



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E
GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 424

**QUÍMICA MINERAL EM XENOTÍMIO E MINERAIS
ASSOCIADOS ÀS FASES PEGMATÓIDES DA FACIES ALBITA-
GRANITO, SUÍTE MADEIRA, MINA PITINGA, AMAZONA**

Dissertação apresentada por

GILVANA LIMA DA SOLEDADE

Orientador: Prof. Dr. Claudio Nery Lamarão (UFPA)

Co-orientador: Dr. Hilton Tulio Costi (MPEG)

**BELÉM – PA
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Soledade, Gilvana Lima da, 1980-
Química mineral em xenotímio e minerais
associados as fases pegmatóides da facies
albita-granito, suíte madeira, mina pitinga,
amazonas / Gilvana Lima da Soledade. - 2012.

Orientador: Claudio Nery Lamarão;

Coorientador: Hilton Tulio Costi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
do Pará, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém,
2012.

1. Química mineralógica - Pitinga (AM). 2.
Cristais. 3. Microscópio petrográfico. I.
Título.

CDD 22. ed. 549.13098113



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica


**QUÍMICA MINERAL EM XENOTÍMIO E MINERAIS
ASSOCIADOS ÀS FASES PEGMATÓIDES DA FACIES
ALBITA-GRANITO, SUÍTE MADEIRA, MINA PITINGA,
AMAZONAS**

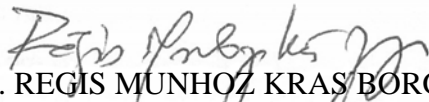
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
GILVANA LIMA DA SOLEDADE

Como requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Ciências na área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de aprovação: 05 / 08 / 2013

Banca Examinadora:


Prof. CLAUDIO NERY LAMARÃO
(Orientador - UFPA)


Prof. REGIS MUNHOZ KRÁS/BORGES
(Membro - UFPA)


Prof. AMANDA CRISTINA PIRES
(Membro - UDESC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, amigo sempre presente, sem o qual nada teria feito;

A Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de pós-graduação em geologia e geoquímica (PPGG) pela infraestrutura disponibilizada para realização deste trabalho;

Ao CNPq pela concessão de bolsa e ao projeto de pesquisa “INCT de Geociências da Amazônia, (CNPQ/MCT/FAPESP- processo n° 573733/2008-2)”;

Aos meus orientadores, Doutor Claudio Lamarão e Doutor Hilton Túlio Costi pela orientação e o incentivo para finalização dessa dissertação. Em especial ao Doutor Hilton pela incansável companhia durante os estudos no MEV/EDS (Museu Emilio Goeldi);

Ao geólogo Evandro Klein (CPRM) pelo apoio e concessão para o uso dos laboratórios de preparação de amostras da CPRM;

À técnica do laboratório de laminação da UFPA, Joelma Lobo pela rápida confecção das seções delgadas e polidas utilizadas nesse trabalho que dinamizou bastante a minha pesquisa;

Ao Doutor João Orestes e David Adams (University of Western Australia) pela realização das análises por microsonda eletrônica;

Ao professor Rômulo Simões pelas discussões a respeito dos estudos realizados no Difratômetro de Raios-X;

A toda minha família e amigos que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida;

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa de Granitóides (GPPG), em especial Fabriciana Guimarães, Gilmara Feio e Paulo Lima.

A minha irmã de graduação Luciana Brelaz, pelo grande incentivo para que eu concluísse esta pesquisa;

E as minhas colegas Elisabeth Fonseca e Emanuela Brod (Vale S/A) pela valiosa ajuda nas interpretações dos diagramas geoquímicos.

RESUMO

A mina Pitinga está localizada na porção norte do estado do Amazonas. Dentro da área da mina Pitinga os plútons Madeira, Água Boa e Europa, agrupados na Suíte Madeira, foram datados no Paleoproterozóico. O Granito Madeira contém quatro fácies distintas: anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino-granito, feldspato alcalino-granito hipersolvus porfirítico e a última fase é o albita-granito, uma rocha fortemente mineralizada em metais raros, com frações pegmatíticas associadas. Os pegmatitos apresentam cristais bem desenvolvidos de quartzo, feldspato potássico, albita, mica escura, criolita, minerais opacos e xenotímio, objeto deste estudo. A geoquímica das rochas estudadas mostrou que o albita-granito de núcleo equigranular (ABGN) possui concentrações de ETR variando de 187,43 a 328,03 ppm, alcançando 1.276,63 no ABGN fluidal, e de 6.916,07 ppm nos pegmatitos. As concentrações de ítrio variam de 48,80 a 128,80 no ABGN, de 83,30 a 240,60 ppm no ABGN fluidal e alcançam 1.193,40 ppm nos pegmatitos. O xenotímio, principal mineral de ETRP e Y, apresentou conteúdos de ETRP de 32% a 36% e Y de 21 a 25%. A distribuição dos ETR em xenotímios é diferente do observado no ABGN equigranular, ABGN fluidal e nos pegmatitos com forte enriquecimento nos ETRP, o que sugere a sua cristalização tardia a partir de fluidos altamente diferenciados e fracionados, contudo, todos os padrões exibem distribuição tipo *tetrad* com mais altos teores em ETRP em relação aos ETRL. Estudos por MEV/EDS nos cristais de xenotímio revelaram associações mineralógicas e padrões texturais incomuns, não observados na microscopia óptica, tais como: feições de exsolução de torita (ThSiO_4) e gagarinita [$\text{NaCaY}(\text{F},\text{Cl})_6$], fraturas preenchidas por galena, cassiterita, micas e criolita. Análises químicas por WDS nas áreas bastante alteradas e áreas menos alteradas nos xenotímios revelaram significativas diferenças químicas nas porções com exsoluções de gagarinita e torita das porções sem alteração. As áreas alteradas apresentaram teores de SiO_2 e ThO_2 mais baixos (média 0,05% e 0,06%, respectivamente) quando comparados aos das porções com alteração incipiente (média 0,40% de SiO_2 e 0,62% de ThO_2), chegando a um teor máximo de ThO_2 de 1,50%. A exsolução de torita em xenotímio, e as diferenças composicionais nos conteúdos de Th e Si, em porções alteradas e não alteradas do cristal, evidenciam que há remobilização destes elementos nas áreas alteradas do cristal, onde o Th incorporado a estrutura do xenotímio é exsolvido, precipitando-se na forma de torita. A associação xenotímio-gagarinita é inédita no contexto das mineralizações da Mina Pitinga e está pela primeira vez documentada neste trabalho, indicando que a gagarinita não está limitada aos veios de criolita e associada à fluocerita. Nos xenotímios, a gagarinita ocorre como grânulos exsolvidos orientados (áreas alteradas) e como inclusões (cristais subédricos a euédricos) e a torita como grânulos exsolvidos orientados. A Província Pitinga é responsável por 60% da produção brasileira de Sn com reservas associadas de Nb, Ta e F, além de teores anômalos de Zr, Y, Rb e Th. Somando-se a estas reservas, os óxidos de ETRP, também presente nos pegmatitos com concentrações de xenotímio, gagarinita e criolita viabilizam a exploração desses minérios como coprodutos.

Palavras-chave: Química mineral, Xenotímio, Pitinga.

ABSTRACT

The Pitinga Mine is located in the northern state of Amazonas. In this area, the plutons Pitinga, Madeira, Água Boa and Europa, grouped in Madeira Suite, were dated in the Paleoproterozoic. The Madeira Granite contains four distinct facies: amphibole-biotitesyenogranite, biotite alkali feldspar granite, porphyritic hypersolvus alkali feldspar and last phase is the albite-granite, a rock strongly mineralized in rare metals and associated with pegmatites. The pegmatites have well developed crystals of quartz, potassic feldspar, albite, dark mica, cryolite, opaque minerals and xenotime, this last subject of this study. The geochemistry of the rocks belong to Madeira Granite showed that the albite-granite equigranular core (ABGN) has REE concentrations ranging from 187.43 to 328.03 ppm, reaching 1276.63 in the fluidal ABGN, and 6916.07 ppm in pegmatites. The yttrium concentrations ranging from 48.80 to 128.80 at ABGN, from 83.30 to 240.60 ppm in the fluidal ABGN and 1193.40 ppm in pegmatites. The xenotime, main HREE and Y mineral ore presented HREE content of 32% to 36% and Y of 21 to 25%. The distribution of ETR on xenotime is different from that observed in the equigranular ABGN, fluidal ABGN and in the pegmatite with strong enrichment in HREE, which suggests their late crystallization from highly differentiated and fractionated fluids, however, all patterns exhibit tetrad distribution type with high levels in HREE compared to LREE. Studies by SEM / EDS in the xenotime crystals revealed mineralogical associations and unusual textural patterns, not observed in optical microscopy, such as: exsolution features of thorite (ThSiO_4) and gagarinita [$\text{NaCaY}(\text{F}, \text{Cl})_6$], fractures filled by galena, cassiterite, micas and cryolite. Chemical analysis by WDS in highly altered areas and less altered areas in xenotime crystals revealed significant chemical differences in the gagarinite and thorite exsolutions belong high altered portions when compared to the less altered and unchanged portions. The altered areas showed lower levels of SiO_2 and ThO_2 (average 0.05% and 0.06%, respectively) compared to those portions with incipient alteration (average 0.40% SiO_2 and 0.62% of ThO_2), reaching a maximum of 1.50% ThO_2 . The exsolution of thorite in xenotime, and differences in the compositional contents of Th and Si, in altered and unaltered portions of the crystal, show remobilization of these chemical elements in the altered areas of the crystal, where Th incorporated into the xenotime is exsolved, precipitating as thorite. The association xenotime-gagarinite is unprecedented in the context of mineralization of Pitinga mine and it is first documented in this work, indicating that the gagarinite is not limited cryolite veins and associated to fluorite. In the xenotime, the gagarinite occurs as oriented exsolved granules (altered areas) and as inclusions (subhedral to euhedral crystals) and thorite as oriented exsolved granules. The Pitinga Province is responsible for 60% of tin Brazilian production, with reserves associated to Sn Nb, Ta and F, beyond anomalous concentrations of Zr, Y, Rb and Th. Adding to these reserves, the HREE oxides, also present in the pegmatite with xenotime, gagarinite and cryolite, enable the exploitation of these minerals as byproducts.

