédricos (entre 0,14 mm e 1,55 mm) individuais ou formando os agregados acima descritos (com cassiterita, torita, mica, criolita, riebeckita e opacos) ou como cristais. O zircão considerado mais tardio também forma cristais euédricos e bem desenvolvidos, mas ocorre mais tipicamente associado com mica branca e criolita e não apresenta bordas reativas com esta geração de criolita.

O pirocloro ocorre como grãos de dimensões variáveis entre 0,07 mm e 0,41 mm, subédricos a euédricos, marrom a amarelo. É disseminado de forma intersticial aos cristais de albita e aos demais minerais acessórios (cassiterita, zircão, micas e anfibólio). Também ocorre incluso em quartzo e, eventualmente, em feldspatos. O contato com a albita e a criolita freqüentemente é marcado por bordas reativas, especialmente com este último mineral (Figuras 7H, 8A, 8E). Os contatos com zircão e quartzo são retilíneos, límpidos e não reativos. O pirocloro apresenta variações composicionais (Figura 8E) ligadas a um processo de alteração (columbitização) ocorrendo, a partir do pirocloro primário (U-Pb pirocloro), a formação sucessiva de Pb-U pirocloro, U pirocloro e columbita (Minuzzi 2004). Associadas à alteração do pirocloro, ocorrem inclusões de chumbo metálico e a formação de uma auréola rica em ferro.

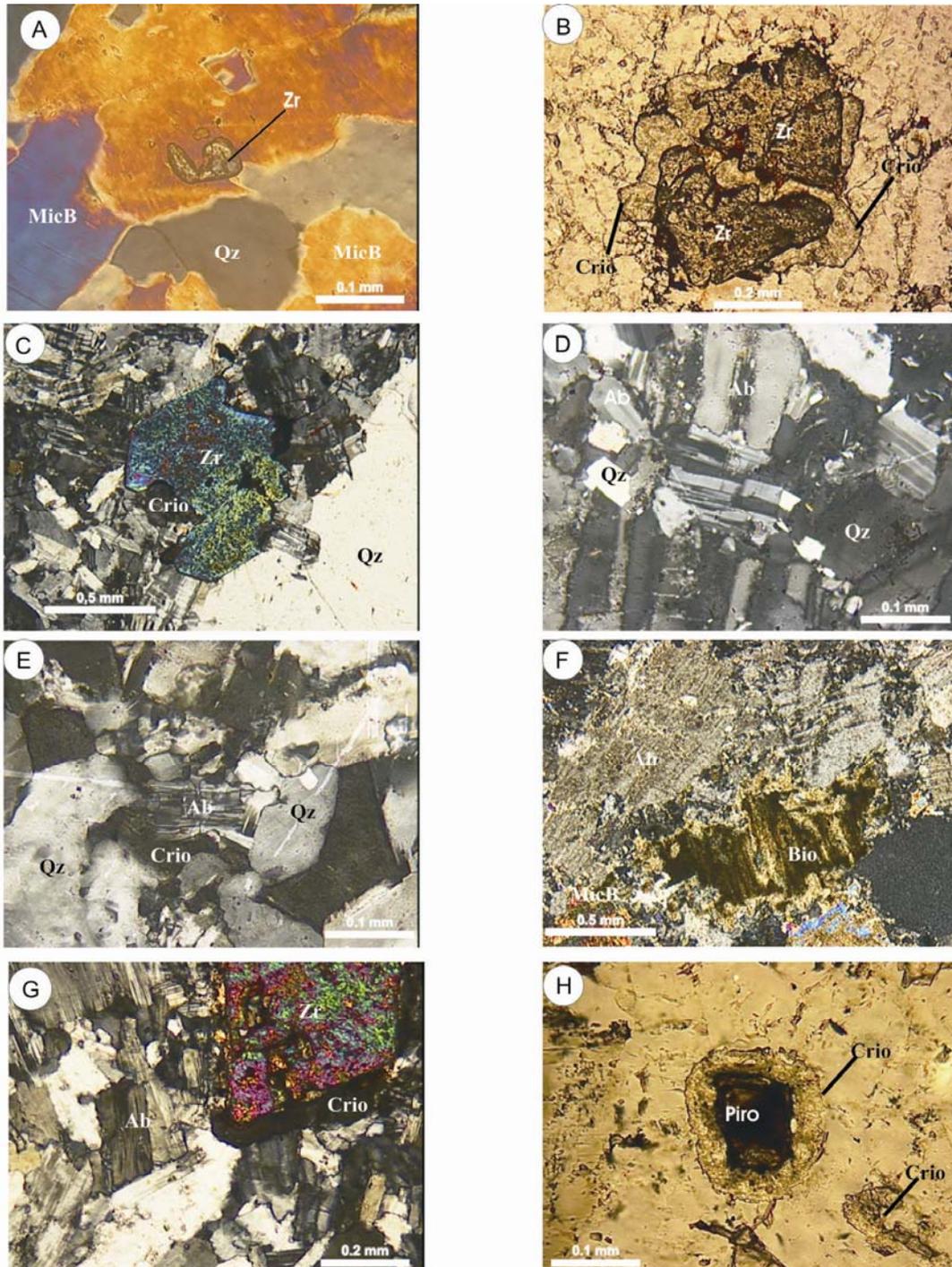


Figura 7: Fotomicrografias do albíta granito de núcleo na zona do Depósito Criolítico Maciço. (A) Zircão precoce, esqueletal, não metamórfico associado a agregado de mica branca; (B) Zircão com feições de corrosão pela criolita; (C) Zircão tardio em contato retilíneo com quartzo; (D) Albíta da matriz com maclamento difuso; (E) Albíta da matriz com maclas difusas e contatos reentrantes com a criolita; (F) Albíta e biotita da matriz com formação de mica branca no contato; (G) Criolita em equilíbrio com zircão que é corroído pela albíta da matriz; (H) Auréola de criolita com borda de reação com o pirocloro. Abreviaturas: (Qz) quartzo, (Zr) zircão, (Piro) pirocloro, (Ab) albíta, (Crio) criolita, (Bio) biotita, (MicB) mica branca.

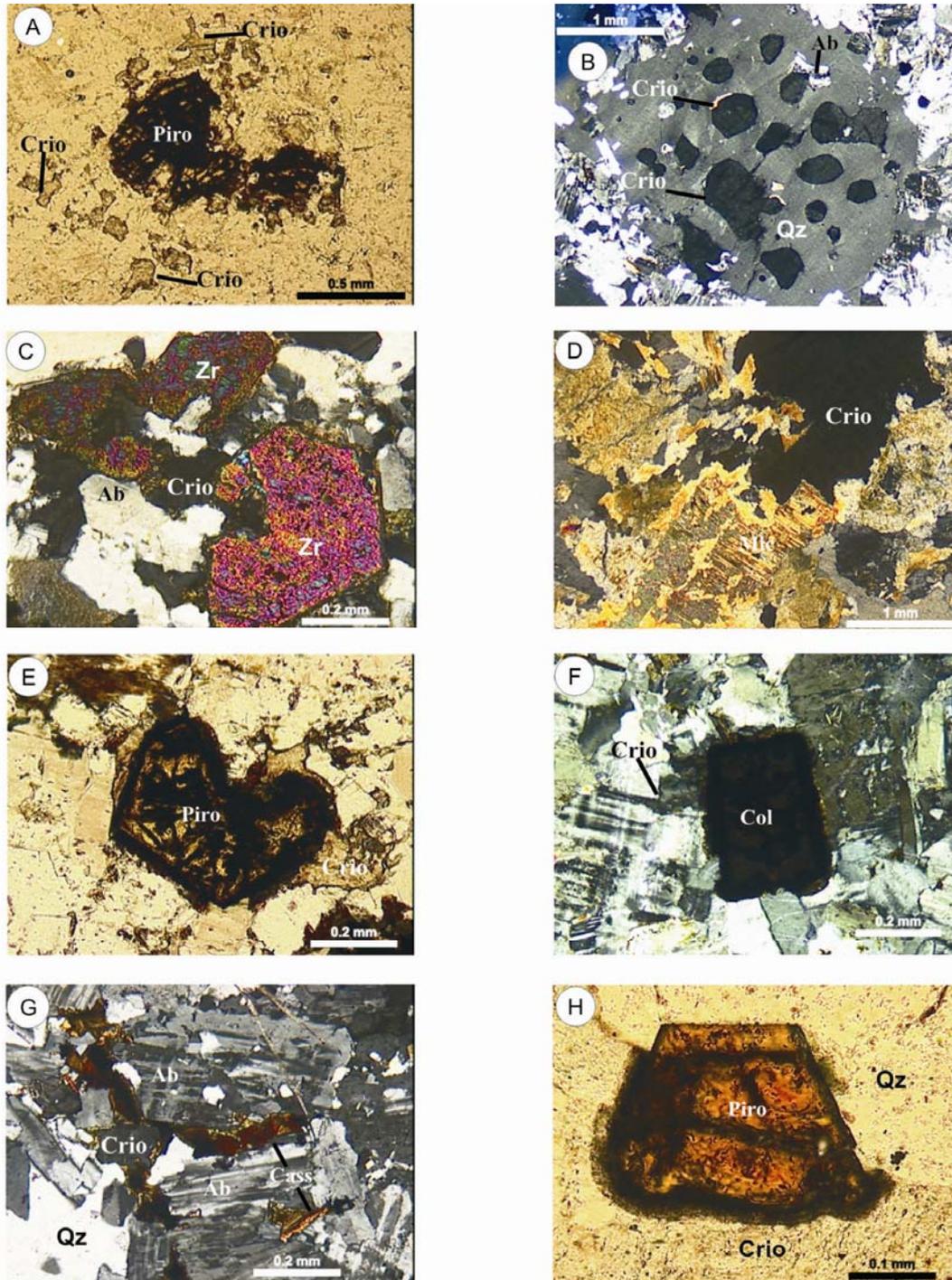


Figura 8: Fotomicrografias do albíta granito de núcleo na zona do Depósito Criolítico Maciço. (A) Pirocloro corroído por criolita; (B) Fenocristal de quartzo com inclusões ovóides de criolita, albíta e matriz; (C) Agregados de zircão e criolita com bordas reativas entre estes minerais; (D) Agregados de criolita e mica interdigitados; (E) Cristal de pirocloro em processo de columbitização, zonas claras (U-Pb pirocloro), zonas escuras (Pb-U pirocloro); (F) Columbita formada por alteração do pirocloro, com borda de óxido de ferro resultante da alteração; (G) Cassiterita disseminada na matriz; (H) U-Pb pirocloro em contato retilíneo com o quartzo e reativo com a criolita. Abreviaturas: (Qz) quartzo, (Zr) zircão, (Piro) pirocloro, (Col) Columbita, (Ab) albíta, (Crio) criolita, (Mic) mica, (Fk) feldspato alcalino.

A columbita (Figura 8F) encontrada na encaixante próxima ao DCM resulta da alteração do pirocloro. Seus cristais possuem formas e dimensões semelhantes às do pirocloro original, podendo conter relictos deste em quantidades variáveis. A cassiterita ocorre principalmente como cristais de 0,08 mm a 0,62 mm, associados à matriz (Figura 8G), geralmente subédricos a euédricos, com coloração castanho avermelhado, por vezes contendo inclusões do zircão primário. Também forma aglomerados com mica e zircão e riebeckita. Os cristais podem ser zonados (Figura 9A). Os contatos com a criolita e a albita são caracterizados por feições de corrosão por estes minerais (Figura 9B). Apesar da corrosão, em alguns casos, percebe-se a forma original dos cristais maiores de cassiterita (Figura 9C).

A riebeckita ocorre como cristais prismáticos (~0,10 mm), em alguns casos fibrosos, o contato é retilíneo com o quartzo da matriz e irregular com a albita. Localmente engloba feldspatos, criolita, zircão, pirocloro/columbita e opacos sugerindo uma cristalização tardia. A mica branca ocorre como cristais individuais de 0,074 mm a 2,73 mm ou em agregados com zircão e criolita (Figura 9D). A clivagem é destacada pela presença de óxidos de ferro. Outra variedade textural de mica branca ocorre como cristais de 0,039 mm a 0,11 mm, associados à alteração da biotita e do feldspato alcalino. A biotita ocorre na matriz (Figura 9E) como cristais subédricos de 0,60 mm a 0,30 mm, ou forma agregados de cristais com dimensões de 0,15 mm a 2,22 mm. Também ocorre em vênulas que cortam indistintamente a rocha (Figura 9F). Tem coloração marrom alaranjado a esverdeado, pleocoísmo forte a médio, e sua clivagem é destacada por hidróxidos de ferro.

A torita é geralmente opaca, com tamanho de 0,05 mm a 0,37 mm. Ocorre de modo intersticial na matriz, com auréola reativa em relação aos minerais vizinhos. Em fissuras radiais a partir da torita ocorrem minerais opacos. A waimirita (Figura 9G) e a atroarita (Figura 9H) são dois minerais novos (Minuzzi *et al.* 2003), ainda em estudo, que ocorrem em vênulas milimétricas cortando indistintamente o AGN.

## 4.2 Depósito criolítico maciço

### 4.2.1 Características gerais

O DCM é formado por um conjunto de corpos de criolita maciça, que ocorrem desde a cota (+)78 m até a cota (-)163 m, concentrados em duas zonas principais: Zona Criolítica A (ZCA), entre as cotas (+)78 m e (-)36 m, e Zona Criolítica B (ZCB), entre as cotas (-)10 m e (-)163 m (Figura 4). Entre as cotas (+)82 m e (+)55 m ocorrem corpos esparsos que podem representar uma terceira zona, quase totalmente erodida, denominada Zona Criolítica Zero.

Nos testemunhos de sondagem (efetuada verticalmente e sem coleta de testemunhos orientados), os ângulos de contato entre os corpos de criolita e a encaixante são variados, permitindo supor a presença de corpos desde horizontais até fortemente inclinados. As correlações laterais entre os diversos furos sugerem, entretanto, tratar-se predominantemente de corpos sub-horizontais com contatos irregulares. Neste sentido, observa-se que as projeções em plano horizontal das duas zonas criolíticas (Figura 10) não indicam nenhuma direção preferencial. Mesmo assim, a presença de veios inclinados e zonas de stockwork não pode ser descartada, podendo ser significativa. No topo da ZCA, na sua parte central, os corpos de criolita são horizontais a sub-horizontais. Afastando-se da zona central, eles têm mergulhos de 10° a 20° para os 4 quadrantes configurando uma forma de cogumelo. Nas demais porções, os corpos são sub-horizontais, com extensão de até 300 m e possança de até 30 m, e têm maior continuidade lateral na base da ZCA e no topo da ZCB. A maior concentração de corpos situa-se parte mediana da Zona B.

As formas das zonas criolíticas obtidas pelo modelamento (Figura 11) correspondem à forma que envelopa o minério economicamente explorável. Nos diversos perfis efetuados, a ZCA é a mais irregular, tanto lateralmente como verticalmente. No AGN, os teores de Sn, Nb, Ta decrescem de forma linear com a profundidade. O teor de corte do Sn, por exemplo, é de 0,1%, situando-se, em média, na cota (+)50 m. No entorno do DCM, as curvas de isoteor do Sn permanecem sub-horizontais (Figura 11B). Entretanto, as curvas do Nb (Figura 11A), acompanhadas pelo Ta (Figura 11C), aprofundam-se de forma muito destacada na região do DCM, onde a curva de 0,1% do Nb situa-se na cota (-)100 m (porção mediana da ZCB). No conjunto de perfis, constata-se a existência de enriquecimentos localizados de Nb e Ta em meio

às zonas criolíticas e uma tendência de maiores concentrações de Nb em profundidade ocorrerem na parte NE do DCM. As zonas criolíticas não exercem influência nas curvas de isótopos do U e Th.

A maior parte da ZCA encontra-se encaixada no AGN. Na sua parte inferior, ocorrem intercalações do granito *hipersolvus* albitizado, na forma de lentes interdigitadas, com espessuras que variam entre 5 m a 10 m, acompanhando a base da ZCA e o topo da ZCB. Neste local, o contato entre o GH e AGN é marcado pela ocorrência de fenocristais de feldspato alcalino do GH no AGN, constituindo prováveis relictos do primeiro no segundo. Observa-se albitização no GH e, em alguns casos, o contato entre os granitos é marcado por concentrações elevadas de criolita e zircão. No AGN intercalado nas zonas criolíticas, a albita *en échequier* é mais abundante e configura-se uma zonação vertical marcada pelo enriquecimento e maior desenvolvimento deste mineral em profundidade. Também ocorrem maiores concentrações de criolita disseminada (Figura 12A e 12B), atingindo até 50% do volume. A criolita disseminada é do tipo caramelo (ver abaixo), em cristais de dimensões entre 0,15 a 1,0 mm, em geral interdigitados com as micas. O GH que ocorre na base do DCM delimita o depósito, onde criolita, zircão, pirocloro e cassiterita tornam-se esparsos a ausentes. Neste local, o GH encontra-se intensamente alterado por processos hidrotermais, ocorrendo concentrações de mica branca e fluorita.

O DCM é bordejado por uma “auréola pegmatóide” (Costi 2000) no seu topo e laterais, sendo pouco desenvolvida ou inexistente na base. A auréola tem espessura de 0,5 m até 30 m e localmente interdigita-se com os corpos de criolita. É constituída por lentes irregulares a amendoadas de feldspato alcalino mesopertítico associado a quartzo leitoso e hialino (Figuras 12C, D, E) e, em menor proporção, por concentrações maciças de micas escuras, por criolita, galena e xenotima, sendo estes dois últimos de ocorrência mais localizada. No presente estudo, constatou-se que a galena e uma parte da criolita ocorrem em veios discordantes da auréola e que esta pode ser anterior ao DCM.

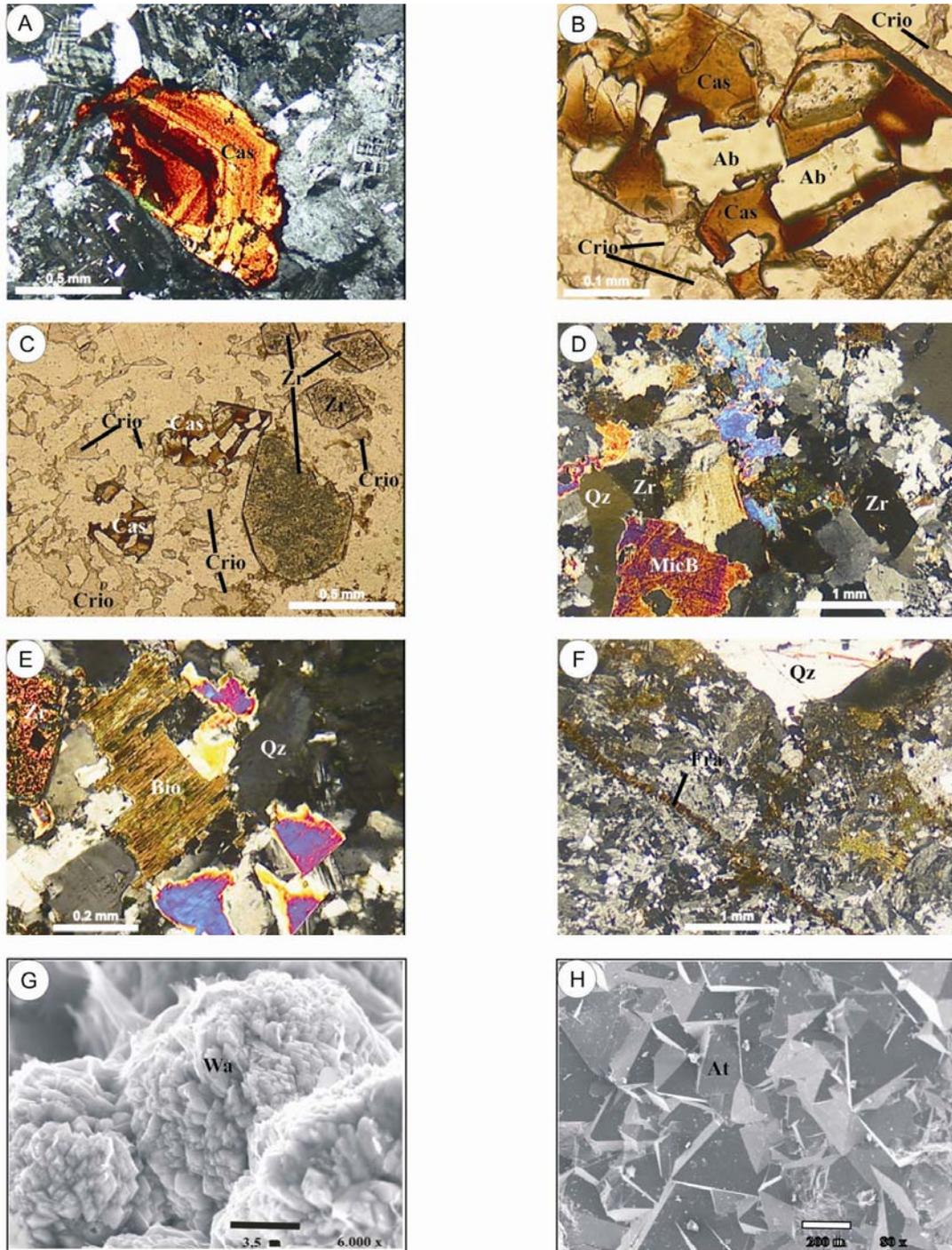
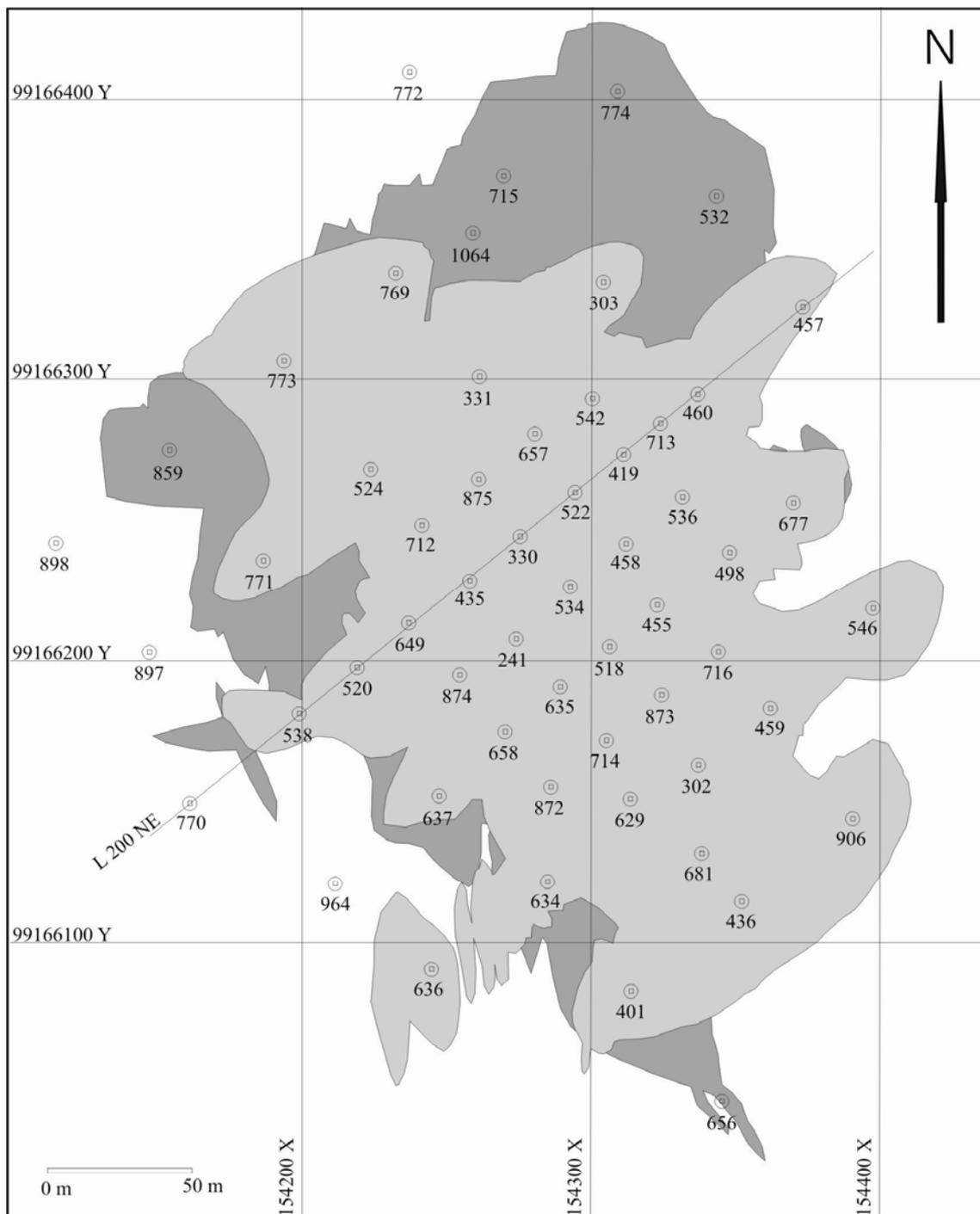


Figura 9: Fotomicrografias e imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura do albite granito de núcleo na zona do Depósito Criolítico Maciço (A): Cassiterita zonada; (B) Cassiterita corroída por criolita e albite; (C) Cassiterita e zircão corroídos por albite e criolita; (D) Agregado de mica branca, zircão e criolita; (E) Biotita, quartzo e albite da matriz; (F) Vênula de biotita; (G) Imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura de cristais de Waimirita em forma de roseta; (H) Imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura de cristais octaédricos de Atroarita. Abreviaturas: (Qz) quartzo, (Zr) zircão, (Cas) cassiterita, (MicB) mica branca, (Ab) albite, (Crio) criolita, (At) Atroarita, (W) waimirita, (Fra) fratura.



- Zona Criolítica A
- Zona Criolítica B
- Furo de sondagem rotativa

Figura 10: Projeção do Depósito Criolítico Maciço em superfície obtida pelo modelamento geológico com *software* GEMCOM 4.11, com a localização da malha de sondagem rotativa.

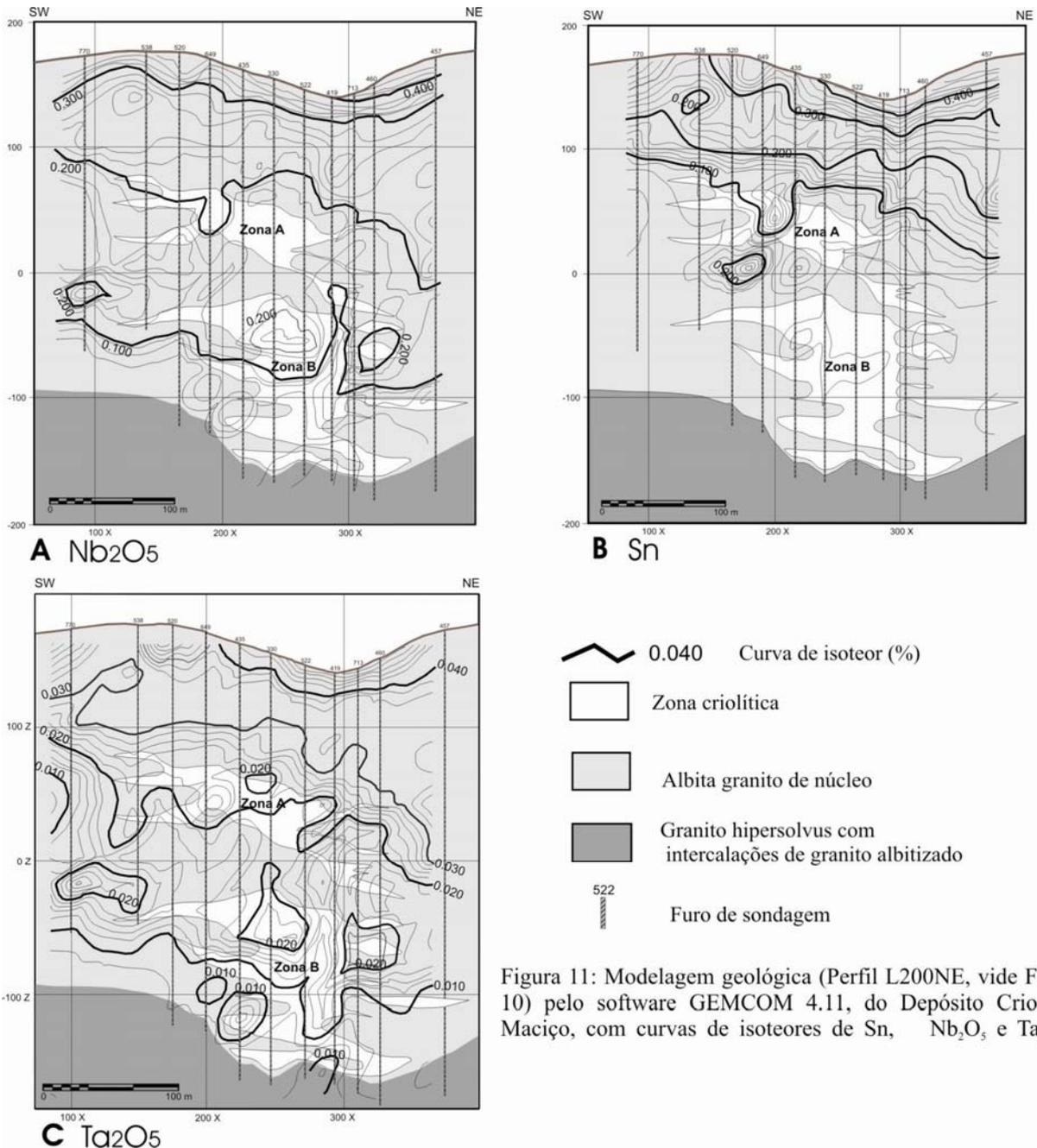


Figura 11: Modelagem geológica (Perfil L200NE, vide Figura 10) pelo software GEMCOM 4.11, do Depósito Criolítico Maciço, com curvas de isoteores de Sn,  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$ .

A criolita dos corpos maciços pode ser de três tipos (índices de cores em itálico). O índice de cores segue a classificação de Goddard *et al.* 1975. A criolita nucleada (Figuras 12I, 12J) tem a borda variando do marrom amarelado escuro (*10 YR 4/2*) ao marrom escuro (*5YR 2/2*) e o núcleo cinza claro médio (*N 6*), tipicamente forma os cristais mais euédricos e mais desenvolvidos dos veios. A criolita caramelo (Figura 12F, 12H), com cores do marrom amarelado escuro (*10 YR 4/2*) ao marrom escuro (*5YR 2/2*), ocorre formando uma massa maciça que englobando os cristais de criolita nucleada.

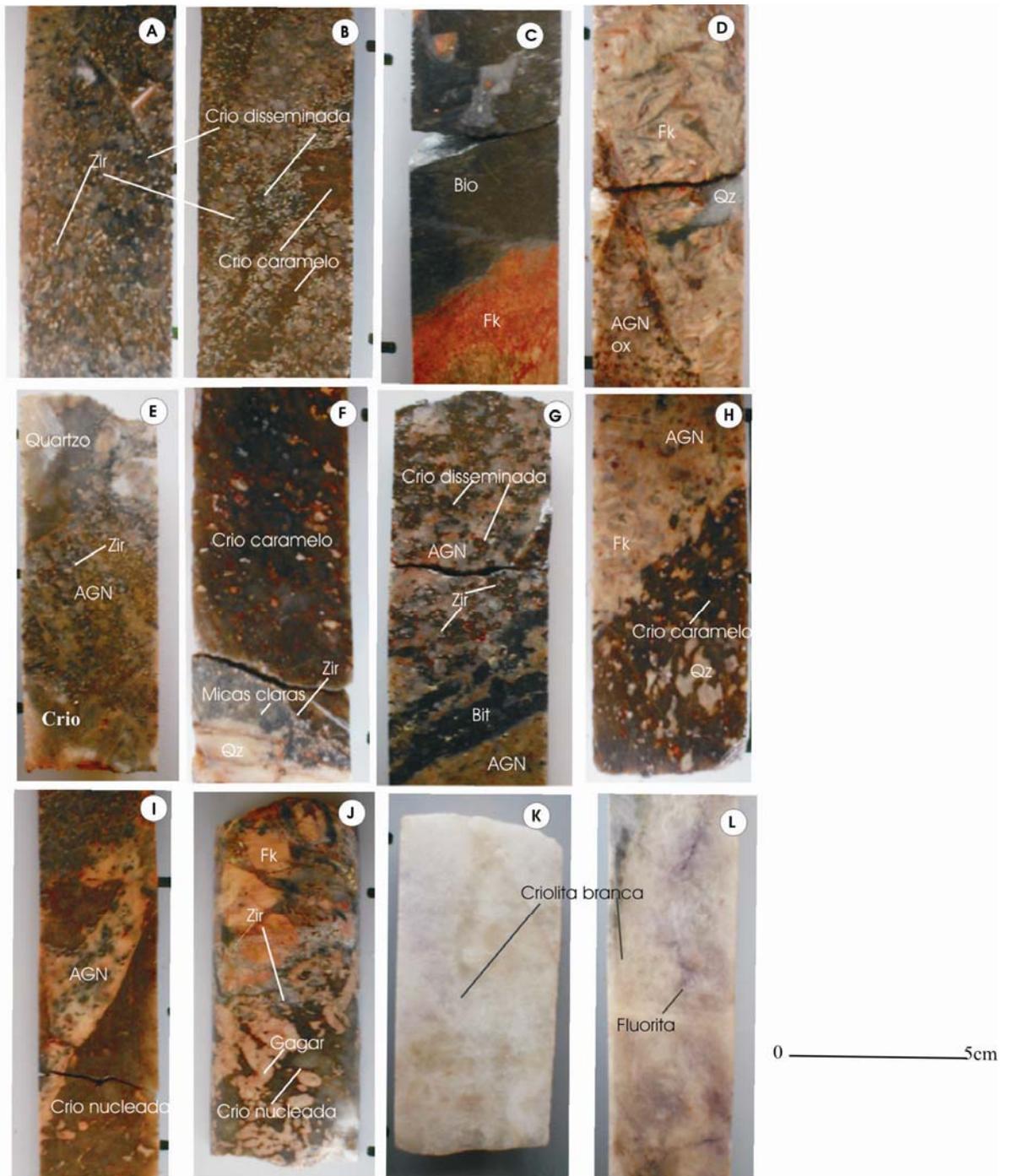


Figura 12: Fotografias de testemunhos do albita granito de núcleo e dos corpos de criolita: (A) Albita granito no contato com corpo de criolita com alta concentração de criolita disseminada (caramelo) e zircão (cinza); (B) Albita granito apresentando concentrações de criolita disseminada e lentes de criolita caramelo; (C): Detalhe da auréola pegmatóide com feldspato potássico e mica; (D): Auréola pegmatóide com feldspato potássico, quartzo em contato com albita granito oxidado; (E): Auréola pegmatóide com criolita, quartzo e alta concentração de zircão; (F) Contato da auréola pegmatóide (mica branca e quartzo leitoso) com o corpo de criolita caramelo; (G) Contato irregular entre o albita granito e o corpo de criolita, com lentes de biotita paralelas ao contato; (H): Contato triplice entre albita granito, auréola pegmatóide (feldspato potássico) e corpo criolítico (criolita caramelo e quartzo); (I): Corpo de criolita nucleada com relicto do albita granito; (J): Criolita nucleada com inclusões de gagarinita e zircão; (K): Corpo de criolita branca e caramelo subordinada; (L): Criolita branca com fluorita associada. Abreviaturas: (crio) criolita; (gagar) gagarinita; (zir) zircão; (Fk) feldspato alcalino; (bi) biotita; (qz) quartzo; (AGN) albita granito; (ox) oxidado.

A criolita branca (Figura 12K) tem uma cor cinza muito claro ( $N 8$ ) e pode ser muito translúcida, mais frequentemente, é composta por aglomerados de indivíduos finos, bem cristalizados, adquirindo um aspecto sacaroidal, localmente pode ser maciça, por vezes ocorrem feições que se assemelham a linhas de crescimento conferindo um aspecto incipientemente bandado.

O contato entre os corpos de criolita e a rocha encaixante ocorre de três formas. Pode ser marcado por uma auréola de mica branca e zircão (Figura 12F) com espessura de até 3 cm, localmente com forte oxidação da encaixante. Pode ser marcado por concentrações de biotita, criolita e zircão disseminados na encaixante (Figura 12G). Ou pode ser uma linha de contato definida com protuberâncias da criolita maciça na encaixante. Em lâmina petrográfica, são nítidas as feições de corrosão do quartzo e feldspato (mais notadamente a albita *en échequier*) da encaixante pela criolita da borda do veio maciço.

Na parte superior do DCM, ocorre criolita caramelo e, subordinadamente, criolita nucleada. Nos corpos intermediários, criolita caramelo (aqui mais clara) e criolita nucleada ocorrem em iguais proporções. Na parte inferior, a criolita nucleada é predominante, a criolita caramelo é ainda mais clara e, somente aqui, ocorre a criolita branca. Na base da ZCB ocorrem alguns corpos constituídos aparentemente só por criolita branca, com possança de até 2,20 m. Em alguns destes corpos ocorre fluorita associada (Figura 11L) e a encaixante é fortemente alterada.

#### **4.2.2 Observações petrográficas**

O contato entre a criolita dos corpos maciços e a encaixante é caracterizado por feições de corrosão (Figura 13A). Os corpos são essencialmente constituídos por criolita (~87% p. vol.) em cristais de até 15 mm de diâmetro, geralmente maclados. Predomina a geminação polissintética (Figura 13C). Em alguns cristais, o maclamento ocorre segundo uma direção preferencial e 2 direções oblíquas relacionadas à primeira (Figura 13D). Em outros casos, um mesmo cristal pode mostrar duas direções de maclamento independentes (Figura 13E) ou um maclamento aparentemente mais antigo superposto por outro que parece relacionado a fraturamento (Figura 13F). Fragmentos de cristais de criolita com finas maclas e diâmetro de até 0,52 mm ocorrem inclusos em cristais maiores. Localmente, no contato entre os grãos,

observa-se material microcristalino tentativamente identificado como mica. Maclas de aspecto romboédrico ocorrem mais freqüentemente em cristais menores (0,15 mm a 0,37 mm). Cristais maiores de criolita, em contato com cristais menores, podem apresentar fraturas paralelas aos seus limites. Em fraturas que cortam a criolita, ocorrem zonas de alteração com minerais tentativamente identificados como thonsenolita e prosopita.

Os demais minerais constituem em conjunto ~13% p. vol dos corpos. São principalmente quartzo, zircão e feldspato distribuídos por toda a extensão vertical do DCM, todos com dimensões em geral <0,15 mm, contrastando com a criolita. O zircão, idiomórfico e límpido, é idêntico ao zircão tardio do AGN. A gagarinita (Figuras 13E, G, H) (fluoreto de Y e ETR) ocorre desde a porção mediana até a base da ZCA (onde é mais abundante), como cristais (0,4 mm a 1,7 mm) inclusos ou cortados pela criolita. Apresenta exsolução de uma fase mineral com composição de fluocerita (Pires 2005) que também é cortada pela criolita. A fluorita, de cor amarela e violácea, ocorre na borda dos corpos de criolita branca ocupando espaços intersticiais às micas, preenchendo fraturas que cortam a criolita ou substituindo este mineral com formação de textura em cárie (Figura 13B).

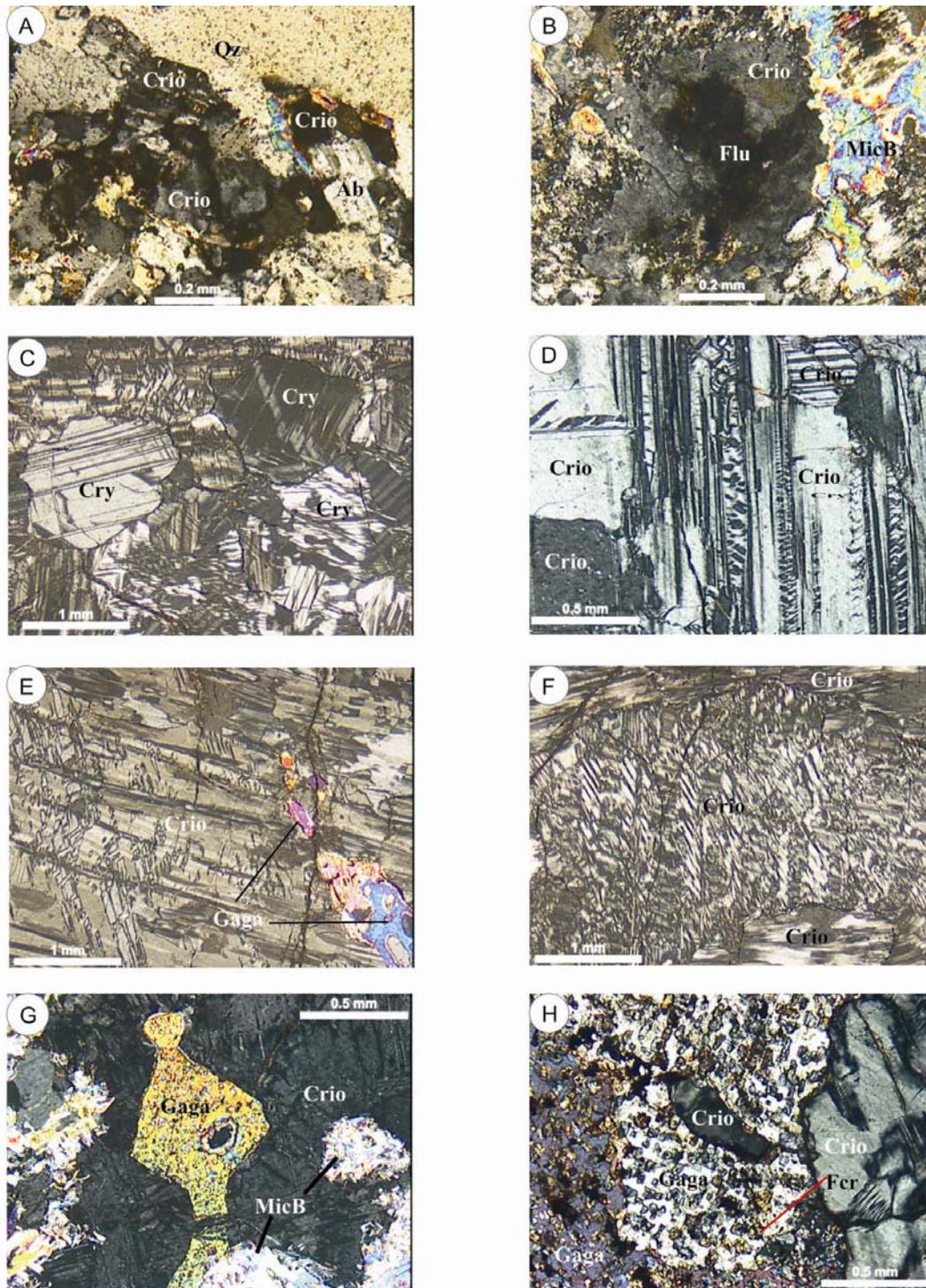


Figura 13: Fotomicrografias. (A) Criolita disseminada no albita granito no contato com o corpo de criolita com feições de corrosão do quartzo e albita da rocha; (B) Fluorita substituindo a criolita em textura tipo cárie; (C) Corpo de criolita formada por cristais maclados; (D) Corpo de criolita formada por cristais de maclamento complexo; (E) Cristal de criolita com duas direções de maclamento independentes, com inclusão de gagarinita; (F) Cristal de criolita maclada afetado por fraturamento; (G) Cristal de criolita envolvendo cristal de gagarinita; (H) Cristais de gagarinita com exsolução de fluorita (?). Abreviaturas: (Qz) quartzo, (Zr) zircão, (MicB) mica branca, (Ab) albita, (Crio) criolita, (Gaga) gagarinita, (Fcr) Fluocerita, (Flu) fluorita.

## 5 DISCUSSÕES

Segundo Costi (2000), o albita granito é sobrejacente ao granito *hipersolvus* e o conjunto representa uma intrusão lateral, em forma de folha, ligada a abatimento de caldeira, repousando sobre rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé. Esta interpretação limita a continuidade do depósito polimetálico em profundidade. O mapeamento geológico e os novos furos de sondagem da porção sul do albita granito evidenciam o mergulho centrífugo das lentes de *greisens*, a continuidade das subfácies AGN e AGB em profundidade e a inexistência de continuidade entre o granito *hipersolvus* sob o DCM e o afloramento desta fácies na parte sudoeste da mina. Configura-se para o albita granito uma forma dômica e a localização da mineralização primária disseminada na zona apical do mesmo. O limite inferior da mineralização é caracterizado por uma diminuição gradual dos teores e não por uma descontinuidade litológica/estratigráfica.

A forma geral do DCM assemelha-se a um cogumelo lenticular instalado ao longo do eixo central vertical do albita granito em pelo menos dois níveis (a Zona Criolítica Zero seria um terceiro nível). Outras evidências mostram que este eixo foi um caminho preferencial para os fluidos desde a consolidação do AGN. A primeira é a zonação vertical marcada pelo enriquecimento em albita *en échequier* no AGN intercalado nas zonas criolíticas. A segunda é a distribuição das curvas de isotores de Nb e Ta aprofundando-se na zona do DCM. A columbitização do pirocloro relacionada ao fluido formador do DCM (Minuzzi 2004) implica o enriquecimento de Nb e Ta na fase mineral neoformada em relação ao mineral original, mas não explica o enriquecimento na rocha que, conseqüentemente, foi anterior à formação do DCM. A terceira refere-se à localização abundante de fases pegmatóides ao longo deste eixo, representadas pela “auréola pegmatóide”.

O controle da migração de fluidos acima referido pode ter sido em parte tectônico, entretanto o conjunto de evidências neste sentido é precário e em parte contraditório. O alongamento do albita granito na direção N-S contrastando com a orientação NE-SW do granito Madeira sugere a intervenção de uma estrutura N-S. Entretanto, as curvas de isotores de Nb e Ta indicam um enriquecimento nestes elementos no sentido NE-SW. Segundo Pauly (1978), as maclas da criolita de Ivigtut são oriundas de efeitos mecânicos, indicando diferentes estágios de reorientação em resposta a situações de tensão de tectônica rúptil. Em Pitinga, a criolita maciça é

maclada, entretanto as Zonas Criolíticas A e B (Figura 10) não têm nenhuma direção preferencial que possa ser relacionada a uma tectônica rúptil ativa durante a formação do depósito. Por outro lado, não se observa, na rocha encaixante, estruturas ou variações litológicas horizontais a sub-horizontais que possam ter controlado a disposição semelhante dos corpos de criolita maciça.

A paragénese magmática é caracterizada por inversões na seqüência de cristalização normalmente esperada, sendo exemplos, entre outros, a cristalização precoce do quartzo e as cristalizações tardias do zircão e riebeckita. O presente trabalho confirma as existências de criolita disseminada precoce e tardia (Costi 2000), corroborando, portanto, a idéia de um magma excepcionalmente rico em F, o que explica a evolução particular da paragenese, conforme já discutido do ponto de vista petrológico por Lenharo (1998) e Costi (2000).

Entre as zonas criolíticas (ZCA e ZCB), identificou-se lentes de GH interdigitado ao AGN. O contato entre o GH e AGN é marcado pela ocorrência de fenocristais de feldspato alcalino do GH no AGN, constituindo prováveis relictos do primeiro no segundo. Da mesma forma, em escala de depósito, foram identificados corpos de GH dentro do AGN. Feições texturais identificadas no GH albitizado e no AGN, tais como aglomerados de quartzo e feldspato alcalino com contatos retos, indicam equilíbrio entre ambos, sendo envolvidos pela massa albitica em nítido desequilíbrio com os fenocristais. Estas evidências sugerem a transformação do GH em uma rocha do tipo AGN por processo de albitização relacionado à atuação de fluidos tardios pós-magmáticos sobre os feldspatos em estágio *subsolidus* (Smith & Brown 1988). As descrições petrográficas revelam um volume significativo de albita “*échequier*” na porção ocupada pelo DCM, especialmente na ZCB, a mais importante, sugerindo uma relação entre a albitização e a formação do DCM.

Outra associação mineral típica da zona do DCM é a auréola pegmatóide. Segundo Costi (2000), a auréola interdigita-se com os corpos de criolita maciça, o que levaria a supor uma formação síncrone. Os novos dados petrográficos indicam que a formação da auréola é anterior ao DCM. A gagarinita, cortada pela criolita e afetada por exsoluções também anteriores à criolita, representa um dos minerais típicos da fase pegmatóide. Trata-se de um mineral raro e que, no caso de Pitinga, é excepcionalmente rico em ETR (Pires 2005), elementos comumente enriquecidos em pegmatitos. Gagarinita de composição semelhante foi descrita apenas em granitos albitizados, associada a veios/bolsões de quartzo e feldspato potássico. Possivelmente, assim como a

gagarinita, parte dos feldspatos e quartzo encontrados nos corpos de criolita maciça representam relictos da fase pegmatóide.

Algumas das características principais do depósito de Ivigtut são apresentadas nas figuras 14 e 15. O modelo genético magmático desenvolvido por Pauly e colaboradores baseia-se na refusão de uma parte do granito muito rica em F, originando um corpo de proto-minério que evoluiu segregando-se em diferentes unidades (Figura 15), o que ocorreu em parte devido a uma série de abatimentos. Este modelo mostrou-se frágil diante de dados isotópicos (Blaxland 1976; Goodenough *et al.* 2000) que descartam qualquer tipo de vínculo entre o granito encaixante e o fluido mineralizador. Este seria um fluido carbonatítico, rico em F, originado no manto, praticamente sem contaminação crustal, que, por suas baixas densidade e viscosidade, atravessou rapidamente o corpo granítico até seu trapeamento na parte superior da intrusão. Os modelos genéticos em discussão para mineralização de criolita de Pitinga são sintetizados na Tabela 3.

Tabela 3. Enquadramento da mineralização de criolita nos esquemas evolutivos propostos para o albita granito.

Modelo	Evidências
<p><b>Modelo metassomático</b></p> <p>Horbe <i>et al.</i> (1985, 1991); Teixeira <i>et al.</i>, (1992)</p>	<p>Transformações metassomáticas das fases ígneas precedentes. Teores elevados de F rebaixaram o limite do <i>solidus</i> do sistema. Cristalização dos apogranitos no intervalo do estágio pneumatolítico (núcleo) e hidrotermal (borda). Presença de criolita em lugar do topázio, como fase portadora de F, sugere uma origem metassomática dos apogranitos.</p>
<p><b>Modelo magmático (por imiscibilidade)</b></p> <p>Lenharo (1998)</p>	<p>O albita granito cristalizou sob condições oxidantes (série magnetita) e não é quimicamente relacionado às outras fácies dos maciços Água Boa e Madeira por processos de fracionamento, tendo se originado de uma fonte completamente distinta. A origem dos corpos maciços de criolita seria relacionada à formação de fusões imiscíveis de fluoretos durante a cristalização da fácies de núcleo.</p>
<p><b>Modelo magmático (fase residual)</b></p> <p>Costi (2000)</p>	<p>Cristalização do albita granito a partir de líquidos residuais derivados de magmas inicialmente ricos em F e empobrecidos em MgO, TiO<sub>2</sub> e principalmente CaO. O aumento do teor de H<sub>2</sub>O com o avanço da cristalização leva à separação de fluidos aquosos, responsáveis pela formação das rochas dos níveis pegmatíticos no interior do albita granito, enquanto a fase residual rica em F geraria os corpos de criolita maciça</p>

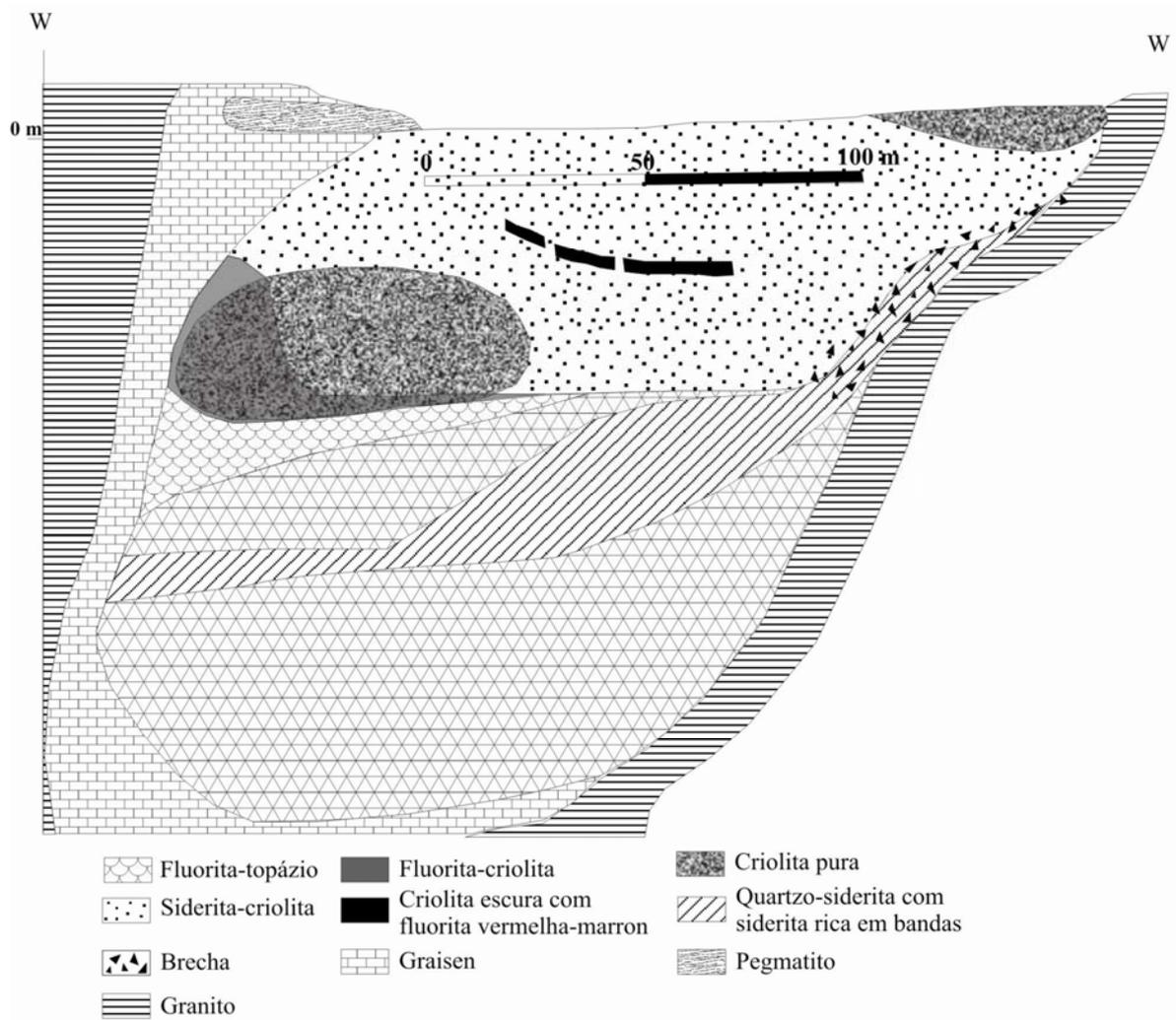


Figura 14: Perfil longitudinal do depósito criolítico de Ivigtut, Pauly & Bailey (1999).

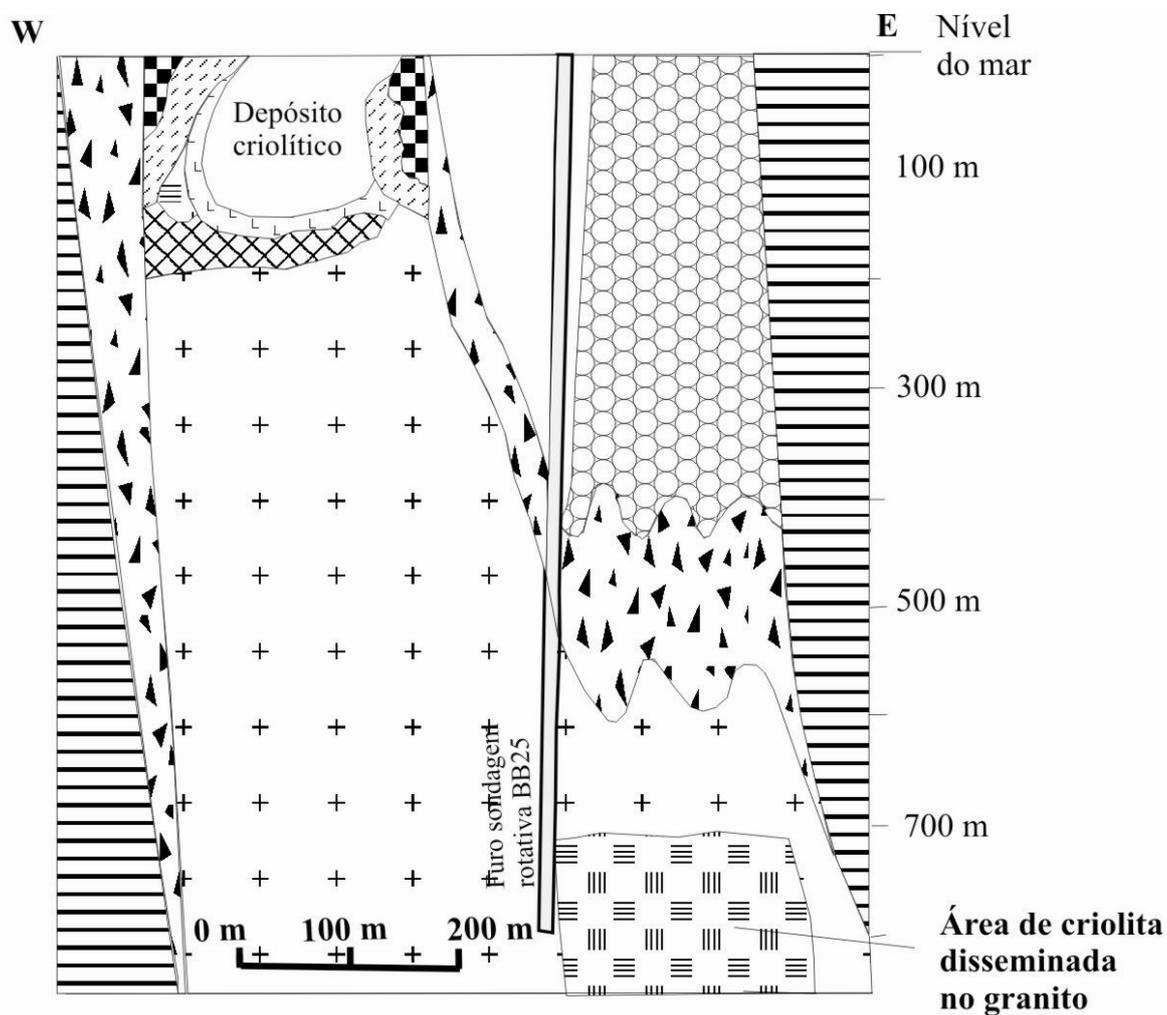


Figura 15: Perfil do stock granítico de Ivigtut e do depósito criolítico segundo Karup-Moller e Pauly (1979), Bailey (1980) e Bondam (1991).

Em Ivigtut, as composições química e mineralógica do depósito são contrastantes com as da encaixante. Em Pitanga, os corpos de criolita maciça não representam um corpo exótico no albita granito, tendo total afinidade com a paragênese

do mesmo. Um modelo metassomático como o de Ivigtut, onde rocha e minério têm origens completamente desvinculadas é inaplicável em Pitinga.

Em Pitinga, a relação de contato entre os corpos de criolita e a encaixante é tipicamente reativa. A mineralização criolítica promoveu a dissolução de significativo volume do AGN, com conseqüente preenchimento das cavidades, assim geradas, pela massa criolítica. Caracterizam-se condições de P e T bastante distintas e, provavelmente, um hiato temporal significativo - para as formações da encaixante e do minério, respectivamente. A formação dos corpos maciços dificilmente poderia ser atribuída aos estágios magmático (Lenharo 1999) ou pegmatítico (Costi 2000). Nestes modelos, o líquido formador dos corpos maciços teria alta fluidez, não sendo possível explicar serem os corpos maciços localizados apenas no eixo central vertical do albita granito, enquanto que outras zonas pegmatóides (sem criolita maciça) distribuem-se por todo o AGN. A formação dos corpos de criolita maciça é mais compatível com o estágio hidrotermal. Pelas relações texturais, o preenchimento das cavidades iniciou-se pela criolita nucleada (cristais zonados, euédricos a subédricos, sugerindo a cristalização precoce e em espaço livre), seguida pela criolita caramelo (aspecto maciço, espacialmente distribuída envolvendo a criolita nucleada) e, finalmente, pela criolita branca (reflexo provável do empobrecimento da solução mineralizante, culminando em cristais incolores de caráter tardio).

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O albita granito é uma rocha com textura magmática e composição mineralógica de um pegmatito que intruiu as demais fácies do Granito Madeira formando um domo em cuja parte apical ocorre o minério disseminado de Sn, Nb, Ta, criolita e Zr. Possivelmente, a intrusão foi controlada por uma estrutura rúptil de direção N-S. Os processos previamente ocorridos na zona do DCM, albitização e formação da “auréola pegmatóide”, atestam que esta zona foi, desde a consolidação do albita granito, um caminho preferencial para a circulação de fluidos que poderia estar relacionado a uma reativação da estrutura referida. As modificações na paragênese do albita granito ligadas a estes processos criaram um local preferencial, do ponto de vista mineralógico, para formação do DCM.

A formação dos corpos de criolita maciça enquadra-se num modelo genético hidrotermal, no qual fluidos de baixa temperatura teriam desestabilizado minerais formados em estágios anteriores a temperaturas mais altas, gerando os espaços para deposição de criolita hidrotermal. Este circuito hidrotermal teria envolvido essencialmente fluidos de origem magmática, residuais do próprio albita granito, ascendentes das partes mais inferiores deste corpo. No entorno do DCM, estes fluidos promoveram enriquecimentos no minério disseminado, através da columbitização do pirocloro (Minuzzi 2004) e da formação de criolita e zircão hidrotermais. Subseqüentemente, as soluções podem ter sido gradualmente diluídas e resfriadas pelo aporte de fluidos meteóricos, ocorrendo, talvez neste estágio, a deposição da criolita tardia branca. Na continuidade do processo, ocorre a deposição de fluorita – onde a presença de Ca registra, provavelmente, o aporte de fluidos das rochas encaixantes do albita granito – e os processos de formação de minerais secundários afetando a própria criolita do DCM.

As duas únicas jazidas de criolita existentes no mundo são muito diferentes em todos os sentidos. Em Ivigtut, o minério representa um corpo totalmente exótico em relação à sua encaixante, corroborando os dados geoquímicos que apontam para um modelo metassomático no sentido mais extremo, onde os fluidos responsáveis pela mineralização não têm nenhuma ligação com a encaixante do depósito ou sequer com outras rochas da região. Em Pitinga, o depósito criolítico maciço enquadra-se perfeitamente, no que tange aos aspectos básicos aqui tratados, no que seriam as características esperadas (não há caso semelhante para comparação) para o estágio hidrotermal de uma rocha como o albita granito em questão.

## **7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALMEIDA, M. E.; FRAGA, L. M. B.; MACAMBIRA, M. J. B. 1997. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil [abs.]. *In*: South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, p.34-35.

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R. A. 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth Sciences Review*, 17: 1-29.

- ARAÚJO NETO, H. & MOREIRA, H. L. 1976. Projeto Estanho do Abonari. Relatório Final, DNPM/CPRM, Manaus, 2 vol.
- BAILEY, J. C. 1980. Formation of cryolite and other aluminofluorides: a petrologic review. *Bull. Geol. Soc. Den.* 29, 1-45.
- BONDAM, J. 1991. The Ivigtut Cryolite Deposit in South Greenland. Open File Ser. GGU N<sup>o</sup>. 91/4.
- BETEJTIN, A. 1977. Curso de Mineralogia. 3<sup>a</sup> Edição. Editora MIR. 725 p.
- CARVALHO FILHO, N. B.; HORBE, A. C.; SOUZA, P. C. B. 1984. A natureza dos depósitos de cassiterita do setor Madeira, região do Pitinga, Amazonas, Brasil. *In: SBG, Anais do II Symposium Amazônico*, p. 459-461.
- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; MOURA, C. A. V. 2000. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granite rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.*, 42: 832-849.
- 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. Doctoral Thesis (Unpub.), Universidade Federal do Pará. Belém. Centro de Geociências, 345 p.
- FARIA, M. S. G.; LUZARDO, R.; PINHEIRO, S. S.; SILVA, L. C. 1999. Litoquímica e petrogênese do Granito de Igarapé Azul - sudeste de Roraima. *In: VI Simpósio de Geologia da Amazônia*, Manaus, SBG/Núcleo Norte, Boletim de Resumos Expandidos, p. 577-580.
- FUCK, R.A.; PIMENTEL, M.M.; MACHADO, N.; DAOUD, W.E.K. 1993. Idade U-Pb do Granito Madeira, Pitinga (AM). *In: 4º Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Resumos expandidos, p. 246-249.
- GEMCOM DO BRASIL LTDA. Software GEMCOM 4.11.
- GIBBS, A. K., & BARRON, C. N. 1983. The Guiana shield reviewed: Episodes, 2: 7-14.

- GODDARD, E. N.; TRASK, P. D.; FORD, R. K. de; ROVE, O. N.; SINGEWALD, J. T.; OVERBECK, R. M. 1975. The Rock-Color Chart Committed, The Geological Society of America, Boulder, Colorado, 8p.
- GOODENOUGH, K. M.; UPTON, B. G. J.; ELLAM, R. M. 2000. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, 51: 205 – 221.
- HORBE, M.A.; HORBE, A.C.; TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H.T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: SBG, II Simpósio de Geologia da Amazônia, Anais, 3: 284-320.
- HORBE, M.A.; HORBE, A.C.; COSTI, H.T.; TEIXEIRA, J.T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga Mine, Northwestern Brazil - A review. *Journal of Geochemical Exploration*, 40: 227-249.
- KARUP-MØLLER, S. & PAULY, H. 1979. Galena and associated ore minerals from the cryolite at Ivigtut, South Greenland. – *Menddeleser om Grønland, Geoscience* 2: 3-25.
- LENHARO, S. L. R. 1998. Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil: Unpubl. Doctoral thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brazil, 290p.
- MACAMBIRA, M.J.B.; TEIXEIRA, J.T.; DAOUD, W.E.K.; COSTI, H.T. 1987. Geochemistry, mineralizations and age of tin-bearing granites from Pitinga, Northwestern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, volume especial, Proceedings of the Internatinal Symposium on Granites and associated mineralizations (ISGAM), dezembro, v.17, nº 4, p. 562-570.
- MINUZZI, O.R.R. & SOARES, E. A. A. (1990). Relatório Geológico-prospectivo Anual 1990. Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas. Rel. ined. 30 p.
- MINUZZI, O.R.R. & SOARES, E. A. A. (1991). Relatório Geológico-prospectivo Anual 1991. Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas. Rel. ined. 25 p.
- MINUZZI, O.R.R. 1992. Relatório Geológico-prospectivo Anual 1992. Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas. Rel. ined. 38 p.