Keywords: Mineral chemistry, Xenotime, Pitinga

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Cristais de xenotímio (Xnt) associados à albita (Ab), mica (cristais verde escuro ou pretos), quartzo (Qz) e criolita (cristais amarelados).....	4
Figura 2 - Mapa esquemático das Províncias geotectônicas da América do Sul e localização da Província Estanífera Pitinga.....	8
Figura 3 - Mapa geológico esquemático da região da Mina Pitinga.	9
Figura 4 - Mapa geológico esquemático do Granito Madeira e suas fácies distintas.....	12
Figura 5 - Mapa geológico esquemático da facies albita-granito e rochas encaixantes.	12
Figura 6 - Fase pegmatítica associada ao albita-granito de núcleo, encaixado em falha com azimute de aproximadamente 300°.	13
Figura 7 - (A) amostra da fase pegmatóide. (B) porção pegmatóide em albita-granito de núcleo.	15
Figura 8 - Aspectos mineralógicos e texturais dos pegmatitos..	18
Figura 9 - Imagens por BSE-MEV, mostrando aspectos mineralógicos e texturais dos pegmatitos.....	21
Figura- 10 Diagramas SiO ₂ vs Al ₂ O ₃ (A), Na ₂ O (B), K ₂ O (C), CaO (D), Fe ₂ O ₃ (E), TiO ₂ (F) e P ₂ O ₅ (G) das amostras estudadas.....	24
Figura 11 - Diagramas SiO ₂ vs Sr. (A), Rb (B), Ba (C), Yb (D) e Y (E).....	26
Figura 12 - Diagramas SiO ₂ vs Zr (A) e Nb (B).....	26
Figura 13 - Diagrama de distribuição dos elementos terras raras das amostras estudadas com dados normalizados em relação ao condrito de Boynton (1984).....	27
Figura 14 - Diagrama SiO ₂ vs F.	28
Figura 15 - Difrátograma exibindo o grau de cristalinidade do xenotímio e caracterização dos minerais acessórios presentes como inclusões.....	31
Figura 16 - Detalhe do difratograma anterior, exibindo troca entre os cátions Y e Tb..	31
Figura 17 - Aspecto textural do xenotímio, exibindo porções exsolvidas na borda do cristal.	32
Figura 18 - Imagens de BSE; amostra PHR-220.....	33
Figura 19 - Imagens de BSE; amostra PHR-221.....	33
Figura 20 - Imagens de BSE; amostra PHR-224e.....	33
Figura 21 - Diagrama Y vs somatório dos ETR (c.f.u-cátions por fórmula unitária) para análises em porções alteradas e não alteradas dos xenotímios, exibindo as substituições entre Y e ETR.....	35
Figura- 22 Diagramas binários de correlação (c.f.u-cátions por fórmula unitária) para análises em porções alteradas e não alteradas dos xenotímios, exibindo as principais substituições.	36
Figura- 23 Diagrama que relaciona os somatórios das concentrações de Y ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ e SiO ₂ + ThO ₂ (percentual em peso) em análises obtidas nas zonas alteradas e não alteradas em xenotímio.....	37
Figura 24 - Imagens de BSE. Xenotímio alterado com cristais de torita e gagarinita....	37
Figura 25 - Distribuição dos elementos terras raras em xenotímio, com dados normalizados em relação ao condrito de Boynton (1984).....	38
Figura 26 - Padrão de distribuição dos ETR normalizados em relação ao condrito de Boynton (1984) em xenotímios.	39
Figura 27- Imagens de BSE.....	40
Figura- 28 Diagramas binários comparando as composições químicas de gagarinitas associadas a xenotímios com gagarinitas associadas à criolita (Pires, 2005).....	43
Figura 29 - Fotomicrografias: Aspectos mineralógicos e texturais dos pegmatitos.....	44
Figura 30 - Imagens de BSE.....	44

Figura- 31 Diagramas binários de correlação (% peso) das análises em toritas exsolvidas em cristais de xenotímio.....	46
Figura 32 - Imagens de BSE das principais fases minerais inclusas e associadas aos xenotímios.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela- 1 Composição química das rochas albita-granito de núcleo fluidal (ABGn fluidal), albita-granito de núcleo equigranular (ABGn equigranular) e albita-granito de borda (ABGb).....	22
Tabela 2. Dimensão do efeito <i>tetrad</i> nos padrões dos elementos terras raras das amostras de rocha albita-granito de núcleo equigranular (ABGn equigranular), albita-granito de núcleo pegmatítico (ABGn pegmatítico) e albita-granito de núcleo fluidal (ABGn fluidal).....	29
Tabela 3. Composições médias das análises por microsonda eletrônica em peso % e fórmula estrutural média para o xenotímio.....	34
Tabela 4 - Média das análises por microsonda eletrônica em peso % e fórmula estrutural média para gagarinita (PHR220, PHR221 e PHR224).....	41
Tabela 5 - Comparação entre as composições químicas de gagarinitas (inclusas e/ou exsolvidas) associadas ao xenotímio (este trabalho) e gagarinitas com exsoluções de fluocerita associadas à criolita (Pires, 2005).	42
Tabela- 6 Médias das análises por microsonda eletrônica em peso % e fórmula estrutural média para a torita.	45

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	APRESENTAÇÃO	1
1.2.	CONSIDERAÇÕES SOBRE O TEMA	1
1.3.	JUSTIFICATIVA PARA PESQUISA.....	2
1.4.	OBJETIVOS	3
1.5.	MATERIAIS E MÉTODOS	3
2.	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	7
2.1.	GEOLOGIA REGIONAL	7
2.2.	GEOLOGIA LOCAL	10
3.	PETROGRAFIA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	13
3.1.	FEIÇÕES MACROSCÓPICAS DAS ROCHAS ENCAIXANTES E PEGMATITOS.....	13
3.2.	OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS E TEXTURAIS.....	15
4.	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA	21
4.1.	GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO.....	23
5.	MINERALOGIA E QUÍMICA MINERAL	29
5.1.	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	29
5.2.	ANÁLISES QUÍMICAS POR MICROSSONDA ELETRÔNICA	32
5.3.	ESTUDOS MINERALÓGICOS COMPLEMENTARES ATRAVÉS DAS ANÁLISES QUÍMICAS SEMIQUANTITATIVAS POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	47
6.	DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....	49
7.	REFERÊNCIAS.....	52
8.	ANEXOS	56
8.1.	Resultados das análises químicas de xenotímio por microsonda eletrônica.....	56
8.2.	Resultados das análises químicas de gagarinita por microsonda eletrônica PHR220-PHR221	60
8.3.	Resultados das análises químicas de gagarinita por microsonda eletrônica PHR224.....	60
8.4.	Resultados das análises químicas de torita por microsonda eletrônica.....	65
8.5.	Resultados das análises semiquantitativas por EDS das fases associadas ao xenotímio.....	60
8.6.	Difratogramas	69
8.7.	Condições operacionais das análises em microsonda eletrônica.....	70

1. INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

Cristais de xenotímio [(Y,ETRP)PO₄] são fases acessórias frequentes em granitos e pegmatitos (Kositcin *et al.*, 2003) e são isoestruturais com os minerais do grupo do zircão (Hetherington *et al.*, 2008).

Estudos revelam que as variações geoquímicas em xenotímios podem gerar informações relevantes a respeito de sua origem e das condições sob as quais se formaram. Tais informações também podem ser utilizadas em conjunto ou como uma alternativa em análises geoquímicas e geocronológicas na ausência de minerais como zircão (ZrSiO₄) e monazita [(Ce,ETRL)PO₄] (Hetherington *et al.* 2008). Seu papel na mineralogia, petrologia, e geoquímica isotópica, na estimativa de temperatura e o envolvimento em processos metassomáticos, como alteração da apatita, estão bem documentados. No entanto, a alteração metassomática em xenotímio, apesar de citada na literatura, ainda é mal compreendida no que diz respeito ao seu desenvolvimento e quanto à química dos fluidos que nela atuam (Hetherington e Harlov, 2008). Ademais, o xenotímio desperta um grande interesse econômico por acomodar naturalmente, concentrações significativas de ítrio e terras raras pesadas (ETRP), bem como tório e urânio (Viera e Lins, 1997; Hetherington *et al.*, 2008).

O presente trabalho se propõe a estudar cristais de xenotímio e minerais associados, como micas litiníferas, gagarinita-(Y) e toritas, presentes em fases pegmatóides da subfácies denominada albita-granito de núcleo (Costi *et al.*, 2005).

Até o momento não há publicações referentes às condições de formação das fases pegmatóides, consideradas como as mais evoluídas do albita-granito (Costi *et al.*, 2000), bem como dos seus constituintes minerais. Viera e Lins (1997) citam a existência de reservas de xenotímio na Província Estanífera de Pitinga, porém estas reservas não estão incorporadas ao total de reservas brasileiras.

1.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O TEMA

O Brasil pode ser dono de uma das maiores reservas de metais de terras raras do planeta, para uso em alta tecnologia (iPods, notebooks, telefones celulares, fibras óticas, painéis solares etc.) com reservas distribuídas em diferentes regiões, porém, praticamente não explora esses recursos minerais (Simões, 2011).

Os metais de terras raras formam um grupo de 17 elementos. Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC, a série dos lantanídeos

conta com 15 elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm) e samário (Sm) (subgrupo denominado dos terras raras leves - ETRL) e gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), tulio (Tl), itérbio (Yb) e lutécio(Lu) (subgrupo denominado dos terras raras pesadas - ETRP). Escândio (Sc) e ítrio (Y) são incluídos no grupo dos ETRP por apresentarem propriedades químicas, tais como raio iônico e número de elétrons na camada de valência, similares as dos lantanídeos desse subgrupo (Abrão, 1994).

Os principais minerais de terras raras de interesse comercial são monazita, xenotímio, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita. Outros minerais que poderão se transformar em futuras fontes para metais de terras raras são perovskita, fluorita e zircão, podendo ser processados para o aproveitamento de outros elementos (Abrão, 1994).

Especialistas já avaliaram diversos locais em que ocorrem minerais portadores de metais de terras raras no Brasil, como a monazita em Araxá (MG) e em Catalão (GO) (Landgraf, 2011) e o xenotímio na mina do Pitinga (AM).

1.3. JUSTIFICATIVA PARA PESQUISA

A Província Pitinga é responsável por 60% da produção brasileira de estanho com reservas associadas de nióbio, tântalo e flúor, além de teores anômalos de zircônio, ítrio, rubídio, tório e metais de terras raras pesadas (ETRP) (Ferron *et al.*, 2006).

Este trabalho é centralizado na química mineral de xenotímios, fosfato de Y e ETRP, visando contribuir para o entendimento da evolução do sistema albíta-granito e avaliar o potencial dos pegmatitos, portadores deste mineral, para exploração dos ETRP como coprodutos.

Segundo Pires (2010) a subfácies albíta-granito de núcleo possui concentrações de metais de terras raras variando de 180,76 a 12.168,04 ppm e concentrações de Y de 35,6 ppm a 7,846,1 ppm. O xenotímio, principal mineral minério de ETRP e Y, apresenta conteúdos de ETRP de 22% a 24% e Y variando de 19 a 28%.

A própria ocorrência dos metais de terras raras como recursos minerais, justifica o interesse de pesquisas acadêmicas nas diversas áreas do conhecimento com o objetivo de viabilizar o seu aproveitamento econômico ou avaliação de seu status como reserva mineral.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Geral

Avançar no conhecimento acerca da petrogênese das fases pegmatóides associadas à subfácies do albita-granito, o albita-granito de núcleo (ABGn) da Suíte Madeira, Província Pitinga, através de estudos da química mineral em xenotímio e minerais associados.

1.4.2. Específico

Analisar os processos de formação de xenotímio em magmas ricos em flúor (F), altamente evoluídos e fracionados;

Verificar a possibilidade de aplicação de xenotímio como possível padrão analítico natural para elementos ETR em análises por microsonda eletrônica.

1.5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi dividida em várias etapas que estão descritas abaixo (pesquisa bibliográfica, campo, petrografia etc.).

O material utilizado consistiu em monocristais de xenotímio e ainda lâminas e seções polidas contendo cristais de xenotímio com outros minerais, como quartzo, feldspatos, micas litiníferas, gagarinita, criolita, torita, etc., coletados em amostras dos pegmatitos associados à subfácies albita-granito de núcleo (Figura 1). Foram utilizadas também amostras e lâminas delgadas do albita-granito de borda (ABGb) e de núcleo (ABGn), que fazem parte da coleção do Dr. Hilton Tulio Costi, do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG), e que foram disponibilizadas para esta pesquisa.