- MINUZZI, O.R.R. 1993. Relatório Geológico-prospectivo Anual 1993. Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas. Rel. ined. 40 p.
- MINUZZI, O.R.R. 1995. Relatório Geológico-prospectivo Anual 1995. Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas. Rel. ined. 15 p.
- MINUZZI, O.R.R. 2002. Modelamento Geológico do Depósito Criolítico Maciço da Mina Pitinga, Grupo Paranapanema, Mineração Taboca. Mina Pitinga, Amazonas. Rel. ined 50 p.
- MINUZZI, O.R.R.; FERRON, J.M.M.; BASTOS NETO, A.; PEREIRA, V.P. 2003. Primeira Notícia da Descoberta de Waimirita e Atroarita, Dois Novos Minerais na Mina de Pitinga, AM, Brasil. Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, RS. Revista Pesquisas em Geociências, 30(1):1009-1012.
- MINUZZI, O.R.R.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P.; OLIVEIRA, D.F.G. [No prelo]. A columbitização do pirocloro da subfácies albita granito de núcleo do Granito Madeira, Pitinga-AM: relações com a gênese da mineralização criolítica. Revista Brasileira de Geociências (submetido).
- MINUZZI, O.R.R. 2004. A Columbitização do Pirocloro da Subfácies Albita granito de Núcleo do Granito Madeira, Pitinga-AM: Relações com a Gênese da Mineralização Criolítica. 56p. Qualify da Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- PAULY, H. & BAILEY, J. C., 1999. Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. Meddelelser om grØnland, Geoscience 37, 60pp. Copenhagen, 1999.
- PENNSYLVANIA SALT MANUFACTURING COMPANY (1950), 60p.
- PIRES, J. S.; BORRELLI, M.; FERRON, J. T. M. M.; SALVADOR, J. C. 1998. Relatório Geoestatístico e Resumo da Otimização da Cava de 13Mt/ano – Projeto Rocha São. Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda. 52 p.
- PIRES, A.C. 2005. A Gagarinita e Fases Associadas no granito Madeira (Pitinga, Amazonas): 122p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- SANTOS, J.O.; HARTMANN, L.A.; GAUDETTE, H.E.; GROVES, D.I.; MCNAUGHTON, N.J.; FLETCHER, I.R. A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research*, Japão, v. 3, n. 4, p. 453-488, 2000.
- SCHOBENHAUS, C.; HOPPE, A.; LORK, A.; BAUMANN, A. 1994. Idade U/Pb do Magmatismo Uatumã no norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil): Primeiros Resultados. *In: SBG, 38º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais Geotectonica e Geocronologia*, p. 395-397.
- TASSINARI, C.C.G. & MACAMBIRA, M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, 3:174-182.
- TEIXEIRA, J. T., COSTI, H. T.; MINUZZI, O. R. R.; SOARES, E. A. A. 1992. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito - mina do Pitinga (AM). *In: SBG Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, 1, p.212-213.
- TEIXEIRA, J. T.; FERRON, J. M. T.M.; MINUZZI, O. R. R.; SOARES, E. A. A. 1992. Relatório Final Avaliação Depósito Criolítico da Mina Pitinga, .Mineração Taboca S. A, Ministério das Minas e Energia, DNPM, Manaus-AM.
- VEIGA JR.; J. P., NUNES, A. C. B., FERNANDES, A .S.; AMARAL, J. E.; PESSOA, M, R.; CRUZ, S. A. S. 1979. Projeto Sulfetos Uatumã - Relatório Final : Manaus, DNPM/CPRM, 7 vols.

# *Capítulo III*



## REVISTA BRASILEIRA DE GEOCIÊNCIAS

### Órgão da Sociedade Brasileira De Geologia

Caixa Postal 04421 - Brasília - CEP 70919-970

e-mail: [brod@unb.br](mailto:brod@unb.br), [hjost@opengate.com.br](mailto:hjost@opengate.com.br)

Brasília, 06 de outubro de 2005

DO: Editor da RBG

PARA: Orlando Renato Riggon Minuzzi

A-1632	MINUZZI ORR, RONCHI LH, BASTOS NETO AC, FRANTZ JC, WEBER ML	Origem hidrotermal do depósito criolítico maciço da mina de Pitinga: dados de inclusões fluidas.
--------	---	---

Prezado(s) Autor(es).

Informamos o recebimento do artigo supra mencionado para análise pelo Corpo Consultivo da Revista Brasileira de Geociências. Tão logo tenhamos um resultado entraremos em contato.

Colhemos a oportunidade para agradecer o prestígio emprestado por V. Senhoria à RBG e nos colocamos ao inteiro dispor.

Atenciosamente

José Affonso Brod  
Editor da RBG

## **ORIGEM HIDROTHERMAL DO DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO DA MINA PITINGA: DADOS DE INCLUSÕES FLUIDAS**

**ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI<sup>1,4</sup>, LUIZ HENRIQUE RONCHI<sup>3</sup>, ARTUR CEZAR BASTOS NETO<sup>2</sup>, JOSÉ CARLOS FRANTZ<sup>2</sup>, MARCELO LEOPOLDO WEBER<sup>3</sup>**

1- Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGEO), Instituto de Geociências (IGEO), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Caixa Postal 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

2- IGEO, UFRGS, Caixa Postal 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

3- Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

4- Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI, CEP 97700-000, Santiago, RS, Brasil.

### **ABSTRACT**

**HIDROTHERMAL ORIGIN OF THE PITINGA MASSIVE CRYOLITE DEPOSIT (AMAZONAS BRAZIL): FLUID INCLUSION EVIDENCES** In the Pitinga mine, the primary ore occurs associated to an albite granite facies of the Madeira Granite. It is a world class Sn ore deposit, with Nb, Ta and cryolite as co-products and Zr, ETR, Y, Li and U as possible by-products. The cryolite ore can be disseminated (150Mt, at 4.2% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) or forming massive cryolite bodies (MCD, 10Mt, at 32% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). The MCD is composed by two major sub-horizontal bodies, the Cryolite Zones A and B, and a deeply eroded superficial third Cryolite zone (Zone Zero). Aqueous two-phase fluid inclusions (FI), mainly primary and pseudo-secondary, both in the cryolite, quartz and fluorite of the MCD, as well as in the disseminated hydrothermal quartz and the cryolite of the hosting rocks are the predominant type. There are also one-phase and saturated three-phase or multiphase inclusions. The liquid phase degree of filling of the two-phase FI varies between 0.7 and 0.9. The last ice melting temperature in the Zone Zero cryolite ranges from -1°C the -3°C, in the Zone A it ranges from -1°C the -20°C, with a bimodal distribution, from 0°C the -12°C and below -16°C. In the Zone B, this ice melting distribution is narrower, between -1°C and -15°C with the mode of each level decreasing from the top to the base. The total homogenization temperatures (TH) vary between 100°C and 300°C and have a strong vertical trend in the Zone Zero reflecting changes in the fluid physical-chemical conditions instead of alternative processes. There are two salinity groups, one around 5% wt. eq. NaCl related to the not twinned cryolite and another one above 10% wt eq. NaCl in the twinned cryolite. The low salinity group

occurs usually in the zones where the recrystallization seems to destroy the cryolite twin. Disseminated cryolite ore formation initiated in the magmatic phase from a fluorine-rich magma, continued in the pegmatitic phase and had its apex in the hydrothermal phase. During the latter, hydrothermal saline residual fluid from the albite granite, with no CO<sub>2</sub>, formed the MCD and enriched the previous disseminated ore. During this process, the hydrothermal system become convective, mixing with meteoric fluid heated in depth, provoking partial dilutions of the mineralized fluid.

*Keywords:* cryolite, fluid inclusions, Pitinga, hydrothermal

## **RESUMO**

Na mina Pitinga, o minério primário ocorre associado à fácies albite granito do Granito Madeira. Trata-se de uma jazida de Sn de classe mundial, com Nb, Ta e criolita (co-produtos) e Zr, ETR, Y, Li e U (possíveis subprodutos). O minério de criolita ocorre nas formas disseminada (150Mt, teor de 4,2% de Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) e de um depósito criolítico maciço, o DCM (10Mt, teor de 32% de Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). O DCM é constituído por corpos sub-horizontais distribuídos nas Zonas Criolíticas A e B, e numa terceira zona criolítica (Zona Zero) que teria sido muito erodida. As inclusões fluidas (IF) são em sua maioria primárias e pseudo-secundárias na criolita, quartzo e fluorita do DCM, assim como no quartzo e criolita hidrotermais disseminados na encaixante. Predominam IF aquosas e bifásicas. Também ocorrem monofásicas, trifásicas saturadas ou multifásicas. O grau de preenchimento da fase líquida das IF bifásicas varia entre 0,7 e 0,9. A temperatura de fusão final do gelo (TF) na criolita da Zona Zero varia de -1°C a -3 °C, na Zona A varia de -1°C a -20°C, com distribuição bimodal, 0°C a -12°C e inferiores a -16°C. Na Zona B, a variação das TF é menos ampla, entre -1°C e -15°C com uma tendência da moda da TF de cada nível decrescer do topo em direção à base. As temperaturas de homogeneização total (TH) variam entre 100°C e 300°C, têm forte tendência vertical na Zona Zero e refletem alterações nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Dois grupos de salinidade estão presentes, um em torno de 5% peso eq. NaCl (criolita não maclada e recrystalização na criolita maclada) e outro acima de 10% peso eq. NaCl (criolita maclada). Nas zonas onde a recrystalização destrói a criolita maclada, aparentemente, ocorrem apenas as IF do grupo de baixa salinidade. A gênese da mineralização de criolita iniciou-se no estágio magmático (minério disseminado) a partir de um magma excepcionalmente rico em flúor, prosseguiu no estágio pegmatítico e teve

seu ápice no estágio hidrotermal. Neste último, fluidos hidrotermais salinos residuais do albita granito, previamente desprovidos de CO<sub>2</sub>, ascendentes de suas partes inferiores formaram o DCM e enriqueceram o minério disseminado. Ao longo do processo, o sistema hidrotermal passou a ter um caráter convectivo, incorporando fluidos meteóricos re-aquecidos em profundidade, implicando diluições parciais do fluido mineralizador.

*Palavras-chave:* criolita, inclusões fluidas, Pitinga, hidrotermalismo

## 1 INTRODUÇÃO

A criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) é um aluminofluoreto de composição ideal (em peso%) Al (12,8), Na (32,8) e F (54,4). O nome derivado do grego *krios* (gelo) e *lithos* (pedra) provém do brilho e o índice de refração serem muito semelhantes aos do gelo. Em virtude desse baixo índice de refração da criolita (aproximadamente 1,34), similar ao da água (1,335), não é possível ver o contorno da cavidade de suas inclusões fluidas de baixa salinidade em temperatura ambiente, sendo visíveis, curiosamente, apenas as bolhas de gás. Este fato, entretanto, não impede o seu estudo. A criolita pura é incolor a branco neve com brilho vítreo a graxo. Trata-se de um mineral relativamente raro que até hoje só foi explorado economicamente na jazida de Ivigtut (Groelândia), desde o início do século passado até o esgotamento das reservas em 1986. A jazida de Pitinga (Figura 1) é o segundo caso mundial de depósito de criolita economicamente explotável. Conseqüentemente, os estudos de IF realizados em criolita foram muito poucos.

A mina de Pitinga, pertencente à Mineração Taboca Ltda., é a maior produtora de Sn do Brasil. O minério aluvionar (Sn, Nb e Ta) foi descoberto em 1978 (Veiga Jr. *et al.* 1979). Em 1983, foi descoberto o minério primário, associado à fácies

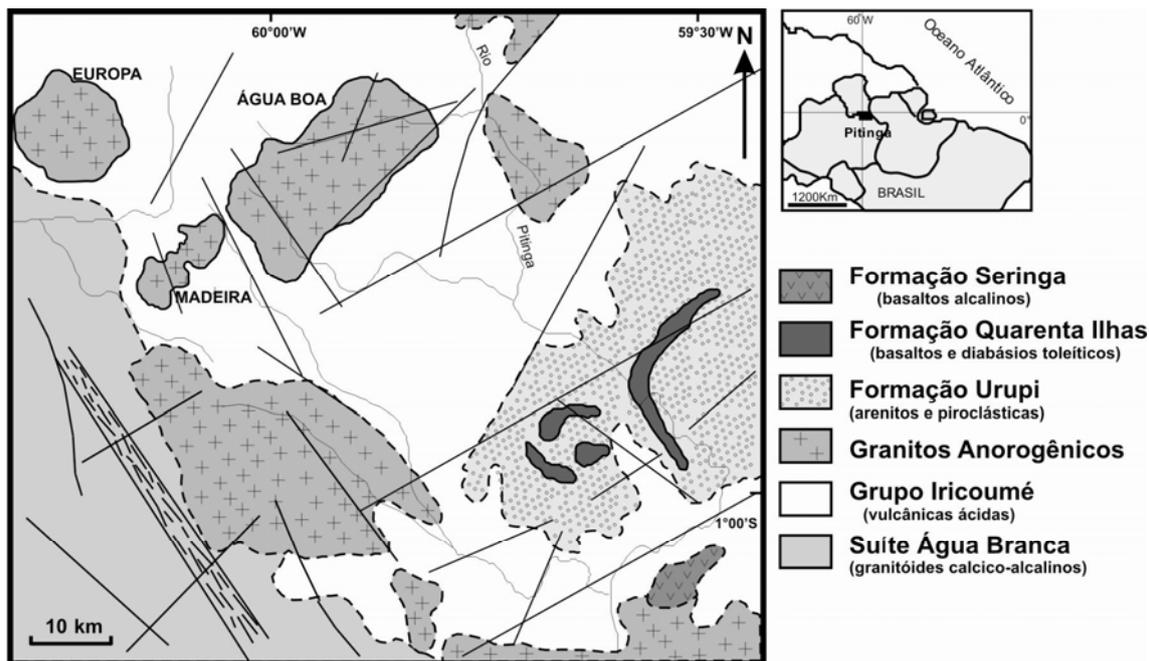


Figura 1 - Mapa geológico da região de Pitinga, adaptado de Costi (2000).

albita granito do Granito Madeira, na qual a criolita disseminada foi identificada em 1986. Em 1989, as sondagens revelaram a existência de criolita pegmatóide na parte central do corpo mineralizado. Um programa de sondagem específico para investigação desta ocorrência permitiu a definição do depósito criolítico maciço (DCM). O depósito primário associado ao albita granito corresponde a uma jazida de Sn de classe mundial que contém, além de Nb, Ta e criolita como co-produtos, Zr, ETR, Y, Li e U que deverão ser aproveitados como sub-produtos. As reservas do minério disseminado até a cota 0 m são de 164 milhões de toneladas, com teores médios de 0,141% de Sn, 0,202% de  $Nb_2O_5$  e 0,024% de  $Ta_2O_5$ . A criolita disseminada não ocorre na borda do albita granito, de modo que a reserva é um pouco menor, da ordem de 150Mt, com teor médio de 4,2% de  $Na_3AlF_6$ . O DCM tem reservas de 10Mt (teor médio de 32% de  $Na_3AlF_6$ ). A produção em Pitinga foi inicialmente baseada nas reservas aluvionares. Subseqüentemente, foi explorado o minério primário intemperizado (sem criolita). Atualmente, a produção está sendo voltada para o minério são (com criolita). Este mineral é estratégico para o desenvolvimento do distrito mineiro onde também ocorrem reservas de Al (bauxita) em cuja metalurgia ele é um componente indispensável.

Embora as inclusões fluidas (IF) não possam ser utilizadas para determinar a existência de um depósito mineral em determinado local, seu estudo pode

ser interessante para a metalogênese e exploração mineral na medida em que fornece informações sobre o ambiente físico, químico e, conseqüentemente, geológico no qual se formou o minério. Soluções hidrotermais formadoras de minério, isto é, soluções aquosas quentes, fluem através de canais definidos na crosta e precipitam uma massa localizada de minerais a partir de sua carga dissolvida (Skinner, 1997; Ronchi *et al.* 2003a). À medida que tais soluções fluem e reagem com as encaixantes, sua temperatura, pressão, composição e densidade variam concomitantemente podendo ou não ficar registradas pelas inclusões fluidas presentes no corpo mineral assim formado (e.g. Henley 1985; Ronchi *et al.* 2003b).

Este trabalho apresenta os resultados do estudo de IF realizado pela equipe do Alvo Criolita de Pitinga (Amazonas) no quadro do projeto "Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia", que é coordenado pelo Departamento Nacional da Produção Mineral DNPM, em associação com a Agência para o Desenvolvimento da Indústria Mineral Brasileira ADIMB, com recursos da Financiadora de Estudos e Projetos FINEP. O objetivo foi investigar as condições de formação da mineralização de criolita que ocorre na mina Pitinga (Figura 1) associada à fácies albita granito do Granito Madeira, tanto na forma de um depósito criolítico maciço (DCM) não aflorante, como na forma disseminada.

## 2 CONTEXTO GEOLÓGICO

### 2.1 Geologia regional e local

A área de Pitinga (Figura 1) localiza-se na porção sul do Escudo das Guianas (Almeida *et al.*, 1981) fazendo parte da Província Amazônia Central de Tassinari *et al.* (1999) e da Província Tapajós-Parimã de Santos (2000). As rochas mais antigas da área são os granitóides cálcio-alcálicos da Suíte Água Branca com idade Pb-Pb em zircão de  $1960 \pm 20$  Ma (Almeida *et al.*, 1997). As rochas predominantes na região pertencem ao Grupo Iricoumé, com idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão de  $1888 \pm 3$  Ma (Costi *et al.*, 2000), representado por lavas e rochas piroclásticas ácidas (composições riolítica a quartzo-traquítica), tufos de granulação fina e ignimbritos. Estas rochas são cortadas por cerca de uma dezena de corpos graníticos, entre eles o Granito Madeira, da Suíte Intrusiva Mapuera, termo utilizado por Veiga Jr *et al.* (1979) para englobar todos

os granitóides genericamente considerados como anorogênicos (tipo A) existentes na parte sul do Escudo das Guianas. São rochas isotropas, geoquimicamente alcalinas a subalcalinas, que se enquadram no campo dos granitos tardi-orogênicos de Batchelor & Bowden (1985) e predominantemente no campo dos granitos intraplaca de Pearce *et al.* (1984), *in* Faria *et al.* (1999). As idades repartem-se desde  $1689 \pm 19$  Ma (Rb-Sr, Macambira *et al.*, 1987) até  $1834 \pm 6$  Ma (U-Pb em zircão, Fuck *et al.*, 1993). Na parte leste da área, Veiga Jr *et al.* (1979) descreveram a Formação Urupi (quartzo-arenitos e arcóseos), a Formação Quarenta Ilhas (gabros) e a Formação Seringa (basalto alcalino potássico) com idade (K-Ar em hornblenda) de  $1079 \pm 18$  Ma (Araújo Neto & Moreira, 1976).

O Granito Madeira (Figura 2) foi subdividido por Costi (2000) em quatro fácies: anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito, feldspato-alcalino granito hipersolvus porfirítico e albita granito. Costi *et al.* (2000) determinaram idades ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão) de  $1824 \pm 2$  Ma (anfibólio-biotita sienogranito),  $1822 \pm 2$  Ma (biotita-feldspato alcalino granito) e  $1818 \pm 2$  Ma (feldspato alcalino granito hipersolvus). Fuck *et al.* (1993) e Lenharo (1998) dataram o albita granito, obtendo idades de  $1834 \pm 6$  Ma (U-Pb em zircão) e  $1794 \pm 19$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão por SHRIMP), respectivamente. O anfibólio-biotita-sienogranito ou granito rapakivi (Carvalho Filho *et al.*, 1984; Horbe *et al.*, 1985) é a fácies precoce. É metaluminosa, com textura equigranular a porfirítica, constituída por feldspato potássico perítico, quartzo e plagioclásio, tendo como acessórios biotita, hornblenda, zircão, fluorita e opacos. A fácies biotita-feldspato alcalino granito é intrusiva na fácies anterior e varia de metaluminosa a peraluminosa. É equigranular, localmente porfirítica, constituída por feldspato potássico perítico e quartzo, com plagioclásio em proporções muito reduzidas, e biotita como a única fase varietal; as fases acessórias são fluorita, zircão, opacos e topázio.

A fácies feldspato alcalino-granito hipersolvus (Costi, 2000) é porfirítica de coloração róseo-avermelhada, cinza claro a cinza rosado, com pontuações pretas e aspecto maciço, é porfirítica, constituída por feldspato potássico e quartzo, sendo o plagioclásio representado por pertitas nos feldspatos potássicos e albita tardia; as fases acessórias são biotita, fluorita, zircão e opacos. O contato com a fácies albita granito é transicional.

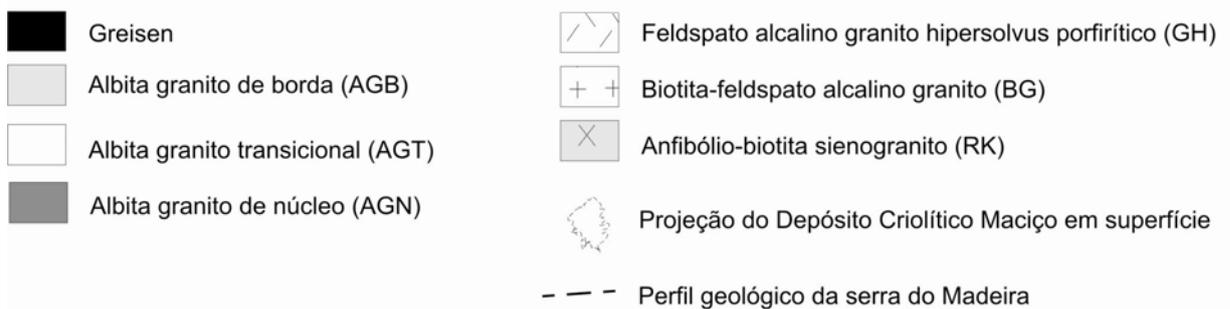
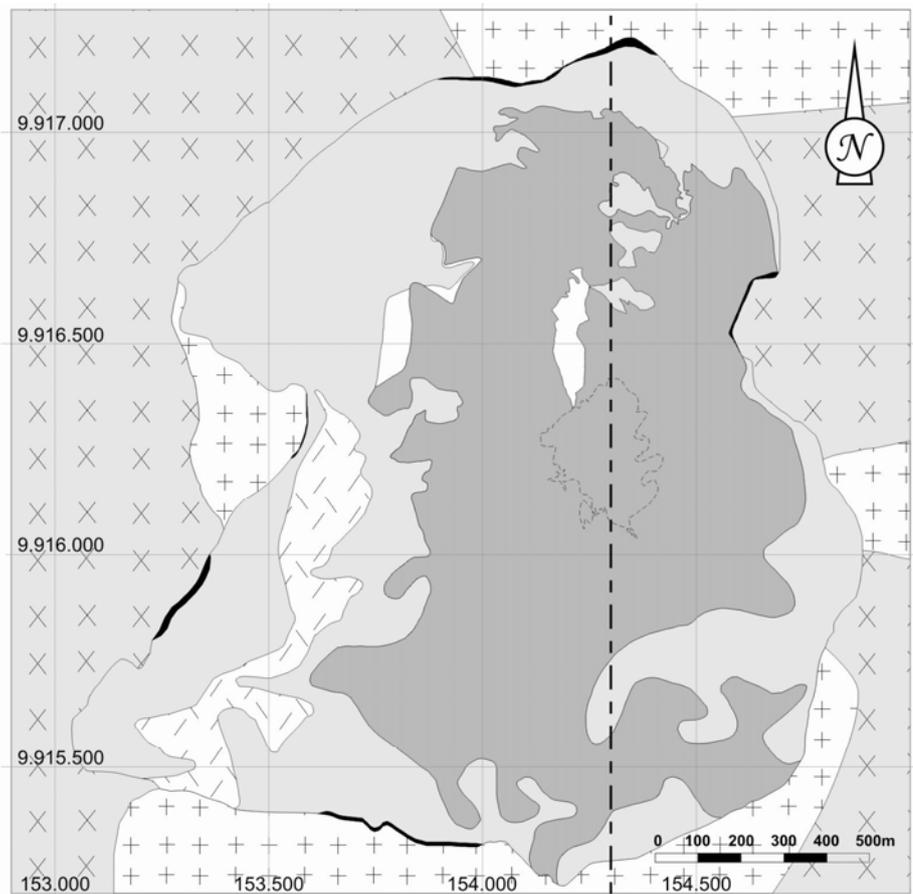


Figura 2: Mapa geológico da fácies albita granito do granito Madeira.

A fácies albita granito tem forma alongada na direção N-S, contrastando com a direção geral NE-SW do Granito Madeira. É intrusiva nas suas encaixantes, ocorrendo nos contatos feições pegmatóides e greisenização nos bordos norte, noroeste,

sul e sudoeste. Ela foi subdividida por Costi (2000) nas subfácies albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB). O AGN é um granito subsolvus porfirítico ou seriado com granulação fina a média, coloração acinzentada, constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais criolita, mica escura tetra-ferrífera, polilitionita e riebeckita e como fases acessórias zircão, cassiterita, minerais do grupo do pirocloro e torita. Segundo Costi (2000), processos tardios (albitização e episienitização) que atuaram sobre estas rochas foram responsáveis pela formação de rochas com características texturais e mineralógicas mistas entre o AGN e o granito hipersolvus. O AGB tem textura similar à do AGN, coloração marrom escura a avermelhada. A assembléia mineral é composta por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais fluorita, cassiterita, zircão, hematita, torita e columbita.

A evolução desses granitos foi interpretada por Lenharo *et al.* (2003) como relacionada a diversos pulsos magmáticos ligados a episódios de abertura e conseqüentemente de alívio de pressão, em três fases principais: a primeira, um estágio de cristalização lenta em uma câmara magmática profunda, a segunda, ascensão e alojamento do magma em níveis mais rasos e finalmente, a terceira, com rápida cristalização devida a alívio de pressão e separação de fase fluida.

## **2.2 Mineralização**

O Granito Madeira é mineralizado unicamente na fácies albita granito. A mineralização de Sn ocorre nas subfácies AGN e AGB, mas os demais minérios repartem-se distintamente. No AGN, ocorrem o DCM, minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb/Ta (pirocloro e columbita, esta proveniente da alteração do primeiro). No AGB, a mineralização de F é representada por fluorita (subeconômica) e o minério de Nb/Ta é a columbita. Os diversos minérios disseminados apresentam zonação vertical caracterizada pelo decréscimo dos respectivos teores em profundidade. Apenas no caso do Nb/Ta, as curvas de isotores aprofundam-se marcadamente na zona do DCM. Estudos desenvolvidos por Minuzzi (2004) mostram uma columbitização do pirocloro do AGN pelo fluido responsável pela formação do DCM. Ao longo deste processo, formaram-se sucessivamente diferentes variedades de pirocloro, culminando com a formação de columbita.

A criolita disseminada pertence a pelo menos duas gerações. A criolita magmática ocorre mais freqüentemente como cristais (0,02mm a 1,05mm) subédricos a

anédricos (freqüentemente arredondados) disseminados na matriz das rochas porfiríticas ou entremeados à albita na fração de granulação mais fina das rochas de textura seriada. Também ocorre como inclusões ovóides (0,037mm a 0,30mm) em fenocristais de quartzo, textura *snowball* no sentido de Costi (2000). Este autor reconheceu uma criolita tardia que ocorre como cristais isolados ou formando agregados irregulares a arredondados de granulação média a grossa, aos quais juntam-se zircão, cassiterita, torita, micas da família polilitionita, opacos e, ocasionalmente, riebeckita. Em amostras de mão, estes aglomerados podem ser distinguidos pela tonalidade escura e dimensões até centimétricas. Nas amostras do AGN intercaladas no DCM e no entorno deste, a criolita disseminada é mais abundante. Além das formas de ocorrência anteriormente descritas, a criolita forma auréolas envolvendo totalmente ou parcialmente cristais de zircão e de pirocloro, apresentando coroas de reação principalmente com o último mineral. Feições de corrosão também ocorrem com a cassiterita. Agregados com albita e quartzo ou com micas e zircão também são freqüentes. Nestes últimos, que em grande parte são associados a fissuras, o zircão é semelhante ao da geração tardia e a criolita freqüentemente penetra pela clivagem da mica, sugerindo formação posterior ao filossilicato. Observa-se microfissuras preenchidas por minerais possivelmente relacionados à alteração da criolita tentativamente identificados como thonsenolita e prosopita. Costi (2000) descreve a presença de chiolita (também tentativamente identificada). Em outros casos, as microfissuras são preenchidas por mica branca.

O DCM (Figuras 2 e 3) é constituído por um conjunto de corpos sub-horizontais (com veios e *stockworks* associados) de criolita que se acumulam em duas zonas principais denominadas Zonas Criolíticas A (entre as cotas +78m e -36m) e B (entre as cotas -10m e -163m), respectivamente. Entre as cotas +82m e +55m ocorrem corpos que podem ter constituído uma terceira zona criolítica (Zona Zero) que teria sido muito erodida. No topo da Zona A, as partes centrais dos corpos são horizontais, mas afastando-se da zona central, os mergulhos são de até 20° para os quatro quadrantes, configurando uma forma geral abaulada, com a concavidade voltada para baixo. Nas demais porções do DCM, os corpos são sub-horizontais. Na maior parte da Zona A, a rocha encaixante é o AGN. A partir da parte inferior desta zona ocorrem intercalações do granito hipersolvus que passa a ser a rocha encaixante predominante na base da Zona B. No topo e laterais do DCM, ocorre uma auréola pegmatóide (Costi, 2000), com espessura de até 30m, localmente interdigitada com os bolsões criolíticos, constituída por feldspato alcalino, quartzo (leitoso e hialino) e, subordinadamente, por micas escuras,

criolita e galena. O contato entre os corpos criolíticos e a rocha encaixante pode ser brusco ou marcado por uma zona de espessura até 3cm, constituída por micas claras e zircão ou por uma maior concentração de micas escuras, criolita e zircão disseminados na encaixante.

Os corpos têm extensão de até 300m e espessura desde centimétrica até 30m. São essencialmente constituídos por criolita em grãos de até 15mm de diâmetro. Nos corpos da parte superior do DCM, a criolita é caramelo escuro, subordinadamente nucleada (bordo caramelo e núcleo esbranquiçado). Nas porções intermediárias do DCM, criolita caramelo (aqui mais clara) e criolita nucleada ocorrem em iguais proporções. Nas partes inferiores, a criolita nucleada é a predominante, a criolita caramelo é ainda mais clara e, somente nesse caso, ocorre a criolita branca translúcida. Mais raramente, alguns

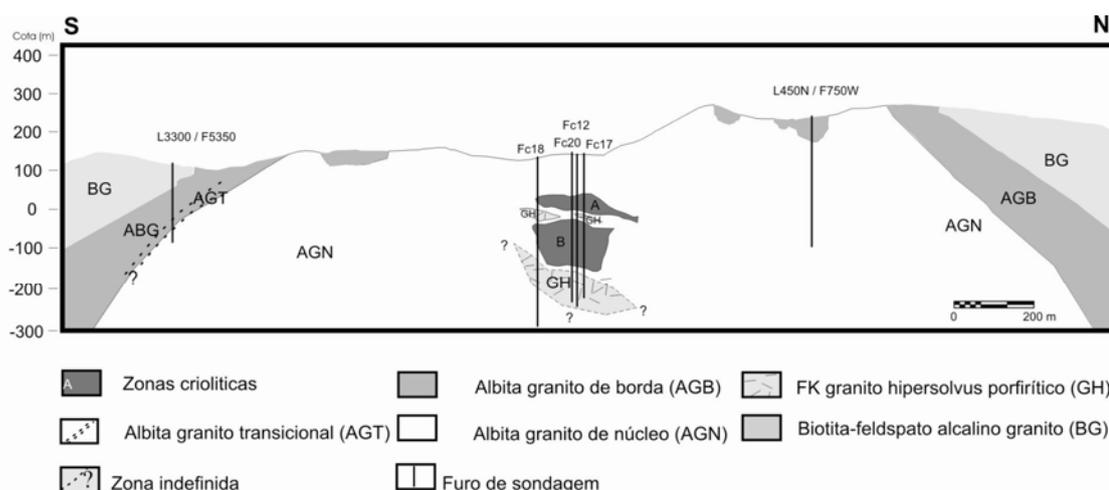


Figura 3: Perfil geológico esquemático do albita-granito e encaixantes na serra do Madeira (mina Pitinga).

corpos são aparentemente constituídos unicamente por criolita branca. Microscopicamente, a criolita apresenta-se, em geral, maclada com algumas porções não macladas. O maclamento mais comum é o plano paralelo, mas diversos padrões mais complexos podem ocorrer. Maclas em forma de xadrez em diagonal são mais frequentes na criolita de granulação mais fina (de 0,15mm a 0,37mm). Fraturas afetando a criolita têm zonas de alteração associada com os mesmos minerais anteriormente descritos na criolita disseminada. Os grãos maiores de criolita podem apresentar fraturas paralelas ao limite do grão, indicando, possivelmente, uma expansão da rede cristalina da criolita ou rotação de grão por efeito deformacional, os demais minerais presentes nos bolsões

constituem, em conjunto, em torno de 13% (por vol). Os silicatos (micas, quartzo, zircão, feldspato) ocorrem, em geral, com dimensões de até 0,15mm, contrastando bastante com a criolita e distribuem-se por toda a extensão vertical do DCM. O zircão é idiomórfico e límpido, sendo idêntico ao zircão da geração tardia que ocorre na encaixante. A gagarinita (fluoreto de Y e ETR) ocorre apenas desde a porção mediana da Zona Criolítica B até base do DCM, onde é mais abundante. Forma cristais de dimensões em geral entre 0,4mm 1,7mm, intersticiais aos grãos de criolita ou como inclusões neste mineral. Apresenta exsolução de uma fase mineral de composição semelhante a fluocerita, mas cuja estrutura ainda não pôde ser definida (Pires, 2005).

### **3 METODOLOGIA**

As amostras estudadas nesse trabalho provêm de testemunhos de sondagem rotativa. Para investigar possíveis variações verticais nas condições de formação do DCM, foram coletadas amostras da criolita predominante, a caramelo, desde a Zona Zero até a base da Zona B. Adicionalmente, foram coletadas amostras da criolita nucleada e branca. Em virtude do estudo das IF da criolita ser dificultado por algumas de suas propriedades físicas, como o índice de refração e a baixa tenacidade, outros minerais associados (quartzo e fluorita) foram estudados para verificação dos resultados obtidos na criolita. Também foram coletadas amostras da rocha encaixante para realizar estudos comparativos com o quartzo e a criolita (da associação com mica branca pertencente à paragênese hidrotermal) do minério disseminado no AGN, e com a fluorita e o quartzo disseminados do AGB. Na Tabela 1, constam as amostras estudadas e os respectivos minerais que forneceram os dados microtermométricos mais adiante apresentados.

Tabela 1 – Informações sobre as amostras estudadas

Tabela 1 – Informações sobre as amostras estudadas

<b>Amostra</b>	<b>Localização</b>	<b>Minerais estudados</b>
LC-54	zona criolítica zero	criolita caramelo
FC-20/6D	topo da zona criolítica A	criolita caramelo
FC-20/9D	meio da zona criolítica A	criolita caramelo
FC 20/14D	base da zona criolítica A	criolita caramelo
FC 20/18D	topo da zona criolítica B	criolita caramelo e quartzo
FC 17/16A	topo da zona criolítica B	criolita caramelo
FC 12/27C	topo da zona criolítica B	criolita nucleada e quartzo
FC 17/14A	meio da zona criolítica B	criolita caramelo e quartzo
FC 17-10A	base da zona criolítica B	criolita caramelo e quartzo
IF 8C	base da zona criolítica B	criolita branca e fluorita
FC 20-3D	AGN acima da zona criolítica A	quartzo
400N/500B	AGN distante do DCM	quartzo e criolita disseminados
PMR – 22A	albita granito de borda	quartzo

AGN: albita granito de núcleo; DCM: depósito criolítico maciço.

O estudo petrográfico e a microtermometria foram realizados no laboratório de inclusões fluidas da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) com a platina Chaix Meca (Poty *et al.* 1976) instalada em um microscópio Olympus BH2. A reprodutibilidade das medidas é de em torno de 0,2°C, enquanto que a curva de calibração do conjunto microtermométrico foi construída com inclusão fluida natural rica em CO<sub>2</sub> puro (-56,6°C), água desmineralizada (0,0°C) e produtos MERCK indicadores de temperatura (135°C, NaNO<sub>3</sub> = 306,8°C, e K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, = 398°C). As lâminas bipolidas com espessuras aproximadas de 0,3 mm foram coladas a frio com Entelan e descoladas com Xylol (MERCK art. 8687). Os cálculos de salinidade e densidade foram realizados utilizando o programa MacFlinCor (Brown e Hagemann 1994). O estudo por microscopia eletrônica de varredura e análises de fase sólida das IF por EDS foi efetuado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em equipamento marca JEOL, modelo JMS-5800.

## 4 RESULTADOS

### *4.1 Petrografia das inclusões fluidas e microscopia eletrônica de varredura*

De maneira geral, as inclusões fluidas presentes nas diversas amostras de criolita, quartzo e fluorita possuem características bastante similares (Figura 4). Embora na criolita sejam visíveis apenas quando congeladas, as formas são amebóides, arredondadas ou poligonais irregulares, podem ocorrer cristais negativos no quartzo (Figura 4A, B e C). Existem, ainda, algumas menos comuns, grosseiramente cúbicas e tubulares, paralelas às maclas. Os tamanhos são bastante variados entre 3 e 20 micrometros, chegando até 70 micrometros na fluorita. Sua distribuição geométrica mais freqüente é em trilhas restritas a um único cristal (pseudo-secundárias), muitas vezes marcando linhas de crescimento, o que permite supor o caráter primário de seu fluido (Figura 4D). Podem ocorrer inclusões isoladas ou pequenos grupos isolados, argumento comum para classificá-las como primárias notadamente na amostra IF 8C (base da Zona B). Apenas na lâmina PMR – 22A foram encontradas trilhas de IF claramente secundárias, cortando limites de cristal (Figura 4E), podendo ser bifásicas ou monofásicas, ambas de composição aquosa e tamanhos em média inferiores a 3 micrometros. São comuns evidências de estrangulamento (Figura 4C).

Em sua grande maioria, as inclusões primárias e pseudo-secundárias na criolita, quartzo e fluorita são aquosas e bifásicas, contendo eventualmente um ou mais sólidos possivelmente de saturação ou acidentais. Essas inclusões que também podem ser monofásicas, trifásicas saturadas (Figura 4F) ou multifásicas e normalmente ocorrem associadas nas mesmas trilhas pseudo-secundárias ou grupos primários. As monofásicas claras são aquosas, resultado de estrangulamento ou de metaestabilidade, enquanto que as escuras, em geral situadas próximas à superfície da lâmina estudada, resultam de processos de vazamento. O grau de preenchimento da fase líquida das IF bifásicas é variável entre 0,7 e 0,9, porém foram eventualmente observadas proporções de 0,1 ou 0,2 (i.e. 80 a 90% de fase gás) claramente resultado de vazamento ocorrido mais provavelmente durante a preparação da lâmina. Nas IF com minerais de saturação, o grau de preenchimento das fases sólidas é muito irregular, ocorrendo pequenos cristais em grandes cavidades, assim como grandes cristais em cavidades comparativamente pequenas, o que sugere o caráter acidental destes últimos. O sólido mais comum é a halita, acompanhada por até três outros minerais. Foram tentativamente identificados ao

microscópio petrográfico a anidrita (cristais de hábito prismático) e óxidos (de coloração ocre avermelhado). Um terceiro mineral, forma cristais anédricos não identificados. Em análises ao MEV (Figura 5), os minerais identificados nas cavidades de IF foram, mais freqüentemente, halita (cúbica ou anédrica) e, subordinadamente, silvita, estas duas podem ocorrer associadas. Foram também observados, separadamente, calcita, quartzo, siderita e pirocloro. Mais raramente, se observou cavidades com sinais de corrosão na parede, contendo calcita como sólido incluso.

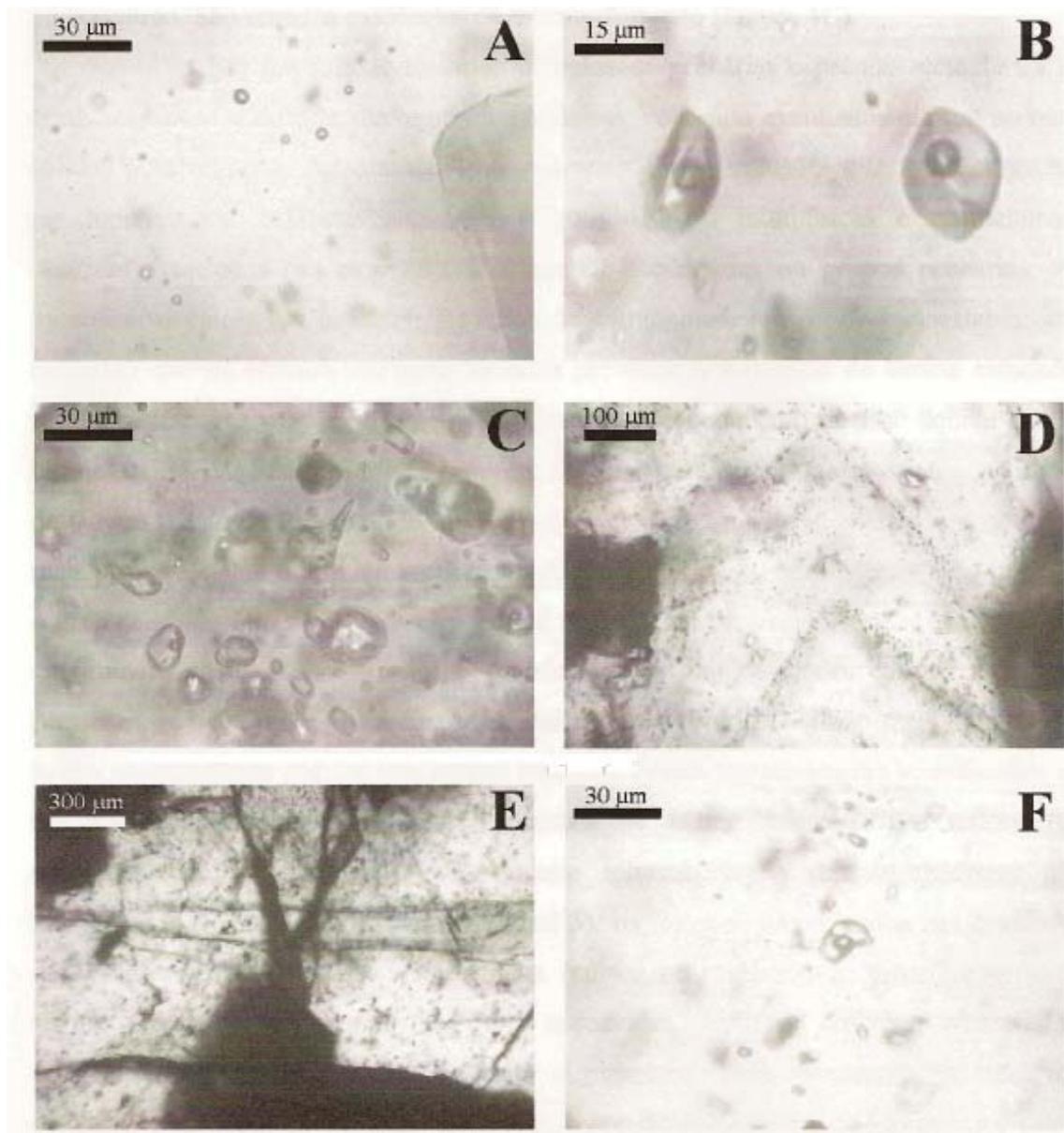


Figura 4: Fotomicrografias das inclusões fluidas (IF) em minerais do depósito criolítico maciço. (A): IF bifásicas aquosas na criolita, notar que as bordas não são visíveis (L 54); (B): IF bifásicas aquosas no quartzo (FC-12/27C); (C): IF bifásicas aquosas pseudo-secundárias no quartzo (FC 17/10A); (D) IF primárias em linhas de crescimento (PMR-22A); (E): Trilhas secundárias atravessando o limite de cristais de quartzo (PMR-22A); (F): Halita em IF.

Nas amostras de criolita caramelo do DCM, notou-se a existência de duas gerações, a primeira maclada, a segunda não maclada (Figura 6). A criolita maclada é fraturada criando faixas mais ou menos escuras nas quais se formaram zircão e quartzo, este último com muitas inclusões fluidas. A partir dessas fraturas, desenvolvem-se “línguas”, como frentes de recristalização (?) que destroem as maclas pré-existentes criando uma segunda criolita, diferente da primeira por ser homogênea. As fraturas eventualmente cortam inclusões fluidas tornando-as escuras, o que caracteriza vazamento. O processo de recristalização ocorre em nível microscópico, o que muitas vezes não permite separar claramente as duas gerações. Finalmente, cabe registrar a ocorrência de inclusões fluidas monofásicas claras aparentemente secundárias, muito ramificadas e claramente associadas e controladas pelas maclas.

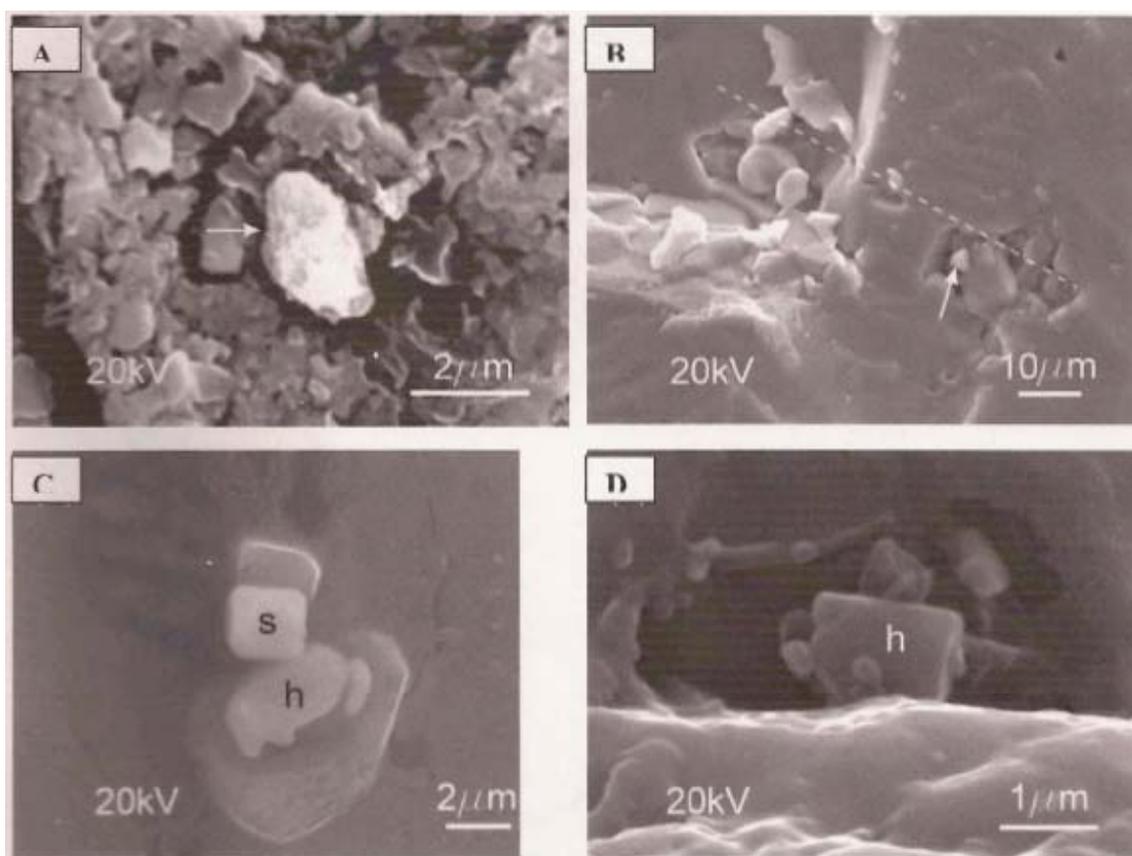


Figura 5: Imagens MEV da fase sólida de inclusões fluidas na criolita do depósito criolítico maciço. (A) Cristal de calcita no interior de cavidade de IF com sinais de corrosão na parede; (B) Cristal de siderita no interior de cavidade de IF, observando-se a esquerda orientação de cavidades de IF e cristais bem formados de criolita; (C) Cristais de silvita - s e halita - h na cavidade de IF; (D) Cristal de halita na cavidade de IF.

Nas amostras de criolita branca, os tipos de IF presentes são os mesmos da criolita caramelo, mas dois tipos de inclusões parecem ser comparativamente mais abundantes, as IF escuras provavelmente relacionadas a vazamentos (no caso não apenas relacionados à preparação da lâmina) e as IF monofásicas líquidas. É possível que a formação de parte da criolita branca seja relacionada à deformação da criolita caramelo. Quanto à criolita nucleada, não se encontrou na petrografia das IF das amostras estudadas nenhuma diferença relacionável à nucleação.

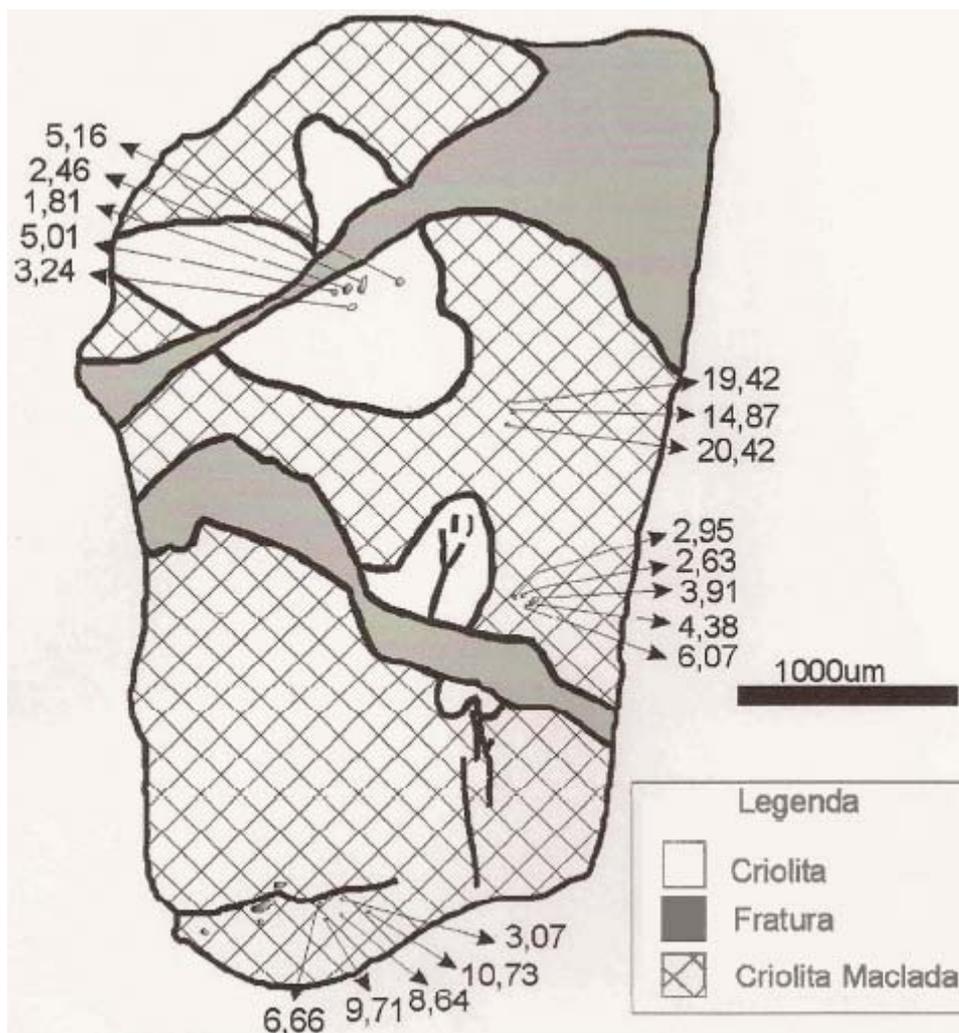


Figura 6: Desenho esquemático de fragmento da amostra FC 17/16A, mostrando a existência de duas gerações de criolita, sendo a primeira maclada, com IF de alta e baixa salinidades, e a segunda não maclada, associada a fraturas com quartzo e zircão, e com IF de baixa salinidade. Nas IF próximas às fraturas as salinidades são baixas.

## 4.2 Microtermometria

A temperatura de fusão final do gelo (TF) na criolita da Zona Zero (Figura 7A) varia de  $-1^{\circ}\text{C}$  a  $-3^{\circ}\text{C}$ , o que corresponde a um intervalo extremamente restrito em relação às demais zonas criolíticas (Figura 7A). Entretanto, o número de medidas é considerável, indicando que o resultado é consistente.

Por sua vez a TF na criolita da Zona A (Figura 7C) varia dentro de um intervalo bastante amplo ( $-1^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ ), mas com distribuição que parece bimodal, caracterizando um grupo mais numeroso com TF entre  $-0^{\circ}\text{C}$  e  $-12^{\circ}\text{C}$  e outro com TF inferiores a  $-16^{\circ}\text{C}$ . A bimodalidade é mais evidente na base (principalmente) e no topo desta zona criolítica. No meio da Zona A, as TF pertencem ao grupo de alta TF, e com TF superiores a  $-8^{\circ}\text{C}$ , com uma única exceção.

Na Zona B (Figura 8), para o conjunto de minerais estudados, a variação das TF é menos ampla, entre  $-1$  e  $-15^{\circ}\text{C}$ , com poucas exceções. Comparando-se topo, meio e base, delinea-se uma maior variabilidade no topo e uma tendência da moda da TF de cada nível decrescer do topo (moda em torno de  $-6^{\circ}\text{C}$ ) em direção à base (moda em torno de  $-12^{\circ}\text{C}$ ). Observa-se que a criolita branca (IF8C) e a criolita caramelo (FC17/10A) fornecem resultados praticamente idênticos, com TF variando no intervalo  $0^{\circ}\text{C}$  a  $-13^{\circ}\text{C}$ . Procurou-se investigar também as IF associadas às variações microscópicas na criolita (Figura 6) encontrando-se, nas zonas brancas que possivelmente correspondem à recristalização da criolita caramelo, unicamente TF mais altas (acima de  $-5^{\circ}\text{C}$ ), enquanto que, na criolita caramelo maclada, as TF se distribuem desde  $-3^{\circ}\text{C}$  até  $-20^{\circ}\text{C}$ . Na mesma figura, observa-se os resultados obtidos em IF associadas a microfissuras na criolita caramelo, nas quais as TF variam entre  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-10^{\circ}\text{C}$ .

O quartzo da paragênese do DCM apresenta resultados compatíveis com os obtidos na criolita nos 3 níveis investigados na Zona B. No detalhe, nos dois níveis onde se obteve um número maior de medidas (topo e meio), delinea uma distribuição bimodal, com concentrações de TF em torno de  $-4^{\circ}\text{C}$  e de  $-13^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. As TF da fluorita associada à criolita da base da Zona B (Figura 7E) variam pouco, entre  $-12^{\circ}\text{C}$  e  $-14^{\circ}\text{C}$ .

Comparando-se os resultados das 3 zonas criolíticas pode-se efetuar a seguinte síntese: (1) as maiores TF parecem ser mais típicas das partes mais superiores (Zona 0 e topo da Zona A); (2) a base da Zona B parece ser caracterizada por baixas TF;

(3) as porções “intermediárias” (base da Zona A e topo da Zona B) são aquelas onde se constata uma maior variabilidade dos resultados e uma tendência de distribuição bimodal, especialmente no quartzo.

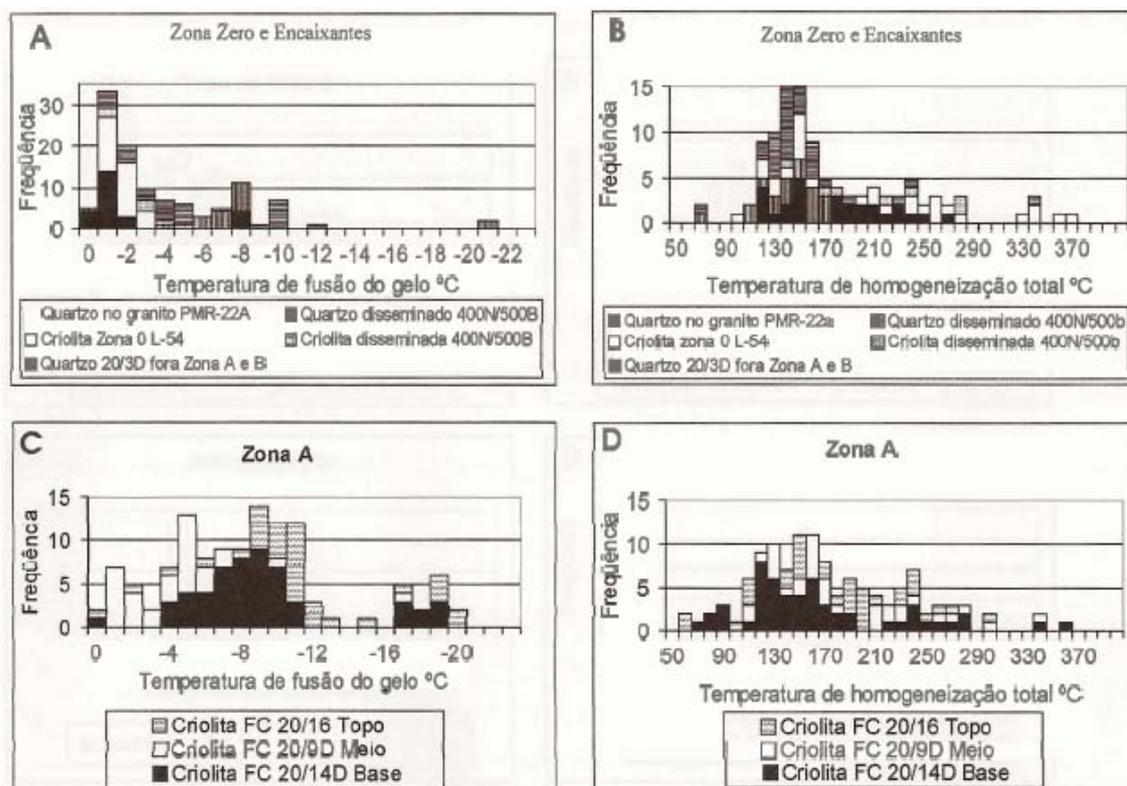


Figura 7. Histogramas com temperaturas de fusão final do gelo e homogeneização total das inclusões fluidas em amostras da zona criolítica zero, da zona criolítica A e de minerais da rocha encaixante.

Quanto às medidas efetuadas nos minerais do albita granito (Figura 7A), o quartzo associado à criolita disseminada do AGN em furo que corta o DCM (amostra FC20/3D) apresenta TF entre 0°C e -11°C. Não foi possível efetuar medidas na criolita disseminada desta amostra. No furo 400N/500B, distante do DCM, o quartzo da paragênese hidrotermal apresenta TF entre -5°C e -9°C, com 2 exceções. A criolita desta paragênese forneceu TF entre -1°C e -6°C.

Quanto às temperaturas de homogeneização total (TH) também se observou, no conjunto de minerais, uma grande variação, entre 100°C e 300°C. A criolita foi o mineral que registrou a mais ampla variação de TH, excetuando-se a criolita do meio da zona B com TH entre 130 e 200°C. Praticamente todas as inclusões saturadas, com cubos de halita, crepitaram durante o aquecimento em temperaturas muito irregulares,

exceto duas que homogeneizaram por desaparecimento da fase sólida em 356,7 e 435,1°C, reforçando a possibilidade de seu caráter acidental, ao invés de saturação.

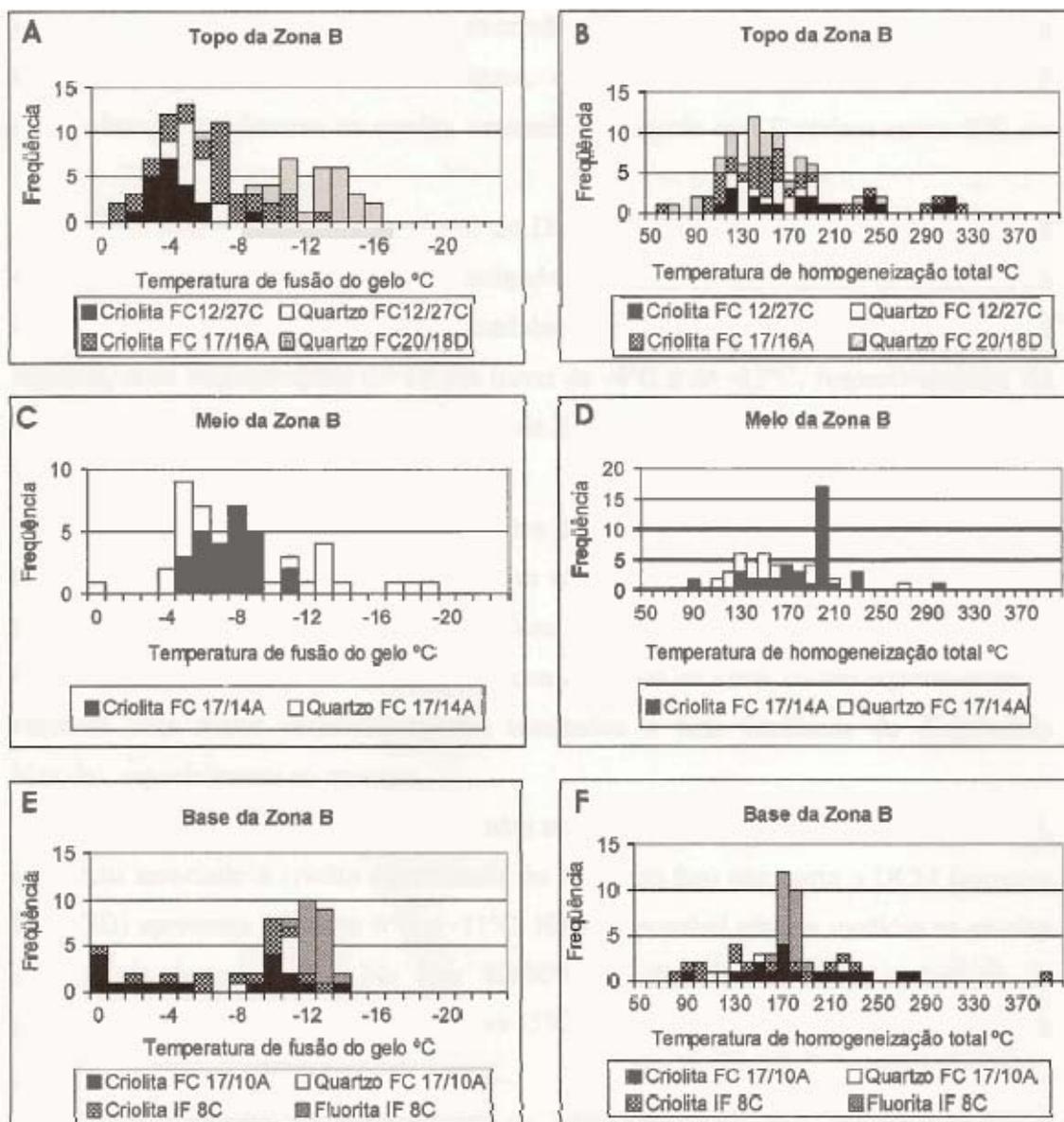


Figura 8. Histogramas com temperaturas de fusão final do gelo e homogeneização total das amostras da base, meio e topo da zona B.

O quartzo associado à criolita, observado apenas na Zona B, apresentou TH variando entre 100°C e 200°C. A fluorita, encontrada somente na base desta mesma zona, mostrou resultados mais restritos, entre 170°C e 190°C. Enquanto no quartzo disseminado no AGN (400N/500b) foram determinadas TH entre aproximadamente 110°C e 200°C, o quartzo no AGB (PMR 22a) difere um pouco por suas TH atingirem o máximo de 270°C. (Figura 7).

A Figura 9 apresenta os diagramas de correlação entre temperatura de homogeneização e salinidade (em % peso equivalente NaCl) para todas as IF estudadas. Na maioria dos diagramas evidencia a presença de dois grupos de salinidade, um em torno de 5% peso eq. NaCl e outro acima de 10% peso eq. NaCl. As exceções são o topo da Zona B e, principalmente, o meio da Zona B, onde o grupo de baixa salinidade é representado por apenas um resultado. No geral, as TH, não parecem ser influenciadas pela localização das amostras.

## 5 DISCUSSÕES

### 5.1 Avaliação preliminar dos resultados

Em especial na criolita da Zona A, nota-se dois grupos de salinidade, um em torno de 5% peso eq. NaCl e outro acima de 10% peso eq. NaCl (Figura 9). Essa variação se reflete na aparência das inclusões, as de maior salinidade são mais densas e, portanto, possuem um índice de refração mais alto, permitindo visualizar as paredes da inclusão, enquanto que nas de menor salinidade só é possível ver a bolha de gás. Na escala das amostras, a distribuição dos dois grupos de salinidade é complexa. Na criolita maclada, IF dos dois grupos ocorrem muito próximas e com características petrográficas tipicamente primárias. Já nas zonas onde a recristalização destrói a criolita maclada (Figura 6) aparentemente ocorrem apenas as IF do grupo de baixa salinidade. Por outro lado, é possível que parte das IF de baixa salinidade presentes na criolita maclada estejam associadas a zonas de recristalização não perceptíveis ao microscópio petrográfico comum. Provavelmente, o sistema foi inicialmente dominado por um fluido de alta salinidade ao qual relaciona-se a formação da criolita caramelo. Em seguida, ocorreu o aporte episódico de um fluido de baixa salinidade que, gradualmente, passou a predominar no sistema e a ele se relaciona a formação da criolita não maclada.

A ampla variação de TH na criolita poderia ser devida à sua dureza baixa ou a processos de estrangulamento. Entretanto, as amostras com as mais amplas variações nas TH são aquelas onde se registrou, também, as maiores variações nas TF, parâmetro que não é influenciável por vazamento ou processos de estrangulamento.

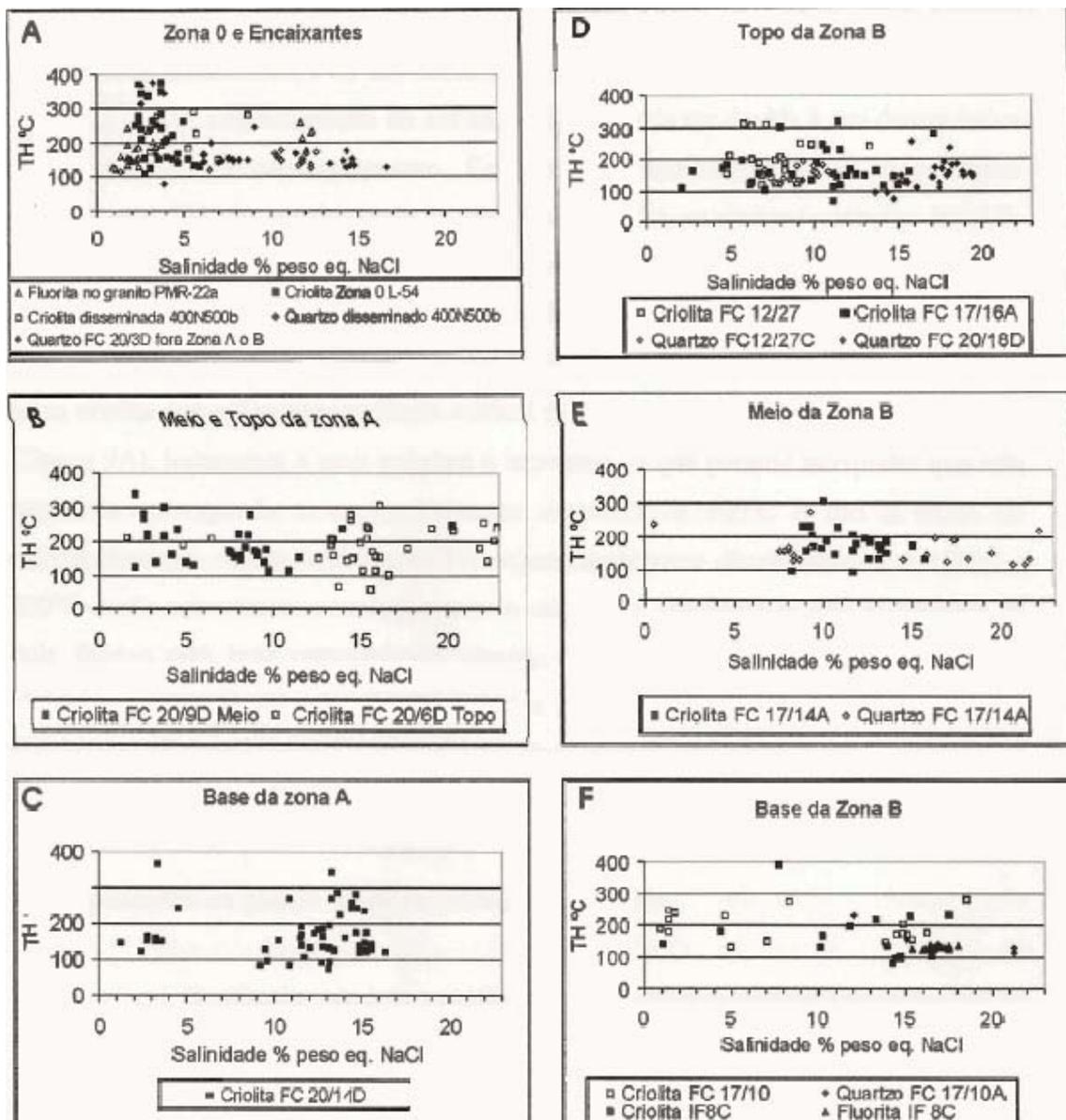


Figura 9: Diagrama relacionando temperatura de homogeneização e salinidade de todas as amostras estudadas

Grande parte das mudanças nas TH deve refletir, portanto, alterações nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Neste sentido, destaca-se que a única criolita que apresenta tendência vertical na distribuição das TH é a da Zona Zero (Figura 9A), justamente a mais próxima à superfície, o que permite interpretar que esta tendência corresponda a um resfriamento de 400°C a 100°C e não a efeito de estrangulamento. Assim, embora as TH sejam amplamente distribuídas entre 100°C e 300°C e não apresentem correlação com a salinidade, considera-se que a presença de dois fluidos está bem caracterizada, sendo, inclusive, corroborada pelos resultados obtidos no quartzo e na fluorita do DCM e nos minerais hidrotermais

estudados na encaixante, nos quais os dois grupos de salinidade também são observados.

### **5.2 Implicações na gênese da mineralização de criolita**

O primeiro modelo genético proposto para o depósito polimetálico de Pitinga foi o metassomático de Horbe *et al.* (1985) e Teixeira *et al.* (1992) que consideraram o albita granito como um apogranito e, à formação deste, associaram a mineralização de criolita. A origem metassomática do albita granito não foi mais sustentada após os estudos petrológicos detalhados efetuados por Lenharo (1999) e Costi (2000) que propuseram uma origem magmática, mas enquadraram de diferentes formas a mineralização de criolita. Para Lenharo (*op. cit.*), o DCM formou-se a partir de um líquido residual extremamente rico em flúor que se tornou imiscível na fusão silicática. Para Costi (*op. cit.*), o aumento do teor de H<sub>2</sub>O com o avanço da cristalização do albita granito levou à separação de fluidos aquosos, responsáveis pela formação das rochas dos níveis pegmatóides no interior do AGN, enquanto que a fase residual rica em F geraria os corpos de criolita maciça do DCM. Nestes trabalhos, entretanto, os dados sobre a criolita são unicamente petrográficos e essencialmente restritos à mineralização disseminada.

A associação de IF, caracterizada pela ampla variação de salinidade e TH, com ausência de CO<sub>2</sub>, encontrada na criolita de Pitinga é característica de eventos pós-magmáticos (Sheperd *et al.* 1985; Roedder & Bodnar, 1997). A presença limitada de inclusões saturadas corresponde aos dados obtidos por Ronchi *et al.* (2003) para parte do depósito do Salobo, em Carajás. Corroborar-se, portanto, pró-parte, o estudo preliminar de Minuzzi *et al.* (2001). Entretanto, outras interpretações deste trabalho devem ser revistas. Para os autores, o DCM poderia ter tido uma evolução inicial em estágio magmático, conforme os modelos de Lenharo (1999) ou de Costi (2000), mas as IF encontradas têm características de inclusões primárias em relação a eventos de cristalização de criolita. As baixas TH, tanto na criolita como no quartzo, e a ausência de deformação sobre o minério sugerem que o depósito sofreu processos de remobilização/recristalização até temperaturas da ordem de 150°C. Ou seja, consideraram que as IF magmáticas poderiam ter sido na sua maior parte eliminadas ou modificadas por processos de recristalização e que as IF analisadas seriam primárias em

relação a estes processos. A amostragem bem mais ampla da criolita efetuada para o presente trabalho permitiu evidenciar não somente os fluidos altamente salinos anteriormente descritos, mas também deformação (*vide* IF associadas às fraturas, por exemplo), embora de baixa intensidade, afetando a criolita e processos de recristalização também relacionados à deformação, mas concomitantes ao aporte de um novo fluido. Além disso, constatou-se que a presença de maclas é muito comum no DCM e, neste sentido, observa-se que o maclamento da criolita de Ivigtut foi atribuído (Pauly, 1978) a efeitos mecânicos indicando diferentes estágios de reorientação em resposta a situações de tensão de tectônica rúptil, e que o mesmo pode ter ocorrido em Pitinga. A inexistência de inclusões magmáticas ou de TH mais altas, atribuíveis a ambiente magmático, em outros minerais do DCM, como o quartzo e a fluorita, permite afirmar que a formação deste depósito ocorreu em ambiente hidrotermal. Finalmente, os dados de IF dos minerais da paragênese pós-magmática disseminada no albita granito mostram que eles e o DCM tiveram condições de formação muito semelhantes.

Em Ivigtut (Pauly & Bailey, 1999) ocorrem IF relacionadas a fluidos hidrotermais, com TH e TF semelhantes às encontradas em Pitinga. Entretanto, elas têm caráter nitidamente secundário e são associadas à forte deformação do depósito. As IF relacionadas ao fluido formador do depósito têm TH mais altas (até 555°C) e são portadoras de CO<sub>2</sub>. Não obstante a preservação das IF primárias, a gênese do depósito permanece controversa. O modelo genético magmático desenvolvido por Pauly e colaboradores baseia-se na refusão de uma parte do granito muito rica em F, originando um corpo de proto-minério que evoluiu segregando-se em 5 diferentes unidades (fluorita + topázio, siderita + criolita, fluorita + criolita, criolita pura, quartzo + siderita). O modelo metassomático (Blaxland 1976; Goodenough *et al.* 2000) baseia-se em dados isotópicos e descarta qualquer tipo de vínculo entre o granito encaixante e o fluido mineralizador. Este seria um fluido carbonatítico, rico em F, originado no manto, praticamente sem contaminação crustal, que, por suas baixas densidade e viscosidade, atravessou rapidamente o corpo granítico até seu aprisionamento na parte superior da intrusão.

Quanto ao modelo metassomático, Pitinga contrasta com Ivigtut pela notável ausência de CO<sub>2</sub> nas IF relacionadas ao fluido mineralizador. Além disto, em Ivigtut, as composições química e mineralógica do minério e da rocha encaixante não têm nenhuma afinidade entre si, o que reforça sobremaneira a aplicação do modelo metassomático. Já em Pitinga, os corpos de criolita maciça não representam corpos

exóticos no albita granito, tendo total afinidade com a paragênese do mesmo. Assim, dados geológicos e de IF apontam para a formação do DCM em ambiente hidrotermal dominado por fluidos originados do próprio albita granito (*vide* IF nos minerais da paragênese disseminada). A ausência de CO<sub>2</sub> nas IF relacionadas a este fluido pode ser explicada, no modelo de Lenharo *et al.* (2003), pela cristalização da rocha ao longo de 3 fases, associada ao fato do CO<sub>2</sub> ter solubilidade muito menor do que a da H<sub>2</sub>O. Como o CO<sub>2</sub> exsolveria antes, em estágios primitivos de solidificação do magma em profundidades maiores (Robb, 2005; Lowerstern, 2001), não é de se esperar a sua presença nas fases fluidas formadas mais tardiamente, após descompressão em níveis crustais mais rasos. Neste caso, não seria necessária nenhuma correção de pressão nos nossos dados microtermométricos, assim como não teria ocorrido *boiling*.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados geológicos, associados aos de IF, não permitem aplicar diretamente, nem adaptar, para o DCM nenhum dos modelos genéticos propostos para Ivigtut. A gênese da mineralização de criolita de Pitinga iniciou-se no estágio magmático, com a formação da criolita magmática (minério disseminado) a partir de um magma excepcionalmente rico em flúor (Lenharo, 1999; Costi, 2000). Prosseguiu no estágio pegmatítico, com a formação de algumas zonas, como a auréola pegmatóide, por exemplo, mais enriquecidas em criolita disseminada e teve seu ápice no estágio hidrotermal com a formação do DCM e enriquecimento do minério disseminado. Neste estágio, fluidos hidrotermais, com temperaturas da ordem de 300°C ou inferiores, teriam desestabilizado minerais formados em estágios anteriores a temperaturas mais altas, gerando os espaços para deposição de criolita hidrotermal. Inicialmente, o hidrotermalismo teria envolvido fluidos aquosos (previamente desprovidos de CO<sub>2</sub>) predominantemente de alta salinidade, de origem magmática, residuais do próprio albita granito, ascendentes das partes mais inferiores deste corpo. Estruturas rúpteis na zona central do albita granito podem ter representado um caminho preferencial para os fluidos e condicionado a localização do DCM. Gradientes de temperatura fizeram-se notar apenas nas partes mais próximas da superfície (Zona Zero). No entorno do DCM, os fluidos promoveram enriquecimentos no minério disseminado representados pela

columbitização do pirocloro (Minuzzi 2004) e formação de criolita hidrotermal. Ao longo do processo, o sistema hidrotermal passou a ter um caráter convectivo, incorporando fluidos meteóricos re-aquecidos em profundidade, implicando diluições parciais do fluido mineralizador sem diminuição de temperatura associada (ausência de correlação TH vs TF) e sem interrupção da deposição de criolita, até o arrefecimento do sistema em temperatura próxima a 100°C.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. E.; FRAGA, L. M. B.; MACAMBIRA, M. J. B. 1997. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil [abs.]. *In: South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, p.34-35.*
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R. A. 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth Sciences Review*, 17: 1-29.
- ARAÚJO NETO, H. & MOREIRA, H. L. 1976. Projeto Estanho do Abonari. Relatório Final, DNPM/CPRM, Manaus, 2 vol.
- BLAXLAND, A. B. 1976. Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite and associa cryolite body, South Greenland. *Economic Geology* 71: 864-869.
- BROWN, P. E. & HAGEMANN, S. G. 1994. MacFlinCor: a computer program for fluid inclusion data reduction and manipulation. *In: De Vivo, B. & Frezzotti, M. L. (Eds.) Fluid Inclusions in minerals: methods and applications. Virginia Tech, Blacksburg. p. 231 - 250.*
- CARVALHO FILHO, N. B.; HORBE, A. C.; SOUZA, P. C. B. 1984. A natureza dos depósitos de cassiterita do setor Madeira, região do Pitinga, Amazonas, Brasil. *In: SBG, Anais do II Symposium Amazônico, p. 459-461.*
- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; MOURA, C. A. V. 2000. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granite rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.*, 42: 832-849.

- FARIA, M. S. G.; LUZARDO, R.; PINHEIRO, S. S.; SILVA, L. C. 1999. Litoquímica e petrogênese do Granito de Igarapé Azul - sudeste de Roraima. *In: VI Simpósio de Geologia da Amazônia, Manaus, SBG/Núcleo Norte, Boletim de Resumos Expandidos*, p. 577-580.
- FUCK, R.A.; PIMENTEL, M.M.; MACHADO, N.; DAOUD, W.E.K. 1993. Idade U-Pb do Granito Madeira, Pitinga (AM). *In: 4º Congresso Brasileiro de Geoquímica, Resumos expandidos*, p. 246-249.
- GOODENOUGH, K. M.; UPTON, B. G. J.; ELLAM, R. M. 2000. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, 51: 205 – 221.
- HENLEY, R. W. 1985. The geothermal framework of epithermal deposits. *In: Berger, B. R. & Bethke, P. M. (Eds) Geology and Geochemistry of epithermal systems, Reviews in Economic Geology*, vol 2. pp. 1-24.
- HORBE, M.A.; HORBE, A.C.; TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H.T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. *In: SBG, II Simpósio de Geologia da Amazônia, Anais*, 3: 284-320.
- LENHARO, S. L. R. 1998. Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil: Unpubl. Doctoral thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brazil, 290p.
- LENHARO, S. L. R.; Pollard, P. J. and Born, H. 2003. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. *Lithos* 66: 37-61.
- MACAMBIRA, M.J.B.; TEIXEIRA, J.T.; DAOUD, W.E.K.; COSTI, H.T. 1987. Geochemistry, mineralizations and age of tin-bearing granites from Pitinga, Northwestern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências, volume especial, Proceedings of the Internatinal Symposium on Granites and associated mineralizations (ISGAM), dezembro, v.17, nº 4, p. 562-570.*
- MINUZZI, O. R. R.; ROCHA, F. F. N.; BASTOS NETO, A. C.; RONCHI, L. H.; FERRON, J. M. T. M. (2001). Estudo de Inclusões Fluidas no Depósito Criolítico Maciço do Granito Madeira na Mina de Pitinga, Amazonas, Brasil: resultados preliminares. *Anais do VII Simpósio de Geologia da Amazônia.*

- MINUZZI, O. R. R. 2004. A Columbitização do Pirocloro da Subfácies Albita granito de Núcleo do Granito Madeira, Pitinga-AM: Relações com a Gênese da Mineralização Criolítica. 56p. Exame de Qualificação da Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- PAULY, H. 1978. Twins in cryolites types from Ivigtut, South Greenland. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 27: 7-14.
- PAULY, H. & BAILEY, J. C., 1999. Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Medelelser om grØnland, Geoscience* 37, 60pp. Copenhagen, 1999.
- PIRES, A. C. 2005. A Gagarinita e Fases Associadas no granito Madeira (Pitinga, Amazonas): 122p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- POTY, B.; LEROY, J. & JACHIMOWICZ, L. 1976. Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation thermométrique Chaix Meca. *Bull. Soc. Fr. Mineral.*; 99 (2-3) : 182-186.
- ROEDDER, E. and BODNAR, R. J. 1997. Fluid inclusions studies of hydrothermal ore deposits. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Third edition. p. 657-697.
- RONCHI, L. H.; ALTHOFF, F. J.; LINDENMAYER, Z. G. 2003a. Caracterização e modelamento de depósitos minerais. In: Ronchi, L. H.; Althoff, F. J. (Org.). *Caracterização e modelamento de depósitos minerais*. São Leopoldo, p. 11-18.
- RONCHI, L. H.; LINDENMAYER, Z. G.; ARAUJO, J. C.; ALTHOFF, A. M. R.; CARON, R.; BAECKER, C. A. 2003b. Padrão de inclusões fluidas em depósitos de Óxido de Ferro Cu e Au na Província Mineral de Carajás, Pará. In: Ronchi, L. H.; Althoff, F. J. (Org.). *Caracterização e modelamento de depósitos minerais*. Editora Unisinos, São Leopoldo, p. 203-229.
- SKINNER, B. J. 1997. Hydrothermal mineral deposits: what we do and don't know. In: Barnes, H. L. (Ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Third Edition. Capítulo 1, pp. 1-29.

TASSINARI, C.C.G. & MACAMBIRA, M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, 3:174-182.

TEIXEIRA, J. T.; COSTI, H. T.; MINUZZI, O. R. R.; SOARES, E. A. A. 1992. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito - mina do Pitinga (AM). *In: SBG Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, 1, p.212-213.

TEIXEIRA, J. T.; FERRON, J. M. T.M.; MINUZZI, O. R. R., SOARES, E. A. A. 1992. Relatório Final Avaliação Depósito Criolítico da Mina Pitinga, .Mineração Taboca S. A, Ministério das Minas e Energia, DNPM, Manaus-AM.

VEIGA JR., J. P.; NUNES, A. C. B.; FERNANDES, A .S.; AMARAL, J. E., PESSOA; M, R., e CRUZ, S. A. S. 1979. Projeto Sulfetos Uatumã - Relatório Final : Manaus, DNPM/CPRM, 7 vols.

# *Capítulo IV*



## REVISTA BRASILEIRA DE GEOCIÊNCIAS

Órgão da Sociedade Brasileira De Geologia

Caixa Postal 04421 - Brasília - CEP 70919-970

e-mail: brod@unb.br, hjost@opengate.com.br

Brasília,

DO: Editor da RBG  
 PARA: Orlando Renato Rigon Minuzzi  
 Instituto de Geociências  
 Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
 Av Bento Gonçalves, 9500  
 CEP: 91501-970  
 Porto Alegre - RS

A-1530	MINUZZI ORR, NETO ACB, PEREIRA VP, OLIVEIRA DFG	A columbitização do pirocloro da subfácies albita-granito de núcleo do Granito Madeira, Pitinga-AM: relações com a gênese da mineralização criolítica
--------	--	---

Prezado(s) Autor(es).

Informamos que o artigo supra mencionado encontra-se em análise pelo Corpo Consultivo da Revista Brasileira de Geociências. Tão logo tenhamos um resultado entraremos em contato.

Colhemos a oportunidade para agradecer o prestígio emprestado por V. Senhoria à RBG e nos colocamos ao inteiro dispor.

Atenciosamente

José Affonso Brod  
 Editor da RBG

## **A COLUMBITIZAÇÃO DO PIROCLORO DA SUBFÁCIES ALBITA GRANITO DE NÚCLEO DO GRANITO MADEIRA, PITINGA-AM: RELAÇÕES COM A GÊNESE DA MINERALIZAÇÃO CRIOLÍTICA**

**<sup>1,2</sup>ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI, <sup>1</sup>ARTUR CEZAR BASTOS NETO, <sup>1</sup>VITOR PAULO PEREIRA & <sup>1</sup>DIEGO FERNANDO GONÇALVES DE OLIVEIRA**

1- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Geociências, Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – RS, CEP. 91501-970, E-mails: ominuzzi@ofm.com.br, artur.bastos@ufrgs.br, vitor.pereira@ufrgs.br

2- Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI – Av. Batista Bonoto Sobrinho – Santiago – RS, CEP. 97700-000

### **ABSTRACT**

PYROCLORE COLUMBITIZATION IN ALBITE-GRANITE FACIES OF MADEIRA GRANITE AT PITINGA-AM: RELATIONSHIPS WITH MINERALIZATION CRYOLITE GENESIS. At the Pitinga mine (Amazonas state) the primary ore is associated with the Madeira granite albite facies that contains a world class Sn deposit and a important Nb, Ta, ETR, Y and F (cryolite) reserves. This study show the relationships among disseminated Nb/Ta ore cryolite (disseminated and massive) around the Cryolite Massive Deposit. The magmatic U-Pb-pyrochlore was altered by a fluid rich in fluorine. In an initial stage, Pb was lost and U and Nb were enriched resulting in Pb-U and U-pyrochlores. This process promote an increasing in site A vacancy and the pyrochlore structure collapse and result in columbite formation. This mineral mantain the Sn and U geochemical signatures, that are inherited from pyrochlore. The Pb impoverishment was followed by Ca, F, Ce and Sn relative enrichment and Fe impoverishment. These behavior change at the transition zone between the nucleus and border albite granite subfacies. It was interpreted as product of reduction on the fluorine activity, that promote the columbitization. Spatial relationships among pyrochlore varieties and columbite distribution and Cryolite Massive Deposit permitted verify that the columbitization process was promoted by the cryolite mineralizing fluid. Gradients linked to F on this fluid probably explains the geochemical discontinuities in the studied minerals, as well as some differences among the nucleus and border albite granite subfacies. Some implications on Nb/Ta mining and recovering are also discussed.

Keywords: pyrochlore, columbite, cryolite, columbitization, albite granite.

## RESUMO

O depósito de Pitinga (Estado do Amazonas), explorado a céu-aberto em mina homônimo, o minério primário está associado à fácies albíta do Granito Madeira que contém um depósito de Sn de classe mundial e importantes reservas de Nb, Ta, ETR, Y e F (criolita). Este estudo investiga as relações entre as mineralizações de Nb e Ta (disseminada) e de criolita (disseminada e maciça) no entorno do depósito Criolítico Maciço. O U-Pb-pirocloro magmático foi afetado por columbitização caracterizada, num estágio inicial, pela perda de Pb e enriquecimento em U e Nb, formando Pb-U-pirocloro e o U-pirocloro. O aumento na vacância do sítio A do pirocloro resultou em sua desestabilização e na formação de columbita, com assinaturas geoquímicas de Sn e U herdadas do pirocloro. No pirocloro, paralelamente ao empobrecimento em Pb, ocorreu enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn e empobrecimento em Fe. Na zona de transição entre as subfácies albíta granito de núcleo e de borda, ocorrem inversões nestas evoluções o que é interpretada como fruto da diminuição da atividade de flúor no fluido responsável pela columbitização. As relações espaciais entre a distribuição das variedades de pirocloro, columbita e o depósito Criolítico Maciço mostram que a columbitização foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela mineralização criolítica, cujo aporte ascendente ocorreu pela zona central do albíta granito. Gradientes geoquímicos ligados à perda de F do fluido, de caráter redutor, explicam as descontinuidades geoquímicas nos minerais estudados, assim como, provavelmente, algumas das diferenças entre as paragêneses das superfícies de núcleo e borda do albíta granito. Os resultados fornecem importantes informações para lavra e beneficiamento do minério de Nb e Ta.

Palavras-chaves: pirocloro, columbita, criolita, columbitização, albíta granito.

## 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no quadro do subprojeto “Alvo Criolita de Pitinga” que faz parte do projeto FINEP “Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia” coordenado pelo DNPM e pela Agência para o Desenvolvimento Tecnológico da Indústria Mineral do Brasil (ADIMB). O distrito mineiro de Pitinga localiza-se no município de Presidente Figueiredo, no Estado do Amazonas (Figura 1). A produção mineral neste distrito foi

iniciada em 1980 pela exploração da cassiterita em aluviões. Mais recentemente, a produção voltou-se para o minério primário associado ao granito Madeira que, além de conter um depósito de Sn de classe mundial, contém, também, importantes reservas de Nb e Ta, além de ETR, Y e F (criolita) que serão exploradas como subprodutos.

O Granito Madeira e suas mineralizações têm algumas características muito incomuns. Por um lado, a afinidade peralcalina do Granito Madeira não é favorável à mineralização de Sn e não existe modelo que explique, para rochas deste tipo, a associação do Sn com Nb e Ta. Por outro lado, com exceção da jazida de Ivigtut (Groelândia), fechada em 1986, a de Pitinga é o único caso mundial de depósito de criolita passível de exploração econômica. O Granito Madeira é mineralizado unicamente em sua parte central (Figura 2), na fácies albita granito (AG), que é subdividida nas subfácies albita granito de borda (AGB) e albita granito de núcleo (AGN). Ambas são portadoras da mineralização de Sn. Entretanto, segundo Costi (2000), os demais minérios repartem-se distintamente nas duas subfácies. No AGN, ocorrem um depósito criolítico maciço (DCM), minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb e Ta (unicamente pirocloro). No AGB, considerado resultante da oxidação do AGN, a mineralização de F é representada por fluorita (subeconômica) e o minério de Nb e Ta é a columbita. Os minérios disseminados apresentam uma zonação vertical caracterizada pelo decréscimo dos teores em profundidade. Entretanto, suas curvas de isoteores aprofundam-se marcadamente na zona do DCM. Destaca-se, portanto, a necessidade de um estudo integrado das diferentes mineralizações para que se possa compreender a gênese do DCM e a própria evolução metalogenética do Granito Madeira.

Neste trabalho, são apresentados os primeiros resultados da investigação sobre a mineralização de Nb e Ta do Granito Madeira. No estágio atual da pesquisa, foram estudadas principalmente amostras do DCM e da rocha encaixante mais próxima a este depósito e, para comparação, um número reduzido de amostras mais distais. Os resultados obtidos evidenciam um quadro muito mais complexo do que o até então conhecido na literatura sobre a mina de Pitinga.



Figura1: Mapa de localização da Mina Pitinga

Identificou-se um pirocloro primário de composição rara (U-Pb-pirocloro), que foi afetado por alteração que conduziu à formação de diferentes variedades de pirocloro e, num estágio final, à formação de columbita. Este mineral ocorre, portanto, também na subfácies de núcleo, além de apresentar importantes variações de composição conforme sua posição em relação ao DCM. Os presentes autores desconhecem outras descrições de transformações minerais sucessivas no processo de alteração pirocloro-columbita. Os resultados obtidos têm novas implicações para a evolução metalogenética do Granito Madeira. Por outro lado, salientam-se as importantes implicações que as variações composicionais e zonações espaciais, identificadas no pirocloro e na columbita, têm para a lavra e beneficiamento do minério de Pitinga.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A coleta de amostras no DCM e encaixante próxima foi efetuada a partir de 3 furos de sondagem (figuras 2 e 3) que atravessam verticalmente o DCM. Para comparação, foram coletadas amostras mais distantes do DCM, utilizando-se o

furo L3300/5350, que atravessa, do topo para a base, o AGB, uma zona transicional (aqui designada AGT) e atinge o AGN, e o furo L450N/F750W, que está inserido unicamente no AGN. As amostras de AGN destes dois furos distantes do DCM são designadas AGNEX.

As amostras foram estudadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Nas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizou-se aparelho marca JEOL, modelo JSM – 5800, com energia de 20kV, corrente de 25 nA e tempo de contagem de 100 segundos. No caso de mapeamento de elementos, o tempo de aquisição foi de 50 minutos. As análises por microsonda eletrônica (MSE) foram efetuadas no aparelho marca CAMECA, modelo SX-50. Na primeira etapa de análises foi utilizada energia de 15 KeV, corrente de 10nA, feixe de 1 $\mu$ m, tempo de 20s. Especifica-se a seguir os cristais utilizados pelos espectrômetros, as radiações e os padrões utilizados para a dosagem dos elementos químicos: [TAP:  $^{1}\text{FK}\alpha$  (CaF<sub>2</sub>),  $^{1}\text{NaK}\alpha$  (JADE),  $^{4}\text{SiK}\alpha$  (ANOR),  $^{5}\text{TaM}\alpha$  (Ta)]; [LIF:  $^{2}\text{FeK}\alpha$  (MnOH),  $^{3}\text{LaL}\alpha$  (Ree3)]; [PET:  $^{1}\text{K K}\alpha$  (ASBE),  $^{2}\text{Ca K}\alpha$  (ANOR),  $^{4}\text{Ti K}\alpha$  (TiO<sub>2</sub>),  $^{3}\text{Ce L}\alpha$  (Ree3),  $^{4}\text{U M}\alpha$  (xGLA),  $^{2}\text{Mn K}\alpha$  (MnHO)]; [PET:  $^{4}\text{Zr L}\alpha$  (ZrSi),  $^{3}\text{Y L}\alpha$  (Ree3),  $^{5}\text{Nb L}\alpha$  (Nb),  $^{2}\text{Sr L}\alpha$  (stro),  $^{4}\text{Th M}\alpha$  (ThSi),  $^{2}\text{Pb M}\alpha$  (PbS)]. Uma segunda etapa de análise foi desenvolvida para a quantificação de Sn, W e Sb, onde as condições analíticas foram: energia de 15KeV, corrente de 10nA, feixe de 1 $\mu$ m, tempo de 20s. Nesta etapa foram utilizados para a dosagem dos elementos os seguintes cristais, radiações e padrões: [TAP: $^{1}\text{FK}\alpha$  (A408),  $^{1}\text{NaK}\alpha$  (JADE),  $^{4}\text{SiK}\alpha$  (ANOR),  $^{5}\text{TaM}\alpha$  (Ta)]; [LIF: $^{2}\text{FeK}\alpha$  (MnOH),  $^{3}\text{LaL}\alpha$  (Ree3);  $^{4}\text{TiK}\alpha$  (TiO<sub>2</sub>),  $^{6}\text{W L}\alpha$  (W)]; [PET: $^{2}\text{Ca K}\alpha$  (ANOR),  $^{4}\text{Sn L}\alpha$  (Sn),  $^{3}\text{Ce L}\alpha$  (Ree3),  $^{4}\text{U M}\alpha$  (xGLA),  $^{2}\text{Mn K}\alpha$  (MnHO)]; [ $^{4}\text{Zr L}\alpha$  (ZrSi),  $^{3}\text{Y L}\alpha$  (Ree3),  $^{5}\text{Nb L}\alpha$  (Nb),  $^{5}\text{Sb L}\alpha$  (Sb),  $^{4}\text{Th M}\alpha$  (ThSi),  $^{2}\text{Pb M}\alpha$  (PbS)]. Nas análises de columbita por microsonda eletrônica, o ferro foi considerado como Fe<sup>+2</sup>. A discriminação entre Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> somente foi possível a partir cálculos estequiométricos (Ercit 1994).

### 3 PIROCLORO E COLUMBITA

Segundo Chakoumakos (1984) e Lumpkin & Ewing (1988 e 1992), os minerais do grupo do pirocloro possuem uma estrutura cúbica com faces centradas (ou pseudocúbica de acordo com Hodgson & Le Bas 1992), classe hexaoctaédrica,  $Fd\bar{3}m$ ;  $Z = 8$ . A estrutura é derivada da estrutura da fluorita. A fórmula estrutural ideal do pirocloro é  $^{VIII}A_2 ^{VI}B_2 ^{IV}X_6 ^{IV}Y$ , onde A e B são cátions metálicos e X e Y são ânions. A coordenação dos íons, em caso ideal, é A  $X_6 Y_2$ , B  $X_6$ , X  $A_2 B_2$  e Y  $A_4$  (Lumpkin & Ewing 1988). Removendo a combinação dos íons A e Y, produz-se uma estrutura defeituosa ( $^{VI}A_2 ^{VI}B_2 ^{IV}X_6$ ;  $^{VI}A ^{VI}B_2 ^{III}X_6$ ), na qual normalmente se cristalizam os pirocloros naturais, que tem fórmula geral  $A_{2-m} B_2 X_6 Y_{1-n} \cdot p H_2O$  ou, segundo Hodgson & Le Bas (1992),  $A_{16-m} B_{16} O_{48} (O, OH, F)_{8-n} \cdot pH_2O$  sendo que, conforme Hogarth (1989), m, n e p são números não racionais, onde cada cátion B coordena-se com seis íons X e cada íon X compartilha dois octaedros. Segundo Hodgson & Le Bas (*op. cit.*), variações estequiométricas podem atingir extremos com  $m= 1,7$ ;  $n= 1,0$  e  $p= 2,5$  ou, com a variante estrutural  $\square ^{VI}B_2 ^{III}X_6 ^{VI}M$ , conhecida como pirocloro inverso a qual, segundo Barker *et al.* (1976), tem a mesma estrutura  $B_2X_6$ , mas apresenta vazios na posição A e substituição de ânions Y por cátions monovalentes grandes. A estrutura octaédrica  $B_2X_6$  é considerada a feição estrutural essencial dos pirocloros. Chakoumakos & Ewing (1985) e Chakoumakos (1984), baseados no raio iônico de Shanon (1976), afirmam que, na estrutura ideal de um pirocloro, os cátions do sítio A possuem raio iônico entre 0,087 e 0,155nm e os cátions do sítio B têm raio iônico variando entre 0,040 a 0,078 nm. Por essa razão, Ginsburg *et al.* (1958) e Hogarth (1959) (*apud* Van der Veen, 1963) afirmam que o tamanho da célula unitária pode assumir valores entre 10,20 e 10,39Å. A Tabela 1 mostra os elementos químicos que possivelmente compõem o pirocloro e os sítios ocupados por esses elementos, conforme os dados apresentados por Ohnenstetter & Piantone (1988), Hogarth (1989) e Lottermoser & England (1988), utilizando o raio iônico de Shannon (1976).

Segundo Ercit (1994), a fórmula estrutural ideal da columbita é  $AB_2O_6$ , onde os sítios A e B são ocupados por cátions metálicos ligados ao oxigênio, com estrutura do tipo  $\alpha PbO_2$ . O sítio A é composto principalmente por  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  (U, Pb, Ca, Sn, Na, Ba, Sr, K, Y, Th, Bi, Cs, Mg, ETR) e o sítio B é composto por Nb e Ta (Ti, Fe, Sn, W, U, V, Zr), todos em coordenação VI (octaédrica). A columbita

pertence ao sistema ortorrômbico (dipiramidal), grupo espacial Pbcn. As substituições  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$ ,  $\text{W}^{6+}$  aumentam o volume da célula unitária e a desordem ixiolítica que é definida como o grau de ordenação dos cátions durante a cristalização de fases individuais. Segundo Ohnenstetter & Piantone (1988), os pólos são ordenados enquanto que os termos intermediários (pseudo-ixiolitas) são desordenados. A célula unitária da columbita ( $\text{Fe}^{+2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , tendo 78,72% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 21,28% de  $\text{FeO}$ ) tem os seguintes parâmetros cristalográficos:  $a = 5,746 \text{ \AA}$ ;  $b = 14,30 \text{ \AA}$  e  $c = 417,23 \text{ \AA}$  (www.webmineral.com).

Tabela 1. Relação entre a valência, o raio iônico ( $\text{Å}$ ) e o sítio ocupado pelos diferentes elementos que compõem o pirocloro. Dados compilados de Ohnenstetter & Piantone (1988), Lotermoser & England (1988), Hogarth (1989), Shannon (1976), Pereira (1995).

SÍTIO A OCTACOORDENADO						
VALÊNCIAS	1+	2+	3+	4+	5+	6+
Pb		1,29				
Ca		1,12(-13)				
U				1,00(-22)		0,86(-33)
Sn		1,22(-5)		0,81(-37)		
Mn		0,96(-25)				
Fe		0,92(-28)	0,78(-39)			
Na	1,18(-8)					
Ba		1,42(+10)				
Sr		1,26(-2)				
K	1,51(+17)					
Y			1,019(-21)			
Th				1,05(-18)		
Bi			1,17(-9)			
Cs	1,74(+35)					
Mg		0,89(-31)				
ETR			1,16 até 0,977(-10 a -24)			
SÍTIO B HEXACOORDENADO						
Nb					0,64	
Ta					0,64(0)	
Ti			0,67(4)	0,605(-5)		
Fe		0,78(22)	0,645(0)			
Sn				0,69(8)		
W				0,66(3)		0,60(-6)
U				0,89(39)		0,73(14)
Si				0,40(-37)		
V		0,79(23)	0,64(0)	0,72(12)	0,54(-15)	
Zr				0,72(12)		

#### 4 CONTEXTO GEOLÓGICO

A área de Pitinga localiza-se na porção sul do Escudo das Guianas (Almeida *et al.* 1981, Gibbs e Barron 1983) e faz parte da Província Amazônia

Central de Tassinari *et al.* (1999) e da Província Tapajós-Parima de Santos (2000). A maior parte da área de Pitinga é constituída por rochas vulcânicas ácidas e piroclásticas do Grupo Iricoumé, com idade U-Pb em zircão de 1962 (+42–33) Ma (Schobbenhaus *et al.* 1994) e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão de  $1888 \pm 3$  Ma (Costi *et al.*, 2000 *apud* Costi 2000). Granitos tipo A intrudem as rochas do Grupo Iricoumé. Entre estes granitos, destacam-se os corpos intrusivos multifásicos Madeira e Água Boa que são portadores do minério primário de Sn (Horbe *et al.* 1991). Costi (2000) dividiu o Granito Madeira nas fácies: anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito, feldspato-alcalino granito hipersolvus porfíritico e albita granito. Esta última (Figura 2) subdivide-se nas subfácies AGN e AGB.

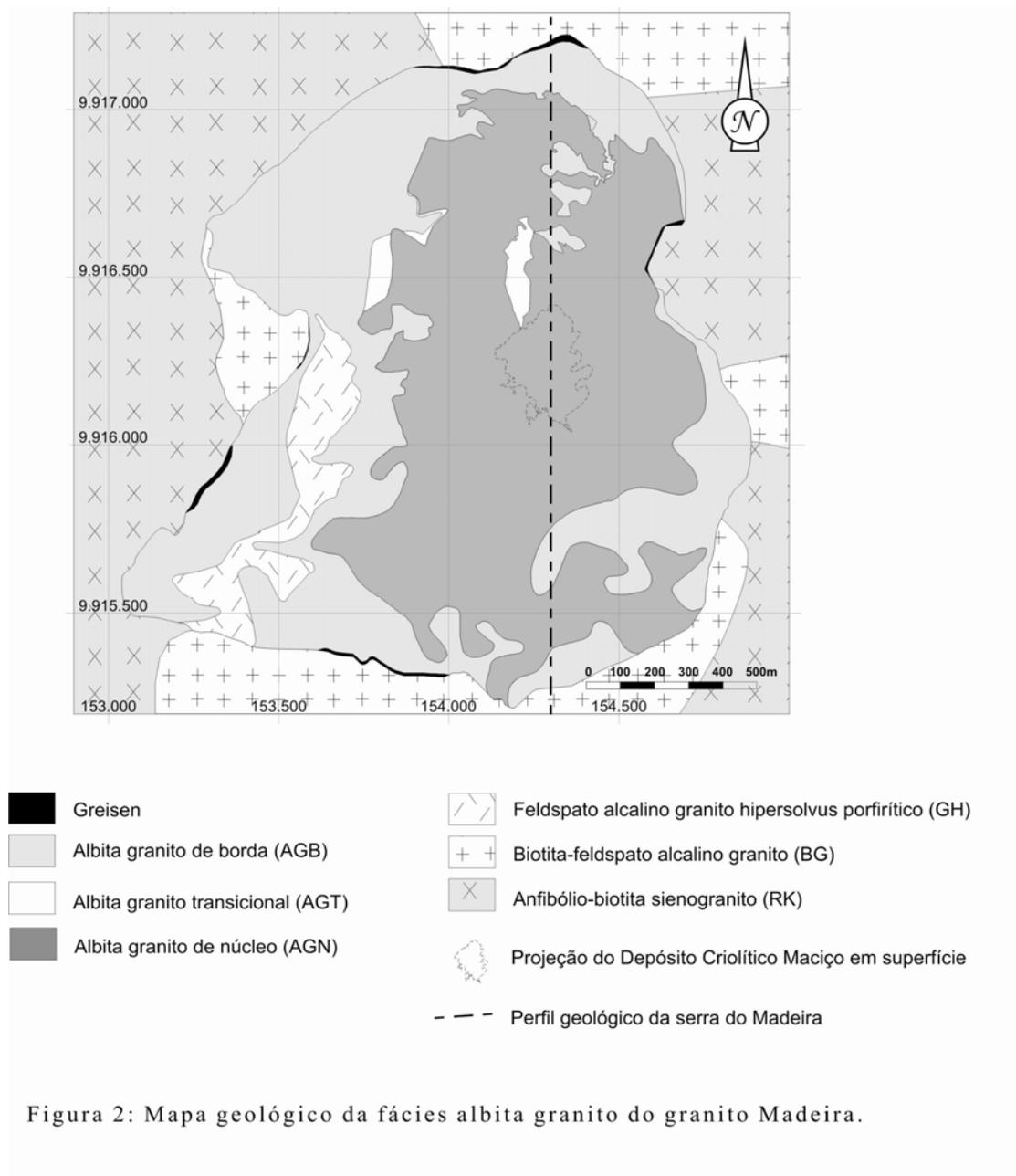


Figura 2: Mapa geológico da fácies albita granito do granito Madeira.

Segundo Costi (2000), a AGN é um granito *subsolvus* de coloração acinzentada, constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico. Texturalmente, é porfirítico ou seriado com granulação fina a média. Os minerais varietais são criolita, mica escura tetra-ferrífera, polilitionita e riebeckita. As fases acessórias são zircão, cassiterita, minerais do grupo do pirocloro e torita. A subfácies AGB tem coloração marron escura a avermelhada. Texturalmente, é similar a AGN, diferenciando-se desta por ser oxidada e fortemente alterada. A associação mineral é composta por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais fluorita, cassiterita, zircão, hematita, torita e columbita.

O albita granito tem uma associação metalogenética de Sn–Nb–Zr–ETR e F (criolita= $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) com características tanto da associação peralcalina quanto da peraluminosa. Apenas a fácies albita granito é mineralizada; as subfácies AGN e AGB são portadoras da mineralização de Sn, entretanto, os demais minérios repartem-se distintamente. Na AGN, ocorrem um depósito criolítico maciço (DCM), minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb e Ta (unicamente pirocloro). Na AGB, considerada resultante da oxidação do AGN, a mineralização de F é representada por fluorita (subeconômica) e o minério de Nb e Ta é a columbita (Costi 2000).

O DCM é formado por zonas de enriquecimento denominadas zonas criolíticas A e B (Figura 3) que ocorrem, em conjunto, desde a cota +78,53 m até a cota -163,20 m. Internamente, as zonas são formadas por lentes e/ou bolsões pegmatóides subhorizontais, com extensão lateral de até 300 m e espessura de até 30 m, com intercalações de AGN e de granito *hipersolvus*. O DCM é bordejado por uma auréola constituída por feldspato alcalino mesopertítico associado a quartzo leitoso e hialino e, em menores proporções, concentrações maciças de micas escuras, bem como criolita e galena, estas últimas em porções localizadas.

## 5 PIROCLORO E COLUMBITA DO ALBITA GRANITO

### 5.1 Distribuição, observações petrográficas e ao microscópio eletrônico de varredura

No presente trabalho, são identificadas 3 variedades de pirocloro que podem ocorrer individualmente ou num mesmo cristal (ver mais adiante os casos específicos): U-Pb-pirocloro, Pb-U-pirocloro e U-pirocloro. De um modo geral, os 3 tipos não podem ser distinguidos opticamente, necessitando do apoio de análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e/ou microsonda eletrônica (MSE). O mesmo ocorre na identificação da columbita em pirocloro parcialmente columbitizado e, num estágio mais avançado da columbitização, na identificação de pirocloro relicto em columbita.

A distribuição das 3 variedades de pirocloro, nos furos de sondagem que atravessam o DCM, é apresentada na Tabela 2. O U-Pb-pirocloro ocorre principalmente acima da zona criolítica A. Nas zonas criolíticas A e B, este pirocloro ocorre apenas nas amostras de albita granito intercaladas nas respectivas porções basais. O Pb-U-pirocloro tem uma distribuição mais ampla nas zonas criolíticas. Nas amostras de AGN mais distais (AGNEX), encontra-se apenas Pb-U-pirocloro. O U-pirocloro é observado unicamente na subfácies transicional.

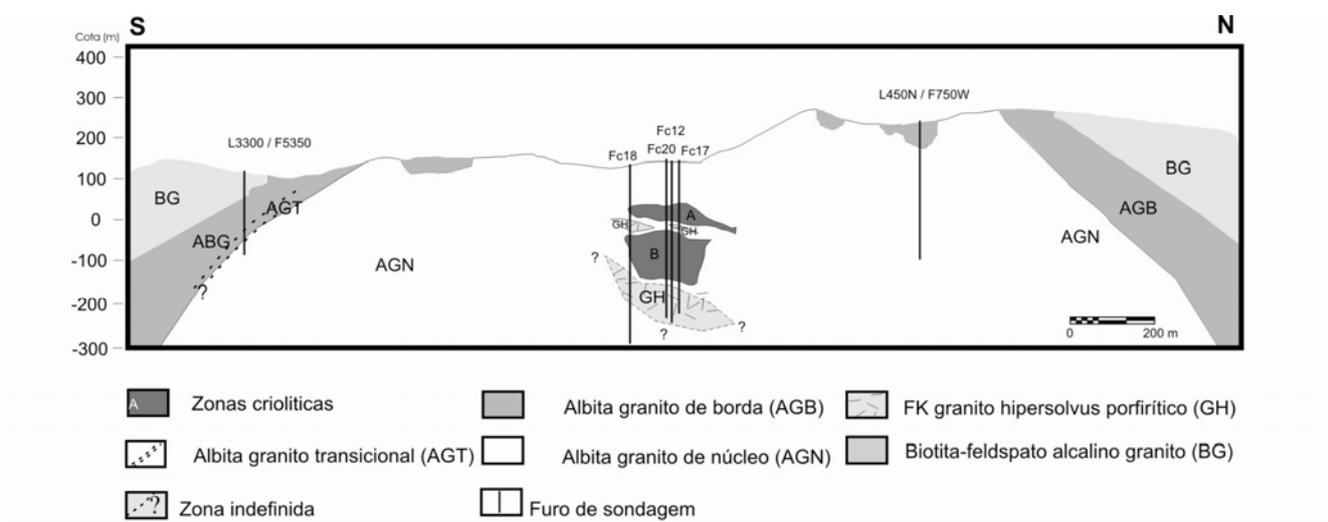


Figura 3: Perfil geológico esquemático do albita-granito e encaixantes na serra do Madeira (mina Pitinga).

Tabela 2: Distribuição em profundidade do pirocloro (Py) e columbita na subfácies AGN na zona do depósito criolítico pegmatóide.

Prof. (m)	Cota (m)	UPbPy	PbUPy	Columbita	Posição espacial em profundidade
74,8	66,86	x		x	AGN encaixante superior da Zona A
95,18	46,48	x	x	x	AGN encaixante superior da Zona A
115,45	26,21	x	x	x	AGN encaixante superior da Zona A
117,41	24,25			x	Zona criolítica A
130,64	11,02			x	Zona criolítica A
139,66	2			x	Zona criolítica A
166,81	-25,15	x	x		Base da Zona A
186,4	-44,74		x	x	Topo da zona B
224,91	-68,64			x	Zona criolítica B
246,56	-157,67			x	Zona criolítica B
270,16	-129,55	x	x		Base da zona criolítica B
313,94	-157,67			x	Base da zona criolítica B

Os grãos de pirocloro (Figura 4a) são marrons, amarelos ou caramelos, são subédricos a euédricos e têm tamanho variando entre 0,07mm e 0,41mm. Os cristais ocorrem principalmente no interstício dos grãos de albita e dos demais minerais acessórios (cassiterita, zircão, micas e anfibólio). Também ocorrem inclusos em quartzo e, localmente, em feldspatos. Os contatos dos grãos de pirocloro com os de albita e criolita em geral apresentam bordas reativas, especialmente com este último mineral (figuras 4b e 4c). Os contatos com zircão e quartzo são retilíneos, límpidos, indicando ausência de reação.

Cristais opticamente mais homogêneos, como o da Figura 4a, são mais típicos do U-Pb-pirocloro. O U-Pb-pirocloro e o Pb-U-pirocloro podem ocorrer num mesmo cristal (Figuras 4d e 4e), assim como o Pb-U pirocloro e o U-pirocloro. O U-Pb-pirocloro e o U-pirocloro não são observados numa mesma amostra. A transformação de um pirocloro para outro pode iniciar-se segundo planos preferenciais de fratura ou clivagem (Figura 4h), ou sem controle aparente (Figura 5).

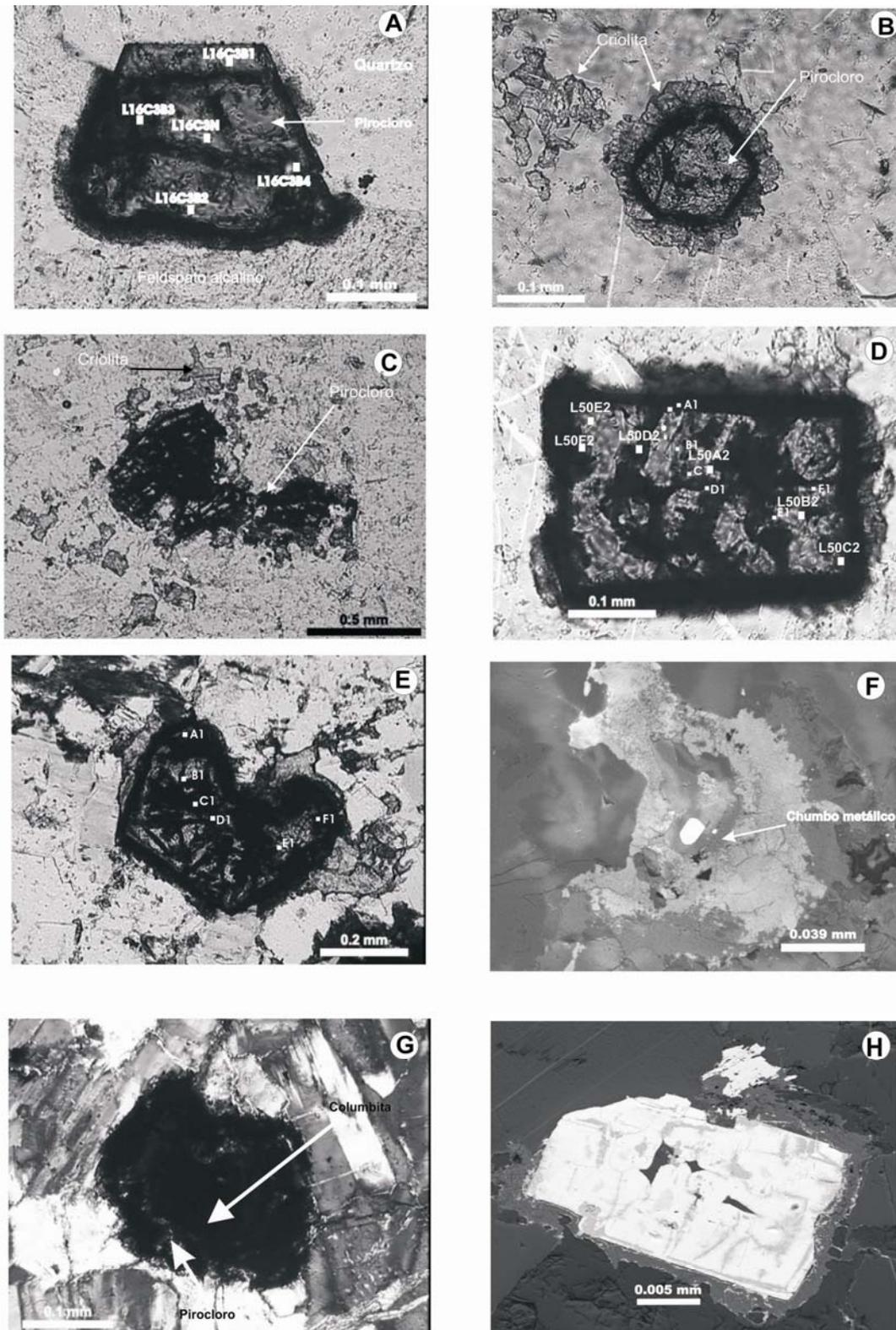


Figura 4: Fotomicrografias. A: 16D, pirocloro com alteração incipiente (LN); B: L50, pirocloro com borda ferruginosa e auréola reativa com criolita (LN); C: 5D, pirocloro corroído por criolita (LN); D: L 50, Pb-U-pirocloro com borda ferruginosa (LN); E: 7D, Pb-U-pirocloro com U-Pb-pirocloro (LN), (F) AM-1, MEV (elétrons retroespalhados), pirocloro com exsolução de chumbo metálico, (G): L 5, columbita com resquícios de U-pirocloro, (H): 7D, MEV (elétrons retroespalhados) pirocloro afetado por columbitização seguindo planos preferenciais.

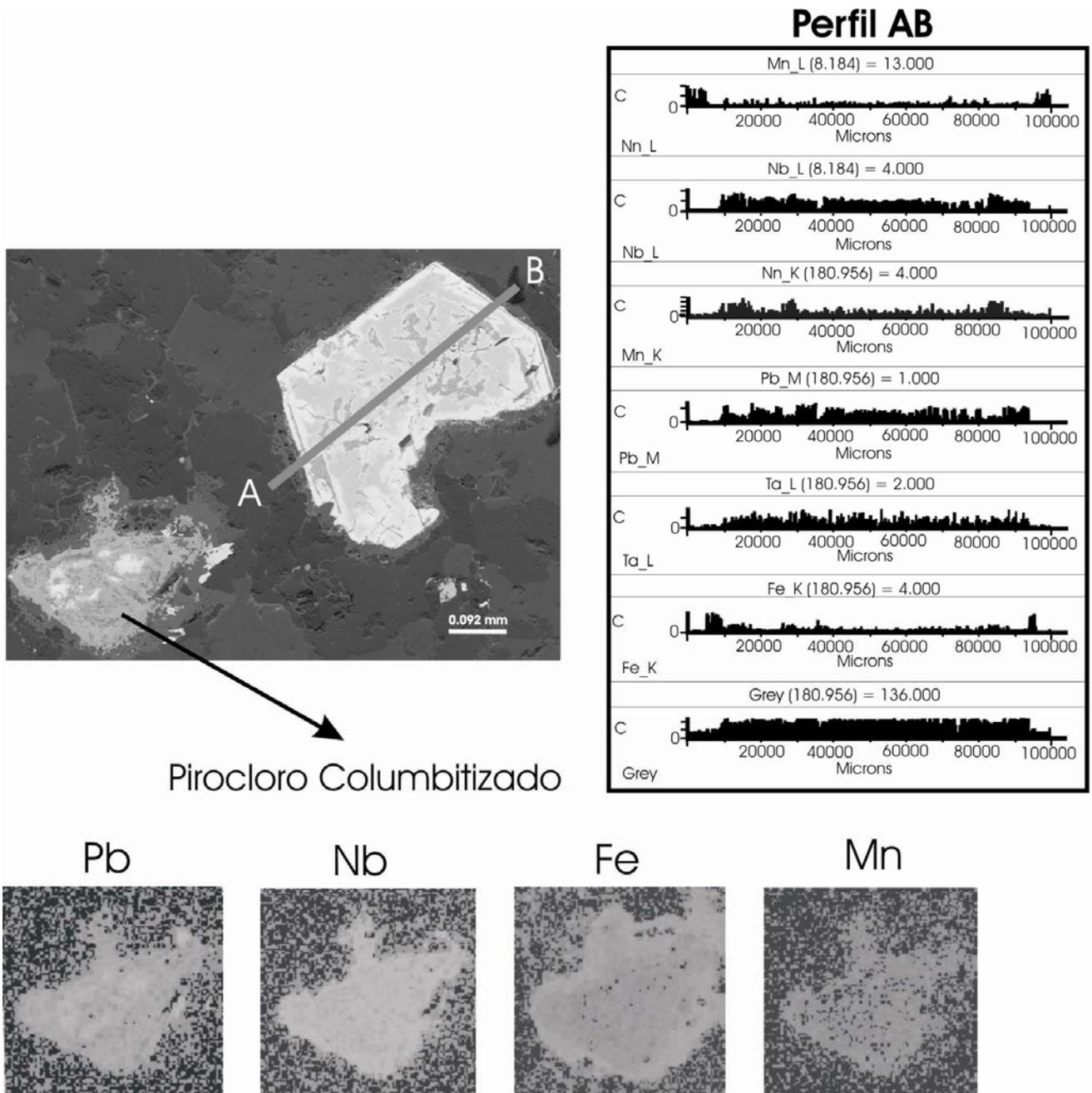


Figura 5: Mapa de elementos em pirocloro (FC-20/7D) com estágio avançado de columbitização e perfil analítico em pirocloro incipientemente columbitizado.

Pirocloros com diferentes intensidades de alteração podem ocorrer numa mesma amostra; aqueles em contato com a criolita são sempre os mais alterados. Quanto mais heterogêneo opticamente for o cristal, maior a variação composicional. Nas bordas dos três tipos de pirocloro, são observadas auréolas de óxido de ferro (Figura 4d), mais desenvolvidas no Pb-U-pirocloro e no U-pirocloro do que no U-Pb-pirocloro. Interiormente ao Pb-U-pirocloro e U-pirocloro, ocorrem cristais individuais ou

aglomerados opacos, observáveis apenas ao MEV, que, nos casos analisados, são constituídos unicamente por chumbo (Figura 4f).

A columbita ocorre de forma quase generalizada nos furos que atravessam o DCM e nas amostras do albita granito transicional. Entretanto, não é observada nas amostras da AGN dos furos mais distais. Os grãos de columbita possuem formas e dimensões semelhantes às do pirocloro original, podendo conter pirocloro relicto em quantidades variáveis (Figura 4g). Os contatos com o quartzo, albita e zircão são retilíneos, localmente irregulares, e em geral límpidos. O contato com a criolita é retilíneo a embaiado, e com a mica branca é irregular. Os grãos constituídos exclusivamente (ou quase exclusivamente) por columbita tendem a ser isotrópicos e geralmente subédricos. Nestes, observa-se ao MEV uma distribuição de elementos bastante uniforme, com exceção do Fe mais abundante nas bordas, o que se deve, provavelmente à auréola rica em Fe formada nos estágios mais precoces de alteração (ainda como pirocloro).

## 5.2 Composição química do pirocloro

Composições químicas e fórmulas estruturais representativas das 3 variedades de pirocloro, calculadas com base em Ercit *et al.* (1994), são apresentadas na Tabela 3. No diagrama de classificação para o grupo do pirocloro (Hogarth, 1977), baseado nos cátions do sítio B, as 3 variedades encontradas enquadram-se no subgrupo pirocloro (Figura 6). Segundo o esquema de classificação do referido autor, os cátions do sítio A definem as variedades individuais em cada subgrupo. Assim, no caso de Pitinga, o pirocloro foi classificado em 3 variedades: U-Pb-pirocloro, Pb-U-pirocloro e U-pirocloro (Figura 7). Esta figura ilustra as características mais marcantes encontradas, como o empobrecimento muito acentuado em Pb é acompanhado pelo enriquecimento relativo em U e Nb, e a existência de toda a gama de composições ao longo destas substituições no conjunto de amostras estudadas.

Tabela 3: Análises por microsonda eletrônica (WDS) em peso % e fórmulas estruturais das variedades de pirocloro (Py) das subfácies AGN, AGNEx e AGT.

Pirocloro	UPbPy	UPbPy	UPbPy	UPbPy	PbUPy	PbUPy	PbUPy	PbUPyN
Prof. (m)	95,18	95,18	115,45		115,45	115,45	95,18	
Subfácies	AGN	AGN	AGN	Média	AGN	AGN	AGN	Média
Ponto	L5D-1A	PONTO 1	L7D-B1	n=27	L7D-C2	L7D-D2	L5D-A2	n=36
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,696	36,442	42,369	38,428	50,328	47,499	49,042	50,299
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,784	4,649	5,330	4,102	6,224	5,145	6,167	4,653
SiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	0,820	nd	nd	nd	0,219
TiO <sub>2</sub>	0,998	0,437	0,840	0,867	1,353	0,370	1,075	1,138
ZrO <sub>2</sub>	0,011	0,131	0,099	0,172	0,034	0,432	nd	0,297
ThO <sub>2</sub>	0,864	0,712	0,319	0,590	0,583	0,214	0,495	0,542
UO <sub>2</sub>	10,062	10,805	17,477	12,261	18,707	17,687	18,220	16,220
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,021	nd	0,169	0,099	0,065	0,022	0,309	0,246
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,385	0,209	0,297	0,484	0,756	0,953	0,530	0,752
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,778	1,447	2,408	2,056	3,361	3,085	2,534	3,245
CaO	0,019	0,071	0,516	0,192	1,252	1,022	0,789	0,907
MnO	0,100	0,091	0,103	0,110	0,123	0,113	0,071	0,077
FeO	4,177	4,306	2,988	3,437	0,110	1,357	0,356	0,655
SrO	na	na	na	0,055	na	na	na	0,055
PbO	30,998	33,672	23,688	29,858	7,362	9,923	12,483	10,949
Na <sub>2</sub> O	0,749	0,731	1,029	0,830	1,237	1,101	0,837	1,301
K <sub>2</sub> O	na	na	na	0,059	na	na	na	0,015
SnO <sub>2</sub>	1,670	1,646	0,458	0,850	2,639	3,502	2,553	3,168
WO <sub>3</sub>	0,177	0,013	0,134	0,286	0,043	0,850	0,427	0,300
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,092	nd	nd	0,012	nd	nd	nd	nd
F	0,270	0,309	0,323	0,248	1,497	1,110	1,120	1,011
TOTAL	91,851	95,671	98,547	94,975	95,674	94,385	97,008	93,712
Fórmula estrutural com base em Ohnenstetter & Piantone (1988)								
Pb <sup>+2</sup>	6,272	6,674	4,279	5,642	1,236	1,730	2,141	1,840
U <sup>+4</sup>	1,682	1,771	2,607	1,923	2,606	2,545	2,590	2,262
Th <sup>+4</sup>	0,144	0,120	0,049	0,094	0,084	0,033	0,074	0,077
Mn <sup>+2</sup>	0,068	0,060	0,057	0,065	0,067	0,058	0,041	0,039
Sr <sup>+2</sup>	*	*	*	0,051	*	*	*	0,011
K <sup>+2</sup>	*	*	*	0,022	*	*	*	0,018
Na <sup>+1</sup>	1,090	1,044	1,336	1,141	1,497	1,380	1,038	1,574
Ca <sup>+2</sup>	0,017	0,060	0,369	0,143	0,841	0,707	0,539	0,603
Y <sup>+3</sup>	0,008	nd	0,057	0,037	0,025	0,008	0,106	0,082
La <sup>+3</sup>	0,110	0,060	0,074	0,124	0,177	0,225	0,123	0,173
Ce <sup>+3</sup>	0,490	0,394	0,590	0,525	0,765	0,732	0,588	0,741
Sn <sup>+4</sup>	0,499	0,479	0,123	0,247	0,656	0,906	0,654	0,833
Sb <sup>+5</sup>	0,025	nd	nd	0,003	nd	nd	nd	nd
Soma A	10,405	10,661	9,541	9,815	7,954	8,324	7,894	7,688
Nb <sup>+5</sup>	11,791	12,133	12,861	12,143	14,226	13,904	14,153	14,150
Ta <sup>+5</sup>	0,980	0,933	0,975	0,779	1,059	0,906	1,070	0,790
Ti <sup>+4</sup>	0,566	0,240	0,426	0,461	0,639	0,183	0,515	0,531
Zr <sup>+4</sup>	nd	0,043	0,033	0,058	0,008	0,133	nd	0,090
Si <sup>+4</sup>	nd	nd	nd	0,546	nd	nd	nd	0,103
Fe <sup>+2</sup>	2,629	2,652	1,680	1,997	0,059	0,732	0,188	0,319
W <sup>+6</sup>	0,034	nd	0,025	0,053	0,008	0,141	0,074	0,053
Soma B	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000
F	0,270	0,310	0,320	0,516	1,500	1,110	1,120	1,955

na=não analisado, nd= não detectado e \* não calculado.

Tabela 3 - Continuação

Pirocloro	PbUPy	PbUPy	PbUPy	PbUPyEx	UPy	UPy	UPy	UPy
Prof. (m)	231,96	231,96	231,96		150,19	150,19	150,19	
Subfácies	AGNEEx	AGNEEx	AGNEEx	Média	AGT	AGT	AGT	Média
Ponto	L50E2A	L50A4	L50B4	n=20	L5B4	L5B6	L5C6	n=4
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,977	51,082	54,263	50,284	48,719	51,898	50,918	50,538
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,079	5,000	6,202	5,693	6,599	6,906	7,065	6,941
SiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	0,000	nd	nd	nd	nd
TiO <sub>2</sub>	1,686	1,092	1,460	1,154	1,408	1,349	0,908	1,391
ZrO <sub>2</sub>	nd	0,316	0,068	0,201	0,469	0,170	0,023	0,186
ThO <sub>2</sub>	0,366	0,583	0,202	0,448	0,398	0,491	0,470	0,405
UO <sub>2</sub>	20,863	16,582	17,496	18,885	24,483	23,861	23,391	22,957
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,033	0,344	0,205	0,159	nd	0,239	nd	0,060
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,697	0,180	0,913	0,608	0,646	0,692	0,430	0,528
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,838	3,736	3,493	3,008	1,798	2,647	2,329	1,885
CaO	0,175	1,568	1,798	1,279	0,324	0,157	0,205	0,242
MnO	0,170	0,094	0,166	0,089	0,982	0,960	0,884	1,017
FeO	3,027	1,606	0,589	1,785	4,008	3,324	4,135	5,006
SrO	na	na	na	na	na	na	na	nd
PbO	3,907	8,191	5,848	9,842	2,566	3,123	1,959	1,912
Na <sub>2</sub> O	0,993	0,873	1,235	1,256	0,119	0,269	0,135	0,148
K <sub>2</sub> O	na	na	na	na	na	na	na	nd
SnO <sub>2</sub>	2,158	2,497	2,199	2,733	1,227	1,305	1,020	0,986
WO <sub>3</sub>	0,156	0,171	0,057	0,218	0,142	0,056	0,383	0,284
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	0,199	1,195	1,452	0,913	0,045	0,121	0,244	0,103
TOTAL	96,324	95,110	97,646	98,555	93,933	97,568	94,499	94,586
Fórmula estrutural com base em Ohnenstetter & Piantone (1988)								
Pb <sup>+2</sup>	0,575	1,313	0,906	1,607	0,390	0,463	0,290	0,286
U <sup>+4</sup>	2,524	2,204	2,240	2,518	3,061	2,906	2,851	2,737
Th <sup>+4</sup>	0,048	0,080	0,267	0,074	0,053	0,060	0,059	0,051
Mn <sup>+2</sup>	0,075	0,048	0,081	0,044	0,469	0,443	0,408	0,456
Sr <sup>+2</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	nd
K <sup>+2</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	nd
Na <sup>+1</sup>	1,047	1,010	1,374	1,467	0,132	0,289	0,145	0,156
Ca <sup>+2</sup>	0,103	1,002	1,108	0,819	0,192	0,094	0,119	0,137
Y <sup>+3</sup>	0,007	0,111	0,065	0,051	nd	0,067	nd	0,017
La <sup>+3</sup>	0,137	0,040	0,194	0,135	0,132	0,141	0,086	0,105
Ce <sup>+3</sup>	0,568	0,819	0,736	0,658	0,370	0,530	0,467	0,375
Sn <sup>+4</sup>	0,465	0,597	0,501	0,657	0,278	0,282	0,224	0,214
Sb <sup>+5</sup>	nd	nd	nd	0,000	nd	nd	nd	nd
Soma A	5,548	7,224	7,470	8,029	5,078	5,275	4,649	4,532
Nb <sup>+5</sup>	13,018	13,772	14,092	13,579	12,370	12,839	12,616	12,180
Ta <sup>+5</sup>	0,896	0,812	0,970	0,925	1,005	1,027	1,053	1,005
Ti <sup>+4</sup>	0,691	0,493	0,631	0,514	0,595	0,557	0,375	0,552
Zr <sup>+4</sup>	nd	0,095	0,016	0,059	0,126	0,047	0,007	0,049
Si <sup>+4</sup>	nd	nd	nd	0,000	nd	nd	nd	0,000
Fe <sup>+2</sup>	1,375	0,804	0,283	0,890	1,884	1,523	1,896	2,178
W <sup>+6</sup>	0,021	0,024	0,008	0,034	0,020	0,007	0,053	0,036
Soma B	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000
F	0,500	2,830	3,260	2,125	0,120	0,310	0,640	0,268

na= não analisado, nd= não detectado, \* não calculado

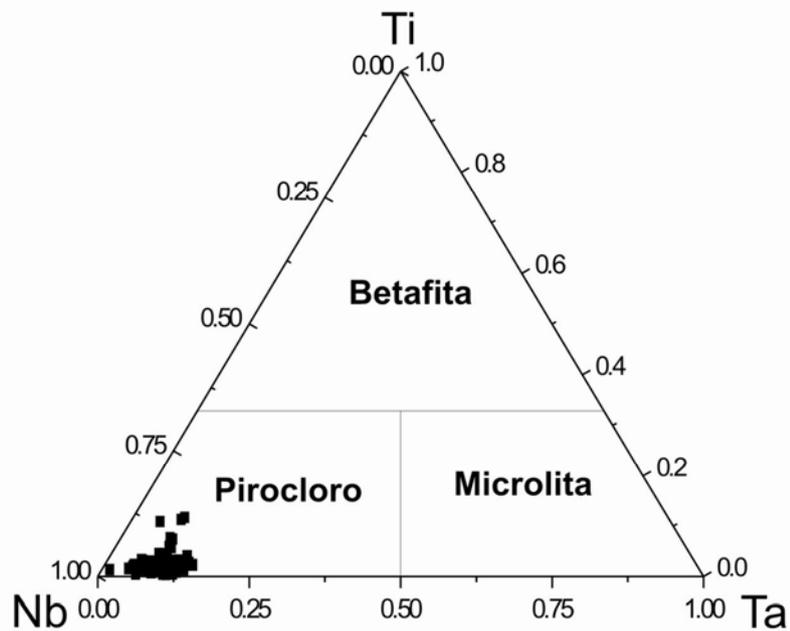


Figura 6: Diagrama de classificação Ti x Nb x Ta (Ercit *et al.* 1994) para os pirocloros de Pitinga.