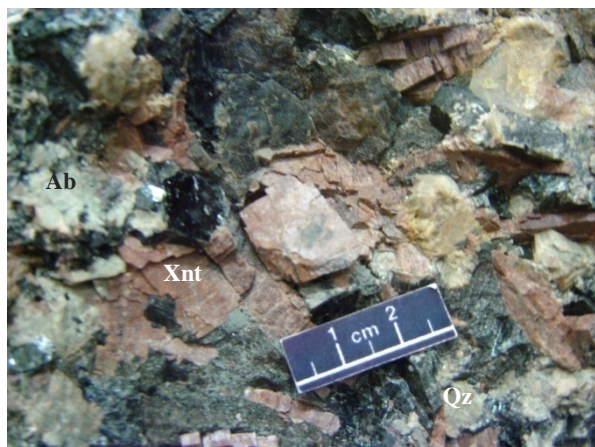


Figura 1- Cristais de xenotímio (Xnt) associados à albita (Ab), mica (cristais verde escuro ou pretos), quartzo (Qz) e criolita (cristais amarelados); símbolos minerais segundo Kretz (1983).

1.5.1. Pesquisa bibliográfica

Foi realizado o levantamento bibliográfico referente à geologia da Mina Pitinga, principalmente dos estudos sobre petrografia e geoquímica realizados no pluton Madeira. Reunião de trabalhos sobre processos geológicos, química mineral, morfologia e textura envolvendo cristais de xenotímio, bem como informações a respeito dos metais de terras raras.

1.5.2. Trabalho de campo e amostragem

Grande parte das amostras trabalhadas faz parte da coleção do Dr. Hilton Tulio Costi. Adicionalmente, foi realizada uma viagem à Mina Pitinga, visitando-se a área de ocorrência dos pegmatitos. Como atualmente a lavra está sendo realizada sobre o albita-granito, a abertura das frentes de lavra propiciou a criação de novas exposições da rocha, permitindo a coleta de mais amostras para complementar o conjunto existente.

1.5.3. Petrografia

As fotomicrografias e a caracterização petrográfica das lâminas delgadas de ambas as fácies do albita-granito, além de lâminas e seções polidas das fases minerais dos corpos pegmatóides, foram realizadas em microscópio petrográfico pertencente ao Grupo de Pesquisa de Petrologia de Granitóides da UFPa.

O estudo das lâminas delgadas e polidas consistiu na descrição mineralógica detalhada e na análise das relações texturais, presença e natureza de inclusões,

intercrescimentos, texturas de exsolução e/ou substituição, enfatizando-se os cristais de xenotímio e minerais associados.

1.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As lâminas e seções polidas foram analisadas também em MEV, onde foram obtidas imagens por detector de elétrons retroespalhados (back-scattered electrons ou BSE), com diversas ampliações, observando características composicionais e detalhes texturais dos cristais de xenotímio. O resultado deste trabalho foi essencial para a etapa referente às análises obtidas em microsonda eletrônica.

O MEV utilizado está localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu Paraense Emílio Goeldi (LME/MPEG).

A preparação prévia das lâminas e seções polidas, consistindo em metalização por carbono, foi realizada tanto no LME/MPEG quanto no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando o sistema automático de metalização EMITECH – K550XR.

1.5.5. Análises Químicas Semi-quantitativas por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A identificação e caracterização inicial das fases minerais presentes nos pegmatitos associados ao albita-granito de núcleo foi realizada por meio de análises químicas pontuais semi-quantitativas obtidas em detector de raios-X acoplado ao MEV, através da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). O sistema de EDS existente no MPEG é constituído por um detector de raios-X marca *Gresham*, que é mantido a baixas temperaturas através de resfriamento por nitrogênio líquido, e um processador de sinal multicanal, fabricado pela IXRF Systems, que através de software também produzido pela IXRF, processa e converte os impulsos de raios-X recebidos pelo detector. Os resultados são expressos na forma de espectros e tabelas de teores relativas às proporções dos elementos presentes na amostra que está sendo analisada.

1.5.6. Difração de raios-X

O estudo do grau de cristalinidade e determinação dos minerais acessórios inclusos nos cristais de xenotímio foi realizado no Laboratório de raios-X do Instituto de Geociências da UFPA, onde, os cristais foram pulverizados (método do pó) em gral

de ágata e depois acondicionados em porta amostra de silício, para as análises em Difratorômetro de raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical.

1.5.7. Geoquímica

As análises químicas em rocha total (3 amostras) foram realizadas no Acme *Analytical Laboratories* Ltda. (Vancouver, CANADÁ), sendo dosados os conteúdos de elementos maiores e menores por ICP-ES (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , MnO , LOI), elementos-traço por ICP-MS (As, Ag, Au, Ni, Zn, Co, Cu, Cd, Pb, Ba, Be, Cs, Ga, Hf, Hg, Nb, Rb, Sn, Sr, Sb, Ta, Th, Tl, Se, U, V, W, Zr, Bi e Mo) e terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y), leitura por ICP-ES. O flúor (F) foi dosado por análise de eletrodo de íon específico, após fusão com NaOH.

Os resultados obtidos foram avaliados em software específicos, para confecção de diagramas diversos, como: variação de Harker, utilizando SiO_2 como índice de diferenciação, diagramas utilizando elementos traço em relação aos óxidos dos elementos maiores (Rollinson, 1993), diagramas utilizando os elementos terras raras normalizados com relação ao condrito de Boynton (1984), dentre outros.

1.5.8. Microsonda eletrônica

As composições químicas obtidas por microsonda eletrônica são obtidas através da interação entre a amostra e um feixe de elétrons finamente focalizado e altamente condensado, com diâmetro (spot size) de aproximadamente 2 μm . A ação de um feixe de elétrons desta natureza provoca a excitação de um pequeno volume da amostra, permitindo a obtenção de uma resolução necessária para distinguir, as complexas texturas de cristalização e reação que se desenvolvem em minerais zonados (Hetherington *et al.*, 2008). As análises por microsonda eletrônica (MSE) foram executadas sob a responsabilidade técnica do Dr. David Adams na *University of Western Australia*, em Perth, utilizando-se uma microsonda da marca JEOL, modelo JXA-8530F. Informações a respeito das condições operacionais como: tensão de aceleração, corrente do feixe de elétrons, diâmetro (variando conforme tamanho dos cristais), tempo de contagem do feixe e padrões analíticos utilizados, para xenotímios, gagarinitas e torita, estão apresentados no anexo 8.7.

Na aquisição de raios-X e recálculo dos dados, incluindo correções de *peak overlap* a partir de medidas em padrões, foi utilizado o software *Probe for EPMA*, da *Probe Software*.

O conjunto de elementos analisados para os cristais de xenotímio, gagarinita e torita foram: Lu₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃, Ho₂O₃, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, As₂O₅, F, HfO₂, Na₂O, Pr₂O₃, Ce₂O₃, La₂O₃, Eu₂O₃, Nd₂O₃, Dy₂O₃, FeO, Tb₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃, CaO, K₂O, UO₂, ThO₂, PbO, SO₃, Y₂O₃, ZrO₂, SnO₂, Nb₂O₅.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. GEOLOGIA REGIONAL

A Província Estanífera de Pitinga está inserida na porção sul do Escudo das Guianas (Figura 2; Costi *et al.*, 2005), no limite entre as Províncias Geocronológicas Amazônia Central, a leste, e Ventuari-Tapajós (Tassinari & Macambira, 1999) ou Tapajós-Parima, a oeste, (Santos *et al.*, 2000). Dados geocronológicos disponíveis apontam para a evolução da região iniciando no Paleoproterozóico, relacionada ao ciclo Transamazônico (2100 ±100 Ma) se estendendo até o Mesoproterozóico. Hipóteses relativas ao contexto tectônico, pobremente conhecido, em que se deu a formação das rochas mais antigas da região são ainda especulativas. A unidade litológica mais antiga nesta Província, denominada Suíte Intrusiva Água Branca (Figura 3), apresenta idade Pb-Pb em zircão de 1898 ± 3 Ma (Valério *et al.*, 2009) e possui fácies com hornblenda (dioritos, tonalitos, granodioritos e monzogranitos) e com biotita (granodioritos e monzogranitos) (Oliveira *et al.*, 1996). A Suíte Intrusiva Água Branca ocorre em contato com rochas vulcânicas (riolitos, riolacitos e quartzo-traquitos) do Grupo Iricoumé, com idade Pb-Pb em zircão de 1888 ± 3 Ma (Costi *et al.*, 2000).

O Grupo Iricoumé, juntamente com a Suíte Intrusiva Mapuera, forma o Supergrupo Uatumã, que é a unidade de maior distribuição na área da mina Pitinga. A Suíte Mapuera (Veiga Jr. *et al.*, 1979), na região da mina Pitinga, é representada por sienogranitos e subordinadamente monzogranitos. Santos *et al.* (2002a) apresentam idade U-Pb de 1871 ± 5 Ma para o granito Abonari, unidade relacionada à Suíte Mapuera. Dentro da área da mina Pitinga, Ferron *et al.* (2006), dataram plutons da Suíte Mapuera, obtendo idades próximas de 1,88 Ga para eles. Os plutons Madeira (1824 ± 2 Ma, Costi *et al.*, 2000), Água Boa (1815 ± 10 Ma a 1798 ± 10 Ma, Lenharo, 1998) e Europa (1829 ± 2 Ma, Costi *et al.*, 2000), ocorrentes na mina Pitinga, estão agrupados na Suíte Madeira. Estes corpos graníticos intrudem as rochas vulcânicas do Grupo

Iricoumé. O Granito Madeira (Figura 3), separado do Granito Água Boa por uma falha de extensão regional de direção NW-SE (Costi *et al.*, 2000), contém quatro fácies distintas, denominadas anfibólio-biotita-sienogranito (ABSG), biotita-feldspato alcalino-granito, feldspato alcalino-granito hipersolvus porfirítico e albita-granito, que é uma rocha fortemente mineralizada em metais raros, ocupando a parte central do pluton (Costi *et al.*, 2005), associada à qual ocorrem as fases pegmatóides objeto deste estudo.

As demais unidades estratigráficas compreendem sedimentos clásticos e rochas piroclásticas da Formação Urupi, um conjunto de sills toleíticos e diques da Formação Quarenta Ilhas, com idade de 1780 ± 3 Ma (Santos *et al.*, 2002b). Diabásios e basaltos alcalinos da Formação Seringa, com idade em torno de 1100 Ma (Veiga Jr. *et al.*, 1979), são as rochas magmáticas mais jovens identificadas nesta área.