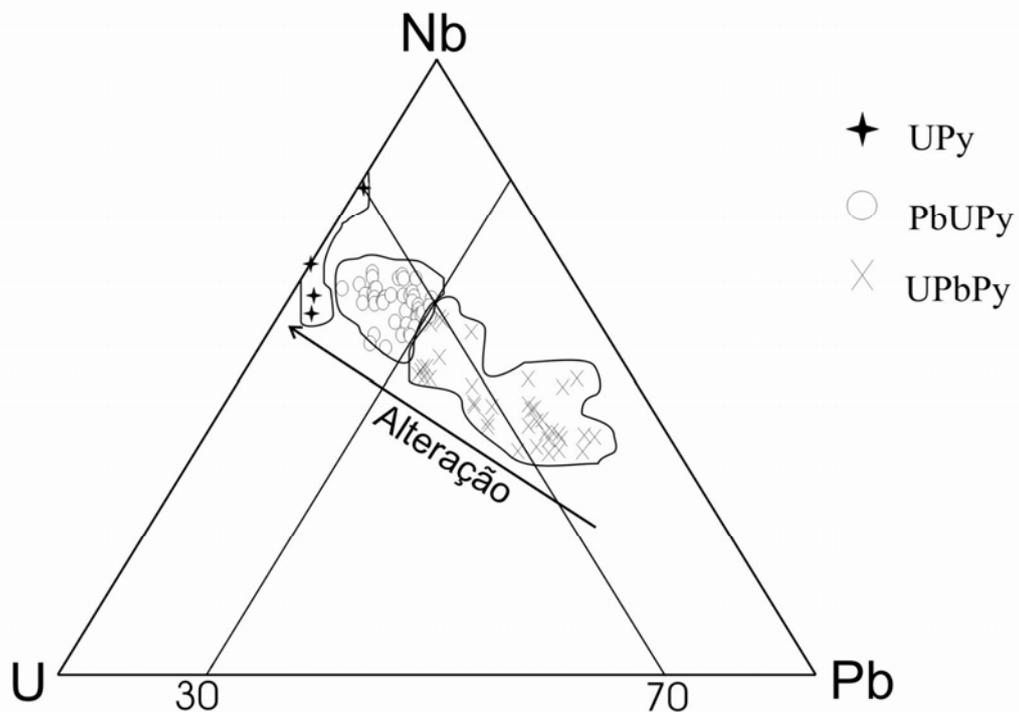


Figura 7: Diagrama triangular Pb x U x Nb de classificação (Hogarth, 1977), para as variedades de pirocloro do albite granito Madeira.

Por outro lado, em uma determinada amostra, na passagem do U-Pb-pirocloro para a columbita nem sempre há formação de fases intermediárias (Pb-U-pirocloro ou U-pirocloro), ou seja, provavelmente a formação das diferentes variedades depende da intensidade de alteração, que pode variar em diferentes porções de um grão em função de diferenças cristalográficas (clivagens, fraturas, defeitos cristalinos) ou da composição química.

Na Tabela 4, constam as variações nas concentrações dos óxidos dos principais cátions dos sítios A e B. Nesta tabela, o Pb-U-pirocloro é apresentado separadamente, conforme a amostragem: Pb-U-pirocloro N (amostras do AGN das zonas criolíticas) e Pb-U-pirocloroNEX (amostras do AGN dos furos distais - AGNEX). Considerando os valores médios dos óxidos, observa-se uma evolução contínua desde o U-Pb-pirocloro até o U-pirocloro, marcada pela perda de Pb e enriquecimento relativo em U, Nb, Ta e Ti. Destaca-se o grande enriquecimento em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do U-Pb-pirocloro (38,42%) para o Pb-U-pirocloro (50,29%). Com relação a outros constituintes (Tabela 5), ocorrem algumas diferenças quase sistemáticas entre as 3 variedades, mais especialmente entre o U-Pb-pirocloro e o Pb-U-pirocloro. Este último é mais rico em Ca, Ce, Sn e F.

Tabela 4: Concentração (peso %) dos principais óxidos constituintes das 3 variedades de pirocloro (Py)

	PbO %	UO <sub>2</sub> %	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	TiO <sub>2</sub> %
U-Pb PyN	21,80-37,23	4,96-18,17	34,52-43,51	2,47-5,86	0,24-1,90
Média	(29,855)	(12,26)	(38,42)	(4,10)	(0,86)
Pb-U PyN	6,17 - 16,58	10,06 - 20,49	39,81 - 54,95	2,28 - 6,45	0,37 - 1,68
Média	(10,94)	(16,22)	(50,29)	(4,65)	(1,14)
Pb-UPyNEx	3,90 - 16,62	16,58 - 21,94	44,22 - 54,64	5,00 - 6,09	0,35 - 1,75
Média	(9,84)	(18,88)	(50,28)	(5,69)	(1,15)
U-PyT	0-3,12	20,09-24,48	48,71-50,91	6,60-7,19	0,90-1,89
Média	(1,91)	(22,95)	(50,53)	(6,94)	(1,39)

Tabela 5: Concentração (peso %) de CaO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO e F das diferentes variedades de pirocloro (Py) e média das concentrações dos pontos analisados.

	CaO %	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SnO %	F %
UPbPyN	< 0,01 - 0,63	1,07 - 3,39	0,31 - 1,67	0,01 - 0,42
Média	(0,19)	(2,05)	(0,85)	(0,25)
PbUPyN	0,17 - 1,95	1,78 - 4,23	1,57 - 4,78	0,19 - 1,49
Média	(1,04)	(3,16)	(2,89)	(0,97)
UPyT	0,16 - 0,32	0,77 - 2,65	0,39 - 1,31	< 0,01 - 0,24
Média	(0,24)	(1,89)	(0,99)	(0,10)

Nos diagramas binários de correlação (Figuras 8 a, b, c, d), destaca-se bem o caráter contínuo das substituições entre os elementos principais (Pb, U, Nb, Ta e Ti) na passagem do U-Pb-pirocloro até o U-pirocloro. O Pb pode ser usado, portanto, como um marcador do grau de transformação do pirocloro. Nos diagramas de correlação do Pb com Ca, Ce, Sn e F (Figuras 8 e, f, g, h), constata-se que estes elementos são enriquecidos nos pirocloros, concomitantemente à perda de Pb, desde o U-Pb-pirocloro (U-Pb-Py) (AGN) até o Pb-U-pirocloro (Pb-U-Py) (AGNEX). Entretanto, na passagem para o U-pirocloro (U-Py) (AGT), essa seqüência é descontinuada, ocorrendo o empobrecimento nestes 4 elementos. O Fe no pirocloro (Figura 8i) tem comportamento contrário ao dos elementos anteriores, mostrando empobrecimento ao longo da passagem do U-Pb-pirocloro (AGN) até o Pb-U-Py (AGNEX) e enriquecimento na passagem para o U-Py (AGT). Possivelmente, a auréola rica em Fe existente nos grãos de pirocloro alterados (Figura 4) seja ligada às transformações em que ocorre a perda deste elemento no pirocloro.

A análise estatística efetuada possibilitou verificar, ainda, a existência de substituições complexas, envolvendo cátions de sítios diferentes. A substituição envolvendo o Sn foi, provavelmente, do tipo  $3\text{Pb}^{2+}(\text{A}) + \text{M}^{3+}(\text{B}) = \text{M}^{5+}(\text{B}) + \text{Sn}^{4+}(\text{A})$  que apresenta uma excelente correlação negativa (Figura 9). Nenhuma correlação significativa é obtida quando o Sn é testado com número de oxidação +2. Por outro lado, ao longo do processo de alteração do pirocloro, existem outras substituições que implicam o aumento gradual no número de vacâncias no sítio cristalográfico A (Figura 10).

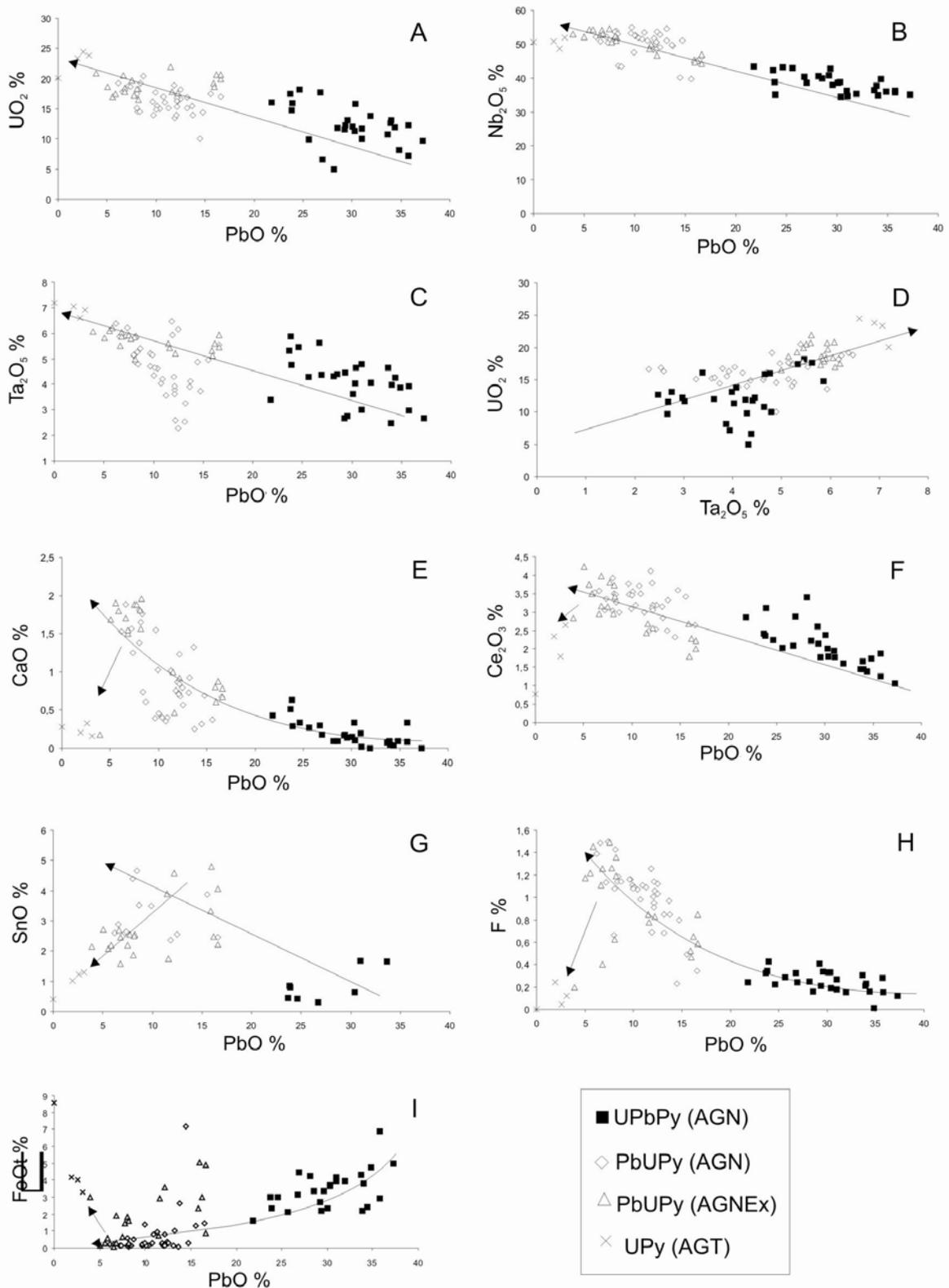
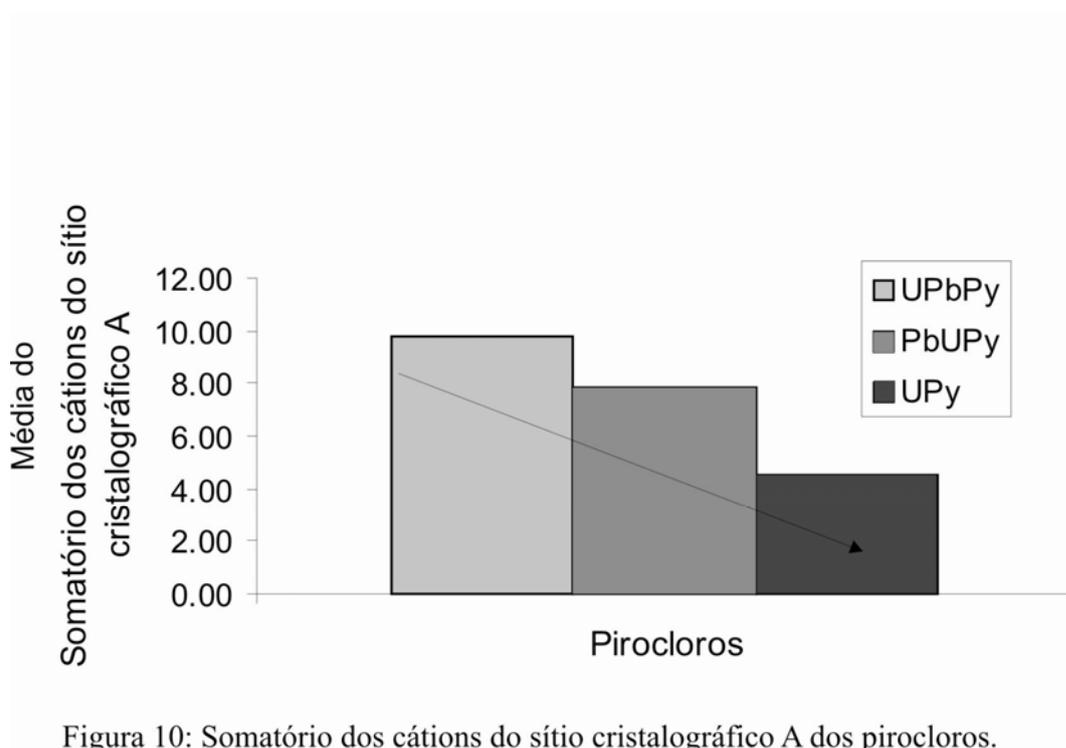
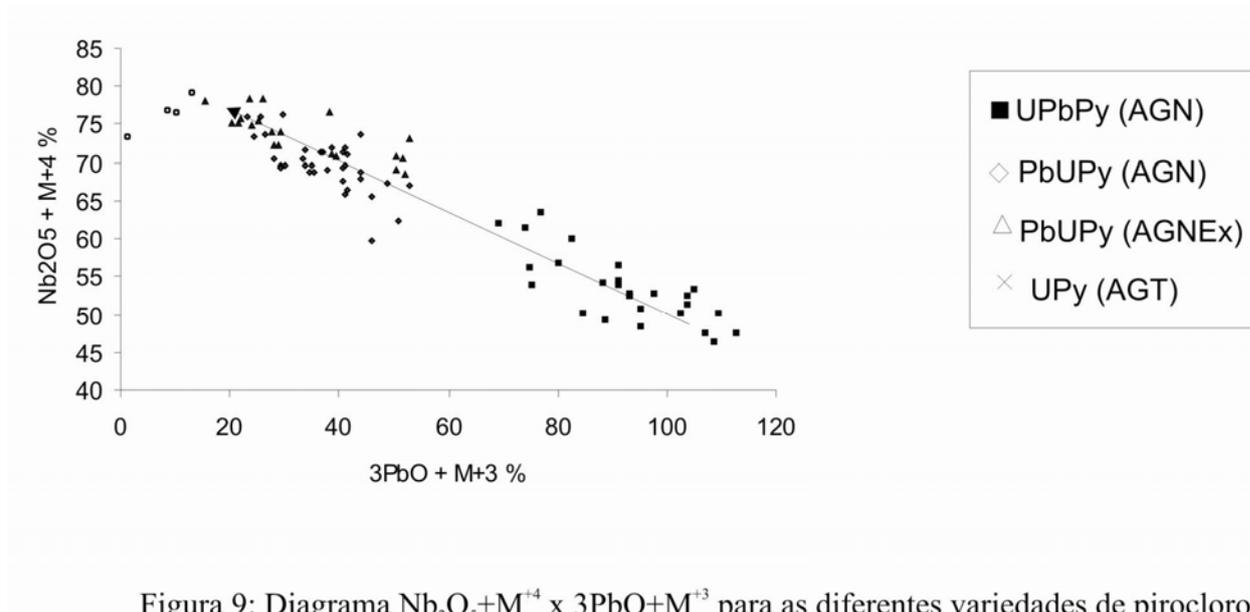


Figura 8: Diagramas binários para os pirocloros de Pitinga. A:(UO<sub>2</sub> vs PbO); B:(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vs PbO); C: (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vs PbO); D: (UO<sub>2</sub> vs Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); E: (CaO vs PbO); F: (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs PbO); G: (SnO vs PbO); H: (F vs PbO); I: (FeO vs PbO).



### 5.3 Composição química da columbita

Composições químicas representativas da columbita estudada, com as respectivas fórmulas estruturais calculadas com base em 24 oxigênios, são apresentadas na Tabela 6. O diagrama de classificação baseado nas razões  $Nb/(Nb+Ta)$  e  $Mn/(Fe+Mn)$  (Figura 11) mostra tratar-se de ferrocolumbita e, mais

raramente, de manganocolumbita, sendo esta última encontrada apenas na zona criolítica A.

Tabela 6: Análises por microsonda eletrônica (WDS) em peso % e fórmula estrutural da columbita na subfácies AGN do depósito criolítico pegmatóide

Local	Encaixante topo Zona A				Zona criolítica A			
	AGN 95,18m L5D-C3	AGN 95,18m L5D-D3	AGN 95,18m L5D-A4	ColNEcxT Média n=15	AGN 117,410 L8C1B3	AGN 130,640 L11C1N	AGN 139,660 L12C3B2	Col ZA Média n=18
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62,878	61,943	61,413	66,293	69,000	67,760	67,660	66,837
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,542	6,113	3,530	4,426	5,270	5,970	5,790	5,796
SiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	0,044	nd	nd	nd	0,011
TiO <sub>2</sub>	1,940	1,689	2,382	4,060	1,160	3,350	4,060	3,037
ZrO <sub>2</sub>	0,057	0,023	nd	0,089	0,200	nd	0,100	0,134
ThO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	0,078	nd	nd	0,190	0,051
UO <sub>2</sub>	0,293	2,426	nd	0,648	0,420	0,100	0,150	0,392
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,054	nd	0,032	0,012	nd	0,010	nd	0,023
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,072	0,307	0,018	0,076	0,140	nd	nd	0,063
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	nd	0,000	nd	nd	nd	0,000
CaO	0,006	0,004	nd	0,014	nd	0,080	0,010	0,030
MnO	7,351	7,727	6,495	6,677	10,070	7,480	7,930	8,316
FeO	9,340	8,570	6,168	10,238	7,000	9,872	10,064	7,897
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,510	2,300	9,251	2,986	4,173	3,448	1,556	4,389
SrO	na	na	na	0,019	nd	nd	nd	0,033
PbO	nd	nd	nd	0,011	nd	nd	0,600	0,293
Na <sub>2</sub> O	nd	0,087	nd	0,032	0,010	0,020	0,030	0,023
K <sub>2</sub> O	na	na	na	0,007	nd	0,030	0,010	0,013
SnO	1,358	1,415	2,124	0,567	na	na	na	0,000
WO <sub>3</sub>	0,062	0,626	0,699	0,171	na	na	na	0,000
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	nd	nd	0,000	na	na	na	0,000
F	0,080	0,065	nd	0,026	nd	nd	nd	0,007
Total	92,543	93,295	92,112	96,471	97,450	98,130	98,150	97,345
Fórmula estrutural calculada com base em 12 cátions								
Fe <sup>+2</sup>	1,930	1,790	1,240	1,990	1,360	1,890	1,940	1,594
Fe <sup>+3</sup>	0,520	0,480	1,860	0,583	0,810	0,660	0,300	0,773
Mn <sup>+2</sup>	1,540	1,630	1,320	1,320	1,980	1,450	1,550	1,643
Y <sup>+3</sup>	0,010	*	*	0,001	*	*	*	0,002
La <sup>+3</sup>	0,010	0,030	*	0,007	0,010	*	*	0,005
Ce <sup>+3</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	0,000
Ca <sup>+2</sup>	*	*	*	0,002	*	0,020	*	0,007
Sr <sup>+2</sup>	*	*	*	0,002	*	*	*	0,004
Pb <sup>+2</sup>	*	*	*	0,001	*	*	0,040	0,018
Na <sup>+2</sup>	*	0,040	*	0,013	*	0,010	0,010	0,009
Sb <sup>+5</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	0,000
K <sup>+2</sup>	*	*	*	0,002	*	0,010	*	0,004
Th <sup>+4</sup>	*	*	*	0,004	*	*	0,010	0,003
Si <sup>+4</sup>	*	*	*	0,010	*	*	*	0,003
Soma A	4,010	3,970	4,420	3,935	4,160	4,040	3,850	4,066
Nb <sup>+5</sup>	7,030	6,980	6,670	6,973	7,250	7,010	7,060	7,008
Ta <sup>+5</sup>	0,440	0,410	0,230	0,282	0,330	0,370	0,360	0,364
Ti <sup>+4</sup>	0,360	0,320	0,430	0,699	0,200	0,580	0,700	0,524
Zr <sup>+4</sup>	0,020	0,130	*	0,023	0,020	*	0,010	0,015
U <sup>+4</sup>	0,010	*	*	0,022	0,020	0,010	0,010	0,021
Sn <sup>+4</sup>	0,130	0,140	0,200	0,053	*	*	*	0,000
W <sup>+6</sup>	nd	0,040	0,040	0,011	*	*	*	0,000
Soma B	7,990	8,020	7,570	8,063	7,820	7,970	8,140	7,933
Total	12,000	11,990	11,990	11,997	11,980	12,010	11,990	11,998

Tabela 6 – Continuação

Local	Zona criolítica B				Zona Transicional			
	AGN 186,400 L19C2B3	AGN 224,910 L18C2B1	AGN 313,940 L5C2N1	Col ZB Média n=17	AGT 150,19m L5A3	AGT 150,19m L5B3	AGT 150,19m L5A6	Col T Média n=6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62,040	68,990	64,450	68,744	71,560	65,930	58,632	63,359
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,080	6,140	6,520	5,889	2,550	2,483	5,559	4,580
SiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	0,000	nd	nd	nd	0,000
TiO <sub>2</sub>	6,650	1,330	1,620	2,515	1,216	1,410	7,275	5,492
ZrO <sub>2</sub>	0,230	0,370	0,260	0,135	0,020	0,063	nd	0,029
ThO <sub>2</sub>	0,320	0,210	0,160	0,082	nd	0,081	0,049	0,051
UO <sub>2</sub>	1,930	nd	0,010	0,250	1,035	2,059	nd	0,516
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,160	nd	nd	0,009	nd	nd	nd	0,000
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020	nd	0,020	0,041	0,097	0,036	nd	0,052
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	0,040	0,002	nd	nd	nd	0,000
CaO	nd	0,040	0,010	0,011	1,093	0,022	2,943	0,901
MnO	6,090	3,820	6,050	4,836	7,970	7,380	3,850	5,490
FeO	8,465	15,730	10,124	13,333	7,446	5,337	1,740	6,267
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,245	nd	4,296	1,917	4,610	8,488	14,898	8,784
SrO	0,010	0,070	nd	0,022	na	na	na	0,000
PbO	0,290	nd	nd	0,023	nd	nd	nd	0,183
Na <sub>2</sub> O	0,090	0,010	nd	0,010	0,038	0,033	nd	0,018
K <sub>2</sub> O	nd	0,020	0,010	0,008	na	na	na	0,000
SnO	na	na	na	0,000	0,666	2,273	1,669	2,138
WO <sub>3</sub>	na	na	na	0,000	0,289	0,495	0,371	0,363
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	na	na	na	0,000	nd	nd	nd	0,000
F	0,030	0,010	0,040	0,010	0,351	0,014	1,790	0,466
TOTAL	96,640	96,740	93,620	97,842	98,946	96,104	98,776	99,150
Fórmula estrutural Calculada com Base em 12 Cátions								
Fe <sup>+2</sup>	1,630	3,120	2,050	2,591	1,420	1,050	0,320	1,168
Fe <sup>+3</sup>	1,010	0,000	0,870	0,375	0,880	1,670	2,740	1,720
Mn <sup>+2</sup>	1,190	0,770	1,240	0,953	1,540	1,470	0,720	1,047
Y <sup>+3</sup>	0,020	*	*	0,001	*	*	*	0,000
La <sup>+3</sup>	*	*	*	0,004	0,010	*	*	0,005
Ce <sup>+3</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	0,000
Ca <sup>+2</sup>	*	0,010	*	0,003	0,270	0,010	0,690	0,213
Sr <sup>+2</sup>	*	0,010	*	0,003	*	*	*	0,000
Pb <sup>+2</sup>	0,020	*	*	0,002	*	*	*	0,012
Na <sup>+2</sup>	0,040	*	*	0,004	0,020	0,020	*	0,010
Sb <sup>+5</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	0,000
K <sup>+2</sup>	*	0,010	*	0,003	*	*	*	0,000
Th <sup>+4</sup>	0,020	0,010	0,010	0,004	*	*	*	0,002
Si <sup>+4</sup>	*	*	*	0,000	*	*	*	0,000
Soma A	3,930	3,930	4,170	3,942	4,140	4,220	4,470	4,177
Nb <sup>+5</sup>	6,470	7,400	7,060	7,222	7,370	7,010	5,830	6,403
Ta <sup>+5</sup>	0,320	0,400	0,430	0,374	0,160	0,160	0,330	0,275
Ti <sup>+4</sup>	1,150	0,240	0,300	0,439	0,210	0,250	1,200	0,908
Zr <sup>+4</sup>	0,030	0,040	0,030	0,015	0,050	0,110	*	0,027
U <sup>+4</sup>	0,100	*	*	0,013	*	0,010	*	0,003
Sn <sup>+4</sup>	*	*	*	0,000	0,060	0,210	0,150	0,190
W <sup>+6</sup>	*	*	*	0,000	0,020	0,030	0,020	0,022
Soma B	8,070	8,080	7,820	8,062	7,870	7,780	7,530	7,828
Total	12,000	12,010	11,990	12,004	12,010	12,000	12,000	12,005

na=não analisado, nd= não detectado e \* não calculado.

A Tabela 7 apresenta as concentrações médias dos óxidos dos principais cátions da columbita. Destaca-se a existência de uma zonação vertical com aumento constante nos teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  na columbita desde as amostras da AGN acima da zona criolítica A até a zona criolítica B. As amostras da fácies de transição têm concentrações nestes elementos compatíveis com as amostras coletadas acima da zona criolítica A. As variações nas concentrações de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  são mais irregulares.

Tabela 7: Concentrações (peso %) dos principais constituintes da columbita de Pitinga.

	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$
Col N	60,79 a 73,06	0,82 a 6,54		6,16 a 12,10	0,35 a 9,25	4,59 a 8,58
média	61,30	4,37	15,09	9,32	2,94	6,28
Col ZA	57,35 a 69,55	5,03 a 6,29		1,15 a 12,10	0,44 a 17,36	6,24 a 11,79
média	66,84	5,80	11,70	7,90	4,39	8,32
Col ZB	62,04 a 73,22	3,91 a 7,78		8,46 a 17,19	0,26 a 5,24	2,36 a 8,76
média	68,74	5,89	12,11	13,33	1,92	4,84
Col T	58,63 a 71,56	2,48 a 6,25		1,74 a 8,96	4,61 a 14,89	3,85 a 7,97
média	63,36	4,58	16,36	6,27	8,78	5,49

Na Figura 12a, observa-se a existência de uma boa correlação negativa  $\text{FeO}(\text{total})$  vs  $\text{MnO}$  e que as 4 amostras de manganocolumbitas encontradas na zona criolítica A, embora estejam distantes das demais em termos de composição, enquadram-se perfeitamente na referida correlação. A columbita do AGN acima da zona A e a da fácies de transição têm composições intermediárias às das duas zonas criolíticas. No diagrama  $\text{MnO}$  vs  $\text{FeO}$  (Figura 12b), a boa correlação negativa persiste apenas para as amostras da zona criolítica B. A correlação desaparece totalmente no diagrama  $\text{MnO}$  vs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 12c), onde observa-se que a columbita da zona criolítica A tem grande variabilidade das concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e que a columbita da zona de transição é, caracteristicamente, a mais oxidada. O diagrama  $\text{FeO}$  vs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 12d) evidencia perfeitamente que o Fe presente na columbita da zona criolítica B encontra-se essencialmente no estado reduzido.

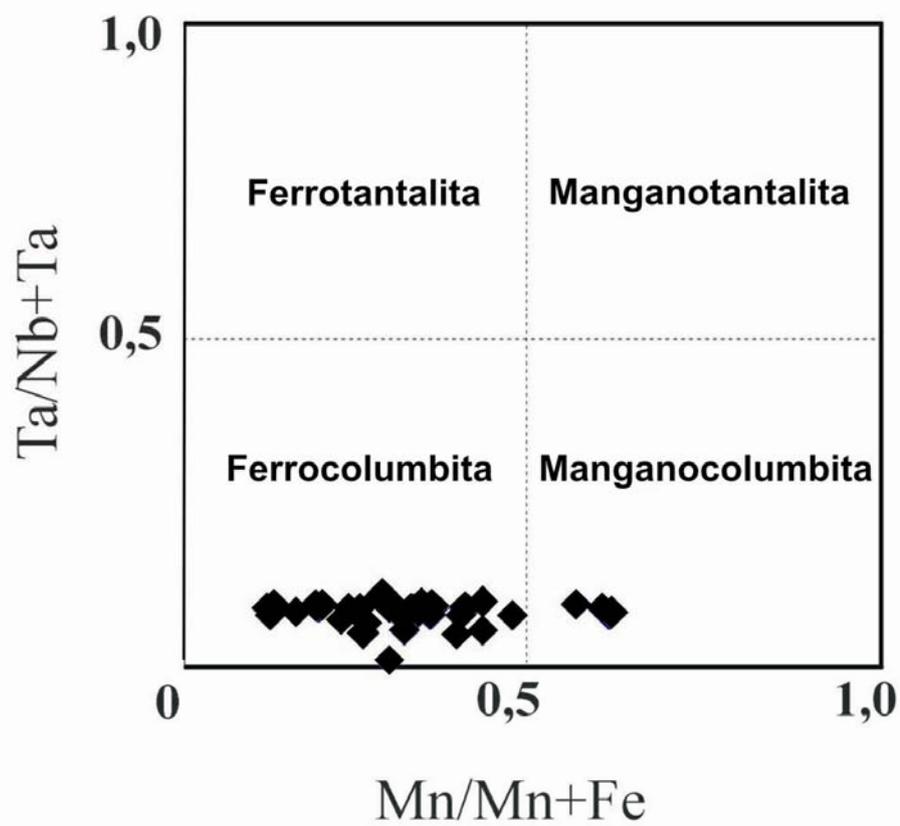


Figura 11: Diagrama de classificação  $(Mn/(Mn+Fe)) \times (Ta/(Ta+Nb))$  (Moreau & Tramasure 1964), para a columbita do albita granito Madeira.

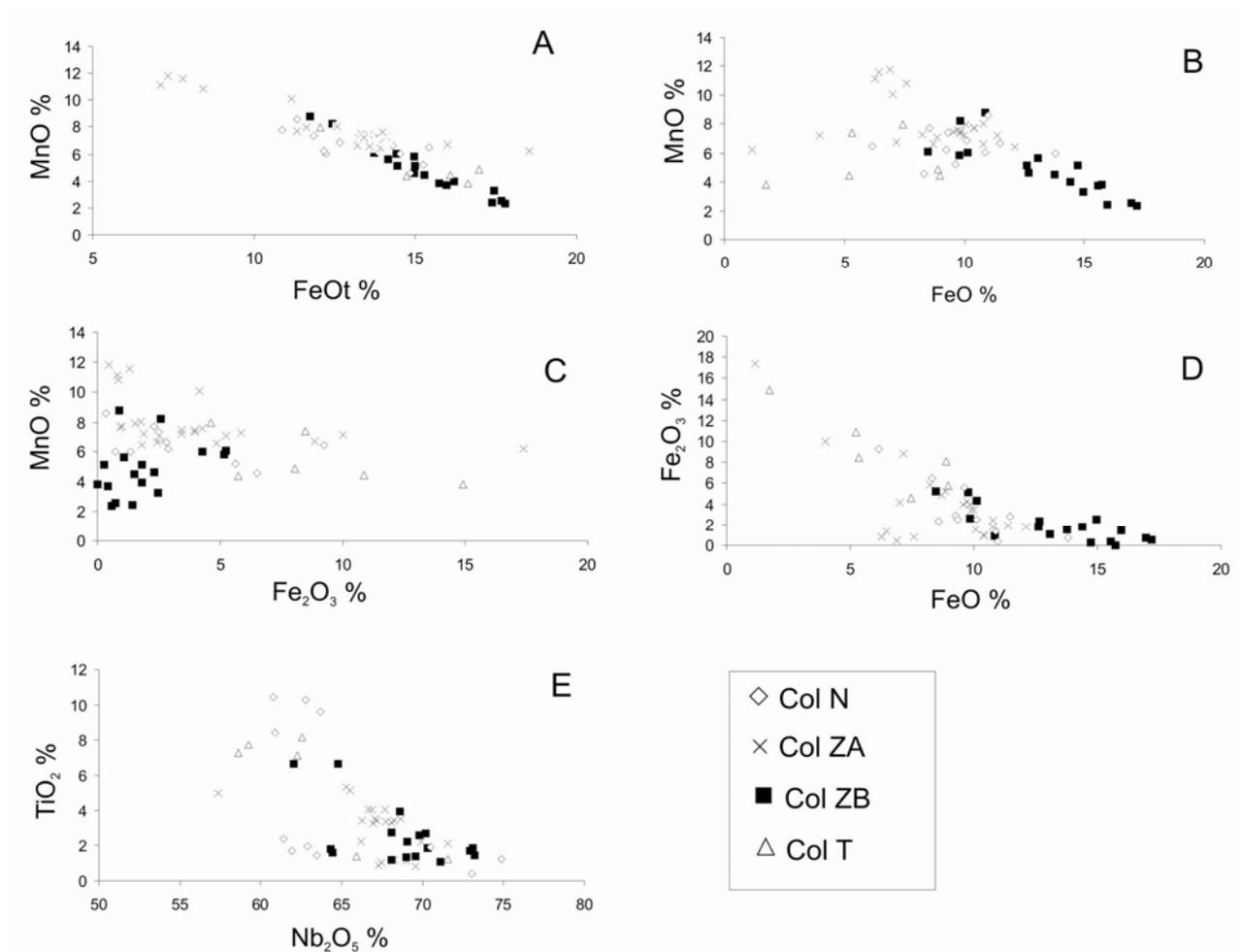


Figura 12: Diagramas binários para a columbita de Pitinga. A: (MnO vs FeOt); B: (MnO vs FeO); C: (MnO vs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); D: (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs FeO); E: (TiO<sub>2</sub> vs Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

O Pb é detectado em cerca de 35% das análises de columbita, sendo usualmente detectado nas amostras oriundas da zona criolítica A, na qual seu teor atinge até 1,03% de PbO. Sua presença é gradualmente mais rara em profundidade, tendo sido detectado em apenas 2 amostras da zona criolítica B. Na columbita da subfácies transicional, o Pb é detectado em apenas uma análise, com teor de 1,10% de PbO, o mais alto encontrado no conjunto estudado; necessitam-se análises adicionais para verificar o significado deste resultado. O urânio é detectado na grande maioria das amostras de columbita e com concentrações de até 2,43% de UO<sub>2</sub>. Os teores deste óxido também diminuem com o aumento da profundidade, sendo que, na columbita da zona criolítica B, a concentração média é de apenas 0,25%. Os teores de SnO<sub>2</sub> na columbita variam de 0,67% até 3,48% sem que haja um padrão de distribuição definido.

O tratamento estatístico dos resultados analíticos possibilita identificar algumas substituições complexas. Por exemplo, os sítios A e B, quando analisados independentemente, apresentam as correlações  $-0,93$  para os cátions  $M^{+2} \times M^{+3}$  (sítio A) e  $-0,82$  para os cátions  $M^{+4} \times M^{+5}$  (sítio B). Estes resultados corroboram a atuação da substituição euxenítica (Ercit 1994):  $M^{2+} (A) + M^{5+} (B) \Leftrightarrow M^{3+} (A) + M^{4+} (B)$ . Verifica-se, também, o enriquecimento em cátions  $M^{+5}$  ( $Ta^{+5}$ ,  $Nb^{+5}$ ) em relação aos cátions  $M^{+4}$  ( $Si^{+4}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $U^{+4}$ ,  $Th^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ) na columbita situada na zona criolítica B. A columbita da subfácies de transição é, entretanto, relativamente rica em cátions  $M^{+4}$  em relação aos  $M^{+5}$ . Por outro lado, nesta última columbita, ocorrem algumas das melhores correlações obtidas, tais como:  $TiO_2 \times Nb_2O_5$  ( $-0,8$  a  $-0,9$ ),  $TiO_2 \times MnO$  ( $-0,9$  a  $-1,0$ ) e  $MnO \times Ta_2O_5$  ( $-0,9$  a  $-1,0$ ),  $FeO_t \times Nb_2O_5$  ( $-0,8$  a  $-0,9$ ). As quais se enquadram na substituição euxenítica.

Na maioria das análises de columbita, a quantidade de cátions no sítio A é superior a 4 átomos por fórmula unitária, o que indica, em princípio, que parte dos átomos atribuídos a este sítio podem pertencer ao sítio cristalográfico B. Além disso, a boa correlação do  $MnO$  com o  $FeO_t$  ( $-0,8$  a  $-0,9$ ) e a baixa correlação do  $MnO$  com o  $Fe_2O_3$  indica que, provavelmente, parte do  $Fe^{3+}$  pertence ao sítio cristalográfico B. Também verifica-se, em algumas amostras, que o conteúdo de cátions do sítio cristalográfico B é superior a 8 (ver tabela 6), indicando prováveis distorções na estrutura cristalina.

## 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O U-Pb-pirocloro é uma variedade muito rara deste mineral, tendo sido descrito apenas em seis localidades do mundo ([www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)), a saber: complexo alcalino de Lovozer, depósito de Schugorsk e Monte Ploskaya (Rússia); Tai-Keu, Sibéria-Rússia; Doma de St. Peters e Mont North Sugarloaf (USA). As variedades de pirocloro do granito Madeira destacam-se, também, pelas concentrações relativamente altas de U. O U-pirocloro é descrito em pouco mais de 15 localidades, entre outras: Kasenda (Uganda), pegmatito de Boqueirãozinho (Brasil-RN), Jacupiranga (Brasil-SP), Hybla, MacDonald-Woodcox mines e Saint Lawrence Columbian mine (Canadá). O teor de  $Nb_2O_5$  do pirocloro de Pitinga, em torno de

45%, é o comumente encontrado neste mineral. Já o teor de Sn é bastante superior aos valores encontrados na literatura, o que parece estar em consonância com o caráter primário do U-Pb-pirocloro e a presença de importante mineralização estanífera magmática.

Os teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{FeO}$  da columbita de Pitinga são os comumente encontrados na literatura sobre este mineral. Entretanto, deve ser destacado que a formação de columbita a partir do pirocloro representa enriquecimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  da ordem de 42 % e 23 %, respectivamente, em relação ao pirocloro original. Quanto a outros elementos, os dados publicados sobre columbitas de outras localidades são poucos (exemplos de referência), mas constata-se que a columbita de Pitinga sobressai-se pela altas concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$  (de 0,67% até 3,48%) e, num segundo plano, pelas concentrações de  $\text{UO}_2$ . Nos casos destes dois últimos óxidos, trata-se, certamente, de herança do pirocloro. A questão do  $\text{Fe}^{3+}$  é discutida mais adiante.

A substituição de pirocloro por columbita-tantalita, em um processo denominado columbitização por Van der Veen (1963), foi originalmente descrita nos granitos do complexo Echassières por Aubert (1969) e Kosakevith (1976), *in* Ohnenstetter & Piantone (1988). O caso de Pitinga é o primeiro onde fica caracterizada a existência de fases minerais intermediárias entre o pirocloro primário e a fase final, a columbita. Embora o pirocloro tenha sido classificado em 3 variedades, não existe nenhuma descontinuidade composicional. O *trend* geoquímico da transformação é caracterizado por uma forte perda de Pb e enriquecimentos em U e, principalmente, Nb. Não obstante as intensas substituições químicas, as transformações no pirocloro são displacivas. Entretanto, a passagem de pirocloro para columbita implica uma transformação reconstrutiva, pois o pirocloro possui um sítio hexacoordenado e outro octacoordenado, enquanto que a columbita tem dois sítios A e B hexacoordenados. A desestabilização da estrutura do pirocloro para formação da estrutura da columbita pode ter sido provocada pelo progressivo aumento do número de vacâncias no sítio A do pirocloro (Figura 11) ao longo das substituições. Na Figura 13, observa-se como a concentração de Nb e o somatório de cátions no sítio A da columbita enquadram-se perfeitamente na evolução dos pirocloros.

Segundo Costi (2000), a oxidação das bordas do corpo de albita granito teria originado o AGB. A zonação da mineralização de Nb e Ta do Granito Madeira (pirocloro no AGN e columbita no AGB) seria, portanto, consequência desta oxidação

da borda do corpo. No presente trabalho, verifica-se um quadro bem mais complexo. A columbita ocorre também no AGN. Petrograficamente, é nítida a alteração do pirocloro em contato com a criolita e a albita. Especialmente, a distribuição desta columbita e a distribuição das variedades de pirocloro são estreitamente relacionadas ao DCM. Esta columbita é muito mais abundante em profundidade, junto às zonas criolíticas, mais especialmente na zona B, a mais profunda, e onde a razão  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  na columbita demonstra a formação deste mineral em ambiente fortemente redutor. Por outro lado, as variações desta razão na columbita marcam claramente a passagem gradual para um ambiente oxidante com a diminuição da profundidade; neste sentido observa-se a presença de correlação  $\text{FeO}$  vs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  já na columbita da zona criolítica A. Caracteriza-se, portanto, a formação de columbita a partir da alteração do pirocloro primário pelo fluido responsável pela formação do DCM.

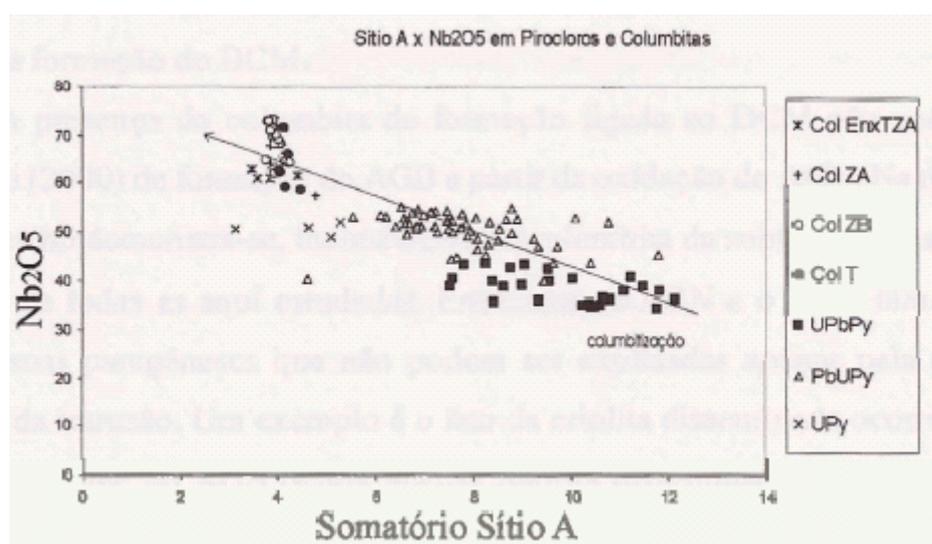


Figura 13: Correlação entre o somatório de cátions do sítio A e a concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na columbitização dos pirocloros do albíta granito Madeira.

A presença de columbita de formação ligada ao DCM não contradiz o modelo de Costi (2000) de formação do AGB a partir da oxidação do AGN. Na realidade, no presente trabalho demonstra-se, inclusive, que a columbita da subfacies transicional é a mais oxidada de todas as aqui estudadas. Entretanto, o ABN e o AGB têm algumas diferenças nas suas paragêneses que não podem ser explicadas apenas pela oxidação maior na borda da intrusão. Um exemplo é o fato da criolita disseminada ocorrer apenas no AGN, enquanto que no AGB ocorre apenas fluorita disseminada e em quantidades muito menores do que a primeira. Neste sentido,

chamam atenção as discontinuidades nas evoluções geoquímicas no pirocloro (Figuras 8 e, f, g, h, i), constatadas na subfácies transicional. Nesta subfácies, são marcantes o empobrecimento do pirocloro em F e o seu enriquecimento em FeO. Como se trata de mineral portador de hidroxila, é possível que o comportamento contrário destes dois elementos seja acentuado no pirocloro pelo efeito F-Fe-avoidance (Munoz 1984). Por outro lado, as concentrações de elementos compatíveis com o F, e usualmente transportados em complexos fluorados, como o Ce, Sn e Ca, diminuem acentuadamente em paralelo ao empobrecimento daquele elemento no pirocloro da subfácies de transição. Há que se suspeitar, portanto, que a discontinuidade nas evoluções geoquímicas no pirocloro possa ser ligada a uma diminuição na atividade de F na solução à medida que se afasta do DCM. Assim, o limite entre o AGN e o AGB não corresponderia apenas a um limite entre zona não oxidada e zona oxidada, respectivamente, por efeito de localização na cúpula/borda do corpo ou ação de fluidos da encaixante. Ele representa, essencialmente, uma mudança nas condições físico-químicas de um fluido ascendente, redutor e rico em F. Fluido este que, depletado em F pela deposição de criolita, passou a depositar fluorita nas partes mais distantes de seu ponto de aporte, a área central do AGN, onde localiza-se o DCM.

A columbitização do pirocloro acarretou, especialmente nas porções mais profundas do DCM, a liberação de quantidade considerável de U não incorporado na estrutura da columbita. Acredita-se aqui que fases minerais neoformadas, como a uraninita, a uranotorita e o silicato de urânio, identificadas por Lenharo (1998), possam ter sido formadas com o U assim disponibilizado. Observa-se que não ocorrem correlações significativas do  $UO_2$  com outros óxidos, o que indica que este elemento tem um comportamento geoquímico mais complexo que, talvez, esteja relacionado aos diferentes graus de oxidação pois, excetuando a zona transicional, seus teores são relativamente reduzidos nas zonas menos oxidadas. Parte da galena encontrada na mina Pitanga também deve ter origem associada à liberação do Pb do pirocloro.

## 7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os modelos genéticos em discussão para o minério primário da serra do Madeira são o metassomático, inicialmente definido por Horbe *et al.* (1985, 1991) e Teixeira *et al.* (1992), que associaram a mineralização à formação de um apogranito, e o modelo magmático defendido por Lenharo (1998) e Costi (2000) que consideram o albita granito uma rocha magmática, bem como as mineralizações associadas.

Este estudo revela que a mineralização de Nb e Ta do albita granito da mina Pitinga teve uma evolução bastante mais complexa do que o anteriormente suposto. Esta iniciou-se em ambiente magmático, com a formação de uma variedade rara de pirocloro, o U-Pb-pirocloro, bastante rico em Sn, outro aspecto composicional incomum para este mineral, mas perfeitamente coerente com a presença de cassiterita magmática, formadora de um depósito de classe mundial.

O pirocloro primário foi afetado por columbitização caracterizada, num estágio inicial, pela perda de Pb e enriquecimento em U e Nb dando origem a uma série contínua de composições, passando pelo Pb-U-pirocloro até o U-pirocloro. Ao longo desta evolução, ocorreu um aumento constante na vacância do sítio A, que foi, muito provavelmente, o responsável pela desestabilização da estrutura do pirocloro, resultando na formação de columbita. Esta apresenta algumas características composicionais relativamente raras, como as altas concentrações de Sn e U, herdadas do pirocloro, e de  $Fe^{3+}$ .

Nos pirocloros, paralelamente ao empobrecimento em Pb ocorrem o enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn e o empobrecimento em Fe. Na zona de transição entre o AGN e o AGB ocorre, entretanto, uma inversão nestas evoluções, o que é interpretada como fruto da diminuição da atividade de flúor no fluido responsável pela columbitização. A columbita apresenta uma variação na razão  $FeO/Fe_2O_3$  que, aparentemente, também relaciona-se espacialmente ao DCM, indicando condições redutoras para o fluido responsável pela formação deste depósito.

As relações observadas em lâmina petrográfica, a distribuição espacial das variedades de pirocloro e suas evoluções geoquímicas e a distribuição espacial das variações composicionais da columbita, levam a crer que a columbitização do pirocloro foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela mineralização criolítica, cujo aporte ascendente ocorreu pela zona central do albita granito, onde localiza-se o DCM. A diminuição gradual da atividade de F, com o afastamento da zona de aporte

e empobrecimento neste elemento pela deposição da criolita disseminada, gerou os gradientes e as descontinuidades geoquímicas observadas nos minerais estudados, assim como, provavelmente, algumas das diferenças entre as paragêneses do AGN e o AGB. Possivelmente, outros minerais da paragênese secundária formaram-se sob influência, direta ou indireta, da columbitização, como deve ser o caso de minerais de U que utilizaram o excesso deste elemento, que não foi incorporado na estrutura da columbita, ou de minerais de Pb, como a galena.

Os resultados obtidos mostram que o minério de Nb e Ta apresenta importantes variações composicionais que influenciam diretamente seu beneficiamento. Por exemplo, a alteração do pirocloro gerou neste mineral, assim como na columbita a partir dele formada, uma película rica em Fe que, certamente, acarreta efeitos que precisam ser bem caracterizados para se chegar ao melhor rendimento da flotação e separação magnética. Por outro lado, as importantes variações composicionais encontradas implicam consideráveis diferenças de densidade que também influenciam na eficiência do beneficiamento. Por outro lado, evidenciou-se que as variações no minério possuem um zoneamento espacial na escala do albita granito. Assim, acredita-se que o prosseguimento deste estudo com um número maior de amostras deverá produzir resultados fundamentais para a otimização da lavra e beneficiamento do minério de Nb e Ta do albita granito, que ora se inicia. Finalmente, do ponto de vista de detalhamento da columbitização, cabe ressaltar que uma grande contribuição poderia ser obtida com o emprego de microscópio eletrônico de transmissão.

### **Agradecimentos**

O presente trabalho foi desenvolvido no quadro do subprojeto “Alvo Criolita de Pitinga”, que faz parte do projeto geral “Caracterização de Depósitos Mineraiis em Distritos Mineiros da Amazônia”. Sua execução foi apoiada pela Agência Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), através de uma cooperação entre a Mineração Taboca S.A, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) e a Agência para o Desenvolvimento da Indústria Mineral do Brasil (ADIMB).

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. 1981. Brazilian structural Provinces. An introduction: *Earth Sci. Rev.*, 17: 1-29.
- BARKER, W. W.; WHITE, P. S. & KNOP, O. 1976. Pyrochlores. X. Madelung energies of pyrochlores and defect fluorites. *Can. J. Chem.*, 54, :. 2316-2334.
- CHAKOUMAKOS, B. C. 1984. Systematics of the pyrochlore structure type, Ideal  $A_2B_2X_6Y$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 53,: 120-129.
- CHAKOUMAKOS, B. C. & EWING, R. C. 1985. Crystal chemical constraints of the formation of actinide pyrochlores. In: Jantzen CM, Stone JA, Ewing RC (eds) *Scientific Basis of Nuclear Waste Management VIII*, Material Research Society, Pittsburgh, pp. 641-646.
- 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*. Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará. Tese de Doutorado, 345p.
- ERCIT, T. S. 1994. The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, southwestern Grenville Province, Canadian Shield. *The Canadian Mineralogist*. 32,: 421-438.
- ERCIT, T. S.; HAWTHURNE, F. C.; CERNY, P. 1994. The structural chemistry of Kalipyrochlore, a "Hydropyrochlore". *The Canadian Mineralogist*, 32,: 415-420.
- GIBBS, A. K. & BARRON. 1983. The Guiana Shield Reviewed. *Episodes*,: 7-14.
- HODGSON, N. A. & LE BAS, M. J. 1992. The Geochemistry and Cryptic Zonation of Pyrochlore from San Vicente, Cape Verde Islands. *Mineralogical Magazine*, 56,:201-214.
- HOGARTH, D. D. 1977. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *American Mineralogist*, 62,: 403-410.

- HOGARTH, D. D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell, Keith ed. *Carbonatites - Genesis and Evolution*. p. 105-148.
- HORBE, M. A.; HORBE, A. C.; COSTI, H. T., TEIXEIRA, J. T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil. *Journal Geochemical Exploration*.. 40:227-249.
- HORBE, M. A.; HORBE, A. C.; TEIXEIRA, J. T., COSTI, H. T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 2, Belém. *Anais*, SBG, p. 284-320.
- LENHARO, S. L. R. 1998. *Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. Curso de Pós-graduação da Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado., 290p.
- LOTTERMOSER , B. G. & ENGLAND, B. M. 1988. Compositional variation in pyrochlores from the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 38 : 37-51.
- LUMPKIN, G. R. & EWING, C. R. 1992. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals : Microlite subgroup. *American Mineralogist*, 77,: 179 -188.
- LUMPKIN, G. R. & EWING, C. R. 1988. Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Phys. Chem. Minerals*, 16,: 2-20.
- MOREAU, J. & TRAMASURE, G. 1964. Etude de composés synthétiques de la famille des columbite - tantalite et tapiolite - mossite. *Compte Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 9,:2599-2601.
- MUNOZ, J. L. 1984. F-OH and Cl-OH exchange in micas with application to hydrothermal ore deposits. In: Micas, Reviews in mineralogy, *Mineralogy Society of America*,13: 469-493.
- OHNENSTETTER, D. & PIANTONE, P. 1988. *Geochimie et évolutions des minéraux du groupe des columbo-tantalites et des minéraux du groupe du pyrochlore du sondage GPF 1 Echassieres (Allier)*. Doc. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, (BRGM). Paris, France, N° 124. Pages 113-250.

- PEREIRA, V. P. 1995. *A alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I – Brasil. Evolução mineralógica*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil / Université de Poitiers, França Tese de Doutorado, 279p.
- SANTOS, J.O.S.; HARTMANN, L.A.; GAUDETTE, H.E.; GROVES, D.I.; MCNAUGHTON, N.J.; FLETCHER, I. R. 2000. A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. *Gondwan Research*, 3,: 453-488.
- SCHOBENHAUS, C.; HOPPE, A.; LORK, A.; BAUMANN, A. 1994. Idade do magmatismo Uatumã no norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil) – primeiros resultados. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 38. Camboriú. *Anais...SBG*, 2,: 395-397.
- SHANON, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* 32: 751-767.
- TASSINARI, C. C. G.; BETTENCOURT, J. S.; GERALDES, M. C.; MACAMBIRA, M. J. B.; LAFON, J. M. 1999. The Amazonian Craton. In: *Tectonic Evolution of Southamerica*. Rio de Janeiro, p. 41-95.
- TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H. T.; MINUZZI, O. R. R., SOARES. E. A. A. 1992. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito – mina do Pitinga (AM). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 37. São Paulo. *Anais. SBG*,1,: 212-213.
- VAN DER VEEN, A. H. 1963. A study of pyrochlore. *Verhandelingen van het Koninklijk Nederlands geologisch mijnbouwkundig genootschap. Geologische Sserie*,22,: 188 p.

www.webmineral. "Site" de mineralogia.

# *Capítulo V*

# GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS E ÍTRIO APLICADA À INVESTIGAÇÃO DA GÊNESE DA MINERALIZAÇÃO DE CRIOLITA DA MINA PITINGA (AMAZONAS)

(versão preliminar de artigo)

## INTRODUÇÃO

A criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) é um aluminofluoreto de composição ideal (em peso %) Al (12,8), Na (32,8) e F (54,4). O nome derivado do grego *krios* (gelo) e *lithos* (pedra) provêm do brilho e do índice de refração serem muito semelhantes ao gelo. A criolita pura é incolor a branco neve com brilho vítreo a graxo. Trata-se de um mineral relativamente raro que até hoje só foi explorado economicamente na jazida de Ivigtut (Groenlândia), desde o início do século passado até o esgotamento das reservas, em 1986. A jazida de Pitanga é o segundo caso mundial de depósito de creolina economicamente explotável.

A mina de Pitanga, pertencente à mineração Taboca Ltda., é a maior produtora de Sn do Brasil. O minério aluvionar (Sn, Nb e Ta) foi descoberto em 1978 (Veiga Jr. et al. 1979). Em 1983, foi descoberto o minério primário, associado a fáceis albita granito do Granito Madeira, na qual a criolita disseminada foi identificada em 1986. Em 1989, as sondagens revelaram a existência de criolita maciça na parte central do corpo mineralizado. Um programa de sondagem específico para investigação desta ocorrência permitiu a definição do depósito criolítico maciço (DCM). O depósito primário associado ao albita granito corresponde a uma jazida de Sn de classe mundial que contém, além de Nb, Ta e criolita como co-produtos, Zr, ETR, Y, Li e U que deverão ser aproveitados como subprodutos. As reservas do minério disseminado até a cota 0 m são de 164 milhões de toneladas, com teores médios de 0,141% de Sn, 0,202% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 0,024% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A criolita disseminada não ocorre na borda do albita granito, de modo que a

reserva é um pouco menor, da ordem de 150Mt, com teor médio de 4,2% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . O DCM tem reservas de 10Mt (teor médio de 32% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). A produção em Pitinga foi inicialmente baseada nas reservas aluvionares de estanho. Subseqüentemente, foi explorado o minério primário intemperizado (sem criolita). Atualmente, a produção está sendo voltada para o minério são (com criolita). Este mineral é estratégico para o desenvolvimento do distrito mineiro onde também ocorrem reservas de Al (bauxita) em cuja metalurgia ele é um componente indispensável.

Este trabalho apresenta os resultados do estudo de geoquímica de elementos terras raras (ETR) e ítrio realizado pela equipe do Alvo Criolita de Pitinga (Amazonas) no quadro do projeto “Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia”, que é coordenado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral DNPM, em associação com a Agência para o Desenvolvimento da Indústria Mineral Brasileira ADIMB, como recursos da Financiadora de Estudos e Projetos FINEP.

O objetivo do trabalho foi contribuir para o aperfeiçoamento do modelo genético da mineralização de criolita a partir de uma investigação de dos conteúdos de ETR e Y na criolita dos minérios disseminado e maciço. Trata-se de um estudo duplamente pioneiro por ser, ao nosso conhecimento, o primeiro estudo de geoquímica de ETR em criolita, representando, portanto, além de um estudo metalogenético original uma contribuição à mineralogia e conhecimento do comportamento geoquímico deste mineral.

A geoquímica de ETR em rocha total e minério total tem sido extensivamente utilizada em petrologia e metalogênese. Em ambos os casos – por exemplo, para uma rocha magmática consolidada num dado ambiente geológico ou uma amostra de minério contendo a paragênese representativa do depósito ou de uma fase de mineralização – os padrões de ETR da amostra total refletem o padrão de ETR do meio de formação e as suas condições físico-químicas. O presente estudo não se enquadra

exatamente em nenhum dos dois casos, pois os dados essenciais são de separações minerais, onde um terceiro fator, a estrutura cristalina de cada mineral, influencia a capacidade de incorporação de ETR, que pode ser muito seletiva e variar muito de uma espécie mineral para outra. Como não existem estudos experimentais sobre a criolita e seu comportamento face aos ETR, esta lacuna é parcialmente suplantada pelo estudo paralelo da fluorita, mineral amplamente investigado em estudos experimentais que demonstraram seu comportamento como um amplificador quase linear (com exceção da anomalia de Eu) do padrão de ETR do fluido. Por outro lado, o estudo da fluorita teve também como objetivo a obtenção de informações sobre a origem da zonação da mineralização de F nas subfácies de núcleo (criolita) e de borda do albita granito (fluorita) do Granito Madeira.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As separações de criolita e fluorita disseminadas foram obtidas a partir de amostras de rocha coletadas na superfície, no AGN e no AGB, respectivamente. No caso do AGN, foi efetuado um estudo petrográfico objetivando classificar as amostras conforme os tipos texturais de criolita presentes, permitindo a identificação de duas amostras com grande predominância da criolita considerada magmática e de 3 amostras com predominância na criolita disseminada tardia. No caso do albita granito de borda, onde os silicatos da paragênese secundária (Costi, 2000), não foi possível distinguir quais cristais de fluorita seriam relictos primários ou quais seriam secundários, de modo que foram selecionadas as amostras onde esse mineral é mais abundante. Adicionalmente, foi coletada em superfície uma amostra de fluorita de veio tardio. A amostragem do DCM foi efetuada a partir de testemunhos de sondagem e levou em consideração a presença dos três tipos de criolita (nucleada, caramelo e branca).

As amostras foram britadas e moídas na fração <50#. Por peneiramento, obteve-se três frações granulométricas que correspondem às frações 80#, 115# e 170#, respectivamente. A fração maior que 115# foi utilizada para separação em meio denso com LST (lithium heteropolytungstates). Os concentrados obtidos foram processados por meio do separador isodinâmico Frantz e, em seguida separados, grão a grão, com auxílio de lupa binocular. As análises químicas das separações minerais de criolita e fluorita disseminadas foram realizadas por ICP-MS (modelo ELAN 6100 DRC da Perkin Elmer/Sciex) no Instituto de Geociências da USP para a determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu assim como de Y. As amostras foram comparadas a um conjunto de sete padrões geológicos: BE-N basalto-CNRS), DR-N (diorito-CNRS), OU-1 (lava vulcânica-IAG), OU-2 (dolerito-IAG), JÁ-1 (andesito-GSJ); BR (basalto-CNRS) para controle de *drift* instrumental e MRG-1 (gabro-USGS). Foi preparado um branco para levantamento da curva de calibração e controle de qualidade analítica (verificação da exatidão dos resultados). As análises de amostras de rocha total e das separações de criolita e fluorita do DCM foram executadas no laboratório Lakefield-Geosol, em Belo Horizonte, MG, pelo método ICP-digestão multi-ácida para determinação dos ETR e Y. Para determinação de F foi utilizado o método íon específico. Os resultados dos ETR foram normalizados pelo condrito de Evensen (EVENSEN et al.1978).

Cabe registrar que, paralelamente ao trabalho acima, tentou-se efetuar análises químicas da criolita disseminada por microsonda eletrônica na Universidade de Brasília, não se obtendo, entretanto, bons resultados devido a uma série de problemas ligados à grande quantidade de elementos muito leves (F e Fa) presentes na criolita.

## RESULTADOS

### ETR na Criolita

Os valores de  $ETR_{total}$  para as amostras de criolita disseminada (Tabela 1) indicam a existência de dois grupos, o primeiro com valores de  $ETR_{total}$  mais altos (677ppm e 1345ppm) corresponde à criolita magmática. No segundo, com valores muito mais baixos (29ppm a 45ppm), enquadram-se as 3 amostras com predominância da criolita disseminada hidrotermal. A criolita do DCM apresenta indistintamente valores muito baixos de  $ETR_{total}$  (Tabela 2). Os valores médio são de 10,33 ppm, 6,66 ppm e 8,38 ppm para os tipos nucleada, caramelo e branca, respectivamente. O maior valor de  $ETR_{total}$  observado (16,81ppm) ocorre na criolita nucleada.

No conjunto de amostras de criolita, constata-se uma evolução constante marcada pelo enriquecimento em ETRL, desde a criolita magmática (ETRL/ETRP de 0,22 e 0,25), para criolita disseminada hidrotermal (ETRL/ETRP de 0,38 a 0,59), para a criolita nucleada (0,50 – 2,52) para caramelo (1,95 – 10,86), até a branca (3,13 – 13,59).

Os padrões de ETR (Figura 1) das criolitas magmática e disseminada tardia têm formas bastante semelhantes entre si e em relação aos padrões do AGN (Figura 2). Observando-se os padrões de distribuição dos ETR da criolita maciça (Figura 2), alguns dos resultados analíticos não parecem bons. Entretanto, as amostras anômalas são aquelas com conteúdos de ETR extremamente baixos, o que dificulta a análise. Por outro lado, comparando-se as razões de elementos selecionados de amostras das diferentes gerações, obtém-se resultados coerentes. Finalmente, como não há na literatura análises de ETR em criolita que possam orientar uma melhor avaliação da qualidade dos resultados obtidos, optou-se por incluir no trabalho todos os resultados.

Tabela 1: Resultados de análises dos elementos terras raras (ppm) da criolita disseminada e fluorita disseminada e em vênulas, obtidas por ICP-MS.