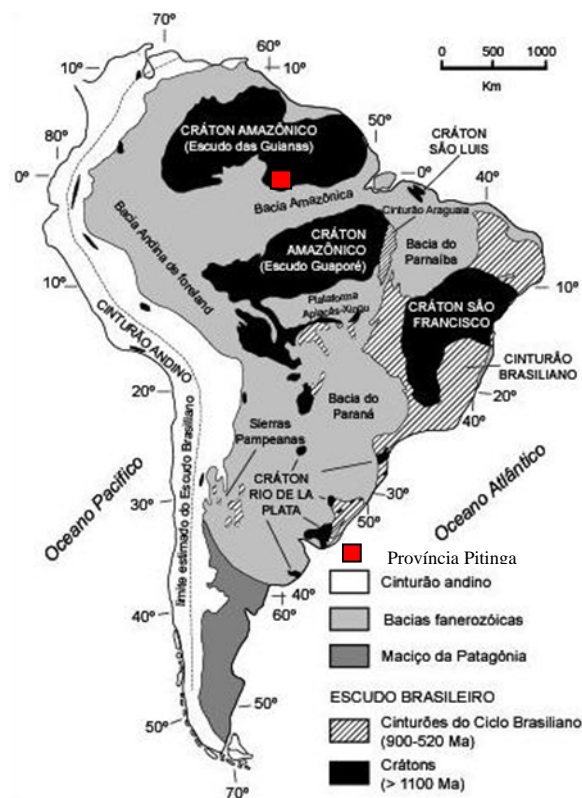
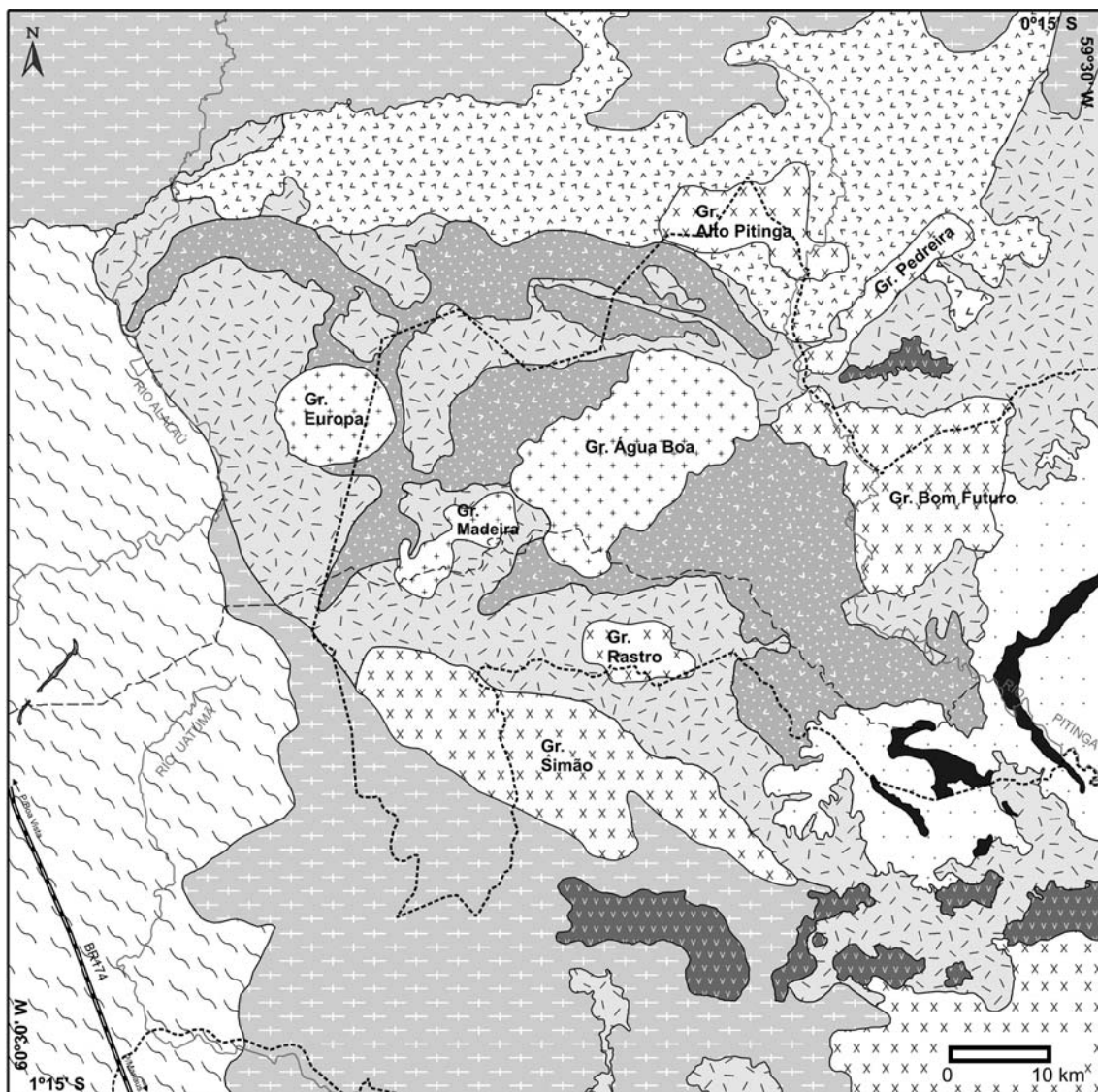


Figura 2 - Mapa esquemático das Províncias geotectônicas da América do Sul e localização da Província Estanífera Pitinga. Fonte: Pires, 2010



Legenda

- Rios
- Rodovia BR 174
- Limites de reservas indígenas e biológicas

PROTEROZOICO	MESO	Fm. Seringa	Basaltos alcalinos, diabásios, gabros
		Fm. Quarenta Ilhas	Diabásios toleíticos, olivina-diabásio e diferenciados ácidos tardios
		Suite Madeira	Sienogranitos, feldspato alcalino-granitos e leucogranitos
		Fm. Urupi	Quartzo-arenitos, siltitos e rochas piroclásticas da Fm. Paraíso intercaladas em porções basais
	PALEO	Suite Mapuera	Sienogranites, monzogranitos and leucogranitos
		Fm. Ouro Preto	Riolitos, dacitos e quartzo-traquitos
		Fm. Paraíso	Tufos e ignimbrites ácidos
		Fm. Divisor	Andesitos porfiríticos e latitos
		Suite Água Branca	Monzogranitos, biotita-monzogranitos, granodioritos, biotita-granodioritos e tonalitos
		Complexo Guianense	Granitóides foliados, gnaisses e milonitos derivados de rochas granitóides

Figura 3 - Mapa geológico esquemático da região da Mina Pitinga; modificado de Ferron *et al.*, (2006).

2.2. GEOLOGIA LOCAL

2.2.1. Granito Madeira

O Granito Madeira (Carvalho Filho *et al.*, 1984) é um stock alongado no sentido nordeste (Figura 4), com idade proterozóica (Costi *et al.*, 2005). É intrusivo em rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé ($1888 \pm 3\text{Ma}$) e classificado geoquimicamente como tipo A, intraplaca, anorogênico (Costi *et al.*, 2000). É formado por quatro fácies (Costi *et al.*, 2000), sendo a fácies precoce classificada como anfibólio-biotita-sienogranito (ABSG). Esta fácies é cortada por um biotita-feldspato alcalino-granito (BFAG) e essas duas fácies são intrudidas por um *stock* de cerca de 2 km de diâmetro, que é composto por outras duas fácies, classificadas como feldspato alcalino-granito porfirítico hipersolvus (FAGPH) e albita-granito (Costi *et al.*, 2000). O albita-granito é dividido em subfácies de núcleo e subfácies de borda (Horbe *et al.*, 1991; Costi *et al.*, 2000).

2.2.1.1. Anfibólio-biotita-sienogranito (ABSG)

Trata-se da fácies geoquimicamente menos evoluída, designada como fácies rapakivi. São rochas de colorações em tons de castanho avermelhado escuro com manchas pretas ou verdes escuro, estruturalmente isótropas, com texturas que variam de porfirítica a seriada e localmente mostrando cristais de feldspato potássico envoltos por mantos descontínuos de plagioclásio sódico (textura rapakivi). São compostas essencialmente por feldspato potássico, quartzo e plagioclásio, contendo ainda biotita, hornblenda, zircão, fluorita e opacos como acessórios. Comumente apresentam enclaves de composição granítica (Costi *et al.*, 2000).

2.2.1.2. Biotita-feldspato alcalino granito (BFAG)

Esta fácies é descrita por Costi *et al.* (2005) como uma rocha leucocrática, isótropa de aspecto maciço. Sua textura granular varia de média a grossa, com tipos porfiríticos subordinados. É composta essencialmente por feldspato potássico peritítico e quartzo, com teores modais nulos ou reduzidos de plagioclásio, tendo biotita como único varietal e albita, fluorita, opacos, zircão, topázio e anatásio como fases acessórias. Temporalmente o BFAG é intrusivo na fácies ABSG.

2.2.1.3. Feldspato alcalino-granito porfirítico hipersolvus (FAGPH)

Esta rocha é considerada por Costi *et al.* (2000), como a fácies mais tardia do pluton Madeira, não sendo observadas relações de contato com as fácies precedentes,

mas ocorre interdigitada com a fácies albita-granito. Apresenta cor cinza claro a cinza rosado claro com pontuações pretas. Sua textura é porfirítica, exibindo fenocristais de feldspato potássico de granulação média ou grossa e matriz de granulação fina ou média. Sua composição modal é formada essencialmente por feldspato potássico perítico e quartzo, com proporções acessórias de biotita, fluorita, opacos e zircão. O plagioclásio presente resume-se à albita, que ocorre em forma de pertitas ou intergranular, de origem tardia.

2.2.1.4. Albita-granito (AG)

A fácies albita-granito, que em planta mostra forma ovalada, ocupa a parte central do plúton Madeira (Figura 4), com eixo maior de aproximadamente 2 km na direção norte-sul e o eixo menor, leste-oeste, em torno de 1,5 km (Costi *et al.*, 2005).

Horbe *et al.* (1991) dividem o albita-granito em duas subfácies (Figura 5), devido a diferenças petrográficas, geoquímicas e metalogenéticas observadas. A primeira, denominada de albita-granito de núcleo (ABGn), magmática, é a fácies dominante e a segunda, albita-granito de borda (ABGb), tem sua formação interpretada como originada por autometassomatismo a partir da subfácies de núcleo (Costi *et al.*, 2000). Texturas indicativas de dissolução das fases primárias do ABGn, com formação de cavidades preenchidas por fases tardias e substituição de criolita, micas e pirocloro sustentam essa interpretação (Costi; Borges; Dall'agnol, 2005).

O ABGn apresenta teores elevados de flúor devido ao seu expressivo conteúdo modal de criolita, que ocorre disseminada ou como veios e bolsões maciços. O ABGn transiciona para o ABGb, que ocorre ao longo dos contatos com as rochas encaixantes (Figura 5), contendo fluorita como principal fase portadora de F.

As mineralizações de estanho, nióbio, tântalo e criolita (Na_3AlF_6) estão presentes apenas na fácies albita-granito, com Sn, Nb e Ta ocorrendo disseminados em ambas as subfácies.

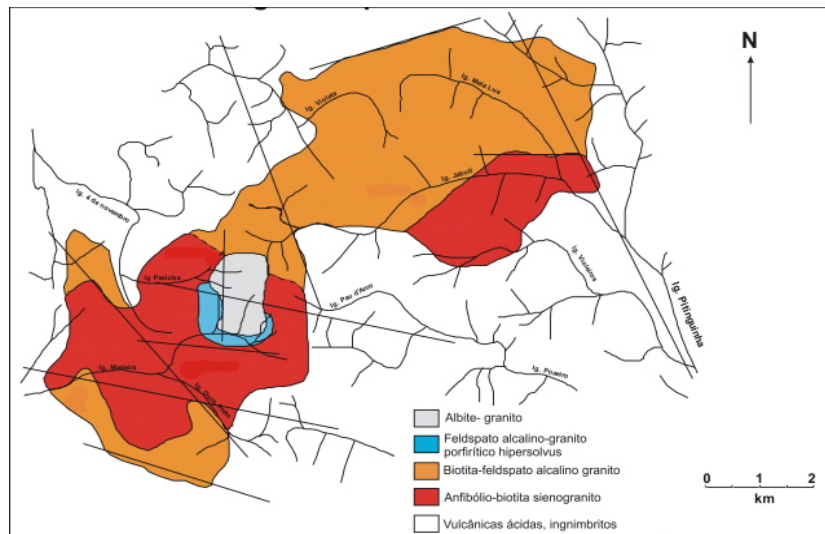


Figura 4 - Mapa geológico esquemático do Granito Madeira e suas fácies distintas; modificado de Costi *et al.* (2000).