Amostras	Criolita Disseminada					Fluorita Disseminada					Fluorita
	magmática	magmática	hidrotermal	hidrotermal	hidrotermal	magmática	magmática	hidrotermal	hidrotermal	hidrotermal	Vênula
Elementos	PMR-4	PMR-5	PMR-1	PMR-3	PMR-6	PMR-7A	PMR-10	PMR-2	PMR-7	PMR-9	VF-1
La	24.37	42.88	2.96	2.05	1.83	171.17	125.76	67.84	13.84	9.72	2.26
Ce	39.17	98.34	4.17	3.78	3.76	561.31	471.41	155.95	49.69	33.16	6.40
Pr	9.55	21.75	0.70	0.52	0.70	82.67	68.88	35.28	6.74	5.01	0.77
Nd	31.55	77.56	3.47	2.68	3.51	290.29	234.83	110.40	19.45	11.55	3.15
Sm	17.15	25.85	1.25	0.93	1.17	123.53	93.44	63.43	9.78	7.93	1.00
Eu	0.50	0.93	0.05	0.03	0.05	2.31	1.63	1.38	0.18	0.15	0.03
Gd	25.05	39.80	1.71	0.96	1.54	n.d	n.d	48.98	n.d	n.d	2.06
Tb	14.23	22.48	0.74	0.36	0.50	35.17	31.49	16.64	2.87	2.49	0.39
Dy	145.67	260.20	6.91	3.29	4.15	245.30	254.08	102.09	24.83	18.53	3.22
Ho	46.75	89.11	1.97	0.92	1.39	45.24	55.33	18.31	6.54	4.08	1.06
Er	161.99	316.66	7.37	4.72	4.51	117.03	152.03	41.39	24.69	12.13	3.14
Tm	27.54	56.01	1.69	1.12	0.87	19.78	23.83	5.74	5.60	2.23	0.51
Yb	112.94	246.23	10.44	7.14	4.84	n.d	n.d	27.25	n.d	n.d	4.29
Lu	21.44	47.53	2.01	1.38	0.89	15.14	14.10	3.71	6.22	1.94	0.39
Y	188.83	209.55	34.37	18.12	14.98	1435.83	1209.77	186.71	217.86	196.39	34.81
Eu / Eu*	0.07	0.09	0.09	0.11	0.10	n.d	n.d	0.07	n.d	n.d	0.07
Ce / Ce*	0.62	0.77	0.67	0.86	0.80	1.13	1.20	0.76	1.23	1.13	1.17
La / Yb	0.22	0.17	0.28	0.29	0.38	n.d	n.d	2.49	n.d	n.d	0.53
La / Sm	1.42	1.66	2.37	2.20	1.56	1.39	1.35	1.07	1.42	1.23	2.26
La / Lu	1.14	0.90	1.47	1.48	2.06	11.31	8.92	18.27	2.23	5.00	5.84
Gd / Yb	0.22	0.16	0.16	0.13	0.32	n.d	n.d	1.80	n.d	n.d	0.48
SoETRL	121.80	266.37	12.54	9.96	10.96	1228.97	994.32	432.90	99.50	67.37	13.57
SPTRLP	555.61	1078.01	32.83	19.88	18.69	477.66	530.86	264.10	70.74	41.40	15.07
ETRtotal	677.91	1345.31	45.42	29.87	29.69	1708.95	1526.81	698.38	170.42	108.92	28.67
ETRL / ETRP	0.22	0.25	0.38	0.50	0.59	2.57	1.87	1.64	1.41	1.63	0.90

Tabela 2: Resultados de análise dos elementos terras raras (ppm) da criolita maciça (nucleada, caramelo e branca) obtidas por ICP-MS

Amostras	Criolita Nucleada						Criolita Caramelo				Criolita Branca	Criolita Branca
	4I (FC-22)	13E (FC-34)	21B (FC-11)	25B(FC-11)	34C(FC-12)	38B(FC-12)	7B(FC-11)	8E (FC-34)	18D(FC-20)	40C(FC-12)	7CA (FC-12)	7C (FC-12)
La	0.89	0.89	1.05	0.89	0.87	0.95	1.10	0.85	0.90	0.90	1.46	0.88
Ce	1.33	1.67	1.99	1.31	1.26	1.61	2.65	1.17	1.46	1.49	3.53	1.30
Pr	0.20	0.28	0.26	0.18	0.18	0.22	0.34	0.17	0.21	0.22	0.47	0.20
Nd	1.63	2.04	1.75	1.52	1.55	1.67	1.93	1.49	1.64	1.68	2.61	1.63
Sm	0.48	0.74	0.60	0.45	0.47	0.54	0.66	0.44	0.50	0.53	0.92	0.50
Eu	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Gd	0.20	0.76	0.45	<0.15	<0.15	0.20	0.25	<0.15	0.19	0.18	0.93	<0.15
Tb	0.04	0.33	0.20	0.02	0.01	0.07	0.09	<0.01	0.04	0.04	0.19	0.02
Dy	0.59	3.09	2.07	0.27	0.23	0.60	0.75	0.14	0.36	0.37	1.13	0.18
Ho	0.23	0.80	0.60	0.11	0.08	0.19	0.23	0.03	0.11	0.10	0.19	0.03
Er	1.08	2.51	2.15	0.45	0.35	0.61	0.77	0.14	0.37	0.36	0.39	0.09
Tm	0.32	0.45	0.44	0.10	0.10	0.12	0.15	0.03	0.06	0.08	0.04	0.01
Yb	2.76	2.75	2.69	0.79	0.80	0.78	1.02	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
Lu	0.55	0.45	0.52	0.16	0.15	0.14	0.17	0.05	0.07	0.07	0.02	0.00
Y	3.67	17.44	19.18	3.33	1.44	4.90	3.15	0.63	2.58	1.60	1.82	0.47
Eu/Eu*	0.21	0.11	0.16	0.18	0.17	0.19	0.16	0.18	0.16	0.16	0.11	0.15
Ce/Ce*	0.73	0.79	0.90	0.74	0.73	0.82	1.04	0.70	0.79	0.79	1.02	0.72
La/Yb	0.32	0.32	0.39	1.13	1.08	1.22	1.08	nd	nd	nd	nd	nd
La/Sm	1.86	1.21	1.74	1.98	1.85	1.78	1.67	1.92	1.79	1.71	1.58	1.77
La/Lu	1.61	1.97	2.02	5.40	5.67	6.93	6.59	17.41	13.07	12.13	93.26	218.60
Gd/Yb	0.07	0.28	0.17	nd	nd	0.25	0.25	nd	nd	nd	nd	nd
SoETRL	4.54	5.63	5.65	4.36	4.33	4.98	6.69	4.13	4.71	4.82	8.99	4.52
SoETRP	5.77	11.15	9.12	1.91	1.72	2.70	3.43	0.38	1.18	1.20	2.87	0.33
ETRtotal	10.34	16.81	14.80	6.28	6.07	7.71	10.14	4.53	5.91	6.04	11.90	4.87
ETRL/ETRP	0.79	0.50	0.62	2.28	2.52	1.84	1.95	10.86	4.01	4.03	3.13	13.59

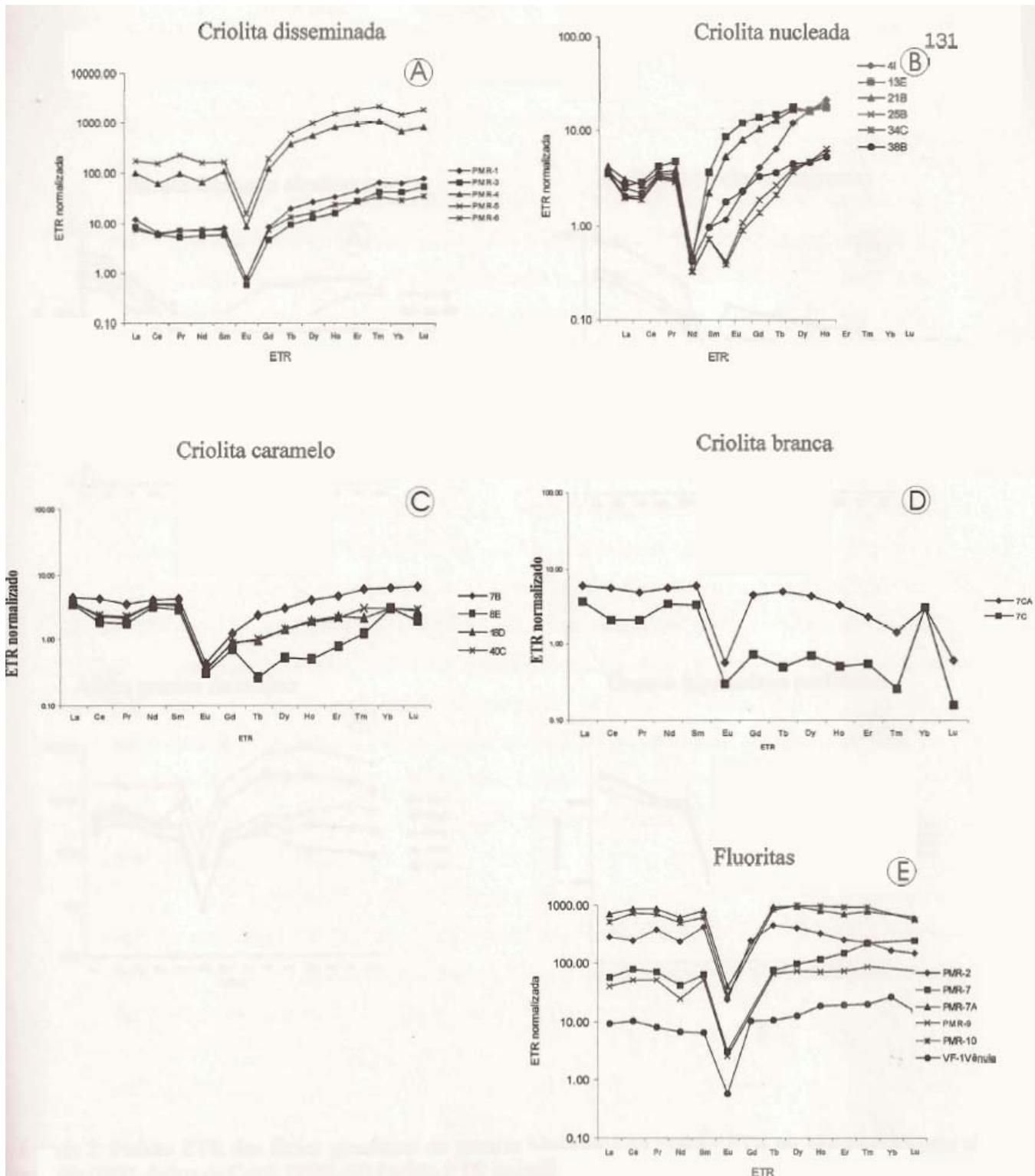


Figura 1: Padrão ETR normalizado ao Condrito de Evensen para a criolita disseminada, criolita nucleada, criolita caramelo e criolita branca, fluorita disseminada e fluorita em vênula. (A) Padrão ETR da criolita disseminada; (B) Padrão ETR da criolita nucleada; (C) Padrão ETR da criolita caramelo; (D) Padrão ETR da criolita branca; (E) Padrão ETR da fluorita disseminada e em vênula.

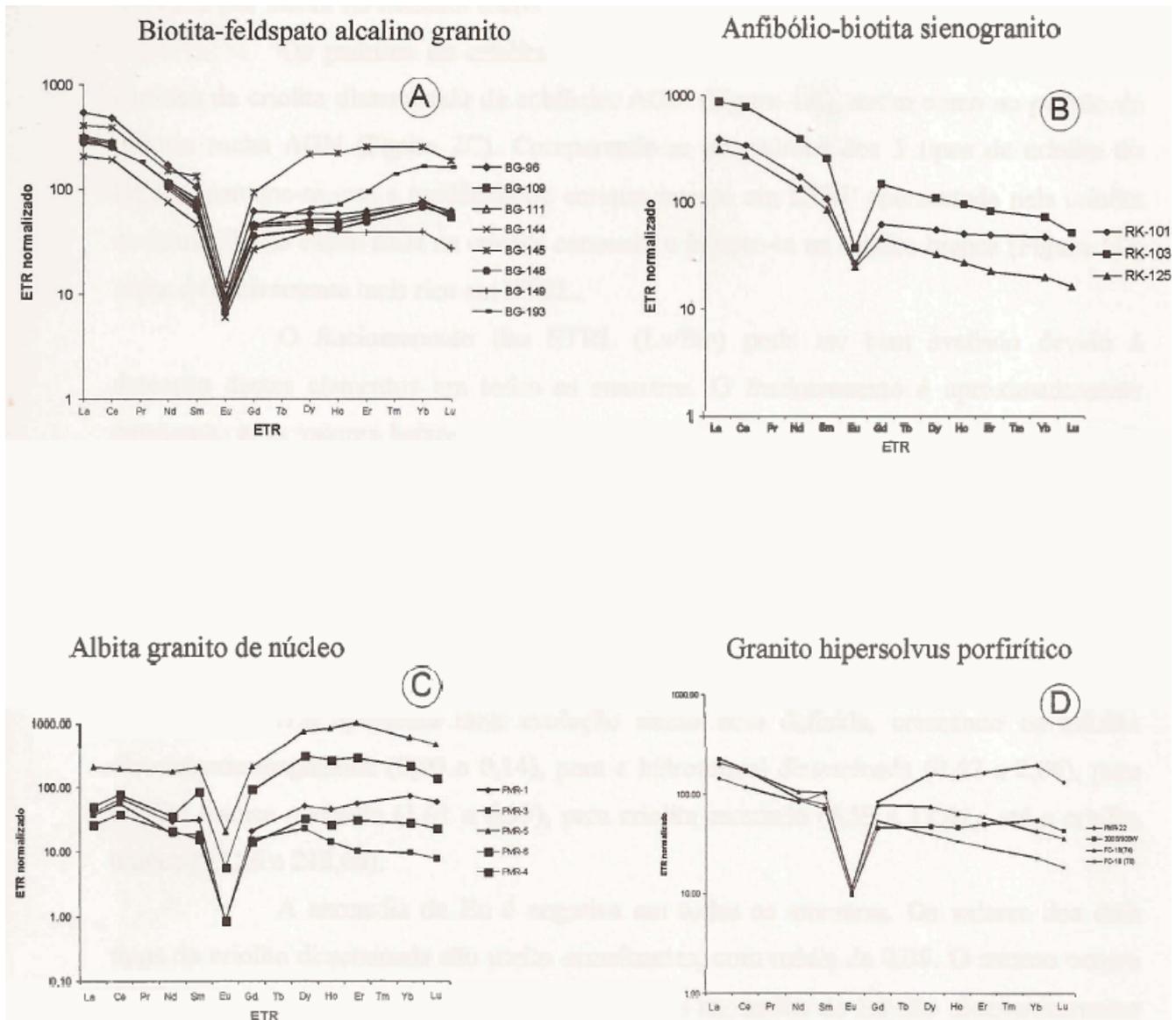


Figura 2: Padrão ETR das fácies graníticas do granito Madeira: (A) Padrão ETR no biotita-feldspato alcalino granito (BG), dados de Costi, 2000; (B) Padrão ETR do anfibólio-biotita sienogranito (RK), dados de Costi, 2000; (C) Padrão ETR na subfácies albita granito de núcleo (AGN); (D) Padrão ETR do granito hipersolvus porfirítico. A normalização dos ETR foi feita pelo Condrito de Evensen.

Os padrões da criolita nucleada (Figura 1B) assemelham-se bastante aos padrões da criolita disseminada da subfácies AGN (Figura 1A), assim como ao padrão da própria rocha AGN (Figura 2C). Comparando-se os padrões dos 3 tipos de criolita do DCM, percebe-se que a tendência de enriquecimento em ETRP apresentada pela criolita

nucleada já não existe mais na criolita caramelo e inverte-se na criolita branca (Figura 1D) a que é relativamente mais rica em ETRL.

O fracionamento das ETRL (La/Sm) pode ser bem avaliado devido à detecção destes elementos em todas as amostras. O fracionamento é aproximadamente constante, com valores baixos (entre 1,21 e 2,37) para todas as gerações de criolita.. O fracionamento dos ETRP (Gd/Yb) na criolita disseminada situa-se entre 0,13 e 0,32, verificando-se valores semelhantes para a razão Tb/Yb. No caso da criolita maciça, Gd, Tb ou Yb não foram detectados em várias amostras. Naquelas onde o fracionamento dos ETRP pode ser calculado, os valores da criolita maciça (Gd/Yb: 0.07, 0.28, 0.17, 0.25 e 0.25) são comparáveis aos da criolita disseminada. Já o fracionamento dos  $ETR_{total}$  medido pela razão La/Lu apresenta uma evolução muito bem definida, crescendo da criolita disseminada magmática (0,90 e 0,14), para a hidrotermal disseminada (0,47 a 2,06), para criolita maciça nucleada(1,61 a 6,93), para criolita caramelo (6,59 a 17,41) até a criolita branca (93,26 e 218,60).

A anomalia de Eu é negativa em todas as amostras. Os valores dos dois tipos de criolita disseminadas são muito semelhantes, com média de 0,09. O mesmo ocorre para os 3 tipos de criolita maciça mas, nestas, as anomalias de Eu são sistematicamente menos intensas (média de 0,16) do que na criolita disseminada.

### **ETR na Fluorita**

As amostras de fluorita disseminada (Figura 1E) apresentam padrões de distribuição de ETR todos bastante planos. Comparativamente às fácies graníticas, são muito distintos do RK, BG e GH (Figura 2) que apresentam maior fracionamento das ETRL. Mas assemelham-se aos padrões das amostras de AGN, especialmente aquelas com menores concentrações de ETR (Figura 1C). Por outro lado, semelhante à criolita disseminada, os conteúdos de ETR nas amostras de fluorita disseminada

dividem-se em dois grupos. No primeiro enquadram-se as amostras com altas concentrações de ETR (1708ppm e 1526ppm), consideradas magmáticas (ver adiante). No segundo, situam-se três amostras com concentrações de 108ppm a 698ppm. A fluorita de veio tardio apresenta o valor de  $ETR_{total}$  mais baixo (34,81ppm).

### **Y na criolita e fluorita**

A Figura 3 apresenta os intervalos de variação das concentrações de Y nas amostras de criolita e fluorita. A criolita magmática apresenta teor de Y na faixa de 200ppm. A criolita disseminada tardia apresenta concentrações muito menores (14,98ppm a 34,37ppm). Uma evolução gradual, marcada pelo decréscimo na concentração, parece existir da criolita disseminada tardia, passando sucessivamente pelas criolitas nucleada e caramelo, até a criolita branca. No caso da fluorita, as concentrações situam-se claramente em 3 faixas de valores: ~1200ppm (2 amostras), ~200ppm (3 amostras) e 34ppm (fluorita de veio tardio). Baixas concentrações de Y são, portanto, típicas para as fases tardias dos dois minerais, criolita e fluorita.

### **Fácies graníticas**

Os valores de  $ETR_{total}$  das fácies do Granito Madeira (Tabelas 3 e 4), considerando-se também as análises de Lenharo (1999) e Costi (2000), variam de 7,59 a 1028ppm, com média de 268,22ppm. As maiores concentrações ocorrem no RK ( $ETR_{total}$  de 296ppm a 1028ppm). A subfácies AGN apresenta valores de 7ppm a 838ppm. Comparando-se os padrões de distribuição dos ETR (Figura 2), verifica-se que as fácies BG, RK e GH formam um conjunto caracterizado pelo enriquecimento relativo e, ao mesmo tempo, maior fracionamento em ETRL, enquanto o AGN caracteriza-se por apresentar um marcado enriquecido relativo em ETRP conferindo um padrão do tipo “asa de gaivota”. Os padrões das

subfácies de núcleo e de borda (Costi,2000) são bastante semelhantes. A anomalia negativa de Eu é uma característica de todas as fácies, sendo mais intensa no albita granito.

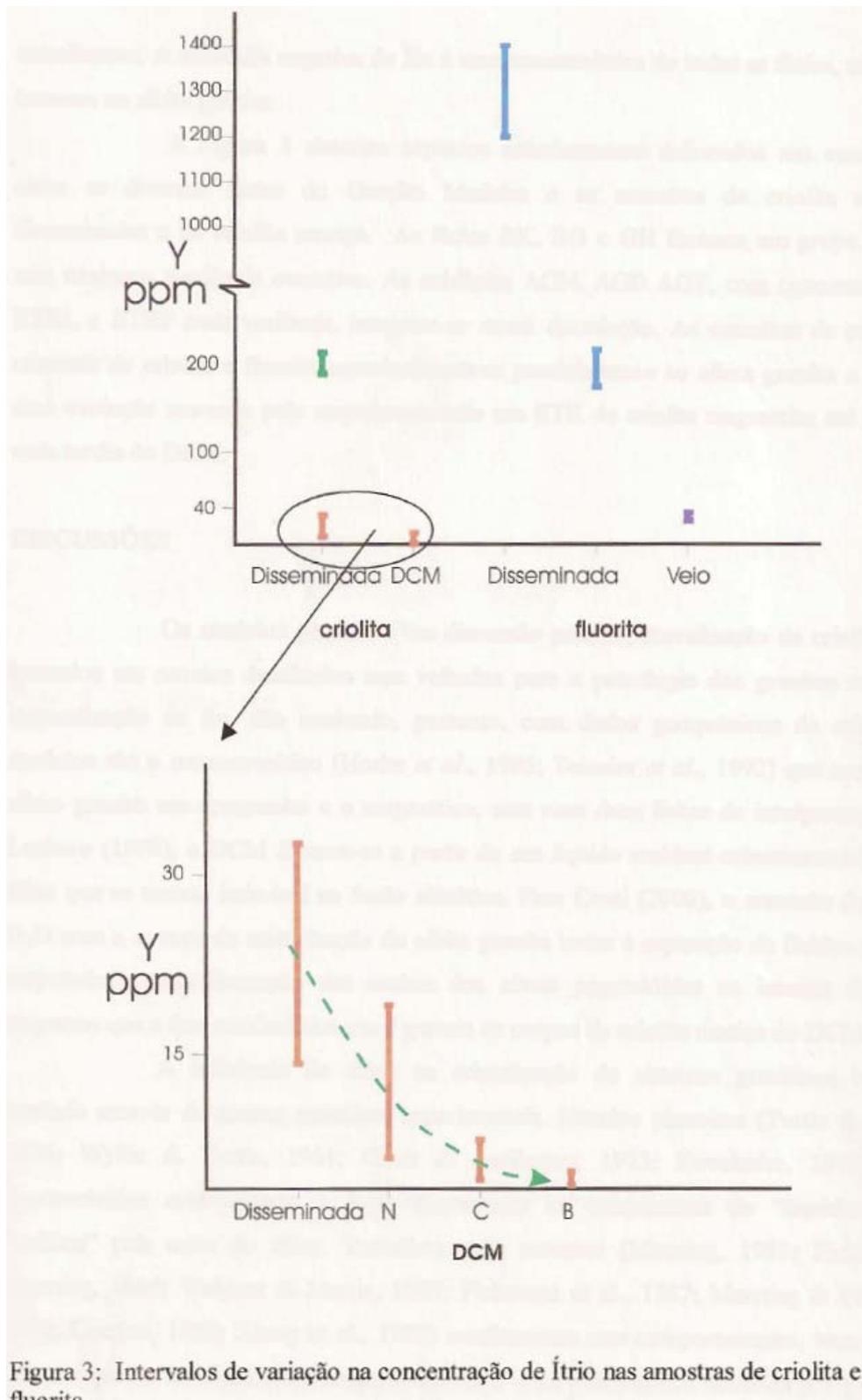


Figura 3: Intervalos de variação na concentração de Ítrio nas amostras de criolita e fluorita.

Tabela 3: Resultados de análise dos elementos terras raras (ppm) das subfácies graníticas AGN, AGT e AGB, obtidas por ICP-MS.

Elementos	Albita granito de núcleo (AGN)					Albita granito transicional (AGT)			Albita granito de borda (AGB)			
	PMR-1	PMR-3	PMR-5	PMR-6	PMR-4	PMR-2A	PMR-7A	PMR-18	PMR-2	PMR-7	PMR-8	PMR-10
La	10.00	9.10	49.00	6.40	12.00	35.00	11.00	2.50	77.00	6.00	1.10	5.10
Ce	42.00	36.00	122.00	24.00	50.00	76.00	17.00	7.80	160.00	24.00	5.40	13.00
Pr	n.a	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Nd	14.00	9.20	82.00	10.00	17.00	38.00	2.60	0.50	106.00	8.60	0.50	0.51
Sm	4.80	2.90	31.00	2.40	13.00	16.00	0.10	0.45	59.00	5.20	0.01	0.73
Eu	0.05	0.05	1.20	0.05	0.33	0.35	0.05	0.05	1.50	0.05	0.05	0.05
Gd	4.30	3.10	42.00	2.90	19.00	13.00	0.58	0.36	45.00	6.40	0.20	0.64
Tb	n.a	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Dy	13.00	5.80	188.00	8.30	77.00	28.00	0.50	0.34	72.00	25.00	0.10	0.68
Ho	2.60	0.80	47.00	1.50	15.00	4.80	0.05	0.20	10.00	5.30	0.05	0.39
Er	9.40	1.70	165.00	5.10	48.00	14.00	0.05	0.27	25.00	17.00	0.05	0.53
Tm	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Yb	12.00	1.60	99.00	4.70	35.00	11.00	0.21	0.10	16.00	18.00	0.08	0.15
Lu	1.50	0.20	12.00	0.59	3.50	1.20	0.04	0.07	1.80	1.80	0.05	0.13
Y	24.00	26.00	246.00	14.00	209.00	75.00	771.00	135.00	228.00	69.00	57.00	535.00
F	15220.00	15460.00	13300.00	12790.00	11440.00	3820.00	3970.00	17620.00	3200.00	2040.00	18410.00	2640.00
Eu/Eu*	0.03	0.05	0.10	0.06	0.06	0.07	0.49	0.37	0.09	0.03	1.65	0.22
Ce/Ce*	1.97	2.22	1.05	1.65	1.94	1.17	1.41	2.93	0.98	1.85	3.80	2.61
La/Yb	0.83	5.69	0.49	1.36	0.34	3.18	52.38	25.00	4.81	0.33	13.75	34.00
La/Sm	2.08	3.14	1.58	2.67	0.92	2.19	110.00	5.56	1.31	1.15	110.00	6.99
La/Lu	6.67	45.50	4.08	10.85	3.43	29.17	275.00	35.71	42.78	3.33	22.00	39.23
Gd/Yb	0.36	1.94	0.42	0.62	0.54	1.18	2.76	3.60	2.81	0.36	2.50	4.27
SoERTL	70.80	57.20	284.00	42.80	92.00	165.00	30.70	11.25	402.00	43.80	7.01	19.34
SoETRP	42.80	13.20	553.00	23.09	197.50	72.00	1.43	1.34	169.80	73.50	0.53	2.52
ETRtotal	113.65	70.45	838.20	65.94	289.83	237.35	32.18	12.64	573.30	117.35	7.59	21.91
ETRL / ETRP	1.65	4.33	0.51	1.85	0.47	2.29	21.47	8.40	2.37	0.60	13.23	7.67

Tabela 4: Resultados de análise dos elementos terras raras (ppm) da fácies granítica GH, obtidas por ICP-MS.

Amostras	Feldspato alcalino-granito hipersolvus porfirítico (GH)			
Elementos	PMR-22	3(300S/900W)	74(FC-18)	76 (FC-18)
La	35.00	55.00	50.00	56.00
Ce	75.00	109.00	107.00	112.00
Pr	n.a	na	n.a	n.a
Nd	39.00	41.00	50.00	43.00
Sm	16.00	11.00	16.00	12.00
Eu	0.68	0.57	0.62	0.56
Gd	17.00	9.30	16.00	11.00
Tb	na	na	na	na
Dy	40.00	12.00	19.00	10.00
Ho	8.40	2.60	3.60	1.90
Er	27.00	8.20	9.80	4.90
Tm	na	na	na	na
Yb	32.00	8.90	7.00	3.80
Lu	3.30	1.10	0.91	0.47
Yb	323.00	143.00	109.00	65.00
F	5960.00	5750.00	3760.00	4080.00
Eu / Eu*	0.13	0.17	0.12	0.15
Ce/Ce*	1.14	1.28	1.21	1.27
La / Yb	1.09	6.18	7.14	14.74
La /Sm	2.19	5.00	3.13	4.67
La/Lu	10.61	50.00	54.95	119.15
Gd / Yb	0.53	1.04	2.29	2.89
SoETRL	165.00	216.00	223.00	223.00
SoETRP	127.70	42.10	56.31	32.07
ETRtotal	293.38	258.67	279.93	255.63
ETRL / ETRP	1.29	5.13	3.96	6.95

A Figura 4 sintetiza aspectos anteriormente delineados nas comparações entre as diversas fácies do Granito Madeira e as amostras de criolita e fluorita disseminadas e de criolita maciça. As fácies RK, BG e GH Formam um grupo definido, sem nenhuma tendência evolutiva. As subfácies AGN, AGB e AGT, com concentrações de ETRL e ETRP mais variáveis, integram-se numa correlação. As amostras de separações minerais de criolita e fluorita correlacionam-se paralelamente ao albita granito e mostram uma evolução marcada pelo empobrecimento em ETR da criolita magmática até a criolita mais tardia do DCM.

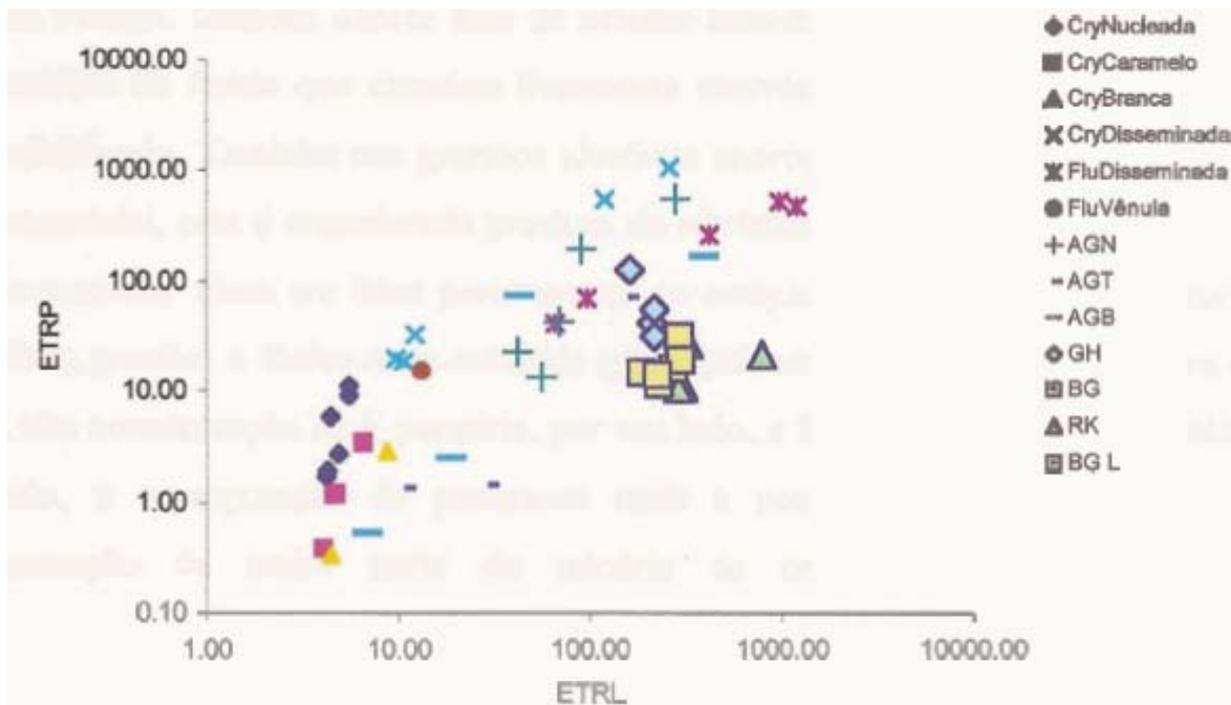


Figura 4: Diagrama de correlação ETRP vs ETRL

## DISCUSSÕES

Os modelos genéticos em discussão para a mineralização de criolita foram baseados em estudos detalhados, mas voltados para a petrologia dos granitos ou para a mineralização de Sn, não contando, portanto, com dados geoquímicos da criolita. Os modelos são o metassomático (Horbe *et al.*, 1985; Teixeira *et al.*, 1992) que considera o albita granito um apogranito e o magmático, este com duas linhas de interpretação. Para Lenharo (1998), o DCM formou-se a partir de líquido residual extremamente rico em flúor que se tornou imiscível na fusão silicática. Para Costi (2000), o aumento do teor de H<sub>2</sub>O com o avanço da cristalização do albita granito levou à separação de fluidos aquosos, responsáveis pela formação das rochas dos níveis pegmatóides no interior do AGN, enquanto que a fase residual rica em F geraria os corpos de criolita maciça do DCM.

A influência do flúor na cristalização de sistemas graníticos tem sido avaliada através de muitos trabalhos experimentais. Estudos

pioneiros (Tuttle & Bowen, 1958; Wyllie & Tuttle, 1961; Gliuk & Anfilogov, 1973; Kovalenko, 1977) foram desenvolvidos evidenciando o forte decréscimo na temperatura do “líquidus” e do “solidus” pela ação do flúor. Trabalhos mais recentes (Manning, 1981; Pichavant & Manning, 1984; Weidner & Martin, 1987; Pichavant *et al.*, 1987; Manning & Pichavant, 1988; London, 1989; Xion *et al.*, 1999) confirmaram este comportamento, bem como o fato de que os leucogranitos enriquecidos em F e Li também são afetados por processos tardi a pós-magmáticos podendo representar o produto final da diferenciação magmática de granitos contendo alto flúor.

Em Ivigtut (Blaxland, 1976), embora de modo menos significativo do que em Pitinga, também ocorre fase de criolita intersticial considerada produto de um estágio residual do fluido que circulou livremente através dos interstícios do granito amplamente solidificado. Também dos granitos alcalinos anorogênicos nigerianos portadores de criolita intersticial, esta é considerada produto de recristalização extensiva de fluidos hidrotermais, pervasivos, ricos em flúor pertencentes ao estágio tardio (Bowden e Kinnaird, 1984). No albita granito, a fácies mais evoluída geoquimicamente do Granito Madeira (Costi, 2000), a alta concentração de F permitiu, por um lado, a formação precoce de criolita e, por outro lado, a superposição de processos tardi a pós-magmáticos aos quais relaciona-se a formação da maior parte do minério de criolita ( criolita disseminada tardia e, principalmente, criolita do DCM).

O comportamento dos ETR nas fácies do Granito Madeira mostra o enriquecimento pronunciado em ETRP e as anomalias negativas em Eu mais intensas do albita granito em relação às fácies RK, BG e GH. Em jazida de criolita de Ivigtut, comportamento semelhante foi observado em comparações entre a rocha encaixante sã e as rochas albitizadas no entorno do depósito, sendo atribuído ao metassomatismo da encaixante e à formação de íons complexos entre ETRP e  $F \pm Cl$  (Pauly e Bailey, 1999). Já os granitos alcalinos anorogênicos nigerianos portadores de criolita apresentam enriquecimento em ETRL,

acompanhado por leve enriquecimento em Eu (Kinnaird *et al.*, 1985 e Bowden (1985), contrastando, portanto, com o observado na subfácies AGN e com Ivigtut. Por outro lado, em Pitinga, o enriquecimento em ETRP, acompanhado pelo decréscimo da razão La/Yb, ocorre na seqüência RK, BG, GH e AGN. Uma correlação semelhante foi observada por Sallet (1990) na fácies granítica Tabuleiro (Distrito Fluorítico de Santa Catarina) e, neste caso, a evolução deste parâmetro é concomitante ao aumento na concentração de F e acompanhada pelo enriquecimento em ETRP. Considera-se aqui, portanto, que a geoquímica dos ETR em rocha total dificilmente poderia contribuir para a definição entre um modelo metassomático e um modelo magmático para a gênese da mineralização de criolita de Pitinga.

Estudos sistemáticos em fluoritas naturais (Chang *et al.*, 1998) têm encontrado, em geral, as relações  $Y > ETR$  e  $ERTL > ETRP$ . No albita granito, as relações são  $ETR > Y$  e  $ERTL > ETRP$ . Como esperado, as amostras de fluorita magmática seguem o padrão do albita granito. Já a criolita apresenta um comportamento bastante diferente da fluorita. A criolita magmática (amostras PMR-4 e PMR-5) apresenta enriquecimento relativo em ETR muito mais acentuado ( $ETR/Y = 3,6$  e  $6,4$ ) que a fluorita ( $ETR/Y \sim 1,2$ ). Por outro lado, a relação  $ETRP > ETRL$  da criolita magmática ( $ERTL/ETRP$  de  $0,22$  e  $0,25$ ) é contrária à relação da rocha. Estes dois aspectos devem ser reflexo de substituição fortemente preferencial do Na pelos ETR com raios iônicos menores (o Y tem comportamento semelhante aos ETRP), um efeito que é bem menos acentuado na fluorita.

As criolitas maciças apresentam a relação  $ERTL > ETRP$  sendo que o enriquecimento em ETRL parece contínuo, iniciando-se já na criolita disseminada hidrotermal ( $ERTL/ETRP$  de  $0,38$  a  $0,59$ ), e prosseguindo, sem descontinuidade, até a criolita branca ( $ERTL/ETRP$  de  $3,13$  e  $13,59$ ). Não sendo estes os ETR preferencialmente incorporados à criolita, a evolução no mineral é atribuída a uma evolução da solução cada vez mais empobrecida em ETRP pela sua extração pela cristalização sucessiva de minerais. Ao final deste processo formou-se a criolita mais

tardia, cuja cor branca (a incolor) deve-se presumivelmente ao seu baixíssimo conteúdo de ETR<sub>total</sub>. Estes são menores que os da fluorita branca a incolor dos estágios mais tardios de deposição nos filões de fluorita de Santa Catarina (ETR<sub>total</sub> em torno de 15ppm), depositada por soluções de baixíssima salinidade (1 a 2 % eq. NaCl) a temperaturas na faixa de 100°C a 140°C (Bastos Neto *et al.*, 1991). No mesmo contexto, pode enquadrar-se o empobrecimento gradual de Y observado da criolita disseminada hidrotermal até a criolita branca.

A diferença sistemática na anomalia em Eu das criolitas disseminadas para as maciças pode ser ligada à variação nas condições de oxi-redução. No caso da fluorita, a anomalia de Eu é inversamente correlacionada à razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}_{\text{total}}$  do mineral medida por RPE (Meary *et al.*, 1985), a qual depende da razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  na solução; esta razão, para um valor fixo de pH, depende de  $f\text{O}_2$  (Sverjensky, 1984). O cátion  $\text{Eu}^{3+}$ , de raio iônico menor que o do  $\text{Eu}^{2+}$ , é incorporado, preferencialmente, em substituição ao Ca. Assim, a diminuição  $\text{Eu}^{2+}$ , é incorporado preferencialmente em substituição ao Ca. Assim, a diminuição da razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  na solução diminui a intensidade da anomalia negativa em Eu. No caso da criolita, verificou-se a substituição preferencial do Na pelos ETR de raios iônicos menores. Conseqüentemente, a relação entre variação na razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  na solução e a anomalia no mineral é, muito provavelmente, a mesma observada na fluorita. Interpreta-se, portanto, que as 3 gerações de criolita maciça formaram-se em ambiente mais oxidante que a criolita magmática e que a criolita disseminada hidrotermal. Configura-se, assim, a formação da criolita disseminada hidrotermal por fluidos residuais de origem magmática, em condições de oxi-redução ainda semelhantes às do ambiente magmático, enquanto o início da formação do DCM estaria relacionado a uma abertura do sistema e ao aporte de soluções mais oxidantes, possivelmente por reativação de fraturas e conseqüentemente ativação de sistema hidrotermal.

As concentrações de Y na fluorita disseminada, claramente agrupadas em 3 faixas de valores, permitem supor a existência de 3

gerações deste mineral. Amplo estudo realizado por Fayziyev, 1990 (*in* Chang *et al.*, 1998) mostra que os maiores valores de Y em fluorita são encontrados nas ocorrências associadas a pegmatitos (média é 749ppm e valor máximo de 2884ppm). O mesmo estudo mostra que a fluorita magmática possui concentrações bem menores e as hidrotermais ainda menores que estas últimas. Considerando a formação do albita granito a partir de um magma com uma composição de pegmatito (Costi, 2000), as concentrações de Y da ordem de 1200ppm em amostras (PMR-7A e PMR-10) de fluorita disseminada parecem compatíveis com sua formação em ambiente magmático. As 3 amostras com concentrações na faixa de 200ppm enquadrar-se-iam num estágio hidrotermal. A amostra com 34ppm de Y, coletada em veio tardio, representa com segurança o estágio final do hidrotermalismo. Comparativamente, a criolita dos mesmos ambientes apresenta concentrações bem menores: Y~200ppm na criolita magmática e Y~20ppm na criolita hidrotermal disseminada.

A existência de fluorita magmática na fácies albita granito de borda faz supor que, antes do aumento da fugacidade de oxigênio que transformou parte do albita granito de núcleo em albita granito de borda (Costi, 2000), já existia uma zonação, pelo menos no que tange aos minerais de minério de F mais precoces (estágio magmático): criolita no núcleo e fluorita na borda. A fluorita em vênula na subfácies AGB, tem padrão ETR semelhante ao da criolita maciça nucleada e ao da criolita disseminada pobre em  $ETR_{total}$ , contrastando com a alta concentração de  $ETR_{total}$  da fluorita disseminada. Esta evidência reflete o empobrecimento em  $ETR_{total}$  no fluido do qual se cristalizou a fluorita mais tardia, à semelhança do que ocorreu com a criolita.

## CONCLUSÕES

Os dados de ETR e Y revelam uma assinatura geoquímica que correlaciona intimamente, em termos evolutivos e metalogenéticos, a mineralização criolítica e o albita granito. Este, em relação às demais

fácies do Granito Madeira, tem conteúdos de ETR caracterizados por menor fracionamento dos ETRL, enriquecimento relativo em ETRP e anomalias negativas de európio mais intensas. Estas características são bastante similares àquelas das fácies albitizadas do granito encaixante do depósito de Ivigtut, mas não permitem definir para o albita granito e, conseqüentemente, para a mineralização de criolita, um modelo genético magmático ou metassomático. Por outro lado, o estudo dos ETR em separações minerais permitiu inferir que a formação de criolita (e fluorita) ocorreu ao longo de estágios sucessivos, desde o magmático até o hidrotermal mais tardio.

No estágio magmático, formaram-se criolita disseminada no albita granito de núcleo e fluorita disseminada no albita granito de borda. A fluorita apresenta razões ETR/Y e ETRL/ETRP pouco superiores a 1, semelhantemente ao albita granito, e tem alta concentração de Y ( $\sim 1200$  ppm), compatível com as de ocorrências associadas a pegmatitos graníticos. Comparativamente à fluorita, a criolita é bem mais enriquecida em ETRP e Y, fruto de uma preferência por cátions ETR de menor raio iônico. Subseqüentemente, ocorreu a cristalização extensiva de criolita a partir de fluidos hidrotermais, residuais, ricos em flúor, semelhantemente aos granitos alcalinos anorogênicos nigerianos. Esta geração de criolita é caracterizada pelo enriquecimento relativo em ETRL e empobrecimento em Y, e formou-se em condições de oxidação semelhantes às do ambiente magmático. No estágio seguinte, ocorreu a formação do depósito criolítico maciço. Este é constituído por 3 gerações de criolita caracterizadas por anomalia negativa de Eu mais intensa (atribuída a um ambiente de formação mais oxidante) e por menores concentrações Y e ETR associadas a um enriquecimento relativo em ETRL da criolita nucleada para a branca. Estas características podem ser atribuídas a uma abertura do sistema, provavelmente relacionada a reativação de fraturas. Estas permitiriam a instalação de um sistema hidrotermal, o aporte de soluções meteóricas e a conseqüente, e progressivamente maior, diluição do fluido mineralizante. O enriquecimento relativo em ETRL, contínuo desde a

criolita magmática até a criolita branca é associada ao empobrecimento do fluido em ETRP (e Y) pela incorporação preferencial destes cátions neste mesmo mineral.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Blaxland, A.B. 1976. Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite and associate cryolite body, South Greenland. *Economic Geology* 71: 864-869.
- Bastos Neto, A.C.; Touray, J.C; Dardenne, M.A.; Charvet, J.P. (1991) Chronologie et évolution des fluids hydrothermaux dans le district à fluorine de Santa Catarina, Brésil:Données de l'analyse des terres rares et de l'étude des inclusions fluides. *Mineralium Deposita* 26, 211-216.
- Bowden, P. & Kinnaird, J.A. 1984. Geology and mineralization of the Nigerian Anorogenic Ring Complexes. *Geologisches Jahrbuch, reihe B, heft 56*: 3-65.
- Chang, L.L.Y; Howie, J.A.; Zussman, J. (1998) *Rock-Forming Minerals. Volume 5B Non-Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides.* Longman Group Limited. Essex. 382p.
- 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.* Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará. Tese de Doutorado, 345p.

- Evensen, N.M.; Hamilton, P.J.; O'Nions, R.K. 1978. Rare earth abundance in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 1199-1212.
- Horbe, M. A.; Horbe, A.C.; Teixeira, J.T. & Costi, H.T.1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 2, Belém.*Anais*, SBG, p. 284-320.
- Kinnaird, J. A.; Bowden, P.; Iver, R.A. & Odling, N, W, A. 1985. Mineralogy, geochemistry and mineralization and the Ririway complex, northern Nigeria. *Journal Afr.Earth Sci*, 3:185-222.
- Kovalenko, V. I. 1977. The reactions between granite and aqueous hydrofluoric acid in relation to the origin of fluorine-bearing granites. *Geochemistry International*, 14 (2): 108-118.
- Lenharo, S. L. R. 1998. *Evolução Magmática e Modelo Metalogénico dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. Curso de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado., 290p.
- London, D. 1989. Lihophile rare element concentration in silic rocks: the alkaline trend in granitic systems. *Geol. Assoc. Can. – Mineral. Assoc.*, Program Abstr. 14, A21.
- Manning, D. A. C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contributions to Mineralogy and petrology*, 76: 206-215.
- Meary, A.; Touray, J-C; Galland, D.; Jebrak, M (1985) Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales. Données de la RPE. Application au gîte de fluorine de Montroc (Tarn). *Chem. Geol.* 48:115-124.
- Pauly, H. & Bailey, J.C. 1999. Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Meddelelser Grøland, Geoscience* 37. 60pp. Copenhagen 1999.

- Pichavant, M. & Manning, D. A. C. 1984. Petrogenesis of tourmaline granites and topaz granites: the contribution of experimental data. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 35: 31-50.
- Pichavant, M.; Boher, M.; Stenger, J.F.; Aissa, M. & Charoy, B., 1987. Relations de phases de granites de Beauvoir à 1 et 3 kbar, em conditions de saturation em H<sub>2</sub>O *Géologie de la France*, 2-3: 77-86.
- Sverjensky, D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 67:70-78.
- Sallet, R., Sabatier, H. & Ferreira, A.C. (1990) Petrografia e geoquímica dos granitóides do sul do distrito de fluorita de Santa Catarina, folhas Jaguaruna e Tubarão. In XXXVI Cong. Bras. Geol, v.4., pp 1793 – 1806.
- Teixeira, J.T.; Costi, H. T.; Minuzzi, O. R. R. & Soares. E. A. A. 1992. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito – mina do Pitinga (AM). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 37. São Paulo. Anais. SBG, vol. 1, p. 212-213.
- Tuttle, O.F. & Bowen, N. L. 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. *Geological Society of America Memoir* 74, 153 p.
- Veiga JR., J.P.; Nunes, A. C. B.; Fernandes, A. S.; Amaral, J. E., Pessoa; M,R., e Cruz, S.A. S. 1979. Projeto Sulfetos Uatumã – Relatório Final: Manaus, DNPM/CPRM, 7 vols.
- Weidner, J. R. & Martin, R. F. 1987. Phase equilibria of a fluorine – rich leucogranite from the St.Austell pluton, Cornwall. *Geochimica et Cosmochimica* 51, 1591-1597.
- Wyllie, P. J. & Tuttle, O. F. 1961. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II. The effects of NH<sub>3</sub> and HF, in addition to H<sub>2</sub>O on the melting temperatures of albite and granite. *American Journal of Sciences*, 259: 128-143.

Xiong, X. L.; Zhao, A. H. ; Zhu, J. C. and Rao, B., 1999. Phase relations in albite granite-H<sub>2</sub>O-HF system and their petrogenetic applications: *Geochemical Journal*, v.33, p.199-214.

# *Capítulo VI*

## ESTUDO PRELIMINAR DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Pb-Pb e Sm-Nd NO DEPÓSITO CRIOLÍTICO MACIÇO E ENCAIXANTE PRÓXIMA (AGN).

### 1. INTRODUÇÃO

Para datação do albita granito, já foram utilizadas as técnicas U-Pb em zircão (Fuck *et al.* 1993),  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  SHRIMP em zircão e  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  em mica (Lenharo 1998) e Sm-Nd (Costi 2000). Assim, datar o albita granito não foi considerado prioritário para o presente estudo.

Quanto às mineralizações associadas ao albita granito, o quadro que se apresentava ao início desta pesquisa não era tão claro. De um lado, a mineralização de criolita, de outro lado, o único caso mundial de rocha peralcalina portadora simultaneamente de mineralização econômica de Sn e de Nb. Neste sentido, a possibilidade de existirem eventos metalogenéticos superpostos nesta rocha era uma das principais indagações no início deste trabalho. Outra possibilidade considerada foi a existência de múltiplas fontes na geração do magma do albita granito. Este último tema foi investigado preliminarmente por Lenharo (1998) e de forma mais detalhada por Costi (2000), ambos utilizaram a sistemática a Sm-Nd. Destes trabalhos resultaram 4 hipóteses (2 de cada autor), apoiadas por dados petrológicos, para explicar a origem do albita granito.

Diante do acima exposto, foi decidido que o estudo isotópico seria voltado para os minerais de minério e deveria incluir uma técnica adicional ao Sm-Nd que fornecesse novos dados sobre a questão de fonte. Para tanto, procedeu-se à coleta e preparação de separações minerais de pirocloro (datação Pb-Pb) e de criolita (datação Sm-Nd) e, adicionalmente, de galena, feldspato e gagaritina, além de amostras de rocha total.

As observações petrográficas então efetuadas para controle não mostraram, nem poderiam fazê-lo, algumas particularidades das amostras, como a perda de Pb do pirocloro, associada ao processo de columbitização, e as baixíssimas concentrações de ETR da criolita do DCM. Assim, apenas uma amostra de cada um destes dois minerais forneceu dados isotópicos. Como não se dispôs de mais tempo de preparar outras amostras para o presente trabalho, os resultados obtidos são, portanto, parciais, mas não poderiam deixar de constar neste trabalho.

## **2. TRABALHOS ANTERIORES**

### **2.1 Síntese do quadro geocronológico regional e local**

O Cráton Amazônico é uma das maiores áreas cratônicas do mundo com aproximadamente 430.000 Km<sup>2</sup>. É dividido em dois escudos pré-cambrianos: o Escudo Guaporé e o Escudo da Guiana, os quais encontram-se separados pelas bacias paleozóicas Solimões e Amazonas. O cráton é bordejado por cinturões orogênicos neoproterozóicos (Tucava na Bolívia, Araguaia – Cuiabá no Brasil Central e Tocantins no Brasil) e encontra-se estável desde os últimos 1.0 Ga (Tassinari *et al.*, 2000).

Cordani *et al.* (1979) *in* Tassinari e Macambira (1999), subdividiram o Cráton Amazônico em seis províncias geocronológicas: Amazônia Central (>2.3 Ga), Maroni-Itacaiúnas (2,2-1,95 Ga), Ventuari-Tapajós (1,95-1,80 Ga), Rio Negro-Juruena (1,80-1,55 Ga), Rondonian-San Ignácio (1,50-1,30 Ga) e Sunsás (1,30-1,00 Ga) (Figura 1). A Província Amazônia Central é constituída pela crosta mais antiga do Cráton Amazônico não foi afetada pela Orogenia Transamazônica (2.2 – 1.9 Ga) e foi cenário de expressivo magmatismo e eventos de sedimentação. Esta província divide-se em dois domínios, separados pela Província Maroni-Itacaiúnas, sendo: Bloco Carajás-Iricoumé, o qual subdivide-se em Área Carajás, Área Xingu-Iricoumé e Bloco Roraima. A área Xingu-Iricoumé, onde está inserida a área de Pitinga, é constituída por rochas plutônicas e vulcânicas cobertas por seqüências sedimentares, sendo intrudidas por diversos plutons graníticos (Tassinari e Macambira, 1999). Santos *et al.* (2000) subdividiram o Cráton Amazônico em oito províncias geocronológicas:

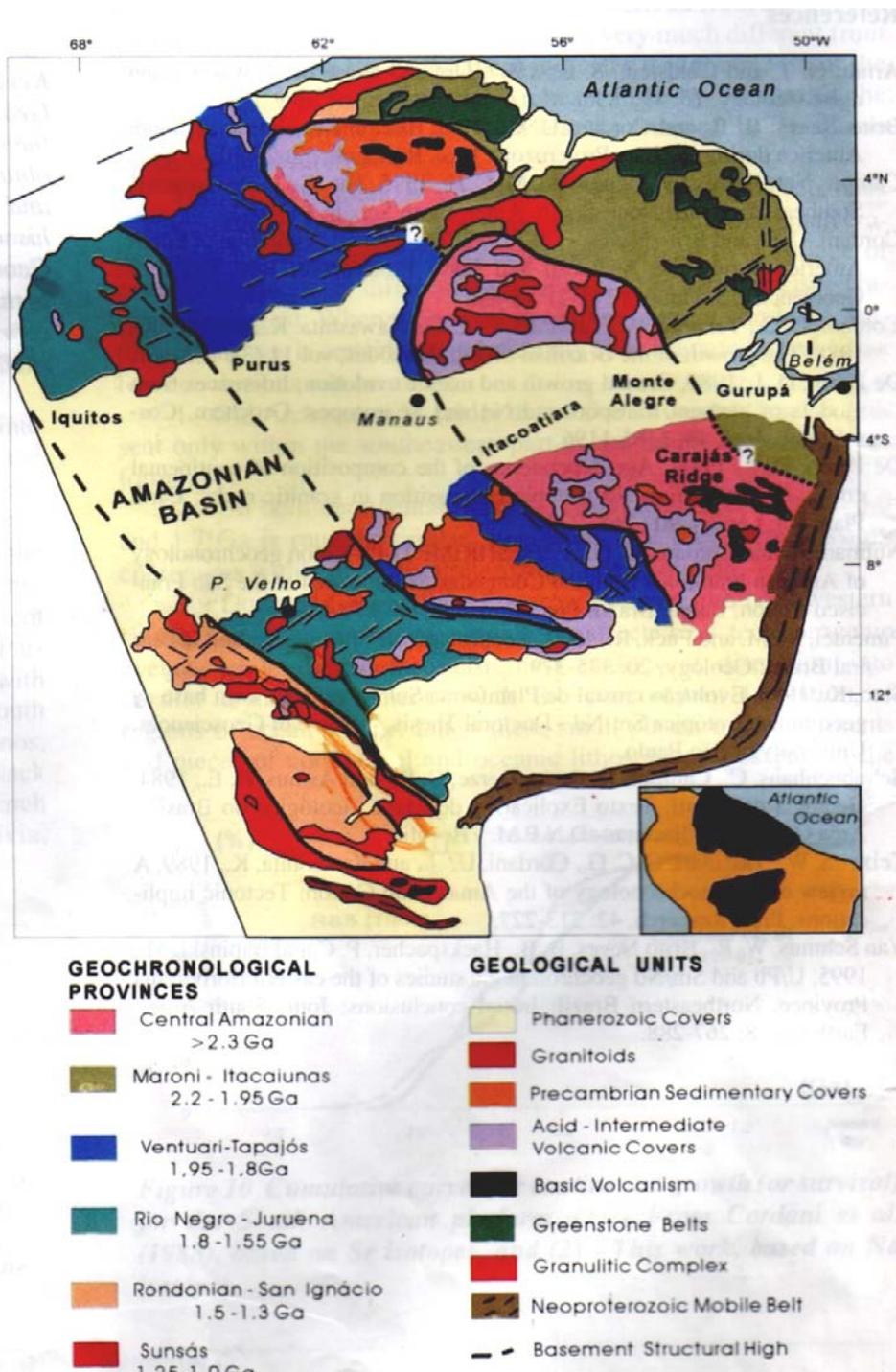


Figura 1: Principais províncias geocronológicas do Cráton Amazônico, segundo Tassinari & Macambira (1999).

1. Carajás e Imataca (3,10-2,53 Ga), restringindo o Arqueano em menos de 12% da área do cráton;
2. Transamazônica (2,25-2,00 Ga), anteriormente Maroni-Itacaiúnas;
3. Tapajós-Parima (2,10-1,87 Ga) antes denominada Ventuari-Tapajós;

4. Amazônia Central (1.9-1.66 Ga), reduzida em 45% da área original com a separação das Províncias Carajás e Imataca e Tapajós-Parima;
5. Rio Negro (1,86 – 1,52 Ga) antiga parte da Província Tapajós-Parima;
6. Rondônia-Juruena (1,75-1,47 Ga);
7. Sunsás (1,33 – 0,99 Ga), cinturão orogênico que pode ser resultado da colisão e fusão dos continentes Amazônia e Laurentia entre 1,2 e 1,1 Ga;
8. Cinturão K'Mudku (~1,20 Ga), a zona mais afetada por cisalhamento, constituída por várias zonas de cisalhamento individuais, paralelas a subparalelas.

A área de Pitinga (Figura 1) faz parte da Província Amazônica Central de Tassinari *et al* (1999) e da província Tapajós-Parima de Santos (2000). Na região (Figura 2), as Rochas mais antigas são os granitóides calco-alcalinos metaluminosos a fracamente peraluminosos, reunidos sob a denominação de Granodiorito Água Branca (Araújo Neto e Moreira, 1976) ou Adamelito Água Branca (Veiga Jr. *et al.*, 1979) da Suíte Água Branca ou Suíte Intrusiva Água Branca (Oliveira *et al.*, 1996). Estas rochas forneceram idades Rb-Sr de 1951 Ma (Santos e Reis Neto, 1982), 1910 Ma (Jorge João *et al.*, 1985) e idades Pb/Pb em zircões de  $1960 \pm 21$  e  $1938 \pm 37$  Ma (Almeida *et al.*, 1997). Faria *et al.* (1999) denominaram Granito Igarapé Azul os termos mais peraluminosos, restringindo o termo Suíte Intrusiva Água Branca apenas aos termos metaluminosos.

Os granitóides água Branca são cortados por rochas vulcânicas ácidas a intermediárias correlacionadas ao Grupo Iricoumé (Araújo Neto e Moreira, 1976; Veiga J. *et al.*, 1976) que representam a unidade geológica com maior distribuição areal na região de Pitinga onde foram obtidas as idades U-Pb em zircão de  $1962 (+42/ - 3)$  Ma (Schobbennhaus *et al.*, 1994) e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão de  $1888 \pm 3$  Ma (Costi *et al.*, 2000).

Os corpos graníticos Madeira, Água Boa e Europa (Figura 3) foram correlacionados por Horbe *et al.* (1985), Daoud & Antonietto Jr. (1985) e Daoud (1988)

à Suíte Intrusiva Abonari. Entretanto, as datações forneceram idades mais antigas do que as desta suíte. Costi *et al.* (2000) determinaram idades ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão) de  $1824 \pm 2$  Ma ( fácies anfibólio-biotita sienogranito),  $1822 \pm 2$  Ma ( fácies biotita-feldspato alcalino granito) e  $1818 \pm 2$  Ma ( fácies feldspato alcalino granito hipersolvus). Fuck *et al.* (1993) e Lenharo (1998) dataram a fácies albita granito em  $1834 \pm 6$  Ma (U-Pb em zircão) e  $1794 \pm 19$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão por SHRIMP), respectivamente.

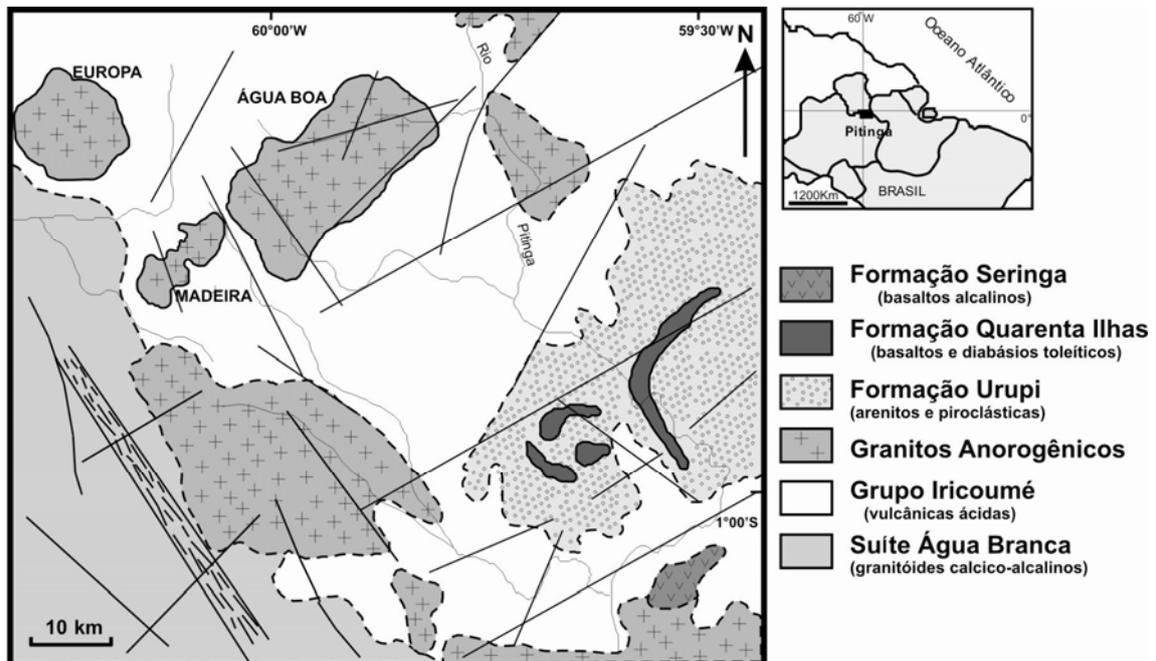


Figura 2 - Mapa geológico da região de Pitinga, adaptado de Costi (2000).

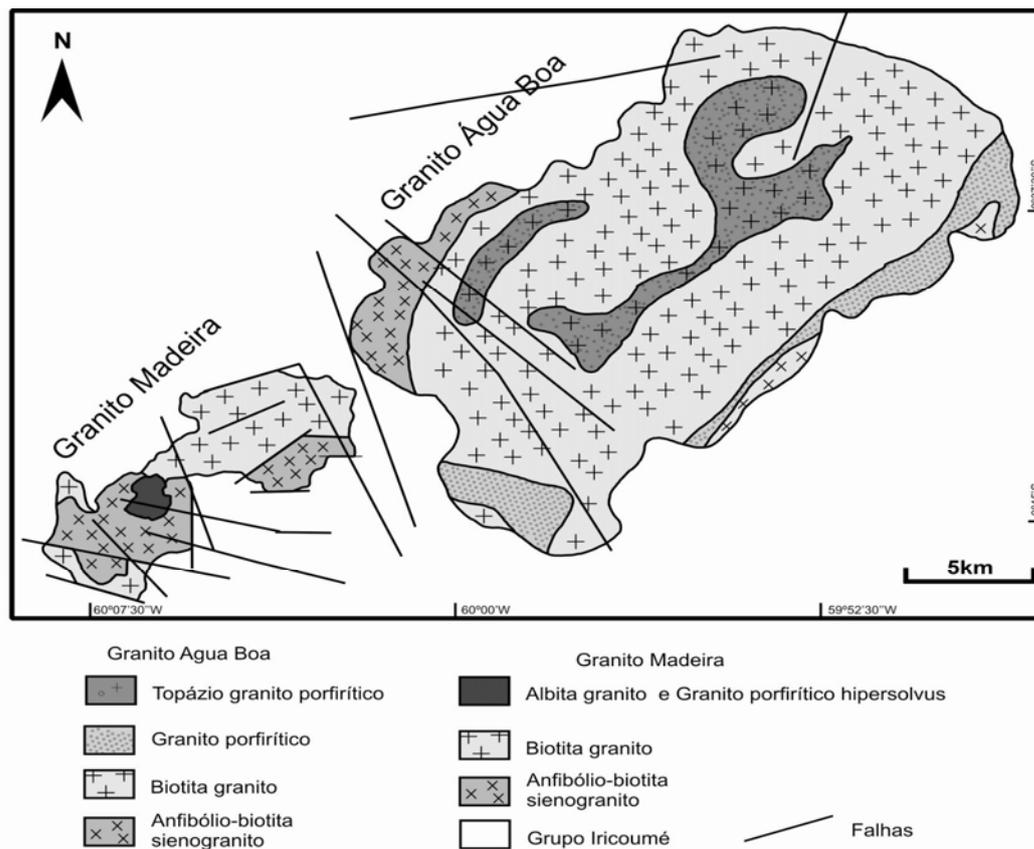


Figura 3: Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa, modificado de Costi (2000).

No granito Água Boa, as idades obtidas são 1834 Ma (U-Pb, Fuck *et al.* 1993); 1798 Ma e 1815 Ma (U-Pb, Lenhardo 1998). Por outro lado, esta autora obteve uma idade de  $1782,2 \pm 4,6$  Ma pelo método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  em mica, que representa a idade do resfriamento abaixo de  $300^\circ\text{C}$ , e parece confirmar a idade mais jovem para o albita granito. No granito Europa, obteve-se idade de 1829 Ma (Pb-Pb, Costi *op. cit.*). Assim, revisões do posicionamento destes granitos foram propostas por Lenhardo (1998), que sugeriu a inclusão na Suíte Intrusiva Mapuera, e por Costi *et al.* (2000) que os incluiu na unidade que denominou informalmente de Suíte Madeira.

A Formação Urupi é constituída por rochas sedimentares com intercalações de rochas vulcânicas. Parte desta seqüência está dobrada configurando a braquissinclinal do rio Pitinga (Mandeta *et al.* 1974) a qual Montalvão (1975) e Araújo *et al.* (1976) interpretam como produto do colapso de aparelho vulcânico ou caldeira. Nas bordas desta estrutura, a Formação Urupi é cortada por rochas básicas da Formação Quarenta Ilhas (basaltos e diabásicos toleíticos e seus diferenciados) para qual Santos *et al.* (2002) determinaram uma idade de 1780 Ma indicando, possivelmente a idade de

encerramento das manifestações vulcânicas mesoproterozóicas na região e, ao mesmo tempo, balizando a idade da Formação Urupi.