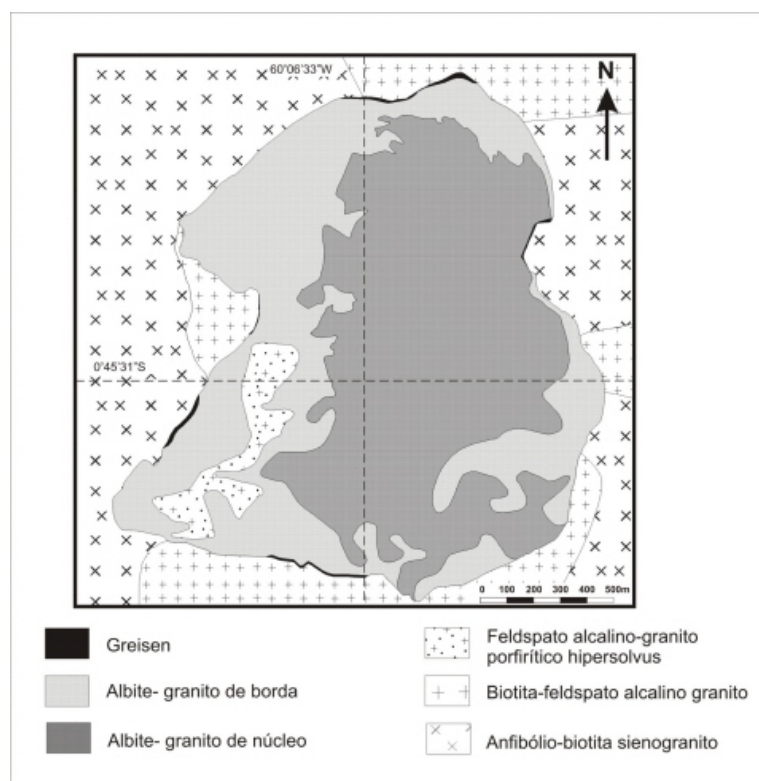


Figura 5 - Mapa geológico esquemático da facies albite-granito e rochas encaixantes Modificado de Bastos Neto *et al.* (2005).

2.2.2. Pegmatitos

O mineral em estudo está presente em porções pegmatóides associadas ao albite-granito de núcleo. Essas rochas são consideradas as fases mais fracionadas do sistema (Costi *et al.*,2009), estando encaixadas em zona de falha que corta o albite-granito de

núcleo (Figura 6). Com textura pegmatóide e fluidal, são compostas por cristais bem desenvolvidos de quartzo, feldspatos, xenotímio, mica escura rica em ferro (Fe), criolita e minerais opacos, mineralogia similar às descritas para o albita-granito de núcleo (encaixante).

Até o momento não existem estudos detalhados referentes às suas condições de formação (Costi *et al.*, 2000).



Figura 6 - Fase pegmatítica associada ao albita-granito de núcleo, encaixado em falha com azimute de aproximadamente 300°.

3. PETROGRAFIA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

3.1. FEIÇÕES MACROSCÓPICAS DAS ROCHAS ENCAIXANTES E PEGMATITOS

3.1.1. Rochas Encaixantes: Estudos Anteriores

3.1.1.1. Albita-granito

Costi *et al.* (2000), descrevem o ABGn como uma rocha de coloração acinzentada com pontuações pretas, com textura variando de porfírica a equigranular, composta por cristais grossos de quartzo, micas, anfibólios, torita, zircão e pirocloro com granulação variando de fina a média.

O ABGb é texturalmente similar ao ABGn, sendo descrito como uma rocha equigranular grossa ou média, seriada ou porfírica, de coloração marrom avermelhado

escura, quando são, e vermelho escuro com manchas pretas quando moderadamente alterado, ou também vermelho a castanho avermelhado, sendo este um dos critérios básicos para distinguir as duas unidades. É composto essencialmente por quartzo, feldspato potássico e albita.

3.1.2. Pegmatitos

As fases mais evoluídas do albita-granito de núcleo são rochas pegmatíticas heterogêneas, com grande variedade mineralógica (Costi *et al.*, 2000; Souza, 1999), granulação muito grossa e textura pegmatóide, com porções da rocha bastante oxidadas. São formadas essencialmente por cristais de quartzo e feldspatos (feldspato potássico e albita), seguidos dos principais acessórios como micas, criolita e xenotímio (Figura 7A).

Cristais médios a grossos de quartzo variam de subédricos a anédricos, localmente prismáticos.

A albita ocorre como cristais bem desenvolvidos em hábitos tabulares variando de euédricos a subédricos com coloração esverdeada. Os feldspatos potássicos, assemelham-se aos cristais de albita, mas com granulação mais grossa e exibindo coloração esbranquiçada a creme.

Macroscopicamente, não é possível separar as duas variedades de micas presentes nessa rocha, a polilitonita, mais rica em lítio, e a annita, mais rica em ferro (Costi *et al.*, 2009). Ambas se apresentam com cores escuras, em lamelas bem desenvolvidas, euédricas a subédricas e associadas às demais fases minerais.

A criolita, mineral de flúor típico do albita-granito de núcleo (Costi, 2000), dispõe-se em hábitos granulares com coloração caramelo e brilho nacarado, formando aglomerados grossos associados aos cristais de quartzo e micas.

Cristais de xenotímio variam de euédricos a subédricos, chegando a medir acima de 1cm (Figura 7B), ocorrem também, em tamanhos menores (0,5 mm) inclusos em micas e com hábitos aciculares. A coloração marrom avermelhado, semelhante à de feldspatos potássicos, dificulta sua identificação (Pires, 2010).

A Figura 7B mostra a relação de equilíbrio entre as principais fases descritas, relação essa, também observada em escala microscópica.

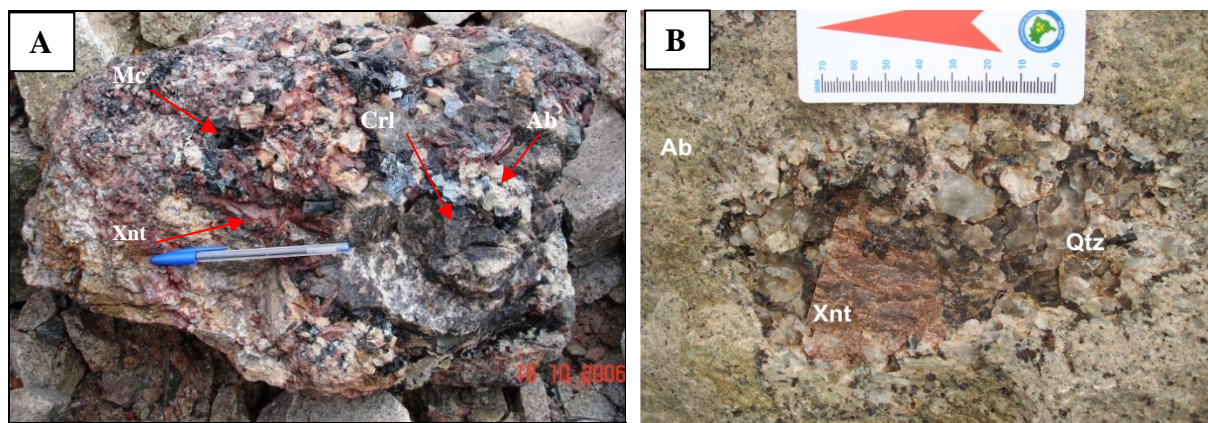


Figura 7 - (A) amostra da fase pegmatóide. (B) porção pegmatóide em albita-granito de núcleo. Ab: albita; Crl: criolita; Mc: Micas; Qtz: Quartzo; Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983)

3.2. OBSERVAÇÕES MICROSCÓPICAS E TEXTURAIS

3.2.1. Albita-granito: Estudos anteriores

Segundo Costi *et al.* (2000), o albita-granito, fácies de núcleo apresenta conteúdos modais médios de aproximadamente 30% de quartzo, albita e feldspato potássico. Apresenta também criolita, como mineral típico, com média modal de 5,73%, zircão, polilitionita, rica em zinco e rubídio, e annita litinífera (Costi *et al.*, 2009), além de riebeckita, pirocloro, cassiterita e magnetita. As principais fases acessórias são carbonatos, esfalerita e egirina.

A fácies de borda, que ocorre ao longo dos contatos com as rochas encaixantes (Figura 5), apresenta um conteúdo modal maior de quartzo e menor de albita e de feldspato potássico e proporções acessórias de fluorita, com conteúdo médio de 2,09%, além de clorita, cassiterita, hematita, columbita, minerais opacos e xenotímio. O conteúdo médio de zircão é mais elevado na fácies de borda e fases como egirina e pirocloro, típicas de associações peralcalinas, estão sempre ausentes, bem como as micas (polilitionita e annita litinífera).

Sob o microscópio o ABGn exhibe seções com aspecto límpido, texturas ígneas de fluxo e “snowball” são muito frequentes e fenocristais de quartzo euédricos a subédricos. O ABGb exhibe intensa pigmentação por óxidos de ferro em todas as fases, sobrecrecimentos em fenocristais de quartzo, desequilíbrio da albita, desestabilização de fases peralcalinas do ABGn (Costi, 2000).

3.2.2. Pegmatitos

A caracterização petrográfica das fases pegmatóides, enfatizando os cristais de xenotímio e minerais associados, contou com a descrição mineralógica de lâminas polidas por meio da microscopia óptica, revelando as fases minerais principais e as relações de contato entre elas.

Os pegmatitos, associados ao ABGn, microscopicamente são rochas com granulação muito grossa e arranjo textural pegmatóide, o contato entre as fases minerais presentes é predominantemente reto. São formados por agregados de feldspato potássico, seguido de albita e quartzo, destacando-se ainda fases varietais como criolita, xenotímio, micas (polilitionita e annita litinífera), zircão, além de minerais acessórios como pirocloro, torita, cassiterita, minerais opacos e minerais argilosos.

Cristais de xenotímio apresentam-se como cristais euédricos a subédricos, por vezes dispostos como cristais aciculares, alongados segundo o eixo 'C'. Com os nicóis paralelos são cristais incolores e quando cruzados exibem cor de interferência de 4º ordem (Figura 8A). O contato com os minerais adjacentes, como albita, polilitionita e quartzo é reto, indicando equilíbrio entre essas fases, ocorrendo também como inclusão em feldspatos potássicos e micas (Figura 8C). Apresentam muitas fraturas e inclusões de quartzo, albita e micas, além de impregnação por óxidos de ferro.

Os cristais de albita variam de euédricos a subédricos, com granulação média a fina, ocorrendo como ripas (*laths*) (Smith e Brown, 1988). Onde, em contato com feldspatos potássicos, observa-se texturas semelhantes às texturas descritas para o albita granito de núcleo (Costi, 2000), com aglomerados de feldspatos contornando cristais de quartzo.

O feldspato potássico varia de euédrico a subédrico, apresentando intensa argilização e sericitização como produtos de alteração. A relação de contato com as demais fases varia de reto a serrilhado. Localmente são levemente fraturados, exibindo inclusões de finas ripas de albita, quartzo, criolita e óxido de ferro, além de intercrescimentos peritéticos, do tipo *string* (Smith, 1974).

Cristais de quartzo, levemente fraturados, exibem bordas irregulares contendo muitas inclusões de micas e feldspatos. Por vezes exibem contato reto com feldspatos potássicos e apresentam finos cristais de mica com pleocroísmo variando de incolor a azulado (polilitionita) contornando, de forma orientada, suas bordas. As fraturas estão

preenchidas por finos minerais micáceos ou óxido de ferro, ou mesmo por cristais de quartzo com granulação mais fina.

A polilitionita constitui cristais predominantemente subédricos, com o pleocroísmo variando de incolor a verde azulado e lilás (púrpura) ou verde a verde amarelado. Exibe contato reto a serrilhado entre si e com as outras fases minerais presentes. Apresentam inclusões de criolita, torita, xenotímio, zircão, minerais opacos, feldspatos e finas lamelas de mica. Localmente, dispõem-se regularmente como mosaicos. No contato entre polilitionita e feldspato potássico, cristais mais finos de mica aglomeram-se. Há porções bastante corroídas nesse mineral e alguns cristais exibem óxidos de ferro (vermelho a laranja) ao longo das clivagens; feições crenuladas são observadas nas bordas de alguns cristais, bem como zoneamentos concêntricos no centro e nas bordas do cristal (Figura 8D).

A criolita forma cristais subédricos a anédricos, com granulação variando de fina a grossa, bastante fraturadas e oxidadas. Exibem contatos irregulares, ocorrendo também como inclusões em feldspatos, quartzo e micas (Figura 8F). Dispõe-se de maneira não orientada em hábitos granulares, por vezes, contornados por finas lamelas de mica. Apresentam inclusões de finos cristais de micas, feldspatos, quartzo e óxido de ferro. Foi observado, ainda, cristal fraturado preenchido por óxido de ferro.

Como acessórios observam-se cristais de cassiterita, subédricos a anédricos, por vezes zonados, fraturados, exibindo leve pleocroísmo, variando de castanho claro a incolor, comumente associado a cristais de pirocloro (Figura 8F).

Minerais opacos anédricos, com hábitos granulares e/ou sob a forma de filmes dispõem-se ao longo das clivagens das micas.

Torita ocorre como cristais alongados, euédricos a subédricos, bastante metamictizados, associados a micas e feldspatos e ainda, inclusos em polilitionita.

O pirocloro varia de euédrico a subédrico, localmente exhibe hábito cúbico (Figura 8C), seccionando cristal de xenotímio, associado à cassiterita e também incluso em polilitionita (Figura 8F).

Galena apresenta-se como cristais anédricos, granulação média e contato serrilhado com as demais fases minerais, enquanto cristais de zircão, variando de euédrico a subédrico, granulação média a grossa, parcialmente corroídos e/ou fraturados, mas com bordas lípidas, ocorrem inclusos em quartzo e feldspato potássico, seccionando localmente, cristal de xenotímio.

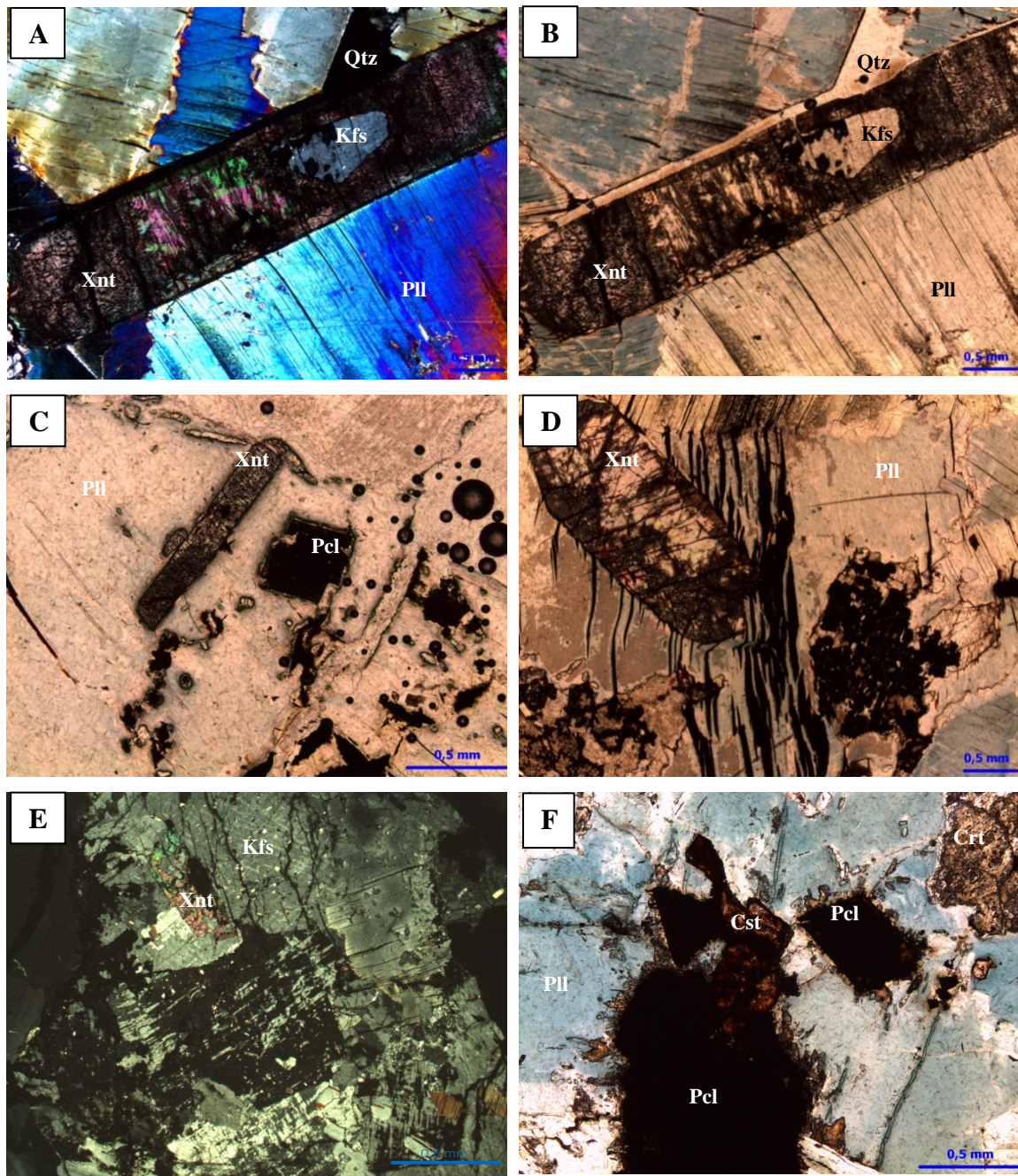


Figura 8 - Aspectos mineralógicos e texturais dos pegmatitos. (A) e (B) cristal euédrico de xenotímio incluído em polilitionita - NC e NP respectivamente. (C) cristal euédrico de xenotímio associado a cristal euédrico de pirocloro, ambos incluídos em Pll - NP. (D) cristal euédrico de xenotímio incluído em polilitionita com óxido de ferro ao longo das clivagens da Pll - NP. (E) cristal de xenotímio incluído em feldspato potássico - NC. (F) associação de cassiterita, pirocloro e criolita incluídos em Pll - NP. NC: Nicóis cruzados. NP: Nicóis paralelos. Ab: albita. Crt: criolita. Cst: cassiterita. Kfs: feldspato potássico. Pcl: pirocloro. Pll: polilitionita. Qtz: quartzo. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

3.2.3. ESTUDOS MINERALÓGICOS COMPLEMENTARES ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O estudo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou a presença de inclusões minerais, intercrescimentos e feições texturais nos minerais que compõem os pegmatitos.

Por meio das imagens obtidas por elétrons retroespalhados (backscattered electrons -BSE) e com o auxílio de análises químicas pontuais, semiquantitativas, por detector de energia dispersiva (EDS), foram observadas associações mineralógicas e padrões texturais em cristais de xenotímio, não identificadas ao microscópio óptico.

Foram descritos cristais de xenotímio, por vezes zonados, contendo abundantes inclusões e/ou exsoluções de gagarinita, que é um fluoreto de terras raras pesadas e ítrio (Pires, 2005, 2010), variando de euédricas a anédricas, além de torita, com hábitos alongados a irregulares, ora orientados, preenchendo localmente fraturas, ora ocupando grande porção do mineral, como fase exsolvida (Figura 9A e Figura 9B).

As fases exsolvidas com gagarinita e torita foram observadas em todas as amostras estudadas, ocorrendo desde a borda até o centro dos cristais de xenotímio, ocupando grande porção do mineral, à exceção de um cristal de xenotímio, prismático, incluso em cristal de polilitionita, e, portanto, mais preservado das ações dos fluidos hidrotermais. Sua textura lembra as descritas para feldspatos tipo strings e stringlets de Smith (1974), nas bordas e porções isoladas, e no centro inferior do cristal exsoluções pontuais de torita (Figura 9F).

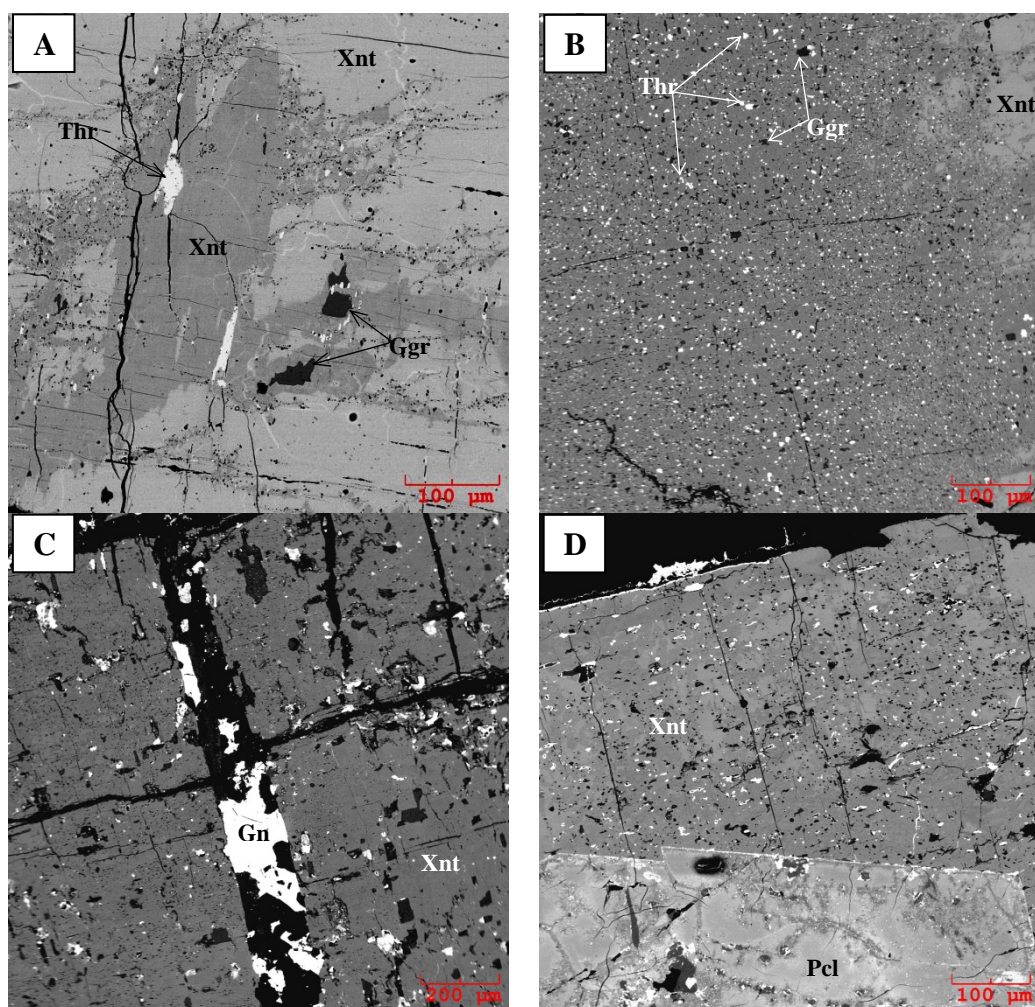
Em menor frequência, foram observadas também inclusões de quartzo, albita, feldspato potássico e micas (polilitionita e annita), fraturas tardias preenchidas com galena (Figura 9C), micas e criolita e associações em equilíbrio entre xenotímio com cristais de zircão e pirocloro (Figura 9D, E).