Rochas correlacionadas à Suíte Intrusiva Abonari fora da área da figura 2, mas muito próximas. O Granito Abonari (Araújo Neto e Moreira, 1976) redefinindo como Suíte Intrusiva Abonari (Veiga Jr. *et al.*, 1979) representa granitóides anorogênicos, meta a peraluminosos, raramente peralcalinos. Estudos geocronológicos atribuíram ao Granito Abonari idade Rb-Sr de  $1520 \pm 47$  Ma (Araújo Neto & Moreira, 1976), sendo correlacionado ao evento Parguaza na Venezuela por ser intrusivo em granitóides do Supergrupo Uatumã. Idade U-Pb em zircão  $1545 \pm 20$  Ma (Gaudette *et al.*, 1978) obtida para o Granito Parguaza permite manter esta correlação (Costi *et al.*, 1984 e Veiga Jr *et al.*, 1979).

A Formação Seringa representa o último evento ígneo da região, é constituída por diabásios, basaltos e andesitos relacionados a processos distensivos de escala crustal. Estudos geocronológicos desenvolvidos nestas rochas por Araújo Neto & Moreira (1976) apresentam idades K-Ar (hornblenda) de  $1079 \pm 18$  Ma e  $1090 \pm 13$  Ma.

## 2.2 Fontes dos magmas graníticos

Lenharo (1998) estudou o sistema isotópico Sm-Nd utilizando 1 amostra de cada uma das fácies dos corpos Madeira e Água Boa. Obteve valores de  $\epsilon_{Nd}$  iniciais variando entre +0,5 e -2,1, indicando uma mistura de dois componentes com proporções relativas diferentes em cada uma das fácies. O componente mais antigo estaria relacionado a uma crosta paleoproterozóica, sendo o outro componente mais jovem, associado ao manto empobrecido. Para a autora, a fácies albita granito, com  $\epsilon_{Nd}$  de -0,5 é aparentemente formada a partir de contribuições tanto crustais como mantélicas. Lenharo (*op. cit.*) desvincula a origem do albita granito das demais fácies do granito Madeira, considerando que sua origem através de processos de diferenciação só poderia ser relacionada ao granito Europa peralcalino. Por outro lado, as características químicas do *melt* formador do albita granito de núcleo, tais como elevado enriquecimento, de caráter original, em álcalis para manter a solubilidade de Zr em torno de 6000 ppm, conduziram a autora a outra hipótese sobre sua origem,

considerando uma natureza predominantemente crustal. Essa hipótese seria sua formação a partir da fusão parcial de um protólito muito específico, ainda não definido na literatura, tal como a fusão parcial de um sienogranito metaluminoso especializado.

Costi (2000) realizou uma investigação mais detalhada no granito Madeira, a partir de 4 amostras do AGN, 4 do AGB e 2 do granito hipersolvus, 2 do biotita granito e 2 anfibólio-biotita granito. Para comparação, analisou 2 amostras do granito Europa (anfíbólio granito *hipersolvus* percalino), 1 amostra de riolito do Supergrupo Iricoumé e 1 amostra de charnockito (~1940 Ma) de Roraima.

As amostras do granito Europa, do Iricoumé, do charnockito, do biotita granito e do anfibólio-biotita granito formam um conjunto onde os valores de  $\epsilon Nd$  variam de ligeiramente positivos a ligeiramente negativos (-0,8 a +0,7 para os granitos e -0,5 e +1,0 para a rocha do Iricoumé e o charnockito). São valores em conformidade com a assinatura típica de crosta paleoproterozóica, assim como as idades modelo  $T_{DM}$  que variam de 2.10 a 2.20 Ga.

Em contraste, o albita granito e o granito hipersolvus mostram uma variação extrema: -1,5 e +2,1 (granito hipersolvus), -9,5 a -3,1 (AGB), +2,3 a 3,6 (AGN) e +16,4 (AGN da fácies fluidal). Idades  $T_{DM}$  só puderam ser calculadas para o granito hipersolvus: 2.00 e 2.68Ga.

Para Costi (2000), os valores de  $\epsilon Nd$  AGN e do granito hipersolvus sugerem para ambos uma fonte máfica, com curto tempo de residência crustal ou uma fonte mantélica. Nesta interpretação, o autor considerou que estas rochas derivariam de um *melt* peralcalino primitivo, geoquímica e isotopicamente distinto daquele que originou as fácies anfibólio-biotita granito e biotita granito. A segunda hipótese apresentada pelo autor considera “as quatro fácies do granito Madeira comagmáticas e que seus contrastes são devidos aos efeitos do extremo enriquecimento em F e outros elementos capazes de causar a despolimerização e acentuada redução de viscosidade dos líquidos graníticos residuais, bem como a inversão do “trend” de evolução magmática de metaluminoso-peraluminoso com sílica crescente para peralcalino com sílica decrescente. Neste caso, deve-se admitir que o sistema isotrópico Sm-Nd do AGN e do *hipersolvus* foi severamente perturbado durante a evolução magmática. O comportamento extremamente anômalo dos isótopos de Nd da rocha com textura fluidal associada ao AGN, interpretada como representativa dos fluidos mais evoluídos, constitui uma evidência de que esta perturbação efetivamente ocorreu”.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Amostragem

A tabela 1 apresenta a localização e natureza das amostras analisadas isotopicamente.

Tabela 1: Amostras analisadas isotopicamente.

Amostra	Localização	tipo
PMR-1	Superfície	Albita granito de núcleo
PMR-3	Superfície	Albita granito de núcleo
PMR-5	Superfície	Albita granito de núcleo
PMR-15	Pegmatito na superfície	Galena
PMR-6A	Pegmatito na superfície	Galena
PMR-14	Pegmatito na superfície	Galena
FC-20	Auréola pegmatóide (testemunho de sondagem)	Feldspato alcalino
PTG-PIR	Concentrado minério primário-rocha (AGN)	Pirocloro
FC-7A	Depósito Criolítico Maciço, base da Zona B, testemunho	Criolita branca
FC-8	Depósito Criolítico Maciço, base da Zona B, testemunho	Gagarinita
FC-17	Depósito Criolítico Maciço, base da Zona B, testemunho	Gagarinita

#### 4.2 Metodologia para análise isotópica Pb-Pb e Sm-Nd

As amostras para análise isotópica devem ser abertas quimicamente, para tanto as amostras são colocadas em savilex e posteriormente são pesadas em balança de precisão. Adiciona-se 1ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 4ml de HF concentrado. Leva-se o material para uma chapa quente com o cuidado de deixar o savilex aberto, para secar. Após a secagem, adiciona-se 1ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 6ml de HF concentrado. Leva-se a chapa quente, com o savilex fechado, por três dias. Após três dias, espera-se 30 minutos para o esfriamento do mesmo, logo após abre-se o savilex e coloca para secar. Feito isso, adiciona-se 7ml de HCl 6N e leva-se o savilex fechado para a chapa quente por mais três dias. Após três dias, espera-se 30 minutos para o resfriamento, logo após, abre-se o savilex e deixa secar. Adiciona-se 3ml de HCl 2,5 N, retirando, logo após, da chapa quente. Por fim, passa-se a solução para um tubo de ensaio plástico, vedado com parafilme. Encerrado o procedimento, as amostras encontram-se prontas para a separação isotópica nas colunas específicas.

### **3.2.1 Separação química para análises ETR**

A separação química é feita em colunas de troca catiônica com a resina AG 50 W de 200 a 400 mesh. Inicia-se a separação, condicionando-se a coluna com 20ml de HCl 2,5 N. Após, adiciona-se 1ml da solução de amostra na coluna. Realiza-se uma lavagem da amostra, adicionando 1ml de HCl 2,5 N em três intervalos de tempo, e adiciona-se 12ml de HCl 2,5 N. A coleta de Rb inicia-se pela coleta de 6ml de HCl 2,5 N em savilex de 7ml. Após é adicionado 2 gotas de HNO<sub>3</sub> 7 N e leva-se o material para a chapa quente até secar. Na coluna, adiciona-se 17ml de HCl 2,5 N e despreza-se.

A coleta de ETR inicia-se pela coleta de 15ml de HCl 6 N em savilex de 15ml. Adiciona-se 2 gotas de HNO<sub>3</sub> 7 N no savilex e leva-se para a chapa quente para secar. Este resíduo final, será utilizado para a separação química de Sm-Nd.

### **3.2.2. Separação química para análises de Sm-Nd**

Para a separação de Sm e Nd, utiliza-se o resíduo obtido na separação de ETR na coluna Rb-Sr, submetendo o mesmo, à coluna Sm-Nd. Para tanto inicia-se adicionando 0,2 ml de HCl 0,18 N no resíduo. Umedece-se a amostra, adicionando 10ml de HCl 6 N e despreza-se. No dia posterior, é feito o condicionamento da resina, adicionando 2ml de HCl 0,18 N e despreza-se. Isto é realizado duas vezes. Após adiciona-se 0,2ml da solução da amostra na coluna e é efetuada uma lavagem da amostra, adicionando 0,2ml de HCl 0,18 N em três tempos. Por fim, adiciona-se 14ml de HCl 0,18 N.

A coleta de Nd se procede coletando 11ml de HCl 0,18 N em savilex de 15ml. Após adiciona-se 2 gotas de HNO<sub>3</sub> 7 N no savilex e deixa para secar na chapa quente. Adiciona-se 2ml de HCl 0,5 N na coluna e despreza-se. A coleta de Sm é feita a partir da coleta de 4ml de HCl 0,5 N em savilex de 7ml. Após adiciona-se 2 gotas de HNO<sub>3</sub> 7 N no savilex e deixa secar na chapa quente. Para umedecer a coluna, adiciona-se 10ml de HCl 6 N e despreza-se. Os resíduos provenientes da coleta de Sm e Nd estão prontos para serem levados para o espectrômetro de massa.

### 3.2.3 Separação química para análises de Pb - Pb

O procedimento de separação química para análises Pb-Pb se dá em colunas Biorad não modificadas e inicia-se pela adição de 1ml de HBr 0,6 N nas amostras, deixando secar na chapa quente por 1 minuto. Logo após é feito o condicionamento da resina, adicionando 0,2ml de resina nas colunas e efetuando uma lavagem da mesma com 2ml de HCl 6 N e posteriormente outra lavagem com 2ml de H<sub>2</sub>O Milli-Q. Por fim, condiciona-se a resina com 1ml de HBr 0,6 N. Após este procedimento, adiciona-se 1ml de amostra diluída em HBr na coluna e lava-se a amostra, adicionando 2ml de HBr 0,6 N. Esta lavagem é realizada em quatro tempos.

A coleta do Pb se dá a partir da coleta de 1ml de HCl 6 N em savilex de 7ml. Coleta-se 1ml de HCl 6 N no mesmo savilex de 7ml anterior. Adiciona-se 1 gota de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,25 N e põe para secar em chapa quente. O resíduo está pronto para ser levado para o espectrômetro de massa.

## 4 RESULTADOS ISOTÓPICOS Sm-Nd

O sistema isotópico Sm-Nd foi utilizado como tentativa de estabelecer a fonte do sistema mineralizado e idade da mineralização, com uso de idades  $T_{DM}$ . Os resultados obtidos para o sistema (tabela 2) indicam fortes evidências de remobilização. Os padrões muito alterados para fracionamento de ETR sugerem que as assinaturas envolvendo esses elementos foram bastantes modificadas durante o processo de formação do albita granito.

As relações isotópicas entre Sm e Nd de algumas amostras estão muito alteradas e não permitem definição de idades de  $\epsilon Nd$ . Isso não é necessariamente um problema, mas uma indicação de ocorrência de processos fortes de remobilização envolvendo provavelmente fluidos hidrotermais.

Tabela 2 : Análises isotópicas Sm-Nd.

Nº Lab	Amostra	Material	Sm ppm	Nd ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}^*$	Erro ppm	$\epsilon\text{Nd}_{(0)}$	$\epsilon\text{Nd}_{(t)}$	$T_{DM}$
1981/03	PMR-1	AGN	4.7	11.8	0.244138	0.513356	11	14.0	2.8	1586
1982/03	PMR-3	AGN	9.9	18.7	0.320918	0.514116	14	28.8	- 0.5	1529
1983/03	PMR-5	AGN	42.0	120.4	0.210971	0.513370	11	14.3	11.0	
1986/03	FC-7A	Criolita	1.5	3.2	0.287988	0.514454	51	35.4	13.9	2846
1987/03	FC-8	Gagar.	6647.7	1861.2	0.215946	0.517621	11	97.2	- 368.0	358
1988/	FC-17	Gagar.	10.3	5570.6	0.211123	0.516054	12	66.6	113.3	-2051

Obs.: média de  $\pm 100$  razões isotópicas, 1,0 V de intensidade iônica para o  $^{146}\text{Nd}$  e multicoleção com  $^{146}\text{Nd}$  no coletor axial. (\*) normalização para o  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,7219$  e ajustado para o bias usando o Nd SPEX, com valor sugerido de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,511110$  e calibrado contra o Nd La Jolla usando valor de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,511856. Erro em ppm  $\epsilon\text{Nd}_{(t)}$  calculados a 1830 Ma. Spike misto RS-1 a. Branco Nd <150pg, Sm <250 pg. AGN= albita granito de núcleo; Gagar.=gagarinita.

As idades  $T_{DM}$  para rocha total em granitos albitizados indicam valores de 1586 e 1529 Ma para as duas amostras que apresentaram resultados coerentes. Nessas amostras, os valores de  $\epsilon\text{Nd}$  são de 2,8 e -0,5 calculados para uma idade U/Pb de 1830 Ma para o granito. Esses valores de  $\epsilon\text{Nd}$  são compatíveis com sistemas gerados no manto, com participação subordinada de crosta continental.

## 5. RESULTADOS ISOTÓPICOS Pb-Pb

Os resultados das análises isotópicas Pb-Pb constam da tabela 3. A idade do sistema mineralizado foi estabelecida utilizando-se dois conjuntos de amostras e obteve-se resultados similares. O primeiro conjunto de amostras (Figura 4B) é representado por rocha total (albita granito), separados de feldspato, pirocloro e galena. Para esse conjunto de amostras obteve-se uma idade de 1686 Ma + 110/ -170 Ma. O segundo conjunto (Figura 4A) considera apenas amostras de galena e feldspato,

com o resultado indicando uma regressão com idade de 1550 Ma  $\pm 31/-$  110 Ma.

Tabela 3 : Análises isotópicas Pb-Pb.

Nº Lab	Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro(%)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro(%)	208Pb/204Pb	Erro(%)	Nº Análise
1981/03	PMR-1	32.851300	0.0090	17.301855	0.0089	40.282266	0.009	48-47-47/50
1982/03	PMR-3	27.882857	0.0132	16.788361	0.0129	43.282651	0.014	47-46-46/50
1983/03	PMR-5	18.055572	0.0185	15.718081	0.0192	36.988442	0.019	29-29-29/30
1984/03	PMR-15	17.043992	0.0066	15.5971521	0.0066	36.557982	0.007	48-48-48/50
1985/03	FC20-2D	23.473790	0.0090	16.238232	0.0089	40.541164	0.009	47-48-48/50
2076/04	PTG-PIR	24.149402	0.0084	16.328451	0.0084	41.227194	0.009	47-48-49/50
2077/04	PMR-6A	15.899379	0.0411	15.522252	0.0411	35.724307	0.051	47-48-49/50
2078/04	PMR-14	15.913850	0.0240	15.550841	0.0308	35.845515	0.042	47-46-46/50

Obs.: média de  $\pm 50$  razões isotópicas, 0,5 V de intensidade iônica para 206 Pb e multicoleção com 206 no coletor axial. SE (%) = standart error percentual ( $1 \sigma_m$ ). Ajuste de 0,1% por unidade de massa atômica. Correção do NBS 981 de 1,001% para cada diferença de massa.

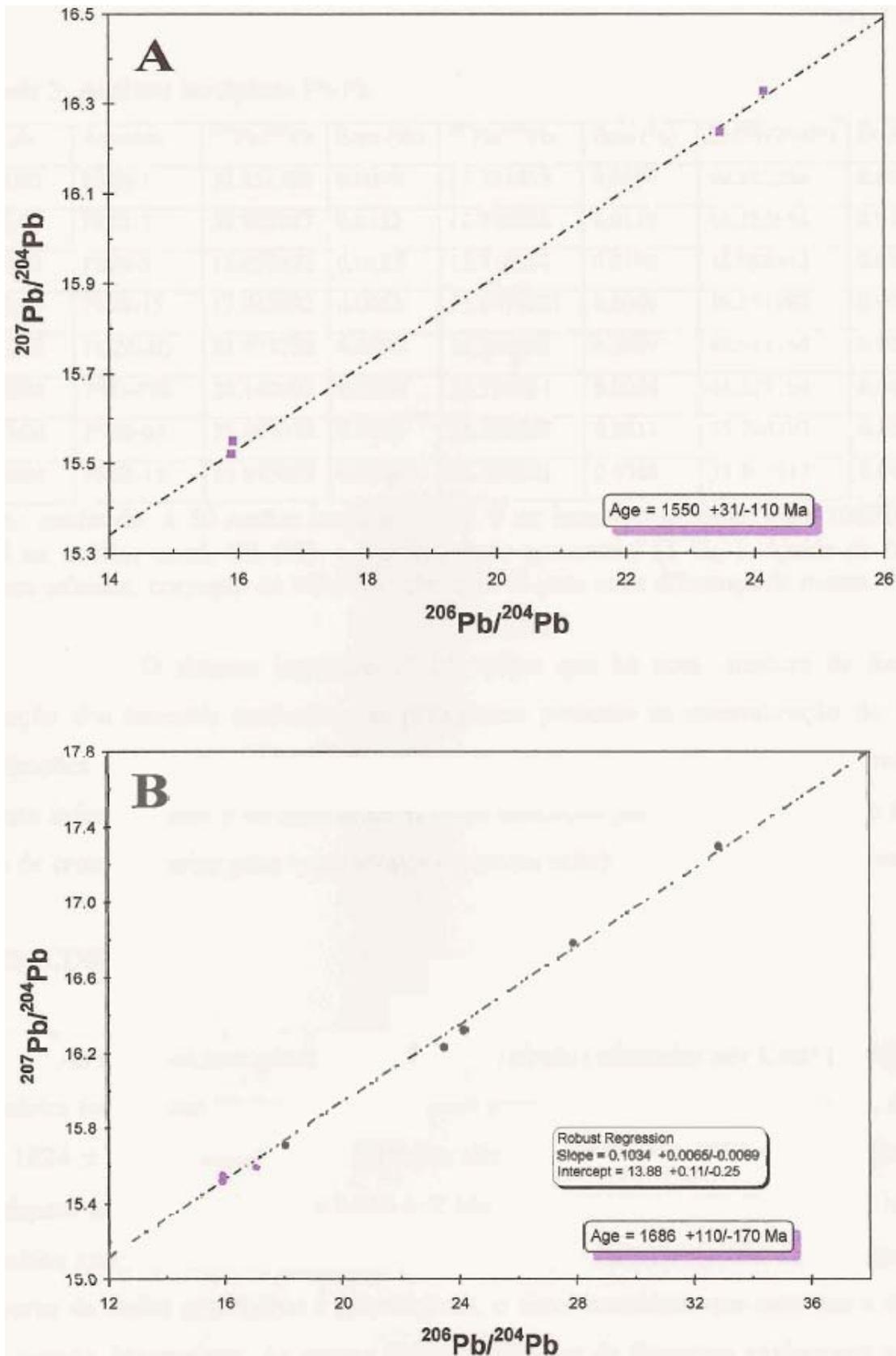


Figura 4: (A) Diagrama  $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  em feldspato e galena; (B) diagrama  $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  em rocha total, galena, feldspato e pirocloro.

O sistema isotópico Pb-Pb indica que há uma mistura de fontes para a geração dos minerais analisados na paragênese presente na mineralização do Pitinga. As indicações para razões  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figura 5A) são de uma fonte profunda relacionada a crosta inferior/manto e de uma fonte rasa. A indicação para razões  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figura 5B) são de crosta superior para 4 amostras e de crosta inferior/manto para 3 amostras.

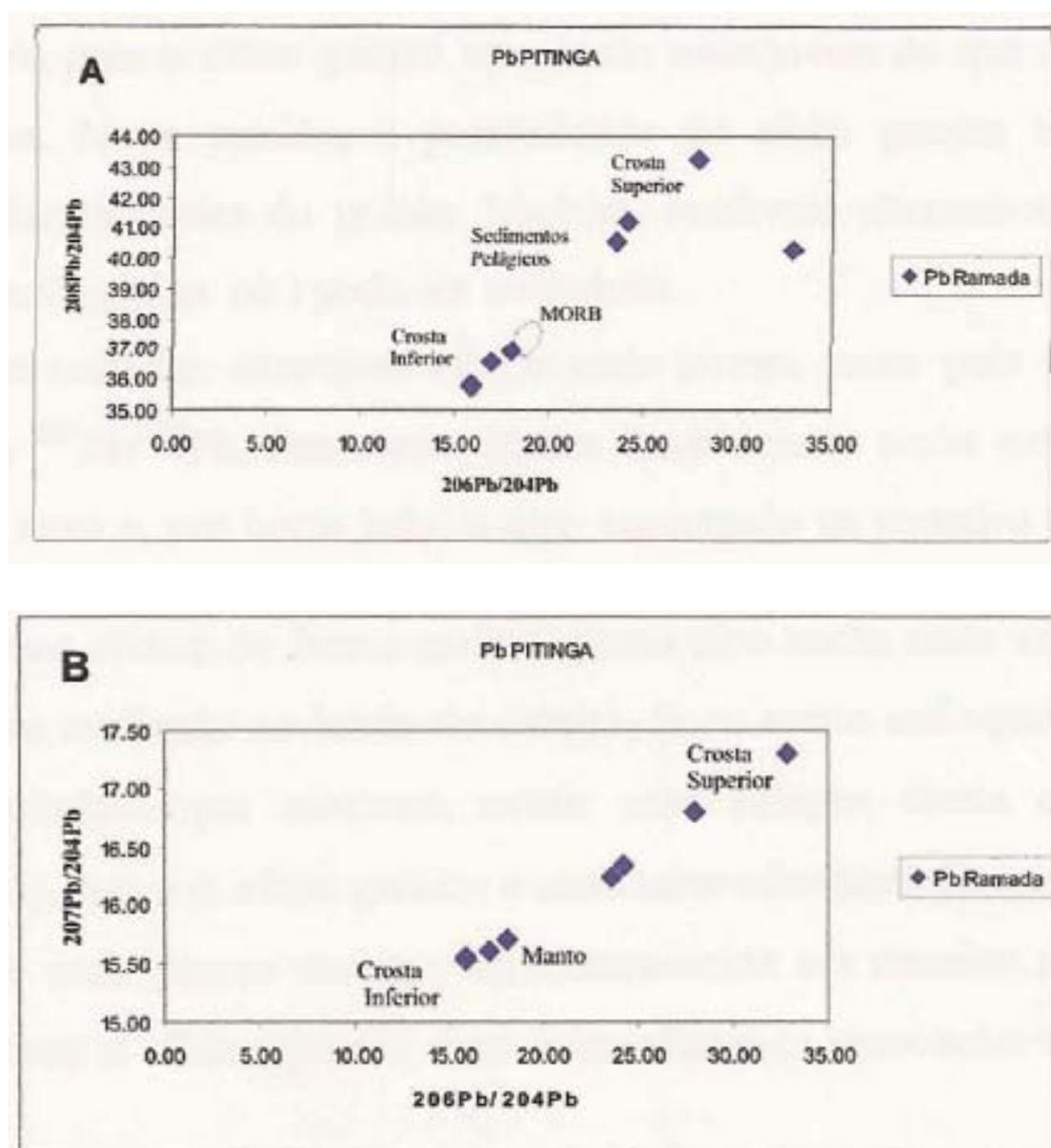


Figura 5: Indicações de fonte obtidas com dados isotópicos em rocha total e em feldspato alcalino, galena e pirocloro; (A) Diagrama  $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  ; (B) diagrama  $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ .

## 6. DISCUSSÃO

As datações isotópicas ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão) efetuadas por Costi (2000) no granito Madeira forneceram idades muito coerentes para as demais fácies deste corpo, decrescendo de  $1824 \pm 2$  Ma (fácies anfibólio-biotita sienogranito), para  $1822 \pm 2$  Ma (fácies biotita-feldspato alcalino granito) até  $1818 \pm 2$  Ma (fácies feldspato alcalino granito *hipersolvus*). O albita granito, entretanto, não pode ser datado por falta de zircões de boa qualidade mas, a partir de dados geológicos e petrológicos, o autor considera que este tem a mesma idade do granito *hipersolvus*. As outras idades isotópicas da literatura evidenciam a dificuldade de datação do albita granito. A idade  $1834 \pm 6$  Ma (U-Pb em zircão) de Fuck *et al.* (1993) é mais antiga do que a fácies mais precoce do granito Madeira. Lenharo (1998) obteve as idades  $1794 \pm 19$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão por SHRIMP) e  $1782,2 \pm 4,6$  Ma ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  em mica) Lenharo (1998). Esta última representaria a idade do resfriamento abaixo de  $300^\circ\text{C}$ , e confirmaria para o albita granito uma idade mais jovem do que as demais fácies do granito Madeira. Neste sentido, a possibilidade do albita granito ter uma origem desvinculada das demais fácies do granito Madeira, conforme alternativas sugeridas por Lenharo (*op.cit.*) e Costi (*op.cit.*) pode ser verdadeira.

No presente trabalho, obteve-se idades mais jovens, tanto pelo método Sm-Nd como pelo método  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Entretanto, idades Sm-Nd nesta rocha extremamente rica em F são problemáticas e, por outro lado, o erro encontrado na tentativa de datação pelo método  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  é bastante grande. Dentro do erro, a idade obtida poderia ser uma idade mais antiga, próxima daquelas das demais fácies do granito Madeira ou uma idade mais jovem, compatível com a idade da Suíte Intrusiva Abonari.

Uma idade mais jovem poderia ser interpretada como relacionada a um evento mais jovem que afetou de forma muito intensa uma rocha mais antiga. Entretanto, esta possibilidade, em avaliação no início do estudo, ficou muito enfraquecida pelos dados geológicos e geoquímicos que

mostram existir uma relação direta e uma evolução praticamente contínua entre o albíta granito e suas mineralizações, incluindo a de criolita. Assim, caso a idade mais jovem venha a ser comprovada em estudos subseqüentes, ela implicaria correlacionar o albíta granito e as mineralizações associadas à Suíte Intrusiva Abonari.

No que concerne as indicações de fontes, os resultados obtidos mostram claramente a presença de fontes distintas na geração do magma responsável pela formação do sistema albíta granito-mineralização. Os indicadores  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  mostram a participação de fontes mantélica, de crosta profunda e de crosta rasa. Do ponto de vista metalogenético, o resultado responde preliminarmente a questão levantada por Costi (2000) ao considerar que uma fonte máfica, com curto tempo de residência crustal, ou uma fonte mantélica, sugeridas pelos valores positivos de  $\epsilon\text{Nd}$ , não poderiam explicar os altos teores de Sn do albíta granito, nem o comportamento anômalo de alguns de seus elementos-traço, quando comparado ao de outras rochas peralcalinas. Por outro lado, os valores de  $\epsilon\text{Nd}$  encontrados, quando agrupados com os de Costi (2000), mostram que a perturbação do sistema isotópico Sm-Nd durante a evolução magmática, reconhecida por este autor, pode ter sido ainda mais efetiva. O comportamento extremamente anômalo dos isótopos de Nd, por ele encontrado em amostra da AGN com textura fluidal (representativa dos fluidos mais evoluídos) foi aqui encontrado em uma das amostras do AGN com textura porfirítica.

No depósito de Ivigtut (Groenlândia), os estudos de isótopos radiogênicos foram direcionados ao granito Ivigtut (idade  $1330 \pm 40$  Ma, cf. Goodenough *et al.* 2000), a rocha encaixante do depósito, comparando amostras afetadas pela mineralização com amostras inalteradas, além de outras rochas da área. Para Goodenough *et al.* (*op. cit.*) os valores de  $\epsilon\text{Nd}$ , entre -3,6 e -2,9, do granito Ivigtut inalterado indicam que ele é produto de fonte mantélica com mistura de material crustal fundido.

Blaxland (1976) considera que o depósito criolítico foi formado quando as fusões residuais peralcalinas do granito em resfriamento foram

misturadas com fluidos hidrotermais ricos em F, ascendentes, que penetraram no granito. Os autores consideram que este fluido lixiviou Sr radiogênico das encaixantes durante sua ascensão. Goodenough *et al.* (2000) observou no granito alterado uma heterogeneidade nos valores de  $\epsilon\text{Nd}$  (-3,0 a + 0,7) atribuída ao processo de metassomatismo, e concluiu ser este ligado a fluidos primitivos, derivados do manto, com valores positivos altos de  $\epsilon\text{Nd}$ , que atravessaram a crosta rapidamente, sem serem contaminados. Estes fluidos eram ricos em F e  $\text{CO}_2$ , o que explicaria os importantes conteúdos de carbonato no depósito de criolita, tendo sido derivados da mesma fonte dos carbonatitos e lamprófios existentes na região como indicam os estudos de isótopos estáveis (C e O) nestas rochas e na siderita associada ao depósito.

A hipótese de fluidos externos ricos em F terem se misturado a fluidos residuais de um granito em processo adiantado de consolidação não se aplica ao caso de Pitinga, onde o albita granito é portador de criolita magmática e sua paragênese apresenta inversões, que demonstram uma excepcional riqueza neste elemento desde o ambiente magmático (Lenharo 1988; Costi 2000). Além disso, seriam esperados na encaixante (demais fácies do granito Madeira) importantes efeitos metassomáticos que, em Pitinga, comparativamente a Ivigtut, são praticamente inexistentes. Assim, a discussão se redirecionaria para petrogênese e explicar a origem do magma do albita granito foge inteiramente ao escopo desta tese.

Outrossim, cabe lembrar a aparente multiplicidade de fontes detectada pelos indicadores  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e que, do ponto de vista metalogenético, o problema em Pitinga não se resume ao F, devendo ser explicada também a presença simultânea das mineralizações econômicas de Sn e Nb no albita granito. Observa-se, neste sentido, que são dois os corpos mineralizados em Sn, os granitos Madeira e Água Boa, mas apenas um deles é mineralizado em Nb, justamente o que tem a mineralização de criolita. Parece razoável supor, portanto, que F e Nb estejam associados a uma mesma fonte, distinta da fonte do Sn. Este elemento estaria relacionado a uma fonte crustal. O F e o Nb poderiam

estar relacionados a uma fonte mantélica. Esta poderia ser uma fonte carbonatítica (vide Ivigtut), mas, no caso de Pitinga, a mistura teria ocorrido a grande profundidade, possivelmente no nível da fonte crustal. Desta forma, o CO<sub>2</sub> poderia ser perdido durante a ascensão do magma (vide estudo de inclusões fluidas), o que explicaria sua pobreza em carbonato, enquanto o Nb permaneceria no magma assim enriquecido em F.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M.E.; FRAGA, L.M.B.; and MACAMBIRA, M.J.B. 1997, New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil [abs.], *in* South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, p.34-35.
- ARAÚJO NETO, H. & MOREIRA, H. L. 1976. Projeto Estanho do Abonari. Relatório Final, DNPM/CPRM, Manaus, 2 vol.
- BLAXLAND, A. B. 1976. Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite and associated cryolite body, South Greenland. *Economic Geology* 71: 864-869.
- COSTI, H.T.; SANTIAGO, A. F. & PINHEIRO, S. DA S., (1984). Projeto Uatumã – Jatapu; Relatório Final. Manaus: CPRM–SUREG–MA. 133p. + Análises Petrográficas e mapas.
- 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. Doctoral Thesis (Unpub.), Universidade Federal do Pará. Belém. Centro de Geociências, 345p.

- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R. and MOURA, C. A. V. (2000) Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.*, v.42, pp.832-849.
- FARIA, M. S. G.; LUZARDO, R.; PINHEIRO, S. S. & SILVA, L. C. 1999. Litoquímica e petrogênese do Granito de Igarapé Azul – sudeste de Roraima. In: VI Simpósio de Geologia da Amazônia, Manaus, SBG/Núcleo Norte, Boletim de Resumos Expandidos, p. 577–580.
- FUCK, R.A.; PIMENTEL, M.M.; MACHADO, N; DAOUD, W.E.K. 1993. Idade U-Pb do Granito Madeira, Pitinga (AM) in 4º Congresso Brasileiro de Geoquímica, Resumos expandidos, Brasília, p. 246-249.
- GOODENOUGH, K. M.; UPTON, B. G. J.; ELLAM, R.M. 2000. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich “A-type” intrusion. *Lithos* 51: 205-221.
- GAUDETTE, H. E.; MENDOZA, V.; HURLEY, P. M. and FAIRBAIRN, H. W. 1978. Geology and age of the Parguaza rapakivi granite, Venezuela: *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v.89, p. 1335-1340.
- GIBBS, A. K. and BARRON, C. N., 1983. The Guiana shield reviewed: Episodes, v.2, p.7-14.
- HORBE, M.A.; HORBE, A. C.; COSTI, H.T. and TEIXEIRA, J.T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga Mine, Northwestern Brazil – A review. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 40, p. 227-249.
- HORBE, M. A.; HORBE, A.C.; TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H.T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. II Simpósio de Geologia da Amazônia, Anais... Belém, SBG/NM, v.3, p. 284-320.
- ISSLER, R. S.; ANDRADE, A. R. E.; MONTALVÃO, R. M. G.; GUIMARÃES, G.; SILVA, S.G. e LIMA, M. I. C., 1974. Geologia da

- Folha SA.22 – Belém. Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. Folha SA.22-Belém. Rio de Janeiro. (Levantamento de Recursos Naturais, 5).p.2-110.
- JORGE JOÃO, X, S.; SANTOS, C, A. & FARACO, M. T. L. 1984. Projeto Trombetas – Mapuera: Relatório Final. Belém: CPRM-SUREG-BE. V.1 + mapas.
- JORGE JOÃO, X. S.; SANTOS, C.A. and PROVOST, A. 1985b. Granito Serra do Acari – geologia e implicação metalogenética (folha Rio Mapuera – NW do Estado do Pará). In: Simpósio de Geologia da Amazônia, II, Belém. Anais... SBG/NN, vol 2, p. 73-92.
- LENHARO, S. L. R., 1998. Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil: Unpubl. Doctoral thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 290p.
- MANDETTA, P.; VEIGA JR., J.P. & OLIVEIRA, J.R. 1974. Reconhecimento geológico ao longo do rio Pitinga, afluente do rio Uatumã. CPRM/Manaus, 31p.
- MONTALVÃO, R. M. G., 1975. Grupo Uatumã no Cráton Guianês, in X Conferência Geológica Interguianas, Anais, Belém, DNPM, p. 286-339.
- OLIVEIRA, M. J. R.; LUZARDO, R.; FARIA, M. S. G. de OLIVEIRA & PINHEIRO, S. DA S. 1996a. A Suíte Intrusiva Água Branca no Sudeste de Roraima, Simpósio de Geologia da Amazônia, 5 Belém; 1996 – Anais ... Belém, Pará, SBG – Núcleo Norte. P. 86-89.
- OLIVEIRA, M. J. R.; ALMEIDA, M. E.; LUZARDO, R. & FARIA, M. S. G. DE. 1996 b. Litogeoquímica da Suíte Intrusiva Água Branca – SE de Roraima. Congresso Brasileiro de Geologia, 39, Salvador, 1996. Anais... Salvador, Bahia, SBG, v.2, p.213-216.

- SANTOS, J. O. S. & REIS NETO, J. M. 1982. Algumas idades de rochas graníticas do Cráton Amazônico. Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Salvador, 1982. Anais...Salvador, BA, SBG, V.1, 339-348.
- SANTOS, J. O. S.; HARTMANN, L. A.; GAUDETTE, H. E.; GROVES, D. I.; MCNAUGHTON, N. J., and FLETCHER, I., 2000. A new understanding of the provinces of the Amazon craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology: *Gondwana Research* 3; 4, pages 453–488.
- SCHOBENHAUS, C.; HOPPE, A.; LORK, A.; BAUMANN, A. 1994. Idade U/Pb do Magmatismo Uatumã no norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil): Primeiros Resultados. 38º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais... Geotectônica e Geocronologia, Balneário Camboriú, SC, p. 395-397.
- TASSINARI, C. C. G. & MACAMBIRA, M. J. B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, v. 22, nº 3, p. 174-182.
- TASSINARI, C. C. G.; BETTENCOURT, J. S.; GERALDES, M. C.; MACAMBIRA, M. J. B.; LAFON, J.M., 2000. The Amazonian Craton. Edited by Cordani, U.G., Milani, E. J., Thomas Filho, A., Campos, D. A . Tectonic Evolution of South America, p. 41-95. Rio de Janeiro, 2000.
- VEIGA JR., J. P.; NUNES, A. C. B.; FERNANDES, A. S.; AMARAL, J. E.; PESSOA, M, R. e CRUZ, S. A. S. 1979, Projeto Sulfetos Uatumã - Relatório Final : Manaus, DNPM/CPRM, 7 vols.

# *Capítulo VII*

## Primeira Notícia da Descoberta de Waimirita e Atroarita, Dois Novos Minerais na Mina de Pitinga, AM, Brasil

ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI<sup>1</sup>, JOSÉ MAXIMINO TADEU MIRRAS FERRON<sup>1</sup>, ARTUR CEZAR BASTOS NETO<sup>1</sup> & VITOR PAULO PEREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento Gonçalves, 9.500, Porto Alegre - RS, CEP: 91.501-970

**Abstract** - Waimirite and Atroarite are associated with the core of the albite-granite from the Madeira Granite and occur in different places as thin veins. Waimirite is a yttrium fluoride that macroscopically form massive and white rounded aggregates. Atroarite is a alumino-fluoride and macroscopically form dark grey octahedral crystals. The DRX analyses confirm that they are new minerals.

Esta é a primeira notícia da descoberta de dois novos minerais, denominados de waimirita e atroarita, na Mina de Pitinga, Estado do Amazonas, norte do Brasil.

A Mina de Pitinga (UTM 9916624 e 822020) está localizada na porção sul do Escudo da Guianas. A mineralização ocorre associada ao fácies albite-granito de núcleo do granito Madeira. Trata-se de um depósito de classe mundial contendo reservas de Sn, Nb, Ta, Zr, Li, Y e ETR e o único depósito de criolita passível de exploração no mundo.

O depósito criolítico e sua encaixante estão sendo investigados no quadro de teses de doutoramento junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS com o apoio de projeto FINEP/DNPM/ADIMB. Estudos das paragêneses por difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV) levaram à identificação de dois novos minerais para os quais estão sendo propostos os nomes waimirita e atroarita (etimologias referentes à tribo Waimiri Atroari).

As análises foram realizadas em difratômetro D-5000 - Siemens, no intervalo entre 2 a 82°2θ, com passo de 0,02°2θ e tempo de 1s, utilizando radiação Co-Kα e filtro de níquel, e por microscópio eletrônico de varredura JSM-5800 JEOL, utilizando energia de 10 a 20kV e tempo de contagem de 10 a 100s.

A Waimirita ocorre em vênulas. Macroscopicamente, é branca e maciça. Ao MEV (Fig. 1), observam-se cristais ( $\approx 1\text{mm}$ ) formando agregados arredondados. Análise ao MEV caracteriza o mineral como um fluoreto de ítrio contendo significativas quantidades de elementos terras raras pesadas (Fig. 2).

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

A Atroarita ocorre como cristais octaédricos incolores recobrando as paredes de fraturas (Fig. 3). Análise semiquantitativa (EDS) indica tratar-se de um fluoreto onde o principal cátion é o Al (Fig. 4).

Nas análises por DRX da atroarita foram verificados os seguintes valores de distância interplanar e intensidade relativa: 5,67 (100); 1,89 (66,13); 2,84 (45,16); 2,97 (28,22); 1,74 (11,29); 2,01 (6,45); 1,42 (5,64); 1,38 (3,55); 2,26 (3,22); 1,48 (3,22); 1,50 (3,20); 1,66 (2,90); 2,46 (2,74); e 1,55 (1,61). Os trabalhos em andamento permitirão refinar as estruturas e definir as composições químicas e as propriedades físicas destes novos minerais.

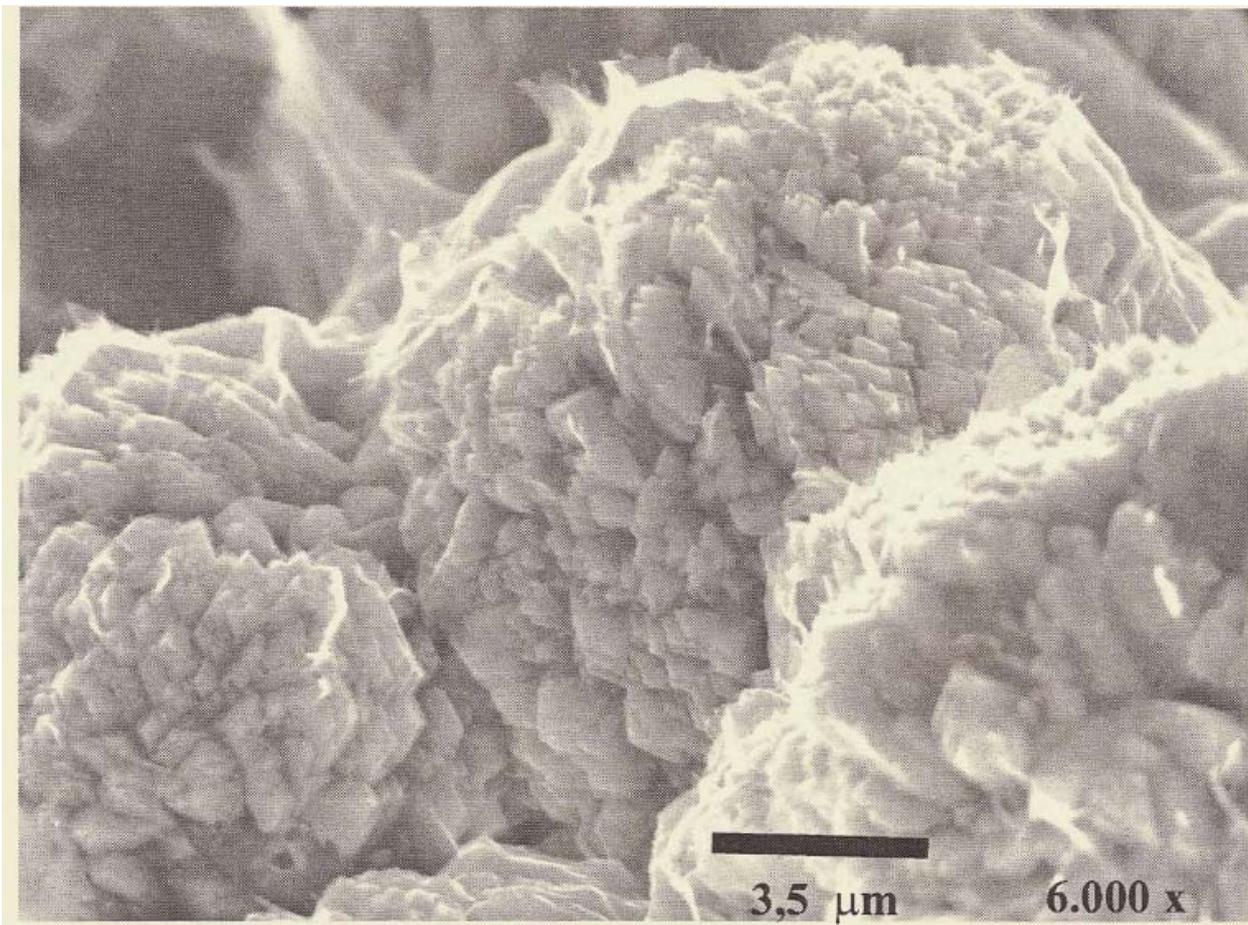


Figura 1 - Fotomicrografia da wairerita ao microscópio eletrônico de varredura.

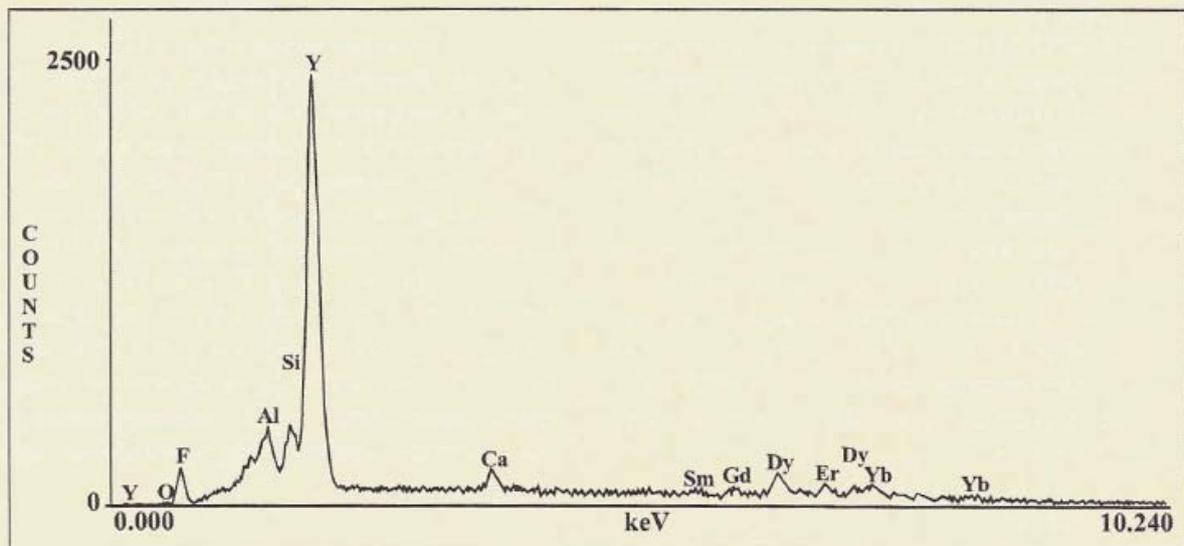


Figura 2 - Espectro de energia dispersada (EDS) da wairerita.

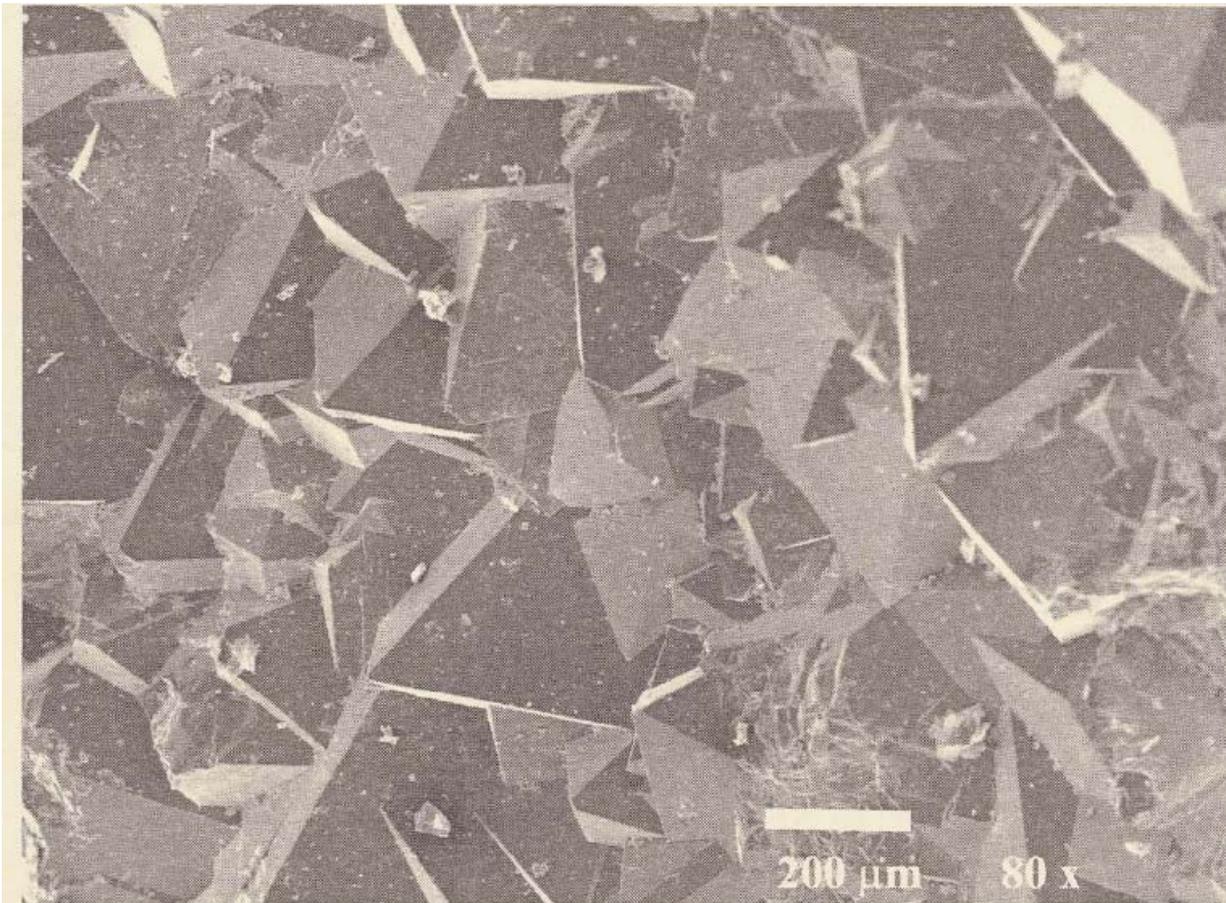


Figura 3 - Fotomicrografia da atroarita no microscópio eletrônico de varredura.

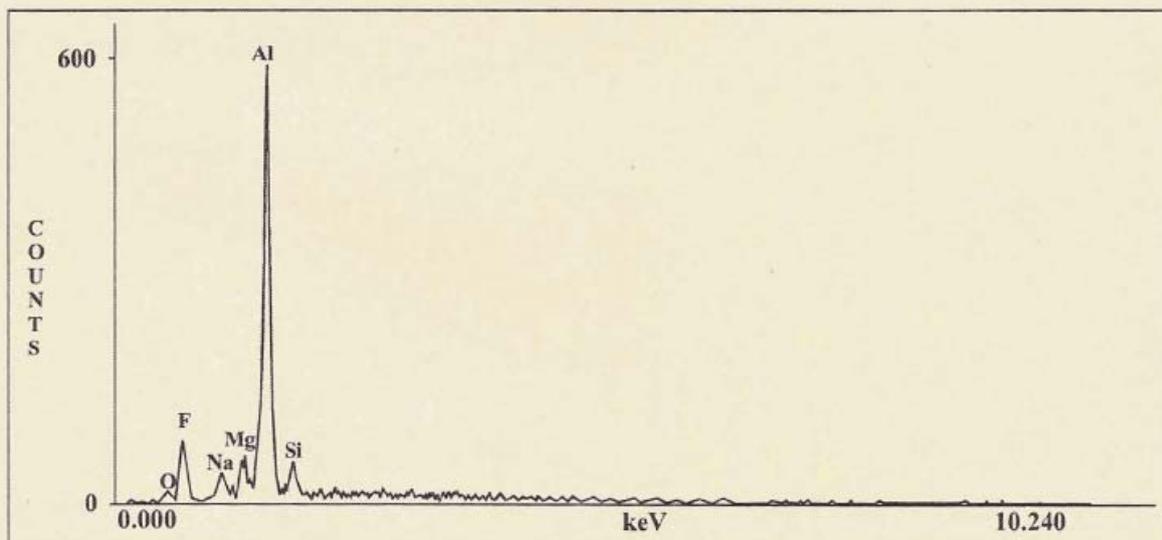


Figura 4 - Espectro de energia dispersada (EDS) da atroarita.

# *Capítulo VIII*

## 1. SÍNTESE DOS DADOS E DAS PRINCIPAIS IDÉIAS, COMPARAÇÕES COM IVIGTUT

### 1.1. Depósito de Ivigtut

O granito Ivigtut (Cap. I, Fig. 15) tem 300m de diâmetro na sua parte apical. É constituído por uma fácies de topo (granito *hipersolvus* porfirítico) que passa em profundidade para o *deep* granito (leucogranito a dois feldspatos). O depósito criolítico é circundado por rochas metassomatizadas: greisens, granito de topo metassomatizado, granito de topo albitizado e *deep* granito metassomatizado. O depósito criolítico (Cap. I, Fig. 14) é dividido em cinco unidades: siderita-criolita, criolita pura, fluorita-criolita e fluorita-topázio e siderita-quartzo. Pequenas quantidades de sulfetos de Pb e Zn foram os únicos coprodutos da exploração da criolita. Mineralização subeconômica de criolita disseminada, com albitização associada, ocorre no *deep* granito na profundidade de 700m (Cap. I, Fig. 15)

O modelo genético magmático desenvolvido por Pauly e colaboradores baseia-se na refusão de uma parte do granito muito rica em F, originando um corpo de proto-minério que evoluiu segregando-se nas 5 diferentes unidades, o que ocorreu, em parte parte, devido a uma série de abatimentos. O modelo metassomático (Blaxland 1976; Goodenough *et al.* 2000) baseia-se em estudos isotópicos e de ETR realizados unicamente nas rochas encaixantes do depósito. O modelo descarta qualquer tipo de vínculo entre o granito encaixante e o fluido mineralizador. Este seria um fluido carbonatítico, rico em F, originado no manto, praticamente sem contaminação crustal, que, por suas baixas densidade e viscosidade, atravessou rapidamente o corpo granítico até seu trapeamento na parte superior da intrusão.

### 1.2 Depósito de Pitinga

#### 1.2.1 Geologia do depósito

Evidências texturais no albita granito mostram que parte da mineralização de criolita disseminada é magmática. Neste sentido, são aqui

corroboradas as descrições petrográficas e interpretações de Lenharo (1998) e Costi (2000). Nesta rocha, com textura magmática e composição química e mineralógica de pegmatito, a alta concentração de F permitiu, além da formação precoce de criolita, a superposição de processos tardi a pós-magmáticos aos quais relacionam-se a formação da maior parte do minério de criolita (criolita disseminada hidrotermal e, principalmente, a criolita do DCM).

A influência do flúor na cristalização de sistemas graníticos tem sido avaliada através de muitos trabalhos experimentais. Estudos pioneiros (Tuttle & Bowen, 1958; Wyllie & Tuttle, 1961; Gliuk & Anfilogov, 1973; Kovalenko, 1977) foram desenvolvidos evidenciando o forte decréscimo na temperatura do “liquidus” e do “solidus” pela ação do flúor. Trabalhos mais recentes (Manning, 1981; Pichavant & Manning, 1984; Weidner & Martin, 1987; Pichavant et al., 1987; Manning & Pichavant, 1988; London, 1989; Xiong et al., 1999) confirmaram este comportamento, bem como o fato de que os leucogranitos enriquecidos em F e Li também são afetados por processos tardi a pós-magmáticos podendo representar o produto final da diferenciação magmática de granitos contendo alto flúor. Na literatura internacional, entretanto, a criolita disseminada tem sido atribuída unicamente a fluidos residuais, não a um ambiente magmático. Em Ivigtut (Blaxland, 1976), embora de modo menos significativo do que em Pitinga, também ocorre fase de criolita intersticial considerada produto de um estágio residual do fluido que circulou livremente através dos interstícios do granito amplamente solidificado. Também nos granitos alcalinos anorogênicos nigerianos portadores de criolita intersticial, esta é considerada produto da recristalização extensiva de fluidos hidrotermais, pervasivos, ricos em flúor pertencentes ao estágio tardio (Bowden e Kinnaird, 1984). O albita granito representa, portanto, um caso excepcional.

O albita granito intrudiu as demais fácies do corpo, formando um domo. Possivelmente, a intrusão foi controlada por uma estrutura rúptil de direção N-S. A forma do DCM assemelha-se a um cogumelo lenticular instalado ao longo do eixo central vertical do AGN, em pelo menos 3 níveis. Processos previamente ocorridos na zona do DCM (albitização e formação da auréola pegmatóide) atestam que esta zona foi, desde a consolidação do albita granito, um caminho preferencial para a circulação de fluidos, o que poderia estar relacionado a uma reativação da estrutura referida. As modificações na paragênese do albita granito ligadas a estes processos criaram locais preferenciais, do ponto de vista mineralógico, para formação do DCM.

A relação de contato entre os corpos de criolita e a encaixante é tipicamente reativa, sugerindo a dissolução do AGN e conseqüente preenchimento das cavidades pela massa criolítica. Sugere, também, que as condições de P e T foram bastante distintas entre a formação da encaixante e a formação do DCM. Neste contexto, a formação do DCM dificilmente poderia ser atribuída aos estágios magmático (Lenharo 1998) ou pegmatítico (Costi 2000). Além disto, nestes estágios, os fluidos ricos em F teriam viscosidade muito baixa, não havendo motivo para eles se concentrarem apenas no eixo central vertical do AGN. Pelas relações texturais o preenchimento das cavidades iniciou-se pela criolita nucleada, seguida pela caramelo e, finalmente, a criolita branca, refletindo um empobrecimento gradual da solução mineralizante.

Em Ivigtut, a associação espacial do depósito com um domo granítico é ainda mais estreita do que em Pitinga, considerando sua localização na parte mais apical do corpo granítico. Neste sentido, também seria razoável supor um modelo metassomático onde fluidos ascendentes originados do próprio corpo granítico fossem responsáveis pela formação do depósito. Entretanto, modelo metassomático proposto desvincula totalmente as origens do depósito e da rocha encaixante. Em nosso entender, os autores teriam um argumento adicional, geológico, que não foi utilizado, o fato das composições química e mineralógica do depósito serem muito contrastantes com as da encaixante. Em Pitinga, entretanto, os corpos de criolita maciça não representam um corpo exótico no albita granito, seja pela localização, forma ou paragênese. Um modelo metassomático como o de Ivigtut é inaplicável em Pitinga. Em suma, os dados geológicos apontam para o DCM um modelo hidrotermal envolvendo fluidos residuais do próprio AGN.

### 1.2.2. Geoquímica de ETR e Y

Os dados de ETR e Y revelam uma assinatura geoquímica que correlaciona intimamente, em termos evolutivos e metalogenéticos, a mineralização criolítica e o albita granito. Este, em relação às demais fácies do granito Madeira, tem conteúdos de ETR caracterizados por menor fracionamento dos ETRL, enriquecimento relativo em ETRP e anomalias negativas de európio mais intensas. Estas características são bastante similares àquelas das fácies albitizadas do granito encaixante do depósito

de Ivigtut, mas não permitem definir para o albita granito e, conseqüentemente, para a mineralização de criolita, um modelo genético magmático ou metassomático. Por outro lado, o estudo dos ETR em separações minerais demonstrou que a formação de criolita (e fluorita) ocorreu ao longo de estágios sucessivos, desde o magmático até o hidrotermal mais tardio. No estágio magmático, formaram-se criolita disseminada no albita granito de núcleo e fluorita disseminada no albita granito de borda. A fluorita apresenta razões ETR/Y e ETRL/ETRP pouco superiores a 1, semelhantemente ao albita granito, e tem alta concentração de Y (~1.200ppm), compatível com as de ocorrências associadas a pegmatitos graníticos. Comparativamente à fluorita, a criolita é bem mais enriquecida em ETRP e Y, fruto de uma preferência por cátions ETR de menor raio iônico. Subseqüentemente, ocorreu a cristalização extensiva de criolita disseminada a partir de fluidos hidrotermais, residuais, ricos em flúor, semelhantemente aos granitos alcalinos anorogênicos nigerianos. Esta geração de criolita é caracterizada pelo enriquecimento relativo em ETRL e empobrecimento em Y, e formou-se em condições de oxi-redução semelhantes às do ambiente magmático.

No estágio seguinte, ocorreu a formação do depósito criolítico maciço. Este é constituído por 3 gerações de criolita caracterizadas por anomalia negativa de Eu menos intensa (atribuída a um ambiente de formação mais oxidante) e por menores concentrações Y e ETR associadas a um enriquecimento relativo em ETRL da criolita nucleada para a branca. Estas características podem ser atribuídas a uma abertura do sistema, provavelmente relacionada a reativação de fraturas. Estas permitiriam a instalação de um sistema hidrotermal, o aporte de soluções meteóricas e a conseqüente, e progressivamente maior, diluição do fluido mineralizante. O enriquecimento relativo em ETRL, contínuo desde a criolita magmática até a criolita branca é associado ao empobrecimento do fluido em ETRP (e Y) pela incorporação preferencial destes cátions neste mesmo mineral. Não existem dados de ETR na criolita de Ivigtut.

### 1.2.3. Inclusões Fluidas

Na criolita do DCM, predominam IF aquosas e bifásicas. Também ocorrem monofásicas, trifásicas saturadas ou multifásicas. O grau de preenchimento da fase líquida das IF bifásicas varia entre 0,7 e 0,9. A temperatura de fusão final do gelo (TF) na criolita da Zona Zero varia de -1°C a -3 °C, na Zona A varia de -1°C a -20°C, com distribuição bimodal, 0°C a -12°C e inferiores a -16°C. Na Zona B, a variação das TF é menos ampla, entre -1°C e -15°C com uma tendência da moda da TF de cada nível

decrecer do topo em direção à base. As temperaturas de homogeneização total (TH) variam, em geral, entre 100°C e 300°C, têm forte tendência vertical na Zona Zero e refletem alterações nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Dois grupos de salinidade estão presentes, um em torno de 5% peso eq. NaCl (criolita não maclada e recristalização na criolita maclada) e outro acima de 10% peso eq. NaCl (criolita maclada).

As amostras com as mais amplas variações nas TH são aquelas onde se registrou, também, as maiores variações nas TF, parâmetro que não é influenciável por vazamento ou processos de estrangulamento. Grande parte das mudanças nas TH deve refletir, portanto, alterações nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Neste sentido, destaca-se que a única criolita que apresenta tendência vertical na distribuição das TH é a da Zona Zero (Fig. 34A), justamente a mais próxima à superfície, o que permite interpretar que esta tendência corresponda a um resfriamento de 400°C a 100°C e não a efeito de estrangulamento. Assim, embora as TH sejam amplamente distribuídas entre 100°C e 300°C e não apresentem correlação com a salinidade, considera-se que a presença de dois fluidos está bem caracterizada, sendo, inclusive, corroborada pelos resultados obtidos no quartzo e na fluorita do DCM e nos minerais hidrotermais estudados na encaixante, nos quais os dois grupos de salinidade também são observados.

A associação de IF, caracterizada pela ampla variação de salinidade e TH, com ausência de CO<sub>2</sub>, encontrada na criolita de Pitinga é característica de eventos pós-magmáticos. A inexistência de inclusões magmáticas ou de TH mais altas, atribuíveis a ambiente magmático, em outros minerais do DCM, como o quartzo e a fluorita, permite afirmar que a formação deste depósito ocorreu em ambiente hidrotermal.

Em Ivigtut (Pauly & Bailey, 1999) ocorrem IF relacionadas a fluidos hidrotermais, com TH e TF semelhantes às encontradas em Pitinga. Entretanto, elas têm caráter nitidamente secundário e são associadas à forte deformação do depósito. As IF relacionadas ao fluido formador do depósito têm TH mais altas (até 555°C) e são portadoras de CO<sub>2</sub>. Não obstante a preservação das IF primárias, a gênese do depósito permanece controversa. Em Pitinga, a ausência de CO<sub>2</sub> nas IF relacionadas ao fluido formados do DCM pode ser explicada, no modelo de Lenharo *et al.* (2003), pela cristalização da rocha ao longo de 3 fases, associada ao fato do CO<sub>2</sub> ter solubilidade muito menor do que a da H<sub>2</sub>O. Como o CO<sub>2</sub> exsolveria antes, em estágios primitivos de

solidificação do magma em profundidades maiores (Robb, 2005; Lowerstern, 2001), não é de se esperar a sua presença nas fases fluidas formadas mais tardiamente, após decompressão em níveis crustais mais rasos. Neste caso, não seria necessária nenhuma correção de pressão nos nossos dados microtermométricos, assim como não teria ocorrido *boiling*.

Em suma, os dados de IF indicam que fluidos hidrotermais salinos residuais do albita granito, previamente desprovidos de CO<sub>2</sub>, ascendentes de suas partes inferiores formaram o DCM e enriqueceram o minério disseminado. Ao longo do processo, o sistema hidrotermal passou a ter um caráter convectivo, incorporando fluidos meteóricos re-aquecidos em profundidade, implicando diluições parciais do fluido mineralizador.

#### 1.2.4. Estudo do pirocloro e columbita

Este estudo revela que a mineralização de Nb e Ta do albita granito da mina Pitinga teve uma evolução bem mais complexa do que o anteriormente suposto. Esta iniciou-se em ambiente magmático, com a formação de uma variedade rara de pirocloro, o U-Pb-pirocloro, bastante rico em Sn, outro aspecto composicional incomum para este mineral, mas perfeitamente coerente com a presença de cassiterita magmática, formadora de um depósito de classe mundial. O pirocloro primário foi afetado por columbitização caracterizada, num estágio inicial, pela perda de Pb e enriquecimento em U e Nb dando origem a uma série contínua de composições, passando pelo Pb-U-pirocloro até o U-pirocloro. Ao longo desta evolução, ocorreu um aumento constante na vacância do sítio A responsável pela desestabilização da estrutura do pirocloro, resultando na formação de columbita. Esta apresenta algumas características composicionais relativamente raras, como as altas concentrações de Sn e U, herdadas do pirocloro, e de Fe<sup>3+</sup>.

Nos pirocloros, paralelamente ao empobrecimento em Pb, ocorre o enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn e o empobrecimento em Fe. Na zona de transição entre o AGN e o AGB, ocorre, entretanto, uma inversão nestas evoluções, que é interpretada como fruto da diminuição da atividade de flúor no fluido responsável pela columbitização. A columbita apresenta uma variação na razão FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que, aparentemente, também relaciona-se especialmente ao DCM.

As relações observadas em lâmina petrográfica, a distribuição espacial das variedades de pirocloro e suas evoluções geoquímicas e a distribuição espacial das variações composicionais da columbita, levam a crer que a columbitização do pirocloro foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela mineralização criolítica maciça, cujo aporte ascendente ocorreu pela zona central do albita granito, onde localiza-se o DCM. A diminuição gradual da atividade de F, com o afastamento da zona de aporte, e o empobrecimento neste elemento pela deposição da criolita disseminada hidrotermal, gerou os gradientes e as discontinuidades geoquímicas observadas nos minerais estudados, assim como, possivelmente, algumas das diferenças entre as paragêneses do AGN e o AGB. Possivelmente, outros minerais da paragênese secundária formaram-se sob influência, direta ou indireta, da columbitização, como deve ser o caso de minerais de U que utilizaram o excesso deste elemento, que não foi incorporado na estrutura da columbita, ou de minerais de Pb, como a galena. O presente estudo utilizou amostras do AGN próximo ao DCM e mais distantes do DCM, assim como amostras da subfácies de transição. A columbita do AGB não foi estudada e suas relações com o processo de columbitização devem ser ainda investigadas. Em Ivigtut, não existe mineralização de Nb e Ta.

#### 1.2.5 Geoquímica Isotópica

Os sistemas isotópicos Sm-Nd e  $^{208}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}$  foram utilizados como tentativa de estabelecer a idade e fontes do sistema albita granito-mineralização. Os resultados do primeiro sistema indicam fortes evidências de remobilização, com relações isotópicas entre Sm e Nd alteradas em algumas amostras, não permitindo definição de idades e de  $\epsilon\text{Nd}$ . As idades  $T_{\text{DM}}$  para rocha total em granitos albitizados indicam valores de 1586 Ma e 1529 Ma para as duas amostras que apresentaram resultados coerentes. Nessas amostras, os valores de  $\epsilon\text{Nd}$  são de 2,8 e -0,5 calculados para uma idade U/Pb de 1830 Ma para o granito. Esses valores são compatíveis com sistemas gerados no manto, com participação subordinada de crosta continental. O sistema isotópico  $^{208}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}$  forneceu uma idade de 1686 Ma +110/-170 Ma e indicou o envolvimento de fontes mantélica, crustal profunda e crustal rasa. Dentro do erro, a idade obtida pode ser equivalente àquelas das demais fácies do granito Madeira ou ser correlacionável à da Suíte Intrusiva Abonari. Dados geológicos e geoquímicos demonstram a relação direta entre o albita granito e suas mineralizações e descartam,

portanto, a hipótese de superposição de diferentes eventos metalogenéticos no albita granito. Assim, se a idade mais jovem vier a ser comprovada, ela implicaria correlacionar o albita granito e a mineralização à Suíte Intrusiva Abonari. A distribuição das mineralizações nos corpos Madeira (F, Nb e Sn) e Água Boa (Sn), permite supor que F e Nb relacionam-se a uma mesma fonte, possivelmente mantélica, enquanto o Sn relaciona-se a uma fonte crustal.

A hipótese formulada para Ivigtut, de fluidos externos ricos em F terem se misturado a fluidos residuais de um granito em processo de consolidação, não pode ser aplicada em Pitinga, onde o albita granito é portador de criolita magmática e sua paragênese apresenta inversões que demonstram uma excepcional riqueza neste elemento desde o ambiente magmático (Lenharo 1988; Costi 2000). Além disso, seriam esperados na encaixante (demais fácies do granito Madeira) importantes efeitos metassomáticos que, em Pitinga, comparativamente a Ivigtut, são praticamente inexistentes. Por outro lado, no caso de Pitinga, esta mistura poderia ter ocorrido a grande profundidade, no nível da fonte crustal, onde o fluido mantélico, portador de F e Nb, se incorporaria ao magma crustal portador do Sn. A associação F e Nb sugere que o fluido mantélico poderia ter uma origem carbonatítica, como em Ivigtut. No caso de Pitinga, tendo a mistura ocorrido a grande profundidade, o CO<sub>2</sub> poderia ser perdido durante a ascensão do magma (vide estudo de inclusões fluidas), o que explicaria sua pobreza em carbonato, enquanto o Nb permaneceria no magma enriquecido em F.

## **2. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Considerando unicamente a criolita e de forma simplificada, o modelo genético para Pitinga pode ser apresentado como segue.

A única semelhança entre Ivigtut e Pitinga se encontra provavelmente na geração, no manto, de um fluido rico em F e Nb. No caso de Pitinga, o fluido mantélico e magma (com importante contribuição crustal, metalogeneticamente representada pelo Sn) teriam se misturado ainda em profundidade, provavelmente no nível da fonte crustal. Durante a ascensão do magma, ocorreu a perda de CO<sub>2</sub> (possivelmente um componente importante do fluido no caso de uma origem carbonatítica), permanecendo o Nb no magma enriquecido em F. O magma, possivelmente controlado por fraturas de

direção N-S, intrudiu as fácies já posicionadas do granito Madeira, e iniciou seu processo de consolidação. Ele pode ter tido ou não uma relação genética com as demais fácies. Esta hipótese de um aporte externo de flúor pode vir a representar uma informação importante para o aperfeiçoamento do modelo petrogenético do granito Madeira.

Neste magma extremamente enriquecido em F, foi possível a cristalização de criolita magmática. No estágio pegmatítico, formou-se a criolita associada às fases pegmatóides, representadas na zona do DCM pela auréola pegmatóide. Subseqüentemente, os fluidos residuais, já num estágio hidrotermal, propiciaram a deposição da criolita disseminada hidrotermal. Neste estágio, uma reativação tectônica facilitou a ascensão de fluidos das partes inferiores do albita granito, através do seu eixo central vertical. Estes fluidos dissolveram parte dos minerais do AGN formados a temperaturas mais altas. Nos espaços assim gerados, iniciou-se a formação do DCM com a deposição da criolita nucleada. Gradualmente, o sistema hidrotermal adquiriu um caráter convectivo, envolvendo fluidos meteóricos que diluíram a solução mineralizadora até que a deposição da criolita branca encerrou a formação do DCM.

Ao final deste estudo, a formulação de um modelo genético para a mineralização de criolita é surpreendentemente simples. Não seria exagerado dizer que o DCM se enquadra exatamente no que se poderia esperar como produto final da evolução de um magma com as características do albita granito. Entretanto, não existindo na literatura nenhum estudo de caso semelhante, foi preciso efetuar estudos detalhados, utilizando diferentes técnicas para se poder, ao final, chegar a tal conclusão. Além disto, numa rocha-minério de composição tão particular, as aplicações destas técnicas foram, na maioria dos casos, bem mais difíceis do que nos estudos de depósitos mais comuns. Por outro lado, este trabalho foi enormemente facilitado pelos estudos anteriores de Lenharo (1998) e, mais especialmente, pelo de Costi (2000), realizado especificamente no granito Madeira. O presente trabalho foi desenvolvido com a filosofia de dar ao estudo de Costi uma continuidade direcionada especificamente para a mineralização de criolita. Assim, sem repetir estudos anteriormente realizados, foi possível oferecer contribuições totalmente novas à mineralogia e à metalogênese do albita granito e ter a certeza de que muito mais há para ser feito.

Finalmente, gostaríamos de destacar que, ao longo deste trabalho, sempre se teve em mente a necessidade de gerar informações que viessem a auxiliar

diretamente as atividades de lavra e beneficiamento na Mina Pitinga, operada por uma empresa que sempre facilitou o desenvolvimento de pesquisas científicas. Acredita-se que esta contribuição tenha sido dada pelo estudo do pirocloro e columbita, que tem implicações importantes para a lavra e beneficiamento, e pelo estudo da Y-gagarinita que deverá se constituir num importante mineral de minério de Y.

# *Anexos*

**ANEXO 1**

**NIÓBIO E TÂNTALO: USOS, MERCADO, RESERVAS, PRODUÇÃO E  
CONSUMO**

# NIÓBIO E TÂNTALO: USOS, MERCADO, RESERVAS, PRODUÇÃO E CONSUMO

## 1 INTRODUÇÃO

A principal aplicação do nióbio é para aços de baixa liga e alta resistência, utilizados em tubulações de grandes diâmetros na construção civil, indústria automobilística, naval, aeronáutica, espacial, ferramentas de alta precisão, supercondutores de energia, dispositivos eletrônicos, capacitores cerâmicos e indústria ótica. A liga de ferro-nióbio é usada como importante insumo na fabricação de alguns tipos de aços como os microligados e os inoxidáveis, conferindo ao produto alta resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade aos aços.

A presença de nióbio nos aços inoxidáveis permite neutralizar o efeito do carbono e do nitrogênio, afastando assim o risco de deteriorização do produto por corrosão.

O Tântalo é usado em capacitores em estado sólido em telefones celulares, circuitos de computadores, vídeo, câmeras e ainda em eletrônica automotiva, militar e equipamentos médicos. Outros usos podem ser mencionados para o tântalo, como o de carbeto de tântalo em ferramentas de corte, superligas na indústria aeronáutica para fabricação de turbinas especiais, produtos laminados e fios resistentes à corrosão e às altas temperaturas.

Os produtos que podem substituir o tântalo, mas usualmente com menor eficiência são: o nióbio em superligas e carbeto e alumínio e cerâmicas em capacitores eletrônicos.

Os dados foram colhidos do Balanço Mineral Brasileiro-2001 editado pelo Departamento Nacional de Produção mineral.

## 2 NIÓBIO

### 2.1 Utilização

A maior parte do óxido de nióbio é destinada à produção de superligas, representando 13% do mercado mundial da substância e contém 99% de  $Nb_2O_5$  sendo a

matéria prima utilizada para obtenção de produtos de terceira geração, tais como: níquel-nióbio, ferro-nióbio de alta pureza, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico.

O consumo do nióbio distribui-se em 75% na fabricação de aços e microligados (ferro-nióbio); 12% na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor (ferro-nióbio); 10% na fabricação de superligas (óxido de nióbio) e 3% para outros usos (óxido de nióbio).

Segundo os mercados consumidores de FeNb em aços, a distribuição é de 29% em tubos, 28% em estruturas, 25% em automotivas, 10% em autopeças e 8% em outros.

## **2.2 Reservas de nióbio no Brasil**

As localidades onde há reservas conhecidas e avaliadas de nióbio no Brasil são: Pitinga (AM), São Gabriel da Cachoeira (AM), Araxá (MG), Tapira (MG), Ouvidor (GO), Catalão (GO). As reservas de pirocloro ( $Nb_2O_5$ ) estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (96,3%); Amazonas (2,7%) e Goiás (1,0%).

Observa-se que a jazida de Araxá constitui a maior reserva mundial de nióbio, sendo explorada pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). No ano de 2000 a CBMM participou com 84,95% do total da produção nacional de  $Nb_2O_5$ .

As reservas medidas de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) aprovadas pelo DNPM totalizam 212.487.575 ton. de minério, com teor médio de 2,02% (4.302.248 ton. de  $Nb_2O_5$  contido), estando localizadas nos estados de Minas Gerais (73,11%), Amazonas (25,42%) e Goiás (1,47%) (DNPM, 2000).

A Mineração Taboca S.A., pertencente ao Grupo Paranapanema, detém uma reserva de 171.045.957 ton. de pirocloro/columbita com 351.220 ton. de nióbio contido. Esta mineração é denominada de complexo mineiro do Pitinga, localiza-se em Presidente Figueiredo-AM, e produziu em suas instalações 9.810 ton. de nióbio contido na columbita na produção primária e 4.424 ton. de  $Nb_2O_5$  no pré-concentrado.

O Estado do Amazonas, em base a soma de suas reservas medida, indicada e inferida, representa 87,36% do total das reservas do Brasil.

No Quadro 1 é exposto o total de reservas de nióbio aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral.

Quadro 1: Total das reservas aprovadas de nióbio –2000 (DNPM).

Estado	Reserva Medida			Reservas (t)		
	Minério (t)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (t)	Teor %	Indicada (t)	Inferida (t)	Total (t)
MG	168.244.052	3.145.205	1,87	56.023.406	189.316.418	413.583.876
AM	38.376.000	1.093.716	2,85	200.640.000	2.658.892.800	2.897.908.800
GO	5.867.523	63.327	1,08			5.867.523
Total	212.487.575	4.302.248	2,02	256.663.406	2.848.209.218	3.317.360.202

Fonte: DNPM / DIRIN (Balanço Mineral Brasileiro-2001)

As reservas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da Mina de Pitinga representam acréscimo de 7,14% às reservas medidas nacionais, não foram computadas na tabela acima.

As reservas geológicas de minério primário de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da mina de Pitinga podem ser verificadas no Quadro 2.

Quadro 2: Reserva Geológica Rocha Sã da Mina de Pitinga – AM

		Reserva	Geológica		
	Tonelagem	%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( t )	% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( t )
Medida	164.000.000	0,202	331.000	0,024	39.000
Indicada	260.000.000	0,173	450.000	0,019	49.000
Inferida	762.000.000				
Total	1.186.000.000		781.000		89.000

Fonte: Mamoré Mineração e Metalurgia – Grupo Paranapanema – 1998.

### 2.3 Produção e consumo de nióbio

O Brasil é líder na produção mundial, sendo a Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), responsável por 78,3% da produção nacional de concentrado de nióbio e a Mineração Catalão de Goiás pelos 21,7% restantes.

Reservas e produção mundial de nióbio podem ser verificadas no Quadro 3.

Quadro 3: Reserva e Produção Mundial de Nióbio

DISCRIMINAÇÃO	RESERVAS <sup>(2)</sup> (10 <sup>3</sup> t)		PRODUÇÃO <sup>(1)</sup> (t)	
	2001 <sup>(r)</sup>	(%)	2001 <sup>(p)</sup>	(%)
Brasil	5.200	91,1	41.772	94,3
Canadá	400	7,0	2.300	5,2
Nigéria	90	1,6	30	0,1
Austrália	16	0,3	200	0,5
TOTAL	5.706	100,0	44.302	100,0

Fontes: DNPM-DIRIN, Mineral Commodity Summaries - 2001: In Balanço Mineral Brasileiro-2001.

(1) Dados referentes a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério.

(p) Preliminar (-) Não disponível (r) Revisado

(2) Reservas medida e indicada .

No cenário mundial o Brasil mantém a liderança na oferta de nióbio, atingindo uma participação de 94,3% da produção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério correspondendo a 41.772 ton. no ano 2001.

Três empresas respondem pela produção nacional do minério concentrado e dos produtos finais de nióbio, sendo: Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM), em Araxá (MG), Mineração Catalão de Goiás Ltda., em Catalão (GO), e a Mineração Taboca S.A / Mamoré Metalurgia S.A, ambas pertencentes ao Grupo Paranapanema, em Pitinga (AM).

A evolução da produção de nióbio (concentrado, óxido e ferro-liga) de 1988 a 2000, podem ser verificadas no Quadro 4.

Quadro 4: Evolução da Produção de Nióbio –1988 a 2000.

Período	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no concentrado (ton.)	Óxido de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ton.)	Nb na liga Fe-Nb (ton.)
1988	20.278	1.128	12.443
1989	15.787	379	10.166
1990	17.648	1.068	10.817
1991	18.292	1.454	12.323
1992	17.807	590	10.598
1993	13.640	456	8.811
1994	18.950	635	11.705
1995	21.731	1.605	16.614
1996	25.308	1.730	15.526
1997	25.688	1.745	16.681
1998	33.795	2.400	20.516
1999	31.352	1.375	18.866
2000	31.418	1.274	18.218
Total	291.694	15.839	183.284

Fonte: DNPM / DIECOM. In: Balanço Mineral Brasileiro-2001

O nióbio, na balança comercial brasileira do setor minero-metalúrgico, representa 43% do faturamento externo de toda a indústria nacional de ferroligas.

O Brasil detém reservas suficientes deste elemento, que permitem sustentar uma demanda projetada por mais dois séculos, não justificando a priorização de investimentos em pesquisa mineral, mas sim na pesquisa de novas aplicações.

Destaca-se que não há registros de dados de importação da liga FeNb desde 1985.

Os recursos minerais, relativos ao nióbio, são extremamente abundantes o que provoca uma tendência de estabilização do mercado. Os atuais níveis de produção, relativos a liga ferronióbio e óxido de nióbio, são suficientes para atender a demanda mundial projetada para os próximos 10 anos ( Figura 1).

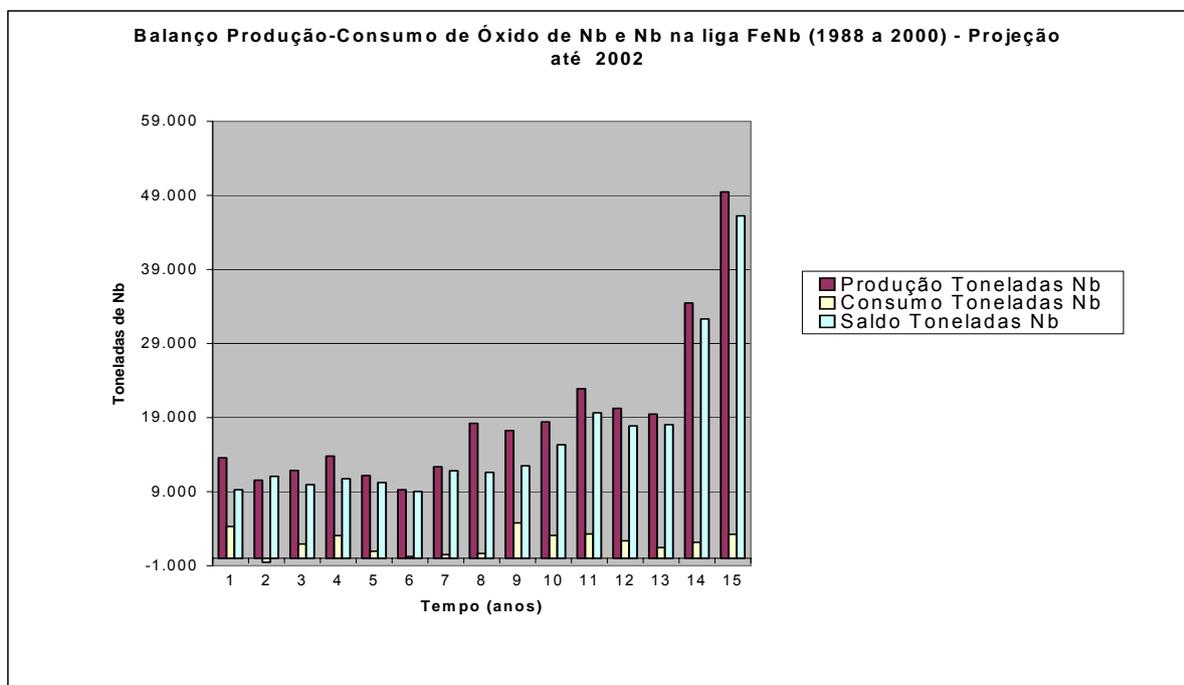


Figura 1: Balanço Produção-Consumo de Óxido de Nb e Nb na liga Fe-Nb

Apesar dos recursos minerais abundantes, que sustentam projeções de demanda de longo prazo, a oferta de nióbio não está livre de ameaças mercadológicas, pois há concorrência com o tântalo, vanádio, tungstênio, molibdênio e titânio, além de alumínio, plásticos e cerâmicas os quais são possíveis substitutivos deste elemento.

O nióbio produzido no Brasil na forma de liga ferronióbio e óxido de nióbio, em praticamente sua totalidade (90%), são exportados. Os principais consumidores são: Europa (34%), Japão (32%) e América do Norte (30%), os 10% restantes abastecem o mercado interno.

Os principais blocos econômicos consumidores de ferronióbio têm sido: União Européia (41,0%), Ásia (25,0%), Estados Unidos (24,0%) e outros (10,0%).

A Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração destinou 69,9% de sua produção de liga FeNb (15.014 ton.) e 34,3% de óxido de nióbio (903 ton). ao mercado externo em 2001. Na Figura 1 item-se o balanço de produção-consumo de óxido de Nb e Nb contido na liga FeNb (1998 a 2000), Fonte: DNPM / DIRIN; CACEX; CIEF.

Em relação ao ano anterior, se verificou um aumento na comercialização deste produto em 41,3%, resultando no total de US\$ 211.427.000,00 em divisas para o país. A empresa comercializa seus produtos através de suas subsidiárias: Niobium Products Company GmbH, Deusseldorf na Alemanha; Reference Metals Company Inc. Pittsburgh, PA, nos Estados Unidos, CBMM Asia Ltda., em Tóquio, e através de seu distribuidor na China: Citiniobium Trading. Os principais países consumidores de ferronióbio foram os Países Baixos (30,0%), os Estados Unidos (23,0%), o Japão (22,0%), a Alemanha (9,0%) e o Canadá (6,0%).

A Anglo América Ltda. exportou 97,88% de sua produção, num total de 3.325 ton. de Nb contido na liga FeNb para a Alemanha (35,8%), os Estados Unidos (20,9%), o Japão (19,9%), a Inglaterra (7,2%), o Canadá (6,7%) e os restantes (9,5%) para a Coreia, Taiwan, Arábia Saudita e México; totalizando US\$ 44.582.601,55 em entrada de divisas para o país; um aumento de 17,8% em relação ao ano anterior, devido ao crescimento no volume das vendas em relação ao ano de 2000.

As principais aplicações no mercado são na fabricação de ligas e aços especiais.

No Quadro 5 podem ser verificadas as principais estatísticas de produção, exportação, consumo aparente e preço médio no Brasil.

Quadro 5: Principais Estatísticas do Nb no Brasil

Discriminação		1999 <sup>(r)</sup>	2000 <sup>(r)</sup>	2001 <sup>(p)</sup>
Produção:	Concentrado <sup>(1)</sup> (ton.)	31.352	31.190	37.283
	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (ton.)	18.866	18.218	24.864
	Óxido de Nióbio (ton.)	1.375	1.274	2.632
Exportação:	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (ton.)	16.821	17.407	18.339
	(10 <sup>3</sup> US\$- FOB)	223,945	232,084	242,024
	Óxido de nióbio (ton.)	1.064	639	903
	(10 <sup>3</sup> US\$- FOB)	18,170	11,080	13,986

Consumo Aparente:	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (ton.)	2.045	811	6.525
	Óxido de Nióbio (ton.)	311	635	1.729
Preço Médio *	Liga Fe-Nb <sup>(2)</sup> (US\$/ton.-FOB)	13,313	13,333	13,197
	Óxido de nióbio (US\$/ton.-FOB)	17,077	17,340	15,488

Fontes: DNPM-DIRIN; MDIC-SECEX,CBMM. In: Balanço Mineral Brasileiro-2001

(1) Dados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado; (2) Dados em Nb contido na liga; (r) revisado.

\* Preço Médio base exportação.

A Anglo América Ltda. destina toda sua produção de Nb ao mercado externo. A CBMM ampliou em 26,33% de sua comercialização de Nb contido na liga FeNb com o mercado interno totalizando em 998 ton., distribuídas entre os Estados de Minas Gerais (62,3%), nas regiões Sul/Sudeste (28,5%) e na região Nordeste (9,2%).

A empresa Anglo América Ltda., do grupo empresarial Anglo American plc, com capacidade nominal instalada de 670.000 ton./ano, produziu no ano de 2001 em suas instalações localizadas em Catalão - GO, 9.275 ton. de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério, 5.153 ton. de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado e 3.397 ton. de Nb contido na liga FeNb, representando um aumento de 23,9% em relação ao ano anterior, devido a maior demanda pelo produto e melhor teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do minério beneficiado.

A CBMM, com capital distribuído entre o Grupo Moreira Sales e a Molycorp, com capacidade instalada para produção de 50.400 ton./ano de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado, produziu, em suas instalações em Araxá-MG, 540.077 ton. de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério beneficiado, 33.886 ton. de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado, 21.467 ton. de nióbio contido na liga FeNb e 2.632 ton. de óxido de nióbio. Observa-se que toda a produção da empresa apresentou um significativo crescimento em relação ao ano anterior, sendo que o óxido de nióbio foi o que registrou o maior aumento (106,6%). O aumento na produção foi resultado na melhoria nas vendas em relação ao ano anterior, resultado do bom desempenho da indústria automobilística e aeronáutica, principalmente a européia, em razão da exigência de materiais mais leves e resistentes.

### 3 TÂNTALO

#### 3.1 Reservas

As reservas mundiais de tântalo, segundo publicação do *Mineral Commodity Summaries* (USGS–Jan/2002), sofreram modificações expressivas, onde a chamada reserva base passou de 60 mil ton. para 120 mil ton. e as reservas economicamente recuperáveis passaram de 28 mil ton. para 39 mil ton..

A reavaliação das reservas (setembro/2001) da Mina Pitinga (Mineração Taboca do Grupo Paranapanema) indica uma ampliação em 38% das reservas totais brasileiras, que somam 88.760 ton., que são discriminadas em reserva medida de 39.360 ton. e reserva indicada de 49.400 ton..

Outros estados que detêm reservas de columbita e tantalita são: Minas Gerais com 444 ton. (0,5% das reservas brasileiras), e outros estados que não possuem reservas dimensionadas até o momento, como o Ceará, a Bahia, a Paraíba, o Rio Grande do Norte e Rondônia.

As reservas australianas também são importantes pois representam 32,0% das reservas mundiais, sendo administradas pela empresa *Sons of Gwalia, Ltd*, em sua maior parte, nas minas de *Greenbushes* e *Wodgina*. Estas totalizam 51,36 mil ton., e, segundo seu presidente, Mr. Peter Lalor (2001 - a mina de *Greenbushes* é a maior reserva mundial e a mina de *Wodgina* é a segunda maior reserva mundial de tântalo.

Outros países que se destacam com reservas não avaliadas ou não publicadas, são: Namíbia, Zimbábwe, Cazaquistão, Etiópia e Uganda.

No Quadro 6 pode ser visualizada a relação dos principais países produtores de tântalo.

Quadro 6: Reserva e Produção Mundial de Tântalo.

Quadro 6: Reserva e Produção Mundial de Tântalo.

Países	Reservas (ton.)		Produção (ton.)		
	2001 <sup>(e)</sup>	%	2000 <sup>(r)</sup>	2001 <sup>(p)</sup>	%
Brasil	89.204	49,4	235	256	14,1
Austrália	58.000	32,0	585	900	49,5
Canadá	5.000	2,8	68	50	2,7
China	8.370	4,6	109	...	...
África Central (Congo, Ruanda e Burundi)	4.500	2,5	454	300	16,5
Malásia	950	0,5	23	100	5,5
Nigéria	7.000	3,9	9	4	0,2
Tailândia	7.700	4,3	95	100	5,5
Etiópia	...	...	54	50	2,7
Rússia/Cazaquistão	...	...	45	40	2,2
Outros	...	...	23	20	1,1
TOTAL	180.724	100,0	1.700	1.820	100

Fontes:DNPM/8<sup>a</sup>Ds, Mineral Commodity Summaries-January/2002 e TIC - Tantalum-Niobium International Study Center- Bulletin N° 108 – December 2001 .

Notas: (p) preliminar (e) estimada (r) revisado

O Brasil ocupa a segunda posição entre os países produtores de minério de tântalo, ficando atrás da Austrália a qual detém 49,5% da produção mundial. A produção brasileira de tântalo no ano 2000 foi de 216 toneladas. O país é importador de produtos industrializados e concentrados de tântalo, sendo estes provenientes principalmente dos Estados Unidos, Bélgica, Venezuela, Áustria, Estônia, África do Sul, Países Baixos e Alemanha.

### 3.2 Produção e consumo de tântalo

O consumo doméstico de tântalo é direcionado à obtenção de produtos industrializados, principalmente na forma de componentes para a indústria eletrônica e de concentrados para a produção de óxidos, importados dos países mais desenvolvidos.

No Quadro 7 pode ser verificada as principais estatísticas de produção, importação e preços de tântalo no Brasil desde 1999 a 2001.

Quadro 7: Principais Estatísticas do Tântalo no Brasil.

Discriminação		1999 <sup>(r)</sup>	2000 <sup>(r)</sup>	2001 <sup>(p)</sup>
Produção:	Minério concentrado ( ton. )	201	235	256
Importação:	Manufaturados, concentrados e compostos químicos ( ton. )	112	340	467
	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	419	756	1,086
Exportação:	Minério concentrado e ligas ( ton. )	75	148	443
	(10 <sup>3</sup> US\$-FOB)	805	1,337	8,655
Preços:	Liga Fe-Nb-Ta (US\$/kg)	6.00	6.00	6.00
	Tantalita (USA) (US\$/lb)	35.00	191.00	39.00
	Tantalita 30-35% – Spot (US\$/lb) (Londres)	33.00	200.00	35.00

Fontes: Paranapanema/2002, Mineral Commodity Summaries-Jan/2002, DNPM – DIRIN MDIC – SECEX/2002.

Notas: (p) Preliminar (e) Estimada (r) Revisado

As exportações brasileiras são feitas na forma de concentrados de Columbita – Tantalita, ligas de Ferro-Nióbio-Tântalo e, atualmente, na forma de óxido de tântalo. Nossos principais mercados, em 2001, foram China, Hong Kong, Alemanha, Países Baixos e Estados Unidos.

#### 4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Balanço Mineral Brasileiro, Brasília, DNPM, 2001.

PIRES, J. S.; BORRELLI, M.; FERRON, J. T. M. M.; SALVADOR, J. C. 1998. Relatório Geoestatístico e Resumo da Otimização da Cava de 13Mt/ano – Projeto Rocha São. Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda. 52 p.

Mineral Commodity Summaries-January/2002.

TIC - Tantalum-Niobium International Study Center- Bulletin Nº 108 – December 2001.

## **ANEXO 2**

### **Estudo de Inclusões Fluidas no Depósito Criolítico Maciço do Granito Madeira na Mina de Pitinga, Amazonas, Brasil: resultados preliminares**

VII Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém, 2001

## **Estudo de Inclusões no Depósito Criolítico Maciço do Granito Madeira na Mina de Pitinga , Amazonas, Brasil: resultados preliminares**

O.O.R. Minuzzi (1); F.F.N da Rocha (2) A. Bastos Neto (3); L.H. Ronchi (4); J.M.T.M Ferron (5)

(1) Mineração taboca S.A., Curso de Pós-Graduação em Geociências (UFGRS), [ominuzzi@mamore.com.br](mailto:ominuzzi@mamore.com.br); (2)Curso de Pós Graduação em Geociências (UFGRS) [flavio-rocha\\_br@yahoo.com.br](mailto:flavio-rocha_br@yahoo.com.br); (3) Centro de estudos em Petrologia e Geoquímica (URRGS), [artur.bastos@urfgs.br](mailto:artur.bastos@urfgs.br); (4) Universidade do vale do Rio dos SINOS, [rochi@euler.unisinus.br](mailto:rochi@euler.unisinus.br) (5) Mineração Taboca S.A., [jmaximino@mamore.com.br](mailto:jmaximino@mamore.com.br)

### **Intrdução**

Os resultados preliminares de um estudo de inclusões fluídas (IF) sobre o depósito criolítico maciço de Pitinga sugerem forte contribuição de fluídos magmáticos. Trata-se de um depósito conhecido apenas por sondagem e que ocorre associado ao Granito Madeira no qual encontrem-se a principal jazida de Sn do Brasil , além de Nb , Ta, Zr, Y e ETR de grande potencial econômico .Destaca-se ser este o único depósito criolítico passível de exploração presentemente conhecido no mundo, pois a mina de Ivigtut, na Groenlândia ,teve suas reservas esgotadas am 1986. O objetivo do trabalho é contribuir para as investigações da gênese dos bolsões de criolita maciça e das suas relações com as demais mineralizações no contexto da evolução pós-magmática do Granito Madeira.

A jazida de Pitinga situa-se no limite oeste da Província Amazônica Central, núcleo cratônico (3,0 a 2,6 Ga) afetado por magmatismo anorgênico (2,0 a 1,6 Ga) intraplaca (Sato 1998). A área é constituída por rochas vulcânicas ácidas e piroclásticas do grupo Irocumé e sedimentos de Formação Urupi, introduzidos pelo Granito Água Boa e Madeira. As mineralizações de Sn e criolita ocorrem num *stock* de albita-granito subsolvos, com teores muito alto de F, Sn, Nb, Zr, U, Th, Zn, ETR, Li e Rb. O albita-granito tem um fácies de núcleo magmático, peralcalino, portador de criolita e um fácies de borda auto-metassomático peraluminoso, portador de fluorita (Costi 2000). Este *stock* faz parte do Granito Madeira (idade U/Pb de 1832 Ma) composto, também, por hornblenda-monzogranitos metaluminosos e biotita-granitos para luminosos (Costi *et al.* 2000). Os bolsões criolíticos maciços inserem-se no fácies de núcleo, formando duas zonas criolíticas principais (A e B) nas profundidades de 159 e 300 m (Teixeira *et al.* 1992).

### **Inclusões fluídas**

As IF na criolita, que não apresenta evidências de deformação, são, em geral, intracristalinas, ocupando planos de crescimento do mineral, fato constatado para todas as morfologias de IF descritas. Em virtude do baixo índice de refração da criolita, em muitos casos, a morfologia só pode ser observada durante o congelamento. Os tipos de IF identificadas na criolita são monofásica líquida; bifásica (líquido e sólido); bifásica (líquido e gás, figura 1b); trifásica (líquido, gás e sólido Figura 1a); multifásica (poli-sólidos). Predominam as bifásicas (líquido e gás) e trifásicas (líquido gás e sólido). Não se observou nenhuma relação entre os tipos de preenchimento e as morfologias das inclusões fluídas. As formas predominantes são amebóides e oblatas, seguidas pelas

aproximadamente cúbicas. Também ocorrem IF tubulares e vermiformes (média de 15 um). As demais tendem a ser menores (média de 8 um), raramente atingindo 20 um. O grau de preenchimento das IF bifásicas (líquido e gás) é variável entre 0,7 e 0,9. Nas IF com minerais de saturação, as fases sólidas podem apresentar variações muito grandes, ocorrendo pequenos cristais em grandes cavidades, assim como grandes cristais em cavidades comparativamente pequenas. Nas IF bifásicas (líquido e sólidos) e trifásicas (líquido, gás e sólido). Não se observou nenhuma relação entre os tipos de oblatas, seguidas pelas aproximadamente cúbicas. Também ocorrem IF tubulares e vermiformes. As maiores IF são da ordem de 45 um sendo, em geral, amebóides e vermiformes (média de 15 um). As demais tendem a ser menores (média de 8 um), raramente atingindo 20 um. O grau de preenchimento das IF bifásicas (líquido e gás) é variável entre 0,7 e 0,9. Nas IF com minerais de saturação, as fases sólidas podem apresentar variações muito grandes, ocorrendo pequenos cristais em grandes cavidades, assim como grandes cristais em cavidades comparativamente pequenas. Nas IF bifásicas (líquidos e sólidos) e trifásicas (líquido, gás e sólido) o sólido é halita. Nas inclusões multifásicas polisólidos a halita está sempre presente, acompanhada por até três outros minerais de saturação. Foram tentativamente identificados ao microscópio petrográfico a anidrita (cristais de hábito prismático) e óxidos (de coloração ocre avermelhado). Um terceiro mineral forma cristais anédricos não identificados. O quartzo ocorre subordinadamente no minério criolítico, sem evidências de deformação, e com textura intercrescimento gráfico entre ele e a criolita. As IF são bifásicas (líquido e gás) com morfologias de cristais negativos e oblatas, o grau de preenchimento é de 0,80.

As IF bifásicas (líquido e sólido) são do sistema NaCl-KCl com salinidades predominantemente muito baixas (em torno de 3% em eq. NaCl), observando-se algumas mais salinas (até em 18% em eq. NaCl) que tendem a ocorrer na criolita da zona A. As temperaturas de homogeneização (Th) dessas inclusões variam de 150 graus Celsius a 300 graus Celsius com grande concentração de resultados em 230 graus Celsius. As IF trifásicas (líquido, gás e sólido) pertencem ao mesmo sistema. A homogeneização da fase vapor ocorre no intervalo 150-300 graus Celsius, mas as inclusões crepitam em torno de 350°C, antes da dissolução final da fase sólida. Para as IF multifásicas não se obteve boas determinações de eutético e persistiu problema de crepitação no aquecimento. As medidas de Th nestas IF deverão ser efetuadas com o uso de uma platina especial (sob pressão).

Na análise do MEV, confirmou-se a ausência de deformação da criolita. Os minerais identificados nas cavidades de IF foram, mais frequentemente, halita (anédrica ou cúbica, figura 1c) e, subordinadamente, calcita (figura 1e), quartzo, siderita (figura 1f) e pirocloro (sólido acidental?). As cavidades apresentam formas poligonais com as paredes lisas ou, mais raramente, com cristais de criolita voltados para o seu interior, conferindo um aspecto geódico. As trilhas de inclusões aparentam estar controladas por planos de crescimento da criolita, não havendo sinais de fraturas seladas (inclusões secundárias ou pseudo-secundárias). Mais raramente, observou-se cavidades com sinais de corrosão na parede, contendo calcita como mineral de saturação.

### **Conclusões preliminares**

Nos estudos anteriores do Granito Madeira e suas mineralizações de Sn e criolita situadas acima dos bolsões aqui enfocados, atribuiu-se uma origem magmática para a criolita (Lenharo *et al.* 2000; Costi *et al.* 2000). No caso dos bolsões maciços estudados, acredita-se que uma evolução inicial em estágio magmático seja plenamente compatível. No entanto, mesmo não se dispondo, ainda, de dados de Th para alguns tipos de IF, pode-se afirmar que as características atuais do depósito são, em grande

parte, relacionadas a eventos pós magmáticos, fato este apoiado pela associação de IF acima descrita (Sheperd *et al.*, 1985). As IF encontradas têm características de inclusões primárias em relação a eventos de cristalização de criolita. As baixas temperaturas de homogeneização, tanto na criolita como no quartzo, e a ausência de deformação sobre o minério sugerem que o depósito sofreu processo de remobilização/recristalização até temperaturas da ordem de 150 graus Celsius. No depósito de Ivigtut (Pauli & Bailey, 1999), as IF consideradas primárias e de origem magmática são as de Th mais altas (até 555 graus Celsius) e com CO<sub>2</sub>. neste depósito, ocorrem IF aquosas salinas,. De Th mais baixas, relacionadas a fluidos hidrotermais. A abundância destas últimas IF foi associada à importante deformação do minério. No caso de Pitinga, destaca-se a ausência de IF com CO<sub>2</sub>. É possível que IF carbônicas e aquo-carbônicas tenham se formado durante o evento magmático, tendo sido modificadas durante os processos posteriores. As raras IF com carbonatos poderiam representar estas inclusões. Por outro lado, é possível que o fluido original tenha sido aquoso e que as IF encontradas na criolita apresentem os decréscimos graduais da temperatura e da salinidade do sistema, ao longo dos quais o minério sofreu remobilizações e recristalizações adquirindo suas características atuais.

## Referências

Costi, H.T. 2000. *Petrologia de granitos alcalinos com alto teor de flúor mineralizados em metais raros: o exemplo da mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Univ. Federal do Pará, Belém, Tese de doutoramento, 345 p.

Costi, H.T.; Dall'Agnol, R.; Ramô, O.T.; Pichavant, M. 2000. Geochemistry and Nd isotopes of the paleoproterozoic tin-bearing granites from Pitinga, Amazonian Craton, Brazil. 31 International Geological Congress, Rio de Janeiro, Brazil. Abstract Volume (CDROM)

Lenharo, S.L.R.; Pollard, P.J.; Born, H. 2000. Magmatic cassiterite and cryolite mineralization in the peralkaline albite granite from Pitinga. 31 international Geological Congress, Rio de Janeiro, Brazil. Abstract Volume (CDROM).

Pauly, H.; Bailey, C. 1999. Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Meddelelser om Groenland, Geoscience* 37:60p.

Sheperd, T.S.; Rankin, A.H.; Alderton, D.M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Ed. Blackie, London, 239p.

Teixeira, J.T.; Costi, H.T.; Minuzzi, O.R.R.; Soares, E.A.A. 1992. depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito –mina de Pitinga (AM). In: SBG, Cong. Bras. Geol., 37 São Paulo, Resumos expandidos.

**ANEXO 3**

**RECONHECIMENTO DE UMA MEGA-ESTRUTURA NO  
DISTRITO MINEIRO DE PITINGA-AM: DADOS PRELIMINARES  
A PARTIR DA APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE  
PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS LANDSAT ETM+**

II Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, Belém, 2003

## Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados

### RECONHECIMENTO DE UMA MEGA-ESTRUTURA NO DESTRITO MINEIRO DE PITINGA-AM: DADOS PRELIMINARES A PARTIR DA APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS LANDSAT ETM+

Ferron J. M. T.<sup>1</sup>, Bastos Neto A. C.<sup>2</sup>, Rolim S. B. A.<sup>2</sup>, Hoff R.<sup>2</sup>, Umann L.<sup>2</sup>, Minuzzi O. R. R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mineração Teboca S. A. (jmaximino@mamore.com.br)

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O destrito mineiro de Pitinga localiza-se nos municípios de Presicente Figueiredo e Urucará, no nordeste do Estado do Amazonas. A região enquadra-se na porção norte do Cráton Amazônico. No destrito predominam rochas vulcânicas ácidas e intermediárias e piroclásticas associadas e pertencentes ao Grupo Irocumé de idade  $1888 \pm 3$  Ma. Estas rochas são intrudidas por corpos graníticos do Proterozóico Inferior. A mineralização econômica conhecida está associada a dois destes corpos: O Granito Madeira (60km<sup>2</sup>) e o granito Água Boa (360km<sup>2</sup>). O primeiro apresenta mineralizações de Sn, Nb, Ta, Zr, ETR e flúor (criolita) constituindo, provavelmente, o único exemplo mundial com as mineralizações acima associadas em um mesmo corpo granítico. O segundo apresenta mineralizações de Sn associadas a topázio granito, a greisens e a episienitos sódicos.

Este estudo objetivou contribuir para a caracterização do arcabouço geológico-regional por meio de técnicas de sensoriamento remoto. Em função da densa cobertura vegetal, adotou-se como metodologia de trabalho a geração de produtos que realçassem, principalmente, os atributos texturais das imagens do LANDSAT 7 ETM+. Entre as técnicas de realce utilizadas destacam-se as composições coloridas R4, G3, B5 e R4, G5, B7 (seleção pela técnica IOF), a razão entre bandas R4/3, G4, B5 e uma composição colorida a partir do produto da análise de principais componentes (RPC1, GPC2, BPC3), entre outras.

Os resultados permitiram a identificação de uma mega-estrutura em forma de arco de dimensões superiores a 120 km e direção geral WNW-ESE que, aparentemente, exerce um forte controle estrutural na colocação dos granitos mineralizados Água Boa e Madeira, assim como de outros corpos existentes na área ainda pouco ou nada estudados. Em seu flanco norte, ocorre o alinhamento dos corpos graníticos Água Boa, Bom Futuro e Alto Pitinga e em seu flanco sul, dos granitos Simão, Rastro e Castanho. O granito Madeira situa-se na zona de fechamento na parte oeste da estrutura. Vastas áreas de ocorrências de rochas vulcânicas do grupo Irocumé e sedimentares da Formação Urupi, ou rochas mais antigas, como o Adamelito Água Branca, mostram arranjos espaciais concordantes com a estrutura sugerida. Esta mega-estrutura arqueada aparentemente envolve, com certo grau de concentridade, a estrutura sinformal de amplitude regional (60 km por 25 km) denominada Braquissinclinal Pitinga (Veiga Jr. et. al. 1979) constituída por sedimentos Urupi, intercalados por *sill* de natureza básica toleítica denominado Formação Quarenta Ilhas.

O reconhecimento desta estrutura fornece informações substanciais ao entendimento geológico-geotectônico regional e abre novas e importantes possibilidades prospectivas para a região. Trabalhos em andamento visam caracterizar a geometria da estrutura e reconstituir as relações cronológicas entre sua formação e o posicionamento dos granitos.

## **ANEXO 4**

### **INVESTIGAÇÃO DOS DEPÓSITOS VULCÂNICOS DO GRUPO IRICOUMÉ NA PORÇÃO LESTE DO GRANITO EUROPA – MINA PITINGA, CRÁTON AMAZÔNICO**

XV Salão de Iniciação Científica, Livro de Resumos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

## **INVESTIGAÇÃO DOS DEPÓSITOS VULCÂVICOS DO GRUPO IROCUMÉ NA PORÇÃO LESTE DO GRANITO EUROPA – MINA PITINGA, CRÁTON AMAZÔNICO.**

*Ronaldo Pierosan, Maurício Prado, Artur César Bastos Neto, José Tadeu Maximino Mirras Ferron, Orlando Renato Rigon Minuzzi, Evandro Fernandes De Lima (orient.)*  
(Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, UFRGS).

A província de Pitinga, o maior distrito produtor de estanho do Brasil, está localizada na porção sul do Escudo das Guianas no Cráton Amazônico. Os dados geocronológicos desta região sugerem uma evolução crustal iniciada no Paleoproterozóico e finalizada no Mesoproterozóico, sendo a maior unidade geológica da região constituída por vulcanitos félsicos do Grupo Irocumé (Supergrupo Uatumã) que são intrudidos por granitos rapakivi tipo-A. O mapeamento geológico dos vulcanitos encaixantes em um dos corpos graníticos (Granito Europa), localizado a 12km da mina Pitinga, permitiu identificar três depósitos vulcânicos associados a uma unidade hipabissal. O depósito ignimbrítico rico em cristais caracteriza-se pela abundância de fenocristais com hábito clástico a subédrico, circundados por matriz constituída de púmices e raros litoclastos com textura eutaxítica incipiente. Os tufos finos de queda são maciços e por vezes possuem estruturas planares, ocorrendo fraturas perlíticas localizadas. A estreita relação espacial dos tufos com os ignimbritos, a regularidade granulométrica e a composição granulométrica sugerem uma relação genética a esses depósitos piroclásticos. Os arenitos sílticos tufáceos representam acumulações vulcanoclásticas ressedimentadas com estruturas plano-paralelas, onde os constituintes mantêm, em parte, as texturas primárias. Percentualmente predominam cristaloclastos félsicos (quartzo+plagioclásio) que são envolvidos por uma matriz rica em cinza e púmices. A unidade hiabissal riolítica possui textura porfírica, com quartzo globulares e feldspato potássio subédricos a euédricos (4 mm), além de raros plagioclásios imersos em uma matriz quartzo-feldspática microcristalina. O expressivo volume de rochas vulcânicas na área, especialmente de depósitos piroclásticos associados a intrusões graníticas epizonais, em alguns casos com geometria anelar, sugerem um ambiente do tipo caldeira. Pode-se especular que alguns destes corpos graníticos, como o Europa, pode ter sido gerado em estágios de ressurgência.

## **ANEXO 5**

### **A COLUMBITIZAÇÃO DO PIROCLORO DA SUBFÁCIES ALBITA GRANITO DE NÚCLEO DO GRANITO MADEIRA, PITINGA - AM**

I Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Gramado, 2005.

## A COLUMBITIZAÇÃO DO PIROCLORO DA SUBFÁCIES ALBITA-GRANITO DE NÚCLEO DO GRANITO MADEIRA, PITINGA –AM

**ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI<sup>1</sup>, ARTUR CEZAR BASTOS NETO<sup>1</sup>, & VITOR PAULO PEREIRA<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>**Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Geociências, Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – RS, CEP. 91501-970; E-mails: ominuzzi@ofm.com.br; Artur.bastos@ufrgs.br; Vitor.pereira@ufrgs.br**

A área de Pitinga localiza-se na porção sul do Escudo das Guianas (Almeida *et al.* 1981; Gibbs e Barron, 1983) e faz parte da Província Amazônica Central de Tassinari *et al.* (1999) e da província Tapajós- Parima de Santos (2000). A maior parte da área de Pitinga é constituída por rochas vulcânicas ácidas e piroclásticas do Grupo Irocumé, com idade U-Pb em zircão de 1962 (+42-33) Ma (Shobbenhaus *et al.*, 1994) e <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb em zircão de 1888 ± Ma (Costi *et al.*, 2000 *apud* Costi 2000). Granitos tipo A intrudem as rochas do Grupo Irocumé, onde se destacam os corpos intrusivos multifásicos Madeira e Água Boa, por serem portadores do minério primário de Sn (Horbe *et al.*, 1991).

Costi (2000) dividiu o Granito Madeira nas faces anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito, feldspato-alcalino granito hipersolvus porfirítico e albita-granito (figura 1). O minério primário está associado à fácies albita do Granito Madeira, que contém um depósito de Sn de classe mundial e importantes reservas de Nb, Ta, ETR, Y e F (criolita=Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). As mineralizações neste granito têm características incomuns, pois sua afinidade peralcalina não é favorável a mineralização de Sn e não existe modelo que explique, para rochas deste tipo, a associação deste elemento com o Nb e o Ta. Este autor subdividiu a fácies albita-granito nas subfácies albita-granito de borda (AGB) e albita-granito de núcleo (AGN), sendo a AGN um granito subsolvus porfirítico ou seriado com granulação fina a média, constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico. Os minerais varietais são criolita, mica escura tetra-ferrífera, polilitionita e riebeckita. As fases acessórias são zircão, cassiterita, minerais do grupo do pirocloro e torita. A subfácies AGB é similar a fácies AGN, diferenciando-se desta por ser fortemente alterada. A assembléia mineral é composta por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais fluorita, cassiterita, zircão, hematita, torita e columbita.

Na subfácies AGN existe um depósito criolítico maciço, minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb/Ta (principalmente pirocloro), enquanto que na subfácies AGB ocorre a mineralização subeconômica de fluorita e minério de Nb/Ta (principalmente columbita). Os minérios de Nb/Ta disseminados apresentam uma zonação vertical caracterizada pelo decréscimo dos teores em profundidade, porém suas curvas de isso teores aprofundam-se marcadamente na zona do depósito criolítico maciço. Na subfácies AGN o pirocloro magmático (U-Pb-pirocloro, com teores relativamente altos de Sn) foi alterado pelo fluido responsável pela mineralização criolítica, cujo aporte ascendente ocorreu pela zona central do albita granito. A alteração do pirocloro ocorreu de forma heterogênea e promoveu a perda de Pb e o enriquecimento relativo em U e Nb, formando, num estágio inicial, Pb-U-pirocloro. Na fase final de alteração há perda de U e transformação do pirocloro em columbita, com enriquecimento relativo de Sn, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O aumento das vacâncias no sítio A do pirocloro e a formação de columbita (transformação reconstrutiva). Neste processo as assinaturas geoquímicas do Sn e do U da columbita permanecem similares às do pirocloro, porém, concomitante ao empobrecimento em Pb, o pirocloro teve enriquecimento relativo em Nb, Ta, Ca, F, Ce, e Sn e o empobrecimento em Fe total.

Segundo Costi (2000), a oxidação das bordas do corpo de albita granito teria originado a subfácies AGB. A zonação da mineralização de Nb/Ta do Granito Madeira (pirocloro na subfácies AGN e columbita na subfácies AGB) seria, portanto, consequência desta oxidação da borda do corpo. No presente trabalho, verificou-se um quadro bem mais complexo, pois a columbita ocorre também na subfácies AGN e é muito mais abundante em profundidade, junto às zonas criolíticas mais profundas, onde a razão  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  indica ter sido um ambiente redutor. Por outro lado, as variações desta razão na columbita marcaram claramente a passagem gradual para um ambiente oxidante com a diminuição da profundidade, especialmente nas da região de transição entre as subfácies AGN e AGB. Deve-se destacar que na zona de transição, entre as subfácies AGN e AGB, ocorrem inversões nestas evoluções, que foram interpretadas como produto da diminuição da atividade de flúor no fluido responsável pela columbitização. As relações espaciais entre as variedades de pirocloro e a columbita no depósito criolítico maciço indicam que processo de columbitização foi promovido pelo mesmo fluido responsável pela mineralização criolítica. A redução na atividade no fluido mineralizante promoveu a alteração heterogênea do pirocloro, diferenças entre as paragêneses das subfácies AGN e AGB e a formação de minerais secundários, especialmente a uraninita, a uranotorita e o silicato de urânio, que foram identificadas por Lenharo (1998), com importantes implicações na lavra e beneficiamento do minério de Nb/Ta.

## Referências

- Almeida, F. F. M.; Hasui, Y.; Brito Neves, B. B. & Fuck, R. A. 1981. Brazilian structural Provinces. An introduction: *Earth Sci. Ver.*, **17**:1-14.
- 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 de doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará, 345p.
- Gibbs, A. K. & Barron, C. N. 1983. the Guiana Shield Reiewed. *Episodes*, **2**: 7:14.
- Horbe, M. A.; Horbe, A. C.; Costi, H. T. & Teixeira, J. T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil. *Journ. Geoch. Explor.*, **40**:227-249.
- Lenharo, S. L. R. 1998. *Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil*, tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 290p.
- Santos, J. O. S.; Hartmann, L. A.; Gaudette, H. E.; Groves, D. I.; Mcnaughton, N. J. & Fletcher, I. R. 2000. A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. *Gondwan Research*, **3**,**4**:453-488.
- Schobbenhaus, C.; Hoppe, A. & Baumann, A. 1994. Idade do magmatismo Uatumã no Norte Do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil) – primeiros resultados. *In: SBG, Congr. Brás. Geol.*, 38. Camboriú. *Anais*,**2**:395-397.

Tassinari, C. C. G.; Bettencourt, J. S.; Geraldes, M. C.; Macambira, M. J. B. & Lafon, J. M. 1999. The Amazonian Craton. *In: Tectonic Evolution of Southamérica*, Rio de Janeiro, 45-95.

## **ANEXO 6**

### **A MINERALIZAÇÃO DE CRIOLITA ASSOCIADA AO GRANITO MADEIRA NA MINA PITINGA (AMAZONAS): RESULTADOS PRELIMINARES**

I Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Gramado, 2005.

# **A MINERALIZAÇÃO DE CRIOLITA ASSOCIADA AO GRANITO MADEIRA NA MIN PITINGA (AMAZONAS): RESULTADOS PRELIMINARES**

**ORLANDO RENATO RIGON MINUZZI<sup>1</sup>, ARTUR CEZAR BASTOS NETO<sup>1</sup>, VITOR  
PAULO PEREIRA<sup>1</sup>, JAUN ANTONIO ALTAMIRO FLORES<sup>1</sup>, JOSÉ CARLOS  
FRANTZ<sup>1</sup>, LUIS HENRIQUE RONCHI<sup>2</sup>, & JOSÉ T. M. MIRRAS FERRON<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Geociências, Av.  
Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – RS, CEP. 91501-970, <sup>2</sup>Universidade do Vale do  
Rio dos Sinos (UNISINOS); E-mails: ominuzzi@ofm.com.br;  
artur.bastos@ufrgs.com.br; vitor.pereira@ufrgs.com.br; juan.flores@ufrgs.com.br;  
josé.frantz@ufrgs.com.br; ronchi@euler.unisinos.br; jmaximino@taboca.com.br**

## **INTRODUÇÃO**

No distrito mineiro de Pitinga (município de Presidente Figueiredo, Amazonas), a produção mineral foi iniciada nos anos 80 pela exploração de cassitarita aluvionar. Mais recentemente, a produção voltou-se para o minério primário associado ao Granito Madeira, que contém um depósito de Sn de classe mundial, importantes reservas de criolita, Nb e Ta (co-produtos) e de ETR e Y, que serão explorados como subprodutos. Pitinga é o segundo caso mundial de depósito de criolita passível de exploração econômica. O primeiro foi a mina de Ivigtut (Groenlândia), explorada até 1986. Este trabalho faz parte de uma série de estudos que vem sendo efetuados pelo subprojeto “Alvo Criolita de Pitinga” – do projeto CTMINERAL-FINEP “Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia” coordenado pelo DNPM e pela ADIMB.

## **CONTEXTO GEOLÓGICO**

A área de Pitinga localiza-se na porção sul do Escudo das Guianas (Almeida *et al.*, 1981), faz parte da Província Amazônica Central de Tassinari *et al.* (1999) e da Província Tapajós-Parimã de Santos *et al.* (2000). As rochas mais antigas da região são granitóides calco-alcalinos da Suíte-Água-Branca (idades Pb-Pb em zircão de  $1960 \pm 20$  Ma, Almeida *et al.*, 1997). As rochas predominantes pertencem ao Grupo Irocumé (lavas e rochaspiroclásticas ácidas com idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão de  $1888 \pm 3$  Ma, Costi *et al.*, 2000). Estas rochas são cortadas por granitos anorgênicos (tipo A), entre eles o Granito Madeira, da Suíte Intrusiva

Mapuera (Veiga Jr *et al.*, 1979). As idades obtidas para esta suíte variam de  $1689 \pm 19$  Ma (Rb-Sr, Macambira *et al.*, 1987). A  $1834 \pm 6$  Ma (U-Pb em zircão, Fuck *et al.*, 1993 e Lenharo, 1998). Na parte leste ocorrem as Formações Urupi (quartzo-arenito e arcóseos), Quarente Ilhás (gabros) e Seringa (magmatismo básico alcalino potássico), cf. Araújo Neto & Moreira (1977) Veiga Jr *et al.* (1979).

O Granito Madeira foi subdividido (Costi, 2000) em quatro fácies: anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino, feldspato alcalino granito hipersolvus e albita granito. Costi (*op cit*) determinou idades ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão) de  $1824 \pm 2$  Ma (anfíbólio-biotita sienogranito),  $1822 \pm 2$  Ma (biotita-feldspato alcalino granito) e  $1818 \pm 2$  Ma (feldspato alcalino granito hipersolvus). Fuck *et al.* (1993) e Lenharo (1998) dataram o albita granito em  $1834 \pm 6$  Ma (U-Pb em zircão) e  $1794 \pm 19$  Ma ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão por SHIRIMP), respectivamente.

A fácies albita granito tem forma alongada na direção N-S, contrastando com a direção geral NE-SW do Granito Madeira e é intrusiva nas suas encaixantes, ocorrendo nos contatos feições pegmatóides e greisenização. Esta fácies foi subdividida (Costi, 2000) em subfácies albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB). O AGN é um granito subsolvus porfirítico ou seriado com granulação fina a média, coloração acinzentada, constituído essencialmente por quartzo, albita (duas gerações) e feldspato potássico, tendo como minerais varietais criolita (duas gerações), mica escura tetra-ferrífera, polilitionita e riebeckita e como fases acessórias zircão (duas gerações), cassiterita, pirocloro (e columbita) e torita. O AGB tem textura similar à do AGN, coloração marron escura a avermelhada, é considerado resultante da oxidação do AGN, e composto por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais fluorita, cassiterita, zircão, hematita, torita e columbita.

## MINERALIZAÇÃO

No Granito Madeira, somente a fácies albita granito é mineralizada. As subfácies AGN e AGB são portadoras da mineralização de Sn. No AGN, ocorre um depósito criolítico maciço (DCM), minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb/Ta (pirocloro e columbita proveniente da columbitização do pirocloro). Os minérios disseminados apresentam zonação vertical, empobrecendo em profundidade as curvas de isótopos do Nb e Ta, entretanto aprofundam-se marcadamente na zona do DCM. As reservas de criolita disseminada são de 317 Mt com teor médio de 4,1% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . As reservas de criolita maciça são de 9,9 Mt com teor médio de 31,8% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

A criolita disseminada pertence a pelo menos duas gerações. A criolita magmática ocorre como cristais (0,02 mm a 1,05 mm) subédricos a anédricos, disseminados na matriz das rochas porfiríticas ou entremeados à albita na fração mais fina das rochas de textura seriada. Também ocorre como inclusões ovóides (0,037mm a 0,30mm) em fenocristais de quartzo (textura snowball, *cf.* Costi, 2000). Uma geração de criolita ocorre como cristais isolados ou formando agregados irregulares a arredondados de granulação média a grossa, aos quais se juntam zircão, cassiterita, torita, micas da família da polilitionita, opacos, e ocasionalmente, riebeckita. Em amostras de mão, estes aglomerados podem ser distinguidos pela tonalidade escura e dimensões até centimétricas. Por suas características texturais, Costi (*op cit*) relacionou sua formação a cavidades formadas por dissolução, preenchidas por fluidos tardi-magmáticos intersticiais ou a bolhas de fluidos ricos em F, Zr, Rb, Nb, U, Sn, Th, ETR segregados a partir do líquido que originou o AGN. Nas amostras do AGN intercaladas no DCM e no entorno deste, a criolita disseminada é mais abundante. Além das formas de ocorrências anteriormente descritas, a criolita forma auréolas envolvendo totalmente ou parcialmente cristais de zircão e de pirocloro, apresentando coroas de reação principalmente com o último mineral. Feições de corrosão também ocorrem com a cassiterita. Agregados com albita e quartzo ou com micas e zircão são frequentes e comumente associados a fissuras; o zircão é semelhante ao da geração tardis. Observa-se microfissuras preenchidas por minerais possivelmente relacionados à alteração da criolita tentativamente identificados como thonsenolita e prosopita.

O DCM ocorre em superfície na zona central do AGN e foi caracterizado a partir de um programa específico de sondagem com um total de 57 furos. Ele é constituído por um conjunto de bolsões subhorizontais de criolita que ocorre desde a cota + 78m até a cota - 163m, acumulando-se em duas zonas principais denominadas Zonas Criolíticas A (entre as cotas +78m e -36m) e B (entre as cotas -10m e 163m), respectivamente. Entre as cotas + 82m e -55m ocorrem alguns bolsões criolíticos, que podem ter constituído uma terceira zona criolítica (Zona Zero) que teria sido quase totalmente erodida. No topo da Zona Criolítica A, as partes centrais dos bolsões são horizontais a subhorizontais, mas, afastando-se da zona central, os bolsões têm mergulhos de 10° a 20° para os 4 quadrantes, configurando uma forma geral abaulada, com a concavidade voltada para baixo. Nas demais porções do DCM, os bolsões são subhorizontais. Os bolsões têm extensão de até 300m e espessuras desde centimétricas até 30m e apresentam maior continuidade lateral na base da Zona A e no topo da Zona B. A parte intermediária da Zona B é a porção do DCM onde ocorre a maior concentração de bolsões. As Zonas A e B são constituídas, portanto, por intercalações de

bolsões pegmatíticos de rocha encaixante. Na maior parte da Zona Criolítica A (e acima desta) a rocha encaixante é o AGN. Abaixo da cota +5m (parte inferior da Zona Criolítica A) ocorrem intercalações do granito hipersolvus, interdigitado, na forma de lentes, com espessuras variando de 5m a 10m, acompanhando as morfologias da base da Zona A e do topo da Zona B. O DCM é bordejado no topo e laterais por uma auréola pegmatóide (Costi, 2000), que localmente está interdigitada com os bolsões criolíticos. A auréola é constituída por lentes irregulares e amendoadas de feldspato alcalino mesopertítico associado a quartzo leitoso e hialino e, em menor proporção, por concentrações maciças de micas escuras, bem como criolita e galena sendo estas últimas de ocorrência mais localizada. O contato entre os bolsões criolíticos e a rocha encaixante pode ser marcado: (1) por uma auréola de espessura até 3cm, constituídas por micas claras (> 95%) e zircão, localmente observando-se uma forte oxidação das micas e anfibólio da encaixante; (2) por uma maior concentração de micas escuras, criolita e zircão disseminados na encaixante; e (3) pelo contato direto entre o bolsão criolítico e a encaixante, através de uma linha de contato irregular ocorrendo protuberâncias da criolita pegmatóide na encaixante.

Os bolsões são essencialmente constituídos por criolita em grãos desenvolvidos com até 15mm de diâmetro. Nos bolsões das partes superiores do DCM, ocorre criolita caramelo escuro e, subordinadamente, criolita nucleada. Nas porções intermediárias, os bolsões são constituídos em iguais proporções por criolita caramelo (aqui mais clara) e criolita nucleada. Nas partes inferiores, na maioria dos bolsões, a criolita nucleada é a predominante, a criolita caramelo é ainda mais clara e, somente aqui, ocorre a criolita branca. Por outro lado ocorrem na Zona Criolítica B, alguns bolsões constituídos só por criolita branca, com espessura variando até 2,20m, com fluorita associada. A criolita geralmente apresenta maclamento plano paralelo; maclas em xadrez são mais freqüentes na criolita de granulação mais fina (de 0,15mm a 0,37mm); outros padrões de maclamento mais complexos também ocorrem. Em fraturas afetando a criolita, ocorrem zonas de alteração associada com os mesmos minerais anteriormente descritos na criolita disseminada. Grãos maiores de criolita, em contato com grãos menores, podem apresentar fraturas paralelas ao limite do grão indicando, possivelmente, uma expansão da rede cristalina da criolita ou rotação de grãos por efeito deformacional. Os demais minerais presentes nos bolsões constituem, em conjunto, em torno de 13% (por vol.). Os silicatos (micas, quartzo, zircão, feldspato) ocorrem, em geral, com dimensões de até 0,15mm, contrastando bastante com a criolita, e distribuem-se por toda a extensão vertical do DCM. O zircão, idiomórfico e límpido, é idêntico ao da geração tardia que ocorre na encaixante. A gagarinita (fluoreto de Y e ETR) ocorre apenas desde a porção

mediana da Zona Criolítica B até a base do DCM, onde é mais abundante. Forma cristais de dimensões em geral entre 0,4mm a 1,7mm, intersticiais aos grãos de criolita ou como inclusões neste mineral. Apresenta exsolução de uma fase mineral de composição semelhante à fluocerita, mas cuja estrutura ainda não pôde ser definida (Pires, 2005).

As inclusões fluidas (IF) na criolita maciça, quartzo e zircão do DCM são semelhantes. Nos três casos, predominam as bifásicas aquosas (líquido e gás), menos comumente, ocorrem as trifásicas (líquido, gás e sólido) e, mais raramente, encontram-se IF monofásicas líquidas e gasosas. Não foi detectada fase CO<sub>2</sub>. As IF apresentaram salinidades muito variáveis entre 1 e 23% peso eq. NaCl. Na criolita, a distribuição dos resultados parece indicar a presença de dois fluidos com diferentes salinidades. Salinidades superiores 23% peso eq. NaCl também existem, como demonstrado pela existência de inclusões saturadas, com cubos de halita, porém todas crepitam durante o aquecimento. De modo geral, as temperaturas de homogeneização variam entre 350 e 500°C.

O estudo da distribuição dos ETR foi realizado em amostras das diferentes fácies do Granito Madeira e em separações minerais da criolita maciça (três tipos), da criolita magmática e criolita tardia do AGN e da fluoritadisseminada e de veio do AGB. Em diversos diagramas discriminantes (ETRP vs ETRL, por ex.) constata-se uma correlação entre os minerais separados referidos e o AGB e o AGN, enquanto que as demais fácies do Granito Madeira constituem um grupo distinto. A criolita magmática é relativamente rica em ETRT (677-1670ppm), ETRP (555-1078ppm) e Y (~200ppm), contrastando com a disseminada hidrotermal (ETRT~35ppm, ETRP~20ppm, Y~20ppm) e a maciça (ETRT~10ppm, ETRP: 0,13-11ppm, Y: 0,47-19ppm). Comparando as três variedades de criolita maciça, estes parâmetros decrescem da criolita nucleada, para a caramelo, para a branca.

Indicações de fonte foram obtidas com dados isotópicos Pb/Pb. As análises de rocha total, representada por um granito albitizado, e os minerais que fazem parte do minério e de sua alteração, como K-feldspato, pirocloro e galena, indicaram a presença de fontes múltiplas na geração do sistema. Um grupo de três amostras, que apresenta razões mais baixas de Pb<sup>206</sup>/Pb<sup>204</sup>, Pb<sup>207</sup>/Pb<sup>204</sup>, Pb<sup>208</sup>/Pb<sup>204</sup>, tem assinatura de fonte a partir de crosta inferior. Uma destas amostras está no limite entre valores de crosta inferior e MORB. Um grupo maior, composto por quatro amostras, tem razões mais altas de Pb<sup>206</sup>/Pb<sup>204</sup>, Pb<sup>207</sup>/Pb<sup>204</sup>, Pb<sup>208</sup>/Pb<sup>204</sup> e tem assinatura de fonte a partir de material de crosta superior. A idade sugerida para todo o sistema, envolvendo granito albitizado, K-feldspato, pirocloro e galena, é de 1686 Ma, com um erro de +110/-170 Ma. O erro elevado é persistente para diferentes combinações de dados envolvendo separações minerais e rocha total.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os modelos genéticos em discussão para a mineralização polimetálica do Granito Madeira são o metassomático e o magmático. Horbe *et al.* (1991) e Teixeira *et al.* (1992) associaram a mineralização à formação de um apogranito. Lenharo (1998) e Costi (2000) consideram o albita granito uma rocha magmática. Para Lenharo (*op cit.*) a formação do DCM é ligada a imiscibilidade de líquidos; para Costi (*op cit.*) o DCM formou-se a partir de fluidos residuais extremamente enriquecidos em F. No estágio atual desta pesquisa, o albita granito é considerado uma rocha essencialmente magmática, assim como as mineralizações de Sn, Nb, Ta e parte da criolita disseminada. Sua origem, entretanto, parece ter sido desvinculada das demais fácies do Granito Madeira. Ele foi afetado por um importante hidrotermalismo, em grande parte controlado por estrutura N-S na sua zona central e envolvendo, também, fluidos meteóricos. Este hidrotermalismo foi responsável pela formação do DCM na seqüência criolita nucleada, caramelo e branca e por parte da mineralização disseminada (criolita e zircão tardios, com albita *cheesboard* associada).