A relação de contato entre xenotímio e as fases descritas varia de reto a irregular. Cristais subédricos a euédricos, mais desenvolvidos, de gagarinita também exibem inclusões de torita e xenotímio.

É comum a formação de texturas de exsolução inerentes ao xenotímio e também envolvendo gagarinitas e toritas (Figura 9F, G), onde os finos cristais granulares exsolvidos de torita se distribuem por todo o xenotímio (hospedeiro). Estas feições foram observadas em todas as amostras analisadas por meio das imagens por elétrons retroespalhados, onde, as áreas mais escuras, intensamente afetadas pelos fluidos hidrotermais, (imagens por BSE) contendo cristais de torita, representam as porções

mais alteradas do mineral e as áreas mais claras e límpidas (imagens por BSE), indicam áreas mais preservadas (Hetherington *et al.*, 2008). Pires (2005) descreve padrão textural de exsolução similar para as gagarinitas associadas a criolita, onde a parte exsolvida é descrita como fluocerita.

As complexas feições texturais, as alterações e a presença de outras fases minerais como inclusões e/ou exsoluções refletem a natureza dos vários componentes presentes na fase fluida, sugerindo a participação de significativos processos hidrotermais em sua formação, o que impossibilita o uso desses cristais de xenotímio como padrões naturais puros, para análises de elementos terras raras em microsonda eletrônica.



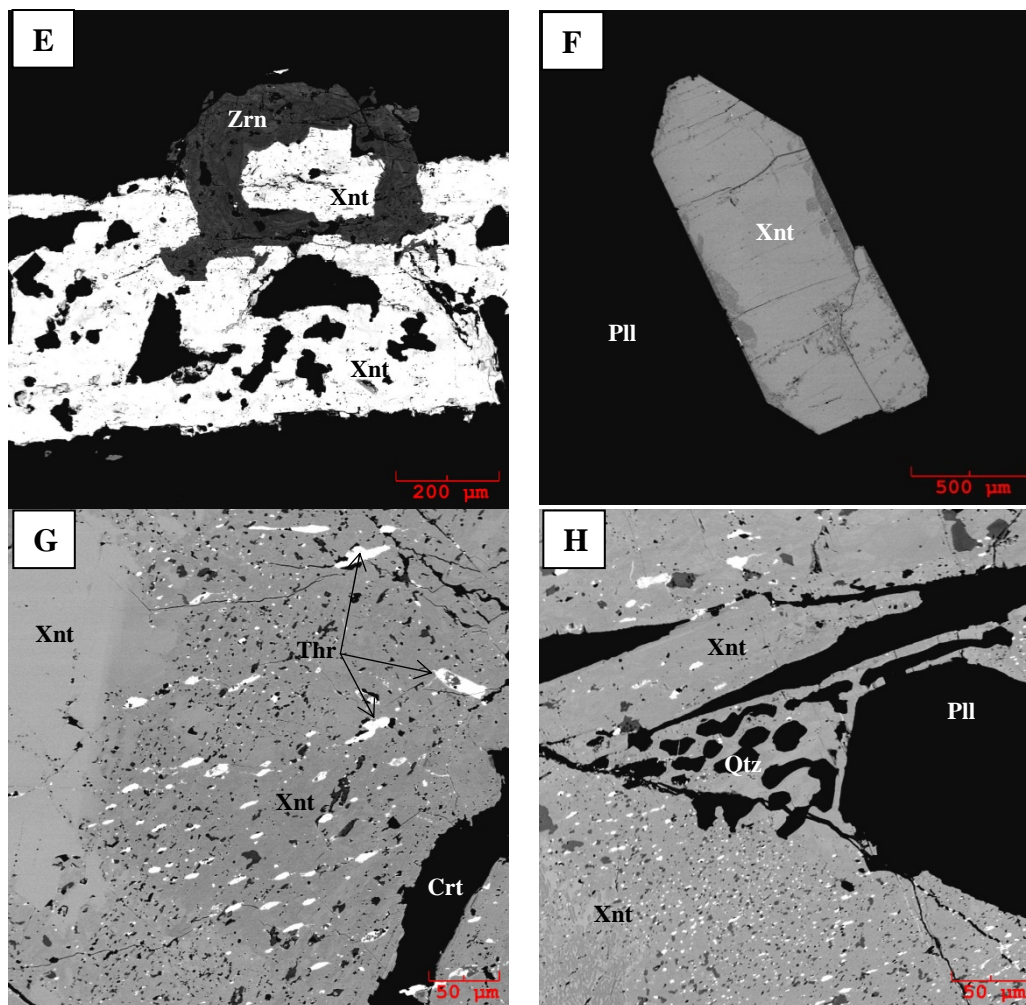


Figura 9 - Imagens por BSE-MEV, mostrando aspectos mineralógicos e texturais dos pegmatitos. (A) cristal de xenotímio com torita e gagarinita. (B) cristal de xenotímio com exsoluções granulares de gagarinita e torita. (C) cristal de xenotímio com fratura preenchida por galena. (D) cristal de xenotímio associado a pirocloro. (E) cristal de xenotímio associado a zircão. (F) textura de exsolução em xenotímio mais preservado. (G) cristal de xenotímio com exsoluções de torita e fratura preenchida por criolita. (H) cristal de xenotímio associado a quartzo e polilitionita. Crt: criolita. Ggr: Gagarinita. Gn: Galena. Pcl: pirocloro. Pll: polilitionita. Qtz: quartzo. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Zrn: Zircão. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

4. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

Para a caracterização geoquímica, três amostras do albita-granito de núcleo com textura fluidal (PHR231, PHR233 e PHR234), com feições pegmatóides, contendo criolita, xenotímio, riebeckita, micas etc. foram enviadas ao laboratório *Acme Analytical Laboratories Ltda.* (Vancouver, CANADÁ).

Foram utilizados também resultados analíticos, em rocha total, de cinco amostras provenientes de trabalhos anteriores (Costi *et al.*, 2005), sendo uma amostra de albita-granito de núcleo com textura fluidal (PHR127), três amostras de albita-granito

de núcleo equigranular (PHR152,PHR153 e PHR154) e uma amostra de albita-granito de borda (PHR207). Os resultados analíticos encontram-se compilados na Tabela- 1.

Tabela- 1 Composição química das rochas albita-granito de núcleo fluidal (ABGn fluidal), albita-granito de núcleo equigranular (ABGn equigranular) e albita-granito de borda (ABGb).

Litologia	ABGn fluidal	ABGn fluidal	ABGn fluidal	ABGn fluidal	ABGn equigranular	ABGn equigranular	ABGn equigranular	ABGb
Amostras	PHR231	PHR233	PHR234	PHR127	PHR152	PHR153	PHR154	PHR207
Elementos								
SiO ₂ (%)	68,12	68,17	68,17	67,92	73,86	72,05	71,69	73,87
Al ₂ O ₃ (%)	14,53	13,76	13,88	14,72	11,92	12,77	13,32	12,03
Fe ₂ O ₃ (%)	2,03	2,52	2,87	3,32	2,18	2,37	2,23	3,38
CaO(%)	0,2	0,01	0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,64
Na ₂ O(%)	5,49	6,72	6,6	4,89	5,31	5,75	5,43	4,02
K ₂ O(%)	3,51	3,99	3,92	4,36	3,62	3,78	4,56	3,21
TiO ₂ (%)	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,04
P ₂ O ₅ (%)	0,03	0,03	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
MnO(%)	0,02	0,08	0,08	0,04	0,04	0,04	0,02	0,06
LOI(%)	2,00	2,4	2,1	2,00	1,5	1,4	1,4	0,8
Total(%)	96,1	97,68	97,66	97,9	98,64	98,34	98,82	98,12
Ba(ppm)	4100	1500	1000	1700	<5	<5	600	2800
Nb(ppm)	16713	1608,7	2439,3	3029,4	1607,2	1586,3	1297,9	1838,1
Rb(ppm)	5410	5049,6	5622,4	8698,5	7778,1	6795,6	5526,6	2040,2
Sr(ppm)	32000	1,7	4000	7,9	<0,5	<0,5	7,6	7,9
Zr(ppm)	2154,9	3931,2	1064,1	2144,6	3735,2	5471,8	3693,3	8158,4
Y(ppm)	1193,4	220,2	83,3	240,6	55,00	48,8	123,8	207,7
La(ppm)	246,3	25,2	32,6	189,5	12,7	14,00	16,3	30,9
Ce(ppm)	737,3	99,2	119,8	503,3	47,7	53,1	59,6	139,5
Pr(ppm)	197,42	11,84	14,53	58,44	5,75	6,38	6,48	14,89
Nd(ppm)	790,00	30,3	42,2	161,4	17,00	19,9	19,00	38,7
Sm(ppm)	304,18	13,32	18,61	46,8	9,7	10,4	8,7	13,9
Eu(ppm)	9,37	0,31	0,43	1,06	0,23	0,32	0,25	0,3
Gd(ppm)	424,84	15,19	17,95	32,18	10,19	9,61	11,03	12,75
Tb(ppm)	168,28	7,7	6,77	12,92	4,3	3,98	5,06	5,96
Dy(ppm)	1440,67	74,56	48,52	89,49	28,75	26,77	47,44	50,33
Ho(ppm)	344,67	20,55	9,36	17,71	5,25	4,75	11,68	12,07
Er(ppm)	1088,68	84,75	28,86	61,3	16,47	15,51	49,21	48,33
Tm(ppm)	161,98	17,08	4,76	11,63	3,12	2,97	10,33	10,09
Yb(ppm)	889,86	122,01	30,03	80,37	23,09	24,01	73,07	78,41
Lu(ppm)	112,52	17,11	3,83	10,53	3,18	3,44	9,88	11,15
F(%)	1,94	2,89	2,16	1247,00	1418,00	1769,00	193,00	0,32
ΣETR	6916,07	539,12	378,25	1276,63	187,43	195,14	328,03	467,28

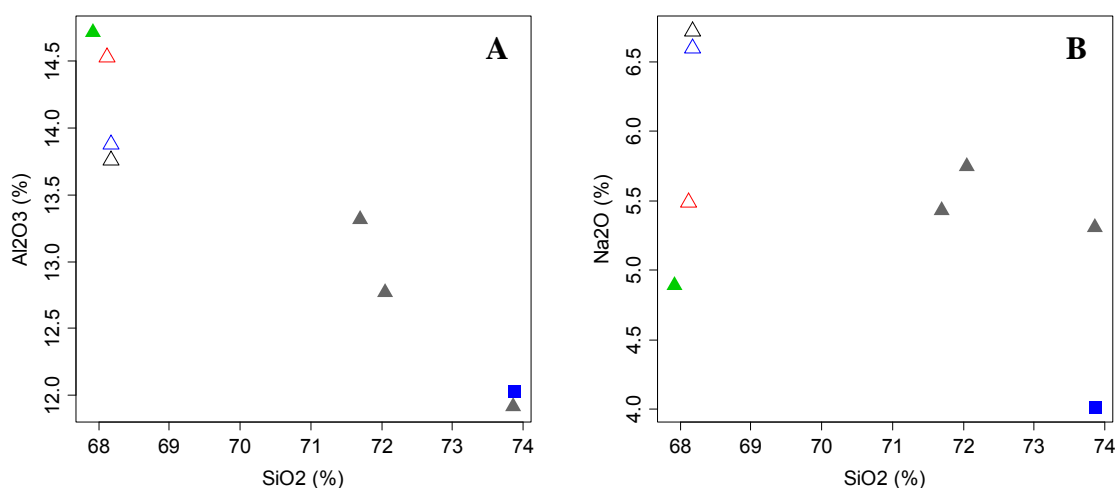
4.1. GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO

4.1.1. Elementos Maiores e Menores

Os diagramas binários tipo Harker mostram que as amostras do albíta-granita de núcleo (ABGn), com textura equigranular, (PHR-152, PHR-153 e PHR-154) apresentam concentrações de sílica próxima à obtida para amostra albíta-granita de borda (ABGb), sendo estas, as mais ricas em sílica quando comparadas às amostras do ABGn com características e texturas variando de fluidal a pegmatóide (PHR-231, PHR-233, PHR-234 e PHR-127). Concentrações de TiO_2 , Fe_2O_3 e CaO são maiores para a rochas ABGb (PHR-207), justificada pela presença de intensa pigmentação por óxidos de ferro nesse tipo de rocha (Costi, 2000), e inversamente, exibe teores mais baixos de álcalis (Na_2O , K_2O) e Al_2O_3 (Figura- 10A, B e C).