## Referências

- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck R.A. 1991. Brazilian Structural Provinces. An introduction: *Earth Sci. Ver.*, **17**:1-29.
- Almeida, F.F.M., Frag, L.M.B., Macambira, M.J.B. 1997. New geochronological data of calcalkaline granitoids of Roraima State, Brazil. *In*: South Am. Symp. Of Isotope, Geology, Abstract, p.34-35.
- Araújo Neto, H. & Moreira, H.L. 1977. Projeto Estanho do Abonari. Manaus, DNPM/CPRM, Relatório Final, v.2.
- 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 de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará, 345p.
- 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. *Int. Geol. Review*, **4**:832-849.
- Fuck, R.A., Pimental, M.M., Machado, N., Daoud, W.K. 1993. Idade U-Pb do Granito Madeira, Pitinga (AM). *In*: Congresso Brasileiro de Geoquímica, Anais, p.246-248.

- Horbe, M.A.; Horbe, A.C.; Costi, H.T. & Teixeira, J.T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil. *Journ. Geoch. Explor.*, **40**: 227-249.
- Lenharo, S.L.R. 1998. *Evolução Magmática e Modelo Metelogenético dos Granitos Mineralizados de Região de Pitinga, Amazonas, Brasil*, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 290p.
- Macambira, M.J.B., Teixeira, J.T., Daoud, W.K., Costi, H.T. 1987. Geochemistry, mineralizations and age of tin-bearing granites from Pitinga, northwestern Brazil. *In: Int. Symp. Of Granites and Associated Mineralizations, Annals*, p.245-249.
- Pires, A.C. 2005. A gargarinita e fases associadas no Granito Madeira (Pitinga, Amazonas). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 122p.
- Santos, J.O.S.; Hartmann, L.A.; Gaudette, H.E.; Groves, D.I.; Mcnaughton, N.J. & Fletcher, I.R. 2000. A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. *Gondwan Research*, **4**: 453-488.
- Tassinari, C.C.G.; Bettencourt, J.S.; Geraldés, M.C.; Macambira, M.J.B.; Lafon, J.M. 1999. The Amazonian Craton. *In: Tectonic Evolution of Southamerica*, p.41-95.
- Teixeira, J.T.; Costi, H.T.; Minuzzi, O.R.R. & Soares, E.A.A. 1992. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito - Mina do Pitinga (AM). *In: Congresso Brasileiro de Geologia*, 37. São Paulo, Anais, SBG, **1**: 212-213.
- 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. Manaus, DNPM/CPRM, Relatório Final, v7.

**ANEXO 7****A GAGARINITA-(Y) DO GRANITO MADEIRA (PITINGA,  
AMAZONAS): EXSOLUÇÃO DE ETRL A PARTIR DE  
FLUORETO METAESTÁVEL E A FORMAÇÃO DE UM  
POSSÍVEL NOVO MINERAL SEMELHANTE A FLUOCERITA**

Artigo submetido à Revista Brasileira de Geociências em 2004

**A GAGARINITA-(Y) DO GRANITO MADEIRA (PITINGA, AMAZONAS):  
EXSOLUÇÃO DE ETRL A PARTIR DE FLUORETO METAESTÁVEL E A  
FORMAÇÃO DE UM POSSÍVEL NOVO MINERAL SEMELHANTE A  
FLUOCERITA**

Amanda Cristina Pires<sup>1</sup>, Artur Cezar Bastos Neto<sup>1</sup>, Vitor Paulo Pereira<sup>1</sup>, Nilson Francisquini Botelho<sup>2</sup>, Orlando Renato Rigon Minuzzi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Caixa Postal 15001. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP 90501-970. Porto Alegre, RS. E-mails: apires81@yahoo.com.br; artur.bastos@ufrgs.br; vitor.pereira@ufrgs.br; ominuzzi@ufrgs.br.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte. CEP 70910-900. Brasília, DF. E-mail: nilsonfb@unb.br.

**Resumo**

O trabalho descreve a gagarinita-(Y) das porções mineralizadas em criolita localizados na base do Depósito Criolítico Maciço associado à fácies albita granito do Granito Madeira (1.8Ma), na jazida de Pitinga. Os cristais são anédricos, com até 7mm, intersticiais ou inclusos na criolita. A composição ( $\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,58}\text{Y}_{1,01}\text{ETR}_{0,39}\text{F}_{5,81}$ ) é caracterizada por enriquecimento em ETRP. Ocorrem texturas de exsolução (pela primeira vez descritas em fluoretos) com padrões desde irregulares e sem orientação, até *strings* e *stringlets*. A composição da fase exsolvida ( $\text{Ce}_{0,53-0,66}\text{La}_{0,09-0,26}\text{Nd}_{0,08-0,26}\text{Sm}_{0,01-0,04}\text{Eu}_{0,01}\text{Y}_{0-0,03}\text{F}_{3,3-4,14}$ ) é similar à da fluocerita, cujos picos, entretanto, não aparecem nos difratogramas. Seu diagrama multi-elementar de ETR mostra um fracionamento, com empobrecimento contínuo de ETRP. A gagarinita inicial ( $\text{Na}_{0,19}\text{Ca}_{0,48}\text{Y}_{0,83}\text{ETR}_{0,69}\text{F}_{6,27}$ ), reconstituída na proporção modal das fases hospedeira e exsolvida, tem conteúdo em ETRL muito acima do encontrado em gagarinitas naturais. Antes da exsolução, o sistema mineral comportava-se como uma solução sólida ( $\square + 2\text{ETR}^{3+} \Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{3+}$ ), originando uma gagarinita metaestável excepcionalmente rica em ETRL (cátions maiores) cuja presença é compensada por vacâncias no sítio VI. Com o resfriamento, exsolveram-se apenas os ETR com raios iônicos maiores do que o do Sm. A gagarinita hospedeira manteve os conteúdos de Y, ETRP e Na, estabilizando-se uma estrutura com menos vacâncias e melhor balanço de cargas. A fase exsolvida, com uma razão cátions/fluór= 1/3, dificilmente poderia ter estrutura semelhante à da gagarinita. Serão necessários estudos subseqüentes para definição de sua natureza e relação com a fluocerita.

Palavras chaves: exsolução, gagarinita, Pitinga

## Abstract

### THE (Y)-GAGARINITE OF MADEIRA GRANITE (PITINGA, AMAZONAS): EXSOLUTION OF LREE FROM METAESTABLE FLUORIDE AND THE FORMATION OF A POSSIBLE NEW MINERAL SIMILAR TO FLUOCERITE

This research describes the (Y)-gagarinite of the criolitic mineralized portions at the bottom of the Massive Criolitic Deposit, associated to the albite granite facies of the Madeira Granite (1.8Ma) at the Pitinga deposit. The gagarinite shows anhedral crystals, up to 7mm, which are either interstitial or included in the criolite. Its composition ( $\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,58}\text{Y}_{1,01}\text{REE}_{0,39}\text{F}_{5,81}$ ) is characterized by enrichment in HREE. There occur exsolution textures (which were described for the first time in fluorides) with several patterns, varying from irregular without orientation to strings and stringlets. The composition of the exsolved phase ( $\text{Ce}_{0,53-0,66}\text{La}_{0,09-0,26}\text{Nd}_{0,08-0,26}\text{Sm}_{0,01-0,04}\text{Eu}_{0,01}\text{Y}_{0,03}\text{F}_{3,3-4,14}$ ) is similar to the composition of the fluocerite, which peaks, however, don't appear in the XR spectrum. Its REE multi-elementary diagram shows fractionation with continuous HREE depletion. The initial gagarinite ( $\text{Na}_{0,19}\text{Ca}_{0,48}\text{Y}_{0,83}\text{REE}_{0,69}\text{F}_{6,27}$ ), established according to modal proportions of host and exsolved phases, has LREE content much higher than that found in natural gagarinites. Before the exsolution, the mineral system used to behave as a solid solution ( $\square + 2\text{ETR}^{3+} \Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{3+}$ ), forming a meta-stable gagarinite with LREE (bigger cations) content exceptionally high, which presence was compensated by vacancies in the VI sites. With the temperature drop, only the REE bigger than Sm were exsolved. The host gagarinite, with a cation/fluorine ratio=1/3, would be unlike to have a structure similar to that of the gagarinite. Further investigation will be necessary to define its nature and its relationship with the fluocerite.

*Keywords:* exsolution, gagarinite, Pitinga

## INTRODUÇÃO

A mina de Pitinga, explorada pela Mineração Taboca S.A., é a maior produtora de Sn do Brasil. O minério aluvionar, descoberto em 1978 (*in* Veiga Jr. *et al*, 1979), encontra-se em vias de exaustão. Em 1983, foi descoberto o minério primário, associado à fácies albite granito do Granito Madeira. Trata-se de um depósito de Sn de classe mundial, que contém importantes reservas de Nb, Ta e criolita que serão explorados como co-produtos e de Zr, ETR, Y, Li e U que deverão ser aproveitados como sub-produtos. A mineralização de criolita de Pitinga é o segundo caso mundial de depósito passível de exploração econômica. A mina de criolita de Ivigtut (Groelândia) foi desativada nos anos 80 após quase 1 século em produção. Como Ivigtut, o depósito de Pitinga contém uma paragênese muito original, com minerais raros, minerais novos recentemente descobertos, e alguns minerais mais comuns, mas que aí ocorrem com distribuição, composição e ordem de cristalização inusitadas.

Nos últimos dois anos, foi desenvolvido o projeto FINEP-CTMINERAL "Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia", coordenado pelo Departamento Nacional da Produção Mineral e pela Agência para o Desenvolvimento Tecnológico da Indústria Mineral do Brasil, no qual o estudo da mineralização de criolita de Pitinga coube à Universidade Federal do Rio Grande do Sul em associação com a empresa mineradora. Durante o estudo, procurou-se investigar,

também, a mineralização de Y e ETR e fornecer subsídios para sua exploração como subproduto.

As investigações revelaram a presença de gagarinita-(Y) nos bolsões de criolita da base do Deposito Criolítico Maciço. Trata-se de um mineral que, além de raro, apresenta, no caso de Pitinga, texturas de exsolução que, ao nosso conhecimento, nunca foram descritas em fluoretos. O presente trabalho enfoca aspectos mineralógicos desta ocorrência de gagarinita-(Y). Conclui-se que sua formação ocorreu a partir de uma gagarinita-(Y) inicial metaestável devido a um conteúdo excepcionalmente alto de ETR, mais particularmente ETRL. A desestabilização de sua estrutura promoveu a exsolução praticamente total dos ETRL, formando uma gagarinita-(Y) que, mesmo assim, se encontra entre as gagarinitas mais ricas em ETR, e uma fase exsolvida rica em ETRL, de composição similar à fluocerita, com uma estrutura que ainda não pode ser definida, mas que trata-se, possivelmente de um novo mineral.

## TRABALHOS ANTERIORES

### Geologia Regional

As rochas mais antigas da área de Pitinga são gnaisses e granitóides de anatexia do Complexo Güianense (Issler *et al.*, 1974) que possui as idades próximas a 2,0Ga (Dall'Agnol *et al.*, 1976). A unidade seguinte, a Suíte Água Branca, é composta por granitóides calco-alcálicos metaluminosos a peraluminosos, com idades de 1960 ±20 Ma e 1938 ±37 Ma (Almeida *et al.*, 1997). Estas rochas foram sucedidas pelo Grupo Iricoumé, constituído por rochas vulcânicas efusivas, piroclásticas e hipabissais, intermediárias e ácidas de idade 1888 ± 3 Ma (Costi *et al.*, 2000). O Grupo Iricoumé é cortado por cerca de uma dezena de corpos graníticos da Suíte Intrusiva Mapuera, entre estes os Granitos Madeira (idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em zircão de 1812± 2Ma, cf. Costi, 2000) e Água Boa, portadores do minério primário em Pitinga. Seguem-se na coluna estratigráfica, a Formação Urupí (rochas sedimentares flúvio-eólicas e piroclásticas), a Formação Quarenta Ilhas (gabros, diabásios e diferenciados ácidos toleíticos de idade 1780 ± 3 Ma, cf. Santos *et al.*, 2002) e a Formação Seringa (derrames básicos alcalino-potássicos, diabásios e raros andesitos, com idades K-Ar 1079 ±18Ma, cf. Araújo Neto & Moreira, 1977).

### Geologia Local

O Granito Madeira (Figura 1) é dividido em quatro fácies (Costi, 2000): (1) a fácies anfíbólio-biotita sienogranito, a mais precoce, é metaluminosa, equigranular a porfirítica, constituída por feldspato perítico, quartzo, plagioclásio, biotita e hornblenda, e os acessórios zircão, fluorita e opacos; (2) a fácies biotita-feldspato-alcálico granito é metaluminosa a peraluminosa, equigranular, localmente porfirítica, composta por feldspato perítico e quartzo, com plagioclásio em proporções reduzidas a nulas, a única fase varietal é a biotita e os minerais acessórios são fluorita, zircão, opacos e topázio; (3) a fácies feldspato alcálico granito hipersolvus é composta por feldspato potássico, por vezes perítico, quartzo e albíta tardia, sendo a biotita o mineral varietal e os acessórios fluorita, zircão e opacos; (4) a fácies tardia, o albíta granito, foi

subdividida por Horbe *et al.* (1985) e Teixeira *et al.* (1992) nas subfácies albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB).

O AGN tem coloração acinzentada, é constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico, os minerais varietais são criolita, duas variedades de micas escuras (tetraferífera e polilitionita) e riebeckita e os acessórios são zircão, cassiterita, variedades de pirocloro, columbita e torita (Costi, 2000). Texturalmente, é porfirítico ou seriado com granulação fina a média (Minuzzi *et al.*, 2005a). O AGB tem coloração marrom escura a avermelhada, é composto por quartzo, albita, feldspato potássico como minerais essenciais, contem fluorita, cassiterita, hematita, torita e columbita e zircão como minerais acessórios. Texturalmente, é similar ao AGN de núcleo, diferenciando-se deste pela oxidação e forte alteração (Costi, 2000). O albita granito foi interpretado por Horbe *et al.* (1985, 1991) como apogranito. Costi (*op. cit.*) defende uma origem magmática.

No Granito Madeira, ocorre um depósito de Sn de classe mundial com co-produtos (Nb, Ta e criolita) e potenciais subprodutos (Zr, Y, ETR, Li e U). O minério de Sn ocorre no AGN e no AGB. No AGN, ocorrem um depósito criolítico maciço, minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb/Ta (pirocloro). No AGB, a mineralização de F é representada por fluorita e o minério de Nb/Ta é a columbita (Costi, 2000).

Em 1999, uma sondagem rotativa efetuada pela Divisão de Pesquisa do Grupo Paranapanema detectou a presença do depósito criolítico maciço (DCM). Posteriormente, cerca de 50 furos permitiram a sua caracterização (Figura 1). Ele é constituído por um conjunto de bolsões subhorizontais de criolita, que ocorrem desde a cota +78m até a cota -163m, acumulado-se em duas zonas principais denominadas Zonas Criolíticas A (entre as cotas +78m e -36m) e B (entre as cotas -10m e -163m). Cada zona criolítica é constituída, portanto, por intercalações de bolsões pegmatíticos e de rocha encaixante. No topo da Zona Criolítica A, as partes centrais dos bolsões são horizontais a sub-horizontais, mas, afastando-se da zona central, os bolsões têm mergulhos de 10° a 20° para os 4 quadrantes, configurando uma forma geral abaulada, com a concavidade voltada para baixo. Nas demais porções do DCM, os bolsões são subhorizontais. Eles têm extensão de até 300m e espessura desde centimétrica até 30m.

O DCM é bordejado por uma auréola pegmatóide (Costi, 2000) no seu topo e nas laterais, onde localmente interdigita-se com os bolsões criolíticos. Ela é constituída por lentes irregulares a amendoadas de feldspato alcalino mesopertítico associado a quartzo leitoso e hialino e, em menor proporção, por concentrações maciças de micas escuras, bem como criolita e galena, sendo estas últimas de ocorrência mais localizada. O contato entre os bolsões criolíticos e a rocha encaixante pode ser brusco ou marcado por uma auréola constituída por micas claras e zircão ou por uma maior concentração de micas escuras, criolita e zircão disseminados na encaixante.

Segundo Minuzzi (2004), os bolsões são essencialmente constituídos por criolita caramelo, nucleada (bordo caramelo e núcleo esbranquiçado) ou branca translúcida. Os grãos são bem desenvolvidos, com até 15mm de diâmetro, geralmente maclados. O maclamento mais comum é plano paralelo, mas outros padrões ocorrem em menores proporções, mais particularmente o de maclas em forma de xadrez em diagonal que são mais frequentes na criolita mais fina (<0,4mm). Em fraturas afetando a criolita, podem ocorrer zonas de alteração associada, com minerais tentativamente identificados como thonsenolita e prosopita, além de minerais micáceos muito finos (mica branca?). Grãos maiores de criolita, em contato com grãos menores, podem apresentar fraturas paralelas ao limite do grão, indicando, possivelmente, uma expansão da rede cristalina da criolita ou rotação de grão por efeito deformacional. Os demais minerais presentes

nos bolsões constituem, em conjunto, em torno de 13% (por vol.). Os silicatos (micas, quartzo, zircão, feldspato) distribuem-se por toda a extensão vertical do DCM. A gagarinita ocorre apenas desde a porção mediana da Zona Criolítica B até base do DCM, onde é mais abundante.

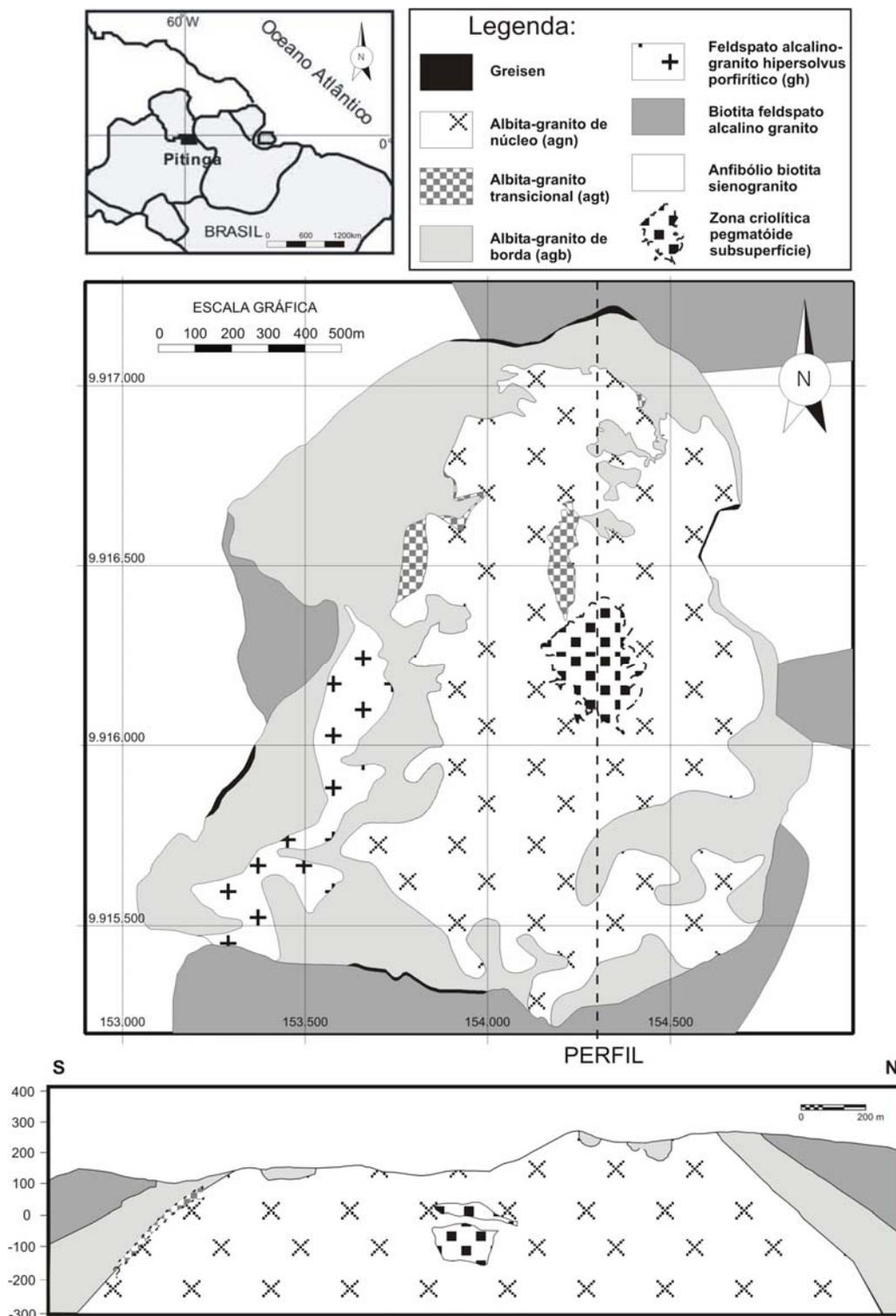


Figura 1: Mapa e perfil geológicos do Granito Madeira.

## Gagarinita e Fluocerita

A gagarinita-(Y) é um mineral raro. Seu nome homenageia o astronauta russo Yuri Gagarin. A primeira ocorrência, nos Maciços Verkhnee Espe e Vent (Kazakistão), em granitos albitizados, associada a veios de quartzo-microclina, foi descrita por Stepanov e Severov (1961). Apenas 4 outras ocorrências constam no Mineralogy Database: Shar Tolgoi (Mongólia), Gjerdingselva (Noruega), Depósito de Nb-Ta Katungino (Rússia) e Washington Pass (USA). A bibliografia sobre a gagarinita-(Y) além de pouco numerosa, encontra-se principalmente em russo.

Segundo Hughes e Drexler (1994), a fórmula geral seria  $\text{Na}_x(\text{Ca}_x \text{ETR}_{2-x})\text{F}_6$ . Nas descrições disponíveis, constata-se que os conteúdos de Na, Ca podem ser muito variados, mas estes elementos estão sempre presentes, e que os ETR ocorrem, na realidade, em substituição Y. Em todos os casos, esta substituição é apenas parcial, de modo que o conteúdo de Y é sempre superior ao de ETR. Em apenas um caso (Voronkov *et al.*, 1962, *apud Mincris*) não ocorrem ETR. Os cátions na gagarinita-(Y) estão distribuídos em dois sítios cristalográficos, um com  $\text{VI Na}$  e outro com  $\text{IX}(\text{Ca}, \text{Y e ETR})$ , podendo haver também a presença de  $\text{IX Na}$  (Mineralogy Database). O mineral pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$  (Mandarino & Black, 2004). Em um caso (Voronkov *et al.*, *op. cit.*) é descrita como pertencente ao sistema trigonal, grupo espacial  $\text{P3}(-)$ . Macroscopicamente, é transparente e pode ocorrer nas cores amarela, branca, creme, marrom claro ou rosa. O brilho é vítreo, o hábito é maciço. Apresenta fraturas irregulares e clivagem incipiente  $\{0001\}$ . Tem densidade 4,21 e dureza 4,5 (Stepanov e Severov, 1961).

A primeira amostra de gagarinita de Pitinga foi coletada por O. Minuzzi. Resultados de estudos preliminares nesta amostra constam em Bastos Neto *et al.* (2004) que relatam a existência de inclusões de fluocerita (aqui reinterpretadas como exsoluções de um provável polimorfo de fluocerita) na gagarinita.

A fluocerita (Palache *et al.*, 1951; Heinrich e Gross, 1960 Styles e Young, 1983, Clark, 1984, Teixeira, 2002, Mandarino e Black, 2004) é descrita pela fórmula  $(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$  pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mcm}$ . Na fluocerita, os cátions estão em um único sítio que normalmente é ocupado por cátions com valência +3. O mineral é descrito com hábitos prismático ou tabular, e também maciço ou granular; tem brilho vítreo a resinoso e cor amarela, que com a alteração torna-se castanho avermelhada, a diafanidade é transparente a translúcida. A fluocerita tem dureza entre 4 e 5, densidade 6,14, fratura conchoidal, clivagem  $\{0001\}$  distinta e  $\{1120\}$  indistinta, é uniaxial(-) e apresenta macla polissintética, que faz ângulo de  $45^\circ$  com a clivagem  $\{0001\}$ .

## METODOLOGIA

As descrições de testemunhos e respectivas análises químicas do Granito Madeira disponibilizadas pela Mineração Taboca permitiram a seleção de intervalos potenciais para as descrições e amostragens para este trabalho. A principal meta foi localizar as ocorrências da gagarinita. Para isso, foram selecionados intervalos de furos de sondagem com teores de Y maiores que 0,1%, na tentativa de rastrear os ETR, dada a afinidade geoquímica entre esses elementos. Todos os intervalos onde a gagarinita foi tentativamente identificada macroscopicamente foram amostrados. Alguns intervalos sem indicação de ocorrência deste mineral também foram amostrados para identificação de possíveis outros minerais portadores de Y responsáveis pelas anomalias neste

elemento. As amostras coletadas foram analisadas em lupa binocular e 10 delas foram selecionadas para confecção de lâminas petrográficas.

As lâminas com gagarinita foram descritas ao microscópio óptico, tendo sido determinadas sua paragénese e associação, assim como a ordem de cristalização dos minerais. Também foram determinadas as proporções modais do "polimorfo de fluocerita" relativamente à gagarinita em diferentes grãos por tratamento de imagens, utilizando o Programa Scion Image Beta 4,20.

As análises por difração de raios x foram realizadas em um difratômetro marca Siemens, modelo D-5000, no intervalo entre 2 a  $82^{\circ}2\theta$ , com passo de  $0,02^{\circ}2\theta$  no tempo de 1s, utilizando radiação Co-K $\alpha$  e filtro de níquel. Os resultados obtidos possibilitaram a determinação dos parâmetros cristalográficos da gagarinita, utilizando para isso o programa "Least-squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters" (LCLSQ 8.5, Burnham, 1993).

Imagens de elétrons retroespalhados, mapa de distribuição de elementos e análises qualitativas de EDS foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio de marca Phillips e modelo XL30, utilizando a energia de 20kv e tempo de contagem de 200s por análise.

Para a quantificação de Ca, Na, Al, Si e F na gagarinita e no "polimorfo de fluocerita" foi utilizada a microsonda eletrônica marca Cameca, modelo SX-50, com corrente de 15kv e 25nA, com tempo de contagem de 10 s. Para os ETR e o Y, as condições de análise foram de 20kv, 40nA e 20s. Para corrigir os erros causados por interferências nas posições de picos e *backgrounds* dos ETR foram usados fatores de correções propostos por Åmli e Griffin (1975).

A fim de confirmar os teores de Na e Ca da gagarinita, foram realizadas análises complementares por fluorescência de raios x (FRX). Para isso, foi necessário separar a gagarinita (densidade 4,40) da criolita (densidade média 2,9), utilizando diodo metil (densidade 3,3). As micas e os minerais opacos associados foram separados na lupa binocular por catação. Entretanto, para este trabalho, a fase exsolvida não pôde ser separada da gagarinita hospedeira. As análises por FRX foram realizadas em pastilha prensada, no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo Rigaku, marca RIX 2000, com tubo de Ródio. A corrente utilizada foi de 50kv e 40mA.

As análises por DRX e FRX foram realizadas nos Laboratórios do Centro de Pesquisas em Geoquímica da UFRGS, as por MEV no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFSC e as por ME no Laboratório do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB).

## RESULTADOS

### Ocorrência e observações petrográficas

Diante da amostragem efetuada para o presente trabalho, a ocorrência de gagarinita no Granito Madeira parece estar limitada aos bolsões criolíticos desde a porção mediana até base da Zona Criolítica B. O mineral foi identificada em três furos de sondagem (FC-08, FC-13 e FC-17), entre as cotas -94m e -140m, onde ocorre como cristais isolados, localizados intersticialmente aos grãos de criolita ou como inclusões neste mineral. Macroscopicamente, os grãos de gagarinita destacam-se pela cor (rosa acastanhada) em meio à criolita (branca, amarela ou caramelo) dos bolsões. Os cristais são translúcidos, têm brilho vítreo a resinoso e são freqüentemente cortados por fraturas irregulares.

Ao microscópio óptico, a forma dos grãos de gagarinita é anédrica, a clivagem é indistinta. O tamanho dos cristais varia de 0,5mm até 6,8mm, com uma média de 3mm. Eles têm um fraco pleocroísmo, com cores que variam de incolor a tons de rosa, verde ou amarelo, o relevo é moderado. À LP, as cores de interferência são muito difíceis de determinar, pois variam num mesmo grão (segundo Clark, 1993 apud Mineralogy Database, a birrefringência é 0,020). O sinal de alongação é positivo. À LC, a figura de interferência evidencia que trata-se de um mineral uniaxial (+). Como inclusões minerais, ocorrem a fase exsolvida (ver adiante) e opacos (hematita e possivelmente outros). Inclusões fluidas podem ser abundantes e são facilmente observadas mesmo nas lâminas petrográficas (polidas em apenas uma face).

A gagarinita é afetada por fraturas preenchidas por criolita, assim como pode ocorrer com as bordas corroídas pela criolita, demonstrando uma formação precoce em relação aos bolsões criolíticos pegmatóides. Minerais da paragênese magmática do Granito Madeira, como o pirocloro, quartzo e micas, ocorrem nas lâminas estudadas como relictos em meio aos bolsões de criolita. No pirocloro, foram observadas alterações relacionadas ao processo de columbitização descrito por Minuzzi (2004) promovido pelo fluido formador dos bolsões criolíticos. Não foram observadas relações diretas entre minerais magmáticos e a gagarinita. Assim, nas lâminas estudadas, a gagarinita pode representar um mineral da paragênese magmática ou pode ser um mineral de um estágio inicial da fase de formação dos bolsões criolíticos, hipótese esta mais provável em função sua ocorrência aparentemente restrita aos bolsões pegmatóides.

A gagarinita de Pitinga apresenta texturas típicas de exsolução mineral (Figura 2). Para investigar a possibilidade de tratar-se de um mineral precoce incluído durante o crescimento da gagarinita, procurou-se exaustivamente por mineral semelhante à incluso junto aos demais minerais da rocha, verificando-se que ele ocorre apenas na gagarinita. Coerentemente, constatou-se, também, que todos os cristais de gagarinita apresentam as texturas aqui interpretadas como de exsolução, embora os padrões possam variar de um cristal para outro. A fase exsolvida encontra-se, na grande maioria dos casos, distribuída com relativa uniformidade em toda a extensão dos grãos de gagarinita, inclusive na borda, segue uma ou mais orientações preferenciais e tem dimensões semelhantes. Algumas vezes, pode ocorrer coalescência de diferentes cristais exsolvidos resultando em formas mais alongadas assemelhando-se a *strings* e *stringlets*. Mais raramente, a fase exsolvida tem uma orientação preferencial menos evidente (Figura 2), pode ser formada por cristais de tamanhos bastante distintos e ter uma distribuição mais irregular na gagarinita, podendo ser, nestes casos, como ocorreu na primeira amostra de gagarinita encontrada (Bastos Neto *et al.*, 200X) interpretada como uma fase mineral incluída durante o crescimento da gagarinita. No contato da gagarinita com a criolita (Figura 2), observa-se que a formação da fase exsolvida foi anterior à cristalização da criolita.

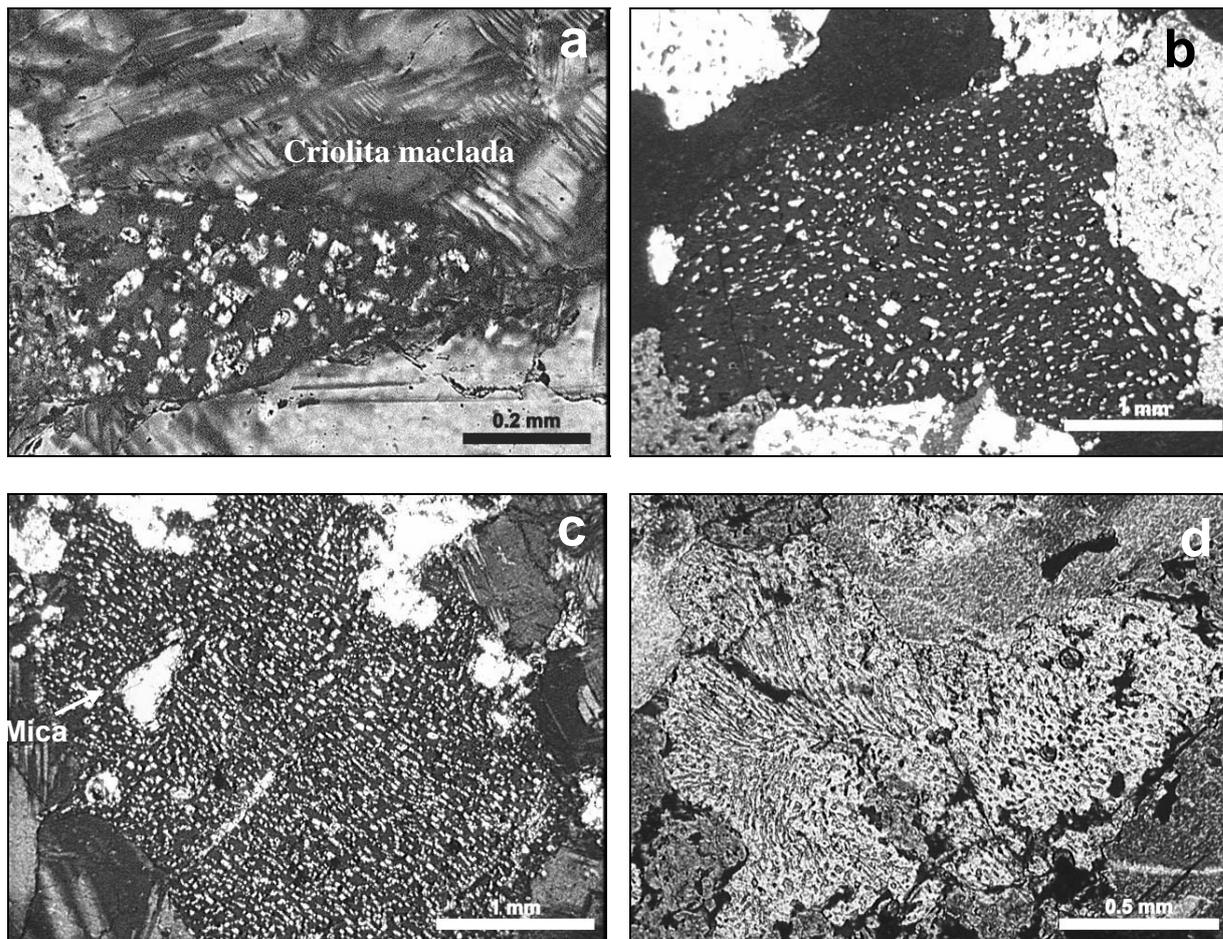


Figura 2: Fotomicrografias de diferentes padrões de exsolução na gagarinita de Pitinga: a- Gagarinita com grãos da fase exsolvida de dimensões irregulares e sem orientação preferencial, é corroída por criolita maclada; b- Textura de exsolução com orientação incipiente; c- Gagarinita com fase exsolvida com orientação pronunciada; d- Padrão de orientação na forma de *stringlets*.

Análises modais foram efetuadas numa população de grãos de gagarinita abrangendo os diversos padrões texturais de exsolução, assim como cristais seccionados nos mais diversos ângulos, a fim de obter uma proporção representativa da fase exsolvida em relação à fase hospedeira. A distribuição de valores obtida levou a considerar o valor médio (25,78% de fase exsolvida em relação à gagarinita hospedeira) como representativo.

A determinação precisa de todas as propriedades ópticas da fase exsolvida foi dificultada pelo tamanho diminuto dos grãos (0,01mm até 0,4mm, com média de 0,05mm). Ela é incolor e as cores de interferência são de primeira ordem, com birrefringência 0,005-0,007 e retardo de 150 a 210nm; o mineral é U(-). Foram observadas inclusões fluidas e minerais opacos, estes últimos provavelmente representam inclusões previamente existentes na gagarinita.

## Química Mineral

Os resultados das análises por MSE da gagarinita e as respectivas fórmulas estruturais são apresentados na tabela 1. Diversas formas de cálculo foram testadas. O melhor resultado foi obtido calculando-se a fórmula para  $2(\text{Ca}+\text{Y}+\text{ETR})$ .

Tabela 1: Resultados das análises de gagarinita por microsonda eletrônica.

	AG1	AG2	AG3	AGA1	AGA2	AG20	AG21	AG24	AY5	AY7
F	36.76	37.92	36.17	38.44	38.83	37.41	40.27	37.47	34.86	38.51
Na	2.09	2.25	1.91	1.80	1.80	3.51	1.55	1.69	1.46	2.04
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	8.04	8.00	7.96	8.07	8.32	8.37	8.34	7.65	8.20	7.77
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.04	0.02	0.00
Ce	0.37	0.36	0.74	0.26	0.44	0.49	0.45	0.38	0.68	0.53
Nd	2.51	1.84	2.44	1.51	1.89	1.91	1.87	1.95	2.63	2.16
Sm	1.99	1.91	2.04	1.82	1.82	1.92	1.78	1.82	1.96	1.88
Eu	0.06	0.04	0.06	0.08	0.04	0.04	0.03	0.14	0.06	0.13
Gd	4.17	4.17	4.07	4.33	4.35	4.12	4.20	4.26	4.17	4.14
Dy	7.24	7.11	7.12	7.32	7.18	7.13	6.79	6.74	7.03	6.78
Er	3.74	3.82	3.82	3.86	3.74	3.63	3.75	3.81	3.67	3.63
Yb	1.51	1.43	1.32	1.48	1.30	1.48	1.43	1.42	1.54	1.44
Y	31.10	31.48	30.74	32.11	30.73	31.04	31.23	30.69	31.26	30.90
Total	99.56	100.32	98.41	101.08	100.45	101.04	101.70	98.05	98.49	100.85
Fórmula Estrutural										
F	5.56	5.80	5.51	5.83	5.92	5.68	6.12	5.88	5.21	5.97
Na	0.26	0.28	0.24	0.23	0.23	0.44	0.19	0.22	0.18	0.26
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.58	0.58	0.58	0.58	0.60	0.60	0.60	0.57	0.58	0.57
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ce	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Nd	0.05	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
Sm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04
Eu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Dy	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12
Er	0.06	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06
Yb	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Y	1.00	1.03	1.00	1.04	1.00	1.01	1.01	1.03	1.00	1.02
Carga Total	0.06	-0.10	0.12	-0.21	-0.35	0.13	-0.62	-0.29	0.30	-0.37

Fórmula estrutural calculada para a gagarinita na base de  $(\text{Ca}+\text{ETR}+\text{Y})=2$

Os resultados das análises por MSE da fase exsolvida são apresentados na tabela 2. Constatou-se que a composição deste mineral é muito distinta das gagarinitas da literatura, notadamente pela ausência quase total de Na, Ca e Y. Os balanços de carga obtidos calculando-se a fórmula estrutural como para uma gagarinita forneceram valores da ordem de  $-1,50$ , considerados excessivos. Tendo em vista que o único fluoreto que tem composição química compatível com a obtida para a fase exsolvida é a fluocerita, a fórmula estrutural da fase exsolvida (Tabela 2) foi calculada considerando-se tratar-se deste mineral e o melhor resultado obtido o efetuado para o somatório de cátions igual a 1.

A figura 3 apresenta uma comparação entre os conteúdos médios de ETR da gagarinita e da fase exsolvida, respectivamente. Os dois minerais apresentam comportamentos opostos. A gagarinita é caracterizada por empobrecimento em ETRL e enriquecimento em ETRP e anomalia negativa em Eu; a fase exsolvida é enriquecida em ETRL, empobrecida em ETRP e tem anomalia positiva em Eu.

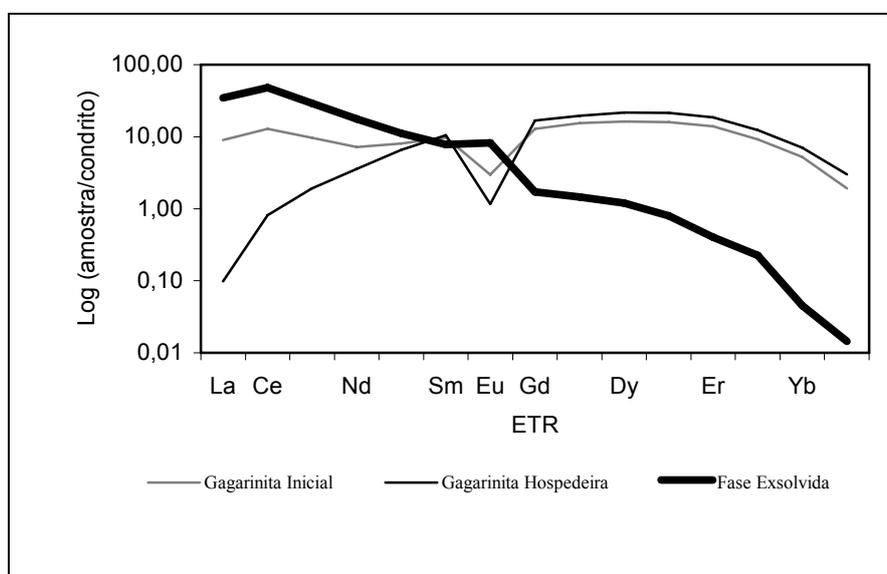


Figura 3: Diagrama multielementar de ETR, comparando a gagarinita inicial calculada com a fase hospedeira e a fase exsolvida, normalizadas pelo Condrito.

Correlações entre os ETR foram testadas na gagarinita e na fase exsolvida. No primeiro mineral, a única correlação positiva significativa de elementos isolados ocorre entre o Sm e o Nd ( $+0,80$ ). Foram constatadas correlações negativas com valores menos significativos ( $>-0,74$ ), que permitiram definir dois grupos de elementos: i)  $\Sigma(\text{La, Ce, Nd, Sm e Eu})$  e ii)  $\Sigma(\text{Gd, Y, Er e Yb})$ . Isso indica que os ETRL + ETRM competem pelo mesmo sítio cristalográfico que os ETRP. O Dy é uma exceção, o que deve ser investigado em trabalhos futuros. Na fase exsolvida, Nd, Sm e Eu têm correlações positivas entre si ( $+0,72$  a  $+0,92$ ). Verifica-se também que o  $\Sigma\text{ETRL} (\text{La} + \text{Ce})$  correlaciona negativamente com o  $\Sigma\text{ETRM} (-0,92)$ . Porém, os ETRP têm um comportamento complexo, onde só Gd se correlaciona positivamente com o Sm ( $+0,79$ ).

Tabela 2: Resultados das análises da fase exsolvida por microsonda eletrônica.

	AY1	AY2	AY4	AY6	AY8	AF2	AF4	AF20	AF22	AF28
F	33.78	35.33	34.41	34.34	35.27	36.30	34.52	36.29	36.26	33.63
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Al	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Si	0.00	0.01	0.03	0.00	0.06	0.04	0.00	0.01	0.01	0.05
Ca	0.03	0.11	0.03	0.11	0.02	0.08	0.07	0.04	0.10	0.12
La	12.92	10.42	11.38	14.68	9.24	8.96	12.24	10.89	10.38	8.35
Ce	42.90	43.50	42.87	45.10	41.87	40.73	44.29	43.57	42.39	41.84
Nd	7.86	10.36	10.52	6.61	13.25	13.19	7.98	9.48	10.57	13.13
Sm	1.04	1.33	1.20	0.67	1.42	1.40	0.76	1.06	1.30	1.42
Eu	0.38	0.62	0.51	0.43	0.60	0.76	0.51	0.48	0.56	0.72
Gd	0.25	0.45	0.38	0.43	0.32	0.37	0.38	0.38	0.33	0.42
Dy	0.20	0.31	0.11	0.28	0.14	0.18	0.31	0.23	0.17	0.30
Er	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb	0.02	0.01	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.05
Y	0.27	0.33	0.19	0.49	0.15	0.22	0.30	0.27	0.29	0.24
Total	99.84	103.12	101.80	103.42	102.50	102.44	101.67	102.98	102.54	100.56
Fórmula Estrutural										
F	3.77	3.84	3.76	3.65	3.86	4.04	3.79	4.01	4.03	3.70
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
La	0.20	0.15	0.17	0.21	0.14	0.14	0.18	0.16	0.16	0.13
Ce	0.65	0.64	0.64	0.65	0.62	0.62	0.66	0.65	0.64	0.62
Nd	0.12	0.15	0.15	0.09	0.20	0.20	0.12	0.14	0.16	0.19
Sm	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
Eu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Gd	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Dy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Er	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Carga Total	-0.78	-0.86	-0.77	-0.67	-0.9	-1.05	-0.8	-1.05	-1.02	-0.72

Fórmula mineral calculada para a fase exsolvida na base de 1 cátion.

## Análises por DRX

Os difratogramas obtidos (Figura 3) apresentam unicamente os picos correspondentes à gagarinita. O cálculo dos parâmetros cristalográficos da gagarinita foi efetuado utilizando o programa "Least-squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters" (LCLSQ 8.5, Burnham, 1993), assumindo-se que a gagarinita do Granito Madeira pertence ao grupo espacial P6(3)/m. Os parâmetros assim obtidos são compatíveis com os da literatura (Tabela 3).

Tabela 3: Fórmula mineral, grupo espacial e parâmetros cristalográficos de gagarinita com diferentes composições.

	Fórmula mineral de gagarinita de diferentes localidades	$\Sigma$ cátions	Grupo espacial	Parâmetros cristalográficos (Å)	
1	$\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{1,2}\text{F}_6$	2,8	P3 (-)	a = 5,9900	c = 3,5300
2	$\text{Na}_{1,23}\text{Ca}_{0,12}\text{Y}_{1,28}\text{ETR}_{0,24}\text{F}_6$	2,87	P6 (3)/m	a = 5,9855	c = 3,5469
3	$\text{NaCa}(\text{Y},\text{ETR})\text{F}_6$	3	P6 (3)/m	a = 6,0403	c = 3,5899
4	$\text{Na}_{0,6}\text{Ca}_{0,95}\text{ETR}_{0,32}\text{Y}_{0,72}\text{F}_{5,41}$	2,9	P6 (3)/m	a = 5,987(1)	c = 3,5413 (7)
5	$\text{Na}_{0,19}\text{Ca}_{0,48}\text{Y}_{0,83}\text{ETR}_{0,69}\text{F}_{6,27}$	2,19	P6 (3)/m		
6	$\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,58}\text{Y}_{1,01}\text{ETR}_{0,39}\text{F}_{5,81}$	2,22	P6 (3)/m	a = 5,9933 a = 5,9885	c = 3,5417 (YT) c = 3,5248 (FC-8)

1-Voronkov *et al.* (1962) *apud* Mincrust; 2- Kabalov *et al.* (1993) *apud* Mincrust; 3- Kamenetskaya e Kamenetskii (1994) *apud* Mincrust; 4- Hugues e Drexler (1994); 5- Gagarinita inicial; 6- Gagarinita (fase hospedeira após a exsolução).

## DISCUSSÕES

### Texturas de exsolução

As texturas aqui interpretadas como de exsolução são similares a alguns dos padrões comumente descritos na literatura, como ocorre, entre outros, nos casos das exsoluções do hiperstênio na magnetita, da bravoíta na esfalerita, da ilmenita na hematita e da lepidocrocita na hematita (Augustithis, 1995). Em silicatos, o caso clássico é o da formação das pertitas, pela exsolução de albita no ortoclásio (Smith, 1974). Entretanto, cabe avaliar sucintamente as possibilidades alternativas, pois o caso aqui apresentado é o primeiro descrito em fluoreto. A idéia de tratar-se de inclusão mineral, com a cristalização primeiro da “fase exsolvida” e, posteriormente, de gagarinita, não explicaria a orientação dos grãos da “fase exsolvida” e nem o fato da

gagarinita ser a única fase hospedeira. Outra possibilidade, a de substituição de um mineral pelo outro, ocorreria principalmente na borda dos grãos de gagarinita e não formaria os cristais subédricos da “fase exsolvida”. Registra-se, ainda, que não há evidências desta textura ser, de alguma forma ligada ao aporte do fluido responsável pela formação da criolita, a qual é nitidamente posterior à formação da fase exsolvida e não interfere na distribuição homogênea desta mesmo nos grãos de gagarinita com as bordas corroídas pela criolita. Assim, o único processo que explicaria as texturas encontradas na gagarinita de Pitinga é o de exsolução e este processo ocorreu antes da formação da criolita dos bolsões pegmatóides.

### Condições de formação

As temperaturas de homogeneização mais altas obtidas na criolita dos bolsões são da ordem de 370°C (Bastos Neto *et al.*, 2004). Esta deve representar, portanto, uma temperatura mínima para a formação da gagarinita hospedeira e da fase exsolvida. A gagarinita inicial teria se formado numa temperatura superior à destas duas últimas. No caso da gagarinita inicial ser um mineral geneticamente ligado aos bolsões (hipótese mais provável), sua formação e o subsequente o processo de exsolução devem ter ocorrido numa faixa de temperatura pouco acima dos 370°C. No caso de uma origem magmática, as temperaturas seriam maiores, mas registra-se que as temperaturas de cristalização do albita granito foram inferiores a 500°C, conforme Costi (2000).

Segundo Costi (2000), os elevados teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dos feldspatos e mica tetraferíferas litiníferas indicam que o albita granito cristalizou sob condições de *f*O<sub>2</sub> relativamente elevada. Segundo Minuzzi (2004), o processo de columbitização do pirocloro magmático pelo fluido formador dos bolsões também ocorreu em condições parcialmente oxidantes, mesmo na porção inferior do DCM. Portanto, a cristalização da gagarinita inicial, seja ela magmática ou hidrotermal, ocorreu provavelmente sob condições relativamente oxidantes, ou seja, na presença simultânea dos cátions Eu<sup>+2</sup> e Eu<sup>+3</sup>. Por outro lado, considerando-se que eventuais modificações de parâmetros como pH e fugacidade de oxigênio do meio externo não tiveram influência no interior dos cristais de gagarinita quando da exsolução, a razão Eu<sup>+2</sup>/Eu<sup>+3</sup> do sistema representado pelas 3 fases minerais em conjunto não foi modificada.

### Composição da gagarinita inicial e da gagarinita pós-exsolução

A composição da gagarinita antes da exsolução foi estimada somando-se proporcionalmente as composições das fases hospedeira e hóspede (74,22% e 25,78%, respectivamente). Ela difere bastante da gagarinita descrita por Voronkov *et al.* (1962) que não contém ETR e que é bem mais rica em Na e Ca do que a de Pitinga. Em relação às demais gagarinitas, ela apresenta uma importante característica comum a todas que é a presença significativa dos cátions Na, Ca, ETR e Y, sendo este último elemento abundante em todas as gagarinitas descritas. Por seu conteúdo em Ca ser significativamente maior do que o de Na (razão Na/Ca em torno de 0,5), ela assemelha-se à descrita por Hughes e Drexler (1994), mas distingue-se das demais, nas quais Ca e Na ocorrem em proporções iguais ou este último elemento é bem mais abundante. Por outro lado, ela destaca-se (a) por ser a mais rica em ETR; (b) por ter o maior somatório de (Y + ETR); (c) por ser a única com razão Y/ETR próxima a 1; e (d) pelo baixo conteúdo de (Na + Ca), que parece contrabalançar o enriquecimento em ETR.

Quanto à distribuição dos ETR, a gagarinita inicial destaca-se por conter simultaneamente conteúdos altos de ETRL e ETRP, contrastando bastante com a gagarinita de Hughes e Drexler (1994) que contém praticamente apenas ETRP. A gagarinita de Stepanov e Severov (1961) tem conteúdos significativos de Nd e Sm, na mesma ordem de grandeza da gagarinita inicial, mas possui concentrações de La e Ce (especialmente este último elemento) bem menores, de modo que seu conteúdo total de ETRL é bem inferior ao da gagarinita inicial.

A composição da gagarinita hospedeira difere da gagarinita inicial apenas pela ausência quase total de ETRL. Esta modificação a torna uma gagarinita de composição bastante similar às demais da literatura (exceto pela gagarinita sem ETR de Voronkov *et al.*, 1962), notadamente pelo conteúdo de ETR e razão Y/ETR na mesma ordem de grandeza das demais.

### Os ETR e o processo de exsolução

Diante da inexistência de literatura sobre exsolução em fluoretos, as causas da exsolução aqui descritas só podem ser aventadas a partir de uma comparação das 3 fases minerais (gagarinita inicial, gagarinita hospedeira e fase exsolvida), mais particularmente no que tange aos ETR. A gagarinita inicial apresenta um espectro de ETR (Figura 2) bastante plano, com anomalia negativa de európio, semelhantemente ao espectro de ETR do AGN encaixante dos bolsões criolíticos (Costi, 2000). Embora não se disponha de dados experimentais sobre o comportamento dos ETR na gagarinita, parece possível que, nas condições de formação da gagarinita inicial, este mineral seja um amplificador linear da composição de ETR do fluido a partir do qual se formou, como ocorre com a fluorita (Marchand *et al.*, 1976).

A figura 3 ilustra muito bem a notável repartição dos ETR entre as três fases minerais. O espectro plano da gagarinita inicial contrasta com o fracionamento dos ETRL da gagarinita hospedeira. Nesta, ocorre um enriquecimento contínuo do La para o Sm, cujos raios iônicos decrescem neste mesmo sentido. Por outro lado, observa-se que este último elemento é o balizador do processo, estando presente em iguais proporções nas 3 fases em questão. Conseqüentemente, acredita-se que um possível abaixamento da temperatura após a formação da gagarinita inicial tenha ocasionado a desestabilização da estrutura cristalina que exsolveu seletivamente os cátions do sítio<sup>IX</sup> maiores do que o Sm. Este processo resultou na formação de uma fase exsolvida enriquecida em ETRL (do La ao Nd) e, conseqüentemente, de uma fase hospedeira empobrecida nestes mesmos elementos. Neste processo quantidades mínimas de ETRP foram mobilizados para a fase exsolvida. Observa-se na figura 2 que o Eu não seguiu o comportamento dos demais ETR de raios iônicos menores do que o Sm, delineando-se uma possível anomalia positiva na fase exsolvida e uma acentuação da anomalia negativa de Eu na gagarinita hospedeira em relação à gagarinita inicial. Este comportamento do Eu distinto dos demais ETR pode estar relacionado à presença simultânea dos cátions  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Eu}^{+3}$ . Entretanto, os valores de Eu obtidos nas análises das 3 fases minerais estudadas são muito baixos para a caracterização e discussão do significado das anomalias neste elemento.

## A fase exsolvida, um novo mineral?

O único fluoreto que tem composição química semelhante à da fase exsolvida é a fluocerita. Assim, o cálculo da fórmula estrutural da fase exsolvida foi efetuado na base do somatório de cátions igual a 1 (Tabela 1). A variação da fórmula estrutural da fase exsolvida assim calculada é:



Comparativamente a fluoceritas da literatura, a composição da fase exsolvida é similar à descrita por (Clark, 1993 *apud* Mineralogy Database), cuja fórmula é  $\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{F}_3$ . As demais fórmulas definidas para fluocerita distinguem-se bastante. Algumas fórmulas contêm muito mais La, do que Ce, como  $\text{LaF}_3$  (Maximov, B. & Schulz, H., 1985; Zalkin, A. & Templeton, D. H., 1985 *apud* Mincrust) ou  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{F}_3$  (Clark, 1993 *apud* Mineralogy Database). Outras contêm conteúdos significativos de Gd ou Sr, como  $\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_{2,8}$  (Ostrochenko, L. P *et al.*, 1985 *apud* Mincrust) e  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{F}_{2,85}$  (Radaev, S. F. *et al.*, 1991 *apud* Mincrust), ou, ainda, não contém La, como  $\text{CeF}_3$  (Wyckoff, R. W. G., 1964 *apud* Mincrust). Na comparação com as fluoceritas de diferentes procedências descritas por Styles e Young, 1983), verifica-se que os conteúdos de ETR da fase exsolvida situam-se dentro dos intervalos mínimo e máximo já quantificados, porém sua composição não é idêntica a nenhuma fluocerita. Por outro lado, as composições de fluocerita são todas diferentes entre si.

Do ponto de vista da estrutura do mineral, observa-se que, embora as constantes paramétricas calculadas para gagarinita sejam semelhantes às obtidas por Voronkov *et al.*, 1962 e Kabalov *et al.*, 1993 (*apud* Mincrust) e Hugues e Drexler (1994), nas análises por DRX não apareceu nenhum pico de fluocerita, o que deveria ocorrer, considerando a existência de cerca de 25% de fase exsolvida na amostra. Conseqüentemente, não se pode aqui definir que a fase exsolvida seja fluocerita, pois não tem a estrutura deste mineral. Por outro lado, há que se considerar que os parâmetros cristalográficos calculados para a gagarinita, provavelmente não correspondam exclusivamente a este mineral, pois as posições dos picos de DRX, bem como a largura e meia altura, que são variáveis consideradas pelo programa utilizado para este tipo de cálculo, podem ter sido levemente modificadas por influência da presença da fase exsolvida. Finalmente, a possibilidade da fase exsolvida ter uma estrutura semelhante à da gagarinita é problemática por serem compostos com razões cátions/F distintas (1/2 para a gagarinita e 1/3 para a fase exsolvida). Como as propriedades ópticas que puderam ser definidas não são diagnósticas, considera-se aqui que a questão permanece em aberto e somente poderá ser definida pelos estudos que serão subseqüentemente realizados.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A gagarinita inicial de Pitinga formou-se anteriormente à criolita dos bolsões do DCM. Não foi possível, entretanto, precisar em que estágio exato da evolução do albita granito ela se formou. Ela pode ser um mineral magmático ou representar um mineral precoce já do estágio de formação dos bolsões. Considerando-se que sua característica principal é o alto conteúdo de ETRL, a gagarinita da literatura à qual ela mais se assemelha também ocorre em granitos albitizados, associada em veios de

quartzo-microlina. Em Pitinga, esta paragênese é mais típica da auréola pegmatóide do DCM.

Antes da exsolução, o sistema mineral formava uma solução sólida na qual as principais substituições eram regidas pela equação:  $\square + 2\text{ETR}^{3+} \Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{3+}$ . Formou-se, assim, uma gagarinita inicial excepcionalmente rica em ETRL, cátions relativamente grandes, cuja presença foi compensada por vacâncias, notadamente no seu sítio de coordenação VI. Embora não se disponha de dados experimentais sobre a formação da gagarinita, o estudo realizado sobre a distribuição dos ETR parece indicar que, nas condições de formação da gagarinita inicial, este mineral possa ter se comportando como um amplificador quase linear da composição de ETR do fluido a partir do qual ele se formou, como ocorre com a fluorita.

A diminuição da temperatura foi a provável responsável pela desestabilização da estrutura mineral que exsolveu os cátions de ETR com raio iônico maior do que o do Sm, elemento que apresenta-se claramente como o balizador do processo de exsolução. A gagarinita hospedeira preservou praticamente todos os conteúdos de Y, ETRP (com exceção do Sm que repartiu-se entre ela e a fase exsolvida) e Na (e Ca), constituindo uma estrutura estável, menos afetada por vacâncias e com um balanço de cargas bastante equilibrado. A fase exsolvida é um fluoreto com razão cátions/flúor = 1/3, essencialmente constituído por Ce e La, correspondendo a uma composição de fluocerita. Sua estrutura não pôde ser determinada: picos da fluocerita não foram identificados e uma estrutura semelhante à da gagarinita (razão cátions/flúor = 1/2) parece pouco provável. Estudos subseqüentes serão necessários para definir sua natureza e relação com a fluocerita.

## Referências Bibliográficas

- Almeida, M. E., Fraga, L. M. B., Macambira, M. J. B. 1997. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil [abs.]. *In: South American Symposium on Isotope Geology*. Campos do Jordão, p.34-35.
- Åmli, R. & Griffin, W. L. 1975. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *American Mineralogist*, **60**: 599-606.
- Araújo Neto, H. & Moreira, H. L. 1977. *Projeto Estanho do Abonari*. Manaus, DNPM/CPRM Relatório Final, 2 vol.
- Araujo, J. F. V., Montalvão, R. M. G., Lima, M. I. C., Fernandes, P. E. C. A., Cunha, F. M. B., Fernandes, C. A. C., Basei, M. A. S. 1976. *Projeto RADAMBRASIL -*

- Geologia da Folha SA.21, Santarém, Brasil*. Rio de Janeiro. DNPM, Levantamento de Recursos Naturais, 10: 17-130.
- Augustithis, S-S. P. (Ed.) 1995. *Atlas of the textural Patterns of ore Minerals and Metallogenic Processes*. Walter de Gruyter e Co, New York, 659p.
- Bastos Neto, A. C.; Pereira, V. P.; Minuzzi, O. R. R.; Ferron, J. M., Prado, M.; Ronchi, L. H.; Lima, E. F.; Frantz, J. C.; Hoff, R.; Rolim, S. B. A.; Umann, L., Rocha, F. N.; Flores, J. A. A.; Oliveira, D.; Pierozan, R. 2004. O depósito criolítico de Pitinga (Amazonas): Resultados Preliminares. In: *I Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral*, Ouro Preto.
- Burnham, C.W. 1993. *Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters*. Harvard University, Cambridge, MA 02138.
- 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 de Doutorado, Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará., 345p.
- Costi, H. T.; Dall'Agnol, R.; Moura, C. A. V. 2000. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granite rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.*, **42**: 832-849.
- Dall'Agnol, R.; Costi, H. T.; Borges, R. M. K. 2003. *Estudos e projetos direcionados a depósitos minerais e distritos mineiros: "Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia", subprojeto: Pitinga-Estanho*. Belém, UFPA, Relatório de compilação e integração de dados/Nota Explicativa ao Mapa Geológico 1:25.000, 11-23p.
- Faria, M. S. G.; Luzardo, R.; Pinheiro, S. S.; Reis, N. J.; Oliveira, M. J. R.; Riker, S. R. L. 2000. *Projeto Caracaraí. Programa de levantamentos geológicos básicos do*

- Brasil. CPRM Caracaráí, Folhas NA.20-Z-B e NA.20-Z-D inteiras e parte das folhas NA.20-Z-A, NA.20-Z-C, NA.21-Y-C e NA.21-Y-A. Estado de Roraima. Escala 1:500.000. Brasília, CPRM. Relatório Final (em CD-ROM).*
- Horbe, M. A.; Horbe, A. C.; Teixeira, J. T.; Costi, H. T. 1985. Granito Madeira: Petrologia, Petroquímica e Mineralizações. *In: SBG, Simp. Geol. Amazônia, 2*, p. 284-320.
- Hughes, J. M. & Drexler, J. W. 1994. Refinement of the structure of gargarinite-(Y),  $\text{Na}_x(\text{Ca}_x\text{REE}_{2-x})\text{F}_6$ . *The Canadian Mineralogist*, **32** (3): 563-565.
- Issler, R. S.; Andrade, A. R. F.; Montalvão, R. M. G.; Guimarães, G.; Silva, G. G. & Lima, M. I. C. 1974. *Geologia da Folha SA.22 - Belém. Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. Folha SA.22 - Belém. Rio de Janeiro. Levantamento de Recursos Naturais 5: 7-182.*
- Mandarino, J. A. & Black, M. E. (Eds). 2004. *Fleischer's Glossary of Mineral Species*. Mineralogical Record Inc., Tucson, 309pp.
- Méary, A.; Touray, J. C.; Galland, D. & Jebrak, M (1985). Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales. Données de la RPE. Application au gîte de fluorine de Montroc (Tarn) – *Chem. Geol.*, **48**: 115-124.
- Mincrust. Disponível em <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>> Acesso em 5 jan. 2005.
- Mineralogy Database. Disponível em <[http://www.webmineral.com/data/Gagarinite-\(Y\).shtml](http://www.webmineral.com/data/Gagarinite-(Y).shtml)>. Acesso em 5 jan. 2005.
- Minuzzi, O. R. R. 2004. *A Columbbitização do Pirocloro da Subfácies Albita-Granito de Núcleo do Granito Madeira, Pitinga-AM: Relações com a Gênese da Mineralização Criolítica*. 156p. Qualify da Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Minuzzi, O. R. R.; Bastos Neto, A. C.; Pereira, V. P.; Oliveira, D. 2005 [No prelo]. A Columbbitização do Pirocloro da Subfácies Albita-Granito de Núcleo do Granito

- Madeira, Pitinga-AM: Relações com a Gênese da Mineralização Criolítica. *Rev. Bras. Geoc.*
- Programa Scion Image Beta 4.2. Disponível em <<http://www.scioncorp.com>>. Acesso em: 28 dez. 2004.
- Santos, J. O. S.; Hartmann, L. A.; McNaughton, N. J. & Fletcher, I. R. 2002. Timmin of mafic magmatism in the Tapajós Province (Brazil) and implications for the evolution of the Amazon Craton: evidence from baddeleyite and zircon U-Pb SHRIMP geochronology. *Journal of South America Earth Science*, **15**: 409-429.
- Schobbenhaus, C.; Hoppe, A.; Lork, A. & Baumann, A. 1994. Idade de Magmatismo Uatumã no Norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil) – Primeiros Resultados. In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA 38, Camboriú, 2, Anais, p. 395-397.
- Smith, J. V. 1974. Intimate Feldspar Intergrowth. In: Smith, J. V. & Smith, B. F. (eds). *Feldspars Minerals*. Chemical and Textural Properties, 2, Springer-Verlag New York, pp: 399-544.
- Styles, M. T. & Young, B. R. 1983. Fluocerite and its alteration products from the Afu Hills, Nigeria. *Mineralogical Magazine*, **47**: 41-46.
- Sverjenski, D. A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution - Earth and Planet. *Sci Lett.* **67**: 70-78
- Tassinari, C. C. G.; Bettencourt, J. S.; Geraldés, M. C.; Macambira, M. J. B. & Lafon, J. M. 1999. The Amazonian Craton. In: *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, p. 41-95.
- Teixeira, J. T.; Costi, H. T.; Minuzzi, O. R. R. & Soares, E. A. A. 1992. Depósitos Primários de Criolita, Cassiterita, Xenotímio e Columbita em Apogranito - Mina de Pitinga (AM). In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37. São Paulo, 1, Anais, p. 212-213.

- Teixeira, L. M. 2002. *Caracterização de minerais portadores de terras raras e sua aplicação à petrologia e geocronologia de granitos das subprovíncias Tocantins e Paraná, Goiás*. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.. 354p.
- Teixeira, W.; Tassinari, C. C. G.; Cordani, U. G. & Kawashita, K. 1989. A review of the geochronology of the Amazonian Cráton: Tectonic Implications. *Precambrian Research*, **42**: 213-227.
- Veiga Jr., J. P.; Nunes, A. C. B.; Fernandes, A .S.; Amaral, J. E.; Pessoa, M, R. & Cruz, S. A. S. 1979. *Projeto Sulfetos Uatumã*. Manaus, DNPM/CPRM, Relatório Final 7.