O grupo de amostras descrito como ABGn fluidal a pegmatítico está visualmente associado, com teores de sílica próximos e variações nos conteúdos de Na_2O , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e P_2O_5 . A amostra PHR-127, um albíta-granita de núcleo com textura fluidal, apresentou os maiores teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O e Al_2O_3 , e menor para Na_2O e P_2O_5 (Figura 10B, G).

De maneira geral é possível separar as amostras avaliadas (8 amostras) em grupos com afinidades geoquímicas, com pequenas variações, que são justificadas pelas particularidades mineralógicas presentes.



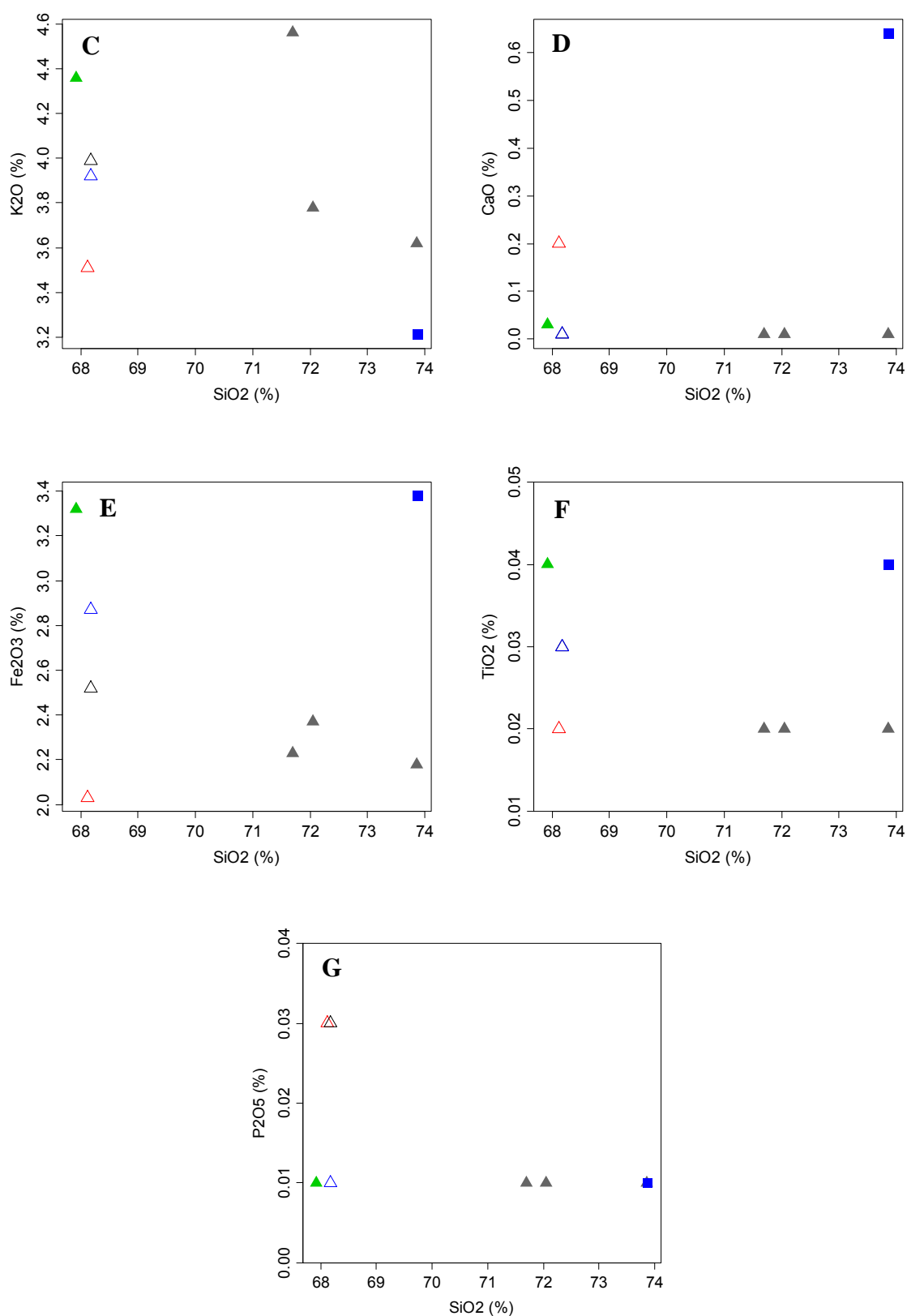
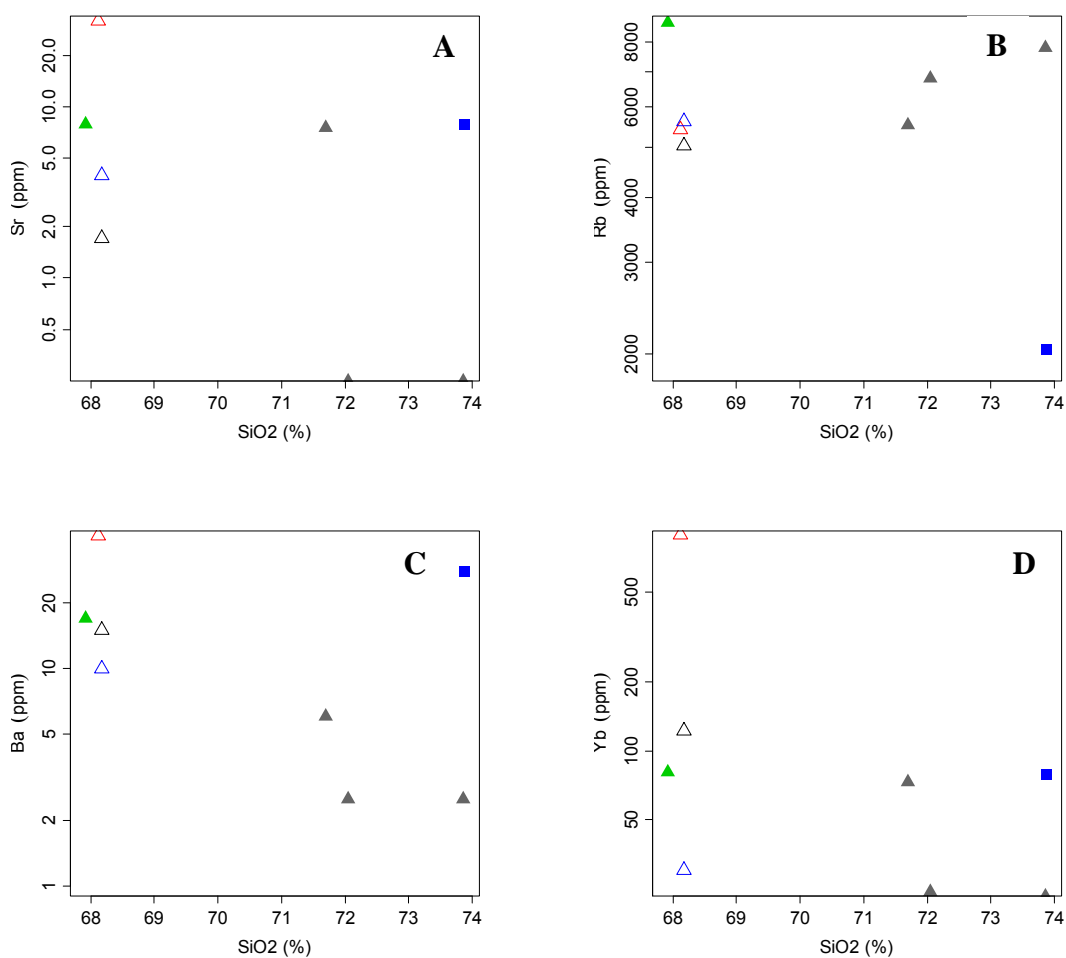


Figura- 10 Diagramas SiO₂ vs Al₂O₃ (A), Na₂O (B), K₂O (C), CaO (D), Fe₂O₃ (E), TiO₂ (F) e P₂O₅ (G) das amostras estudadas. Óxidos em % em peso. Triângulo cheio verde e triângulo vazado preto e azul: Albita-granito de núcleo fluidal. Triângulo vazado vermelho: Albita-granito de núcleo fluidal com características pegmatóide. Triângulo cheio cinza: Albita-granito de núcleo equigranular. Quadrado cheio azul: Albita-granito de borda.

4.1.2. Elementos-traço

Os grupos observados na avaliação dos elementos maiores e menores também se associam nos conteúdos dos elementos-traço. As amostras do ABGn equigranular, ABGb e ABGn fluidal apresentam concentrações de Sr menor que 10 ppm, com alguns teores abaixo do limite de detecção do método (<0,5 ppm) à exceção da amostra PHR231 (ABGn com fortes características pegmatíticas) com teor de 32 ppm, que apresenta também, maiores teores para Ba, Yb e Y. As concentrações de Sr são inversamente proporcionais aos teores de Rb (Figura 11A, B). O conteúdo de Y, varia de 208 a 240 ppm nas amostras ABGb e ABGn fluidal à pegmatítico, sendo menor nas amostras do ABGn equigranular, com média de 76 ppm. A maior concentração de Y, 1193 ppm, foi observada na amostra PHR231, que contém muitas porções pegmatíticas com xenotímio.



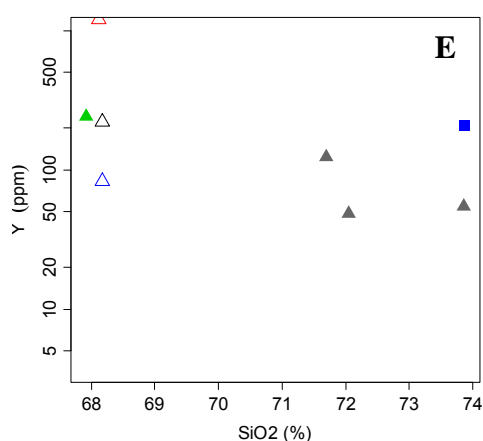


Figura 11 - Diagramas SiO₂ vs Sr. (A), Rb (B), Ba (C), Yb (D) e Y (E). Triângulo cheio verde e triângulo vazado preto e azul: Albita-granito de núcleo fluidal. Triângulo vazado vermelho: Albita-granito de núcleo fluidal com características pegmatóide. Triângulo cheio cinza: Albita-granito de núcleo equigranular. Quadrado cheio azul: Albita-granito de borda.

As rochas do ABGb apresentam conteúdos modais significativos de zircão (Costi, 2000), evidenciado no diagrama da Figura 12A, onde a amostra PHR-207, apresenta maior concentração de Zr, quando comparada às outras amostras.

As rochas ABGn fluidal à pegmatítico e ABGb apresentam as maiores concentrações de Nb quando comparadas ao ABGn equigranular (Figura 12B).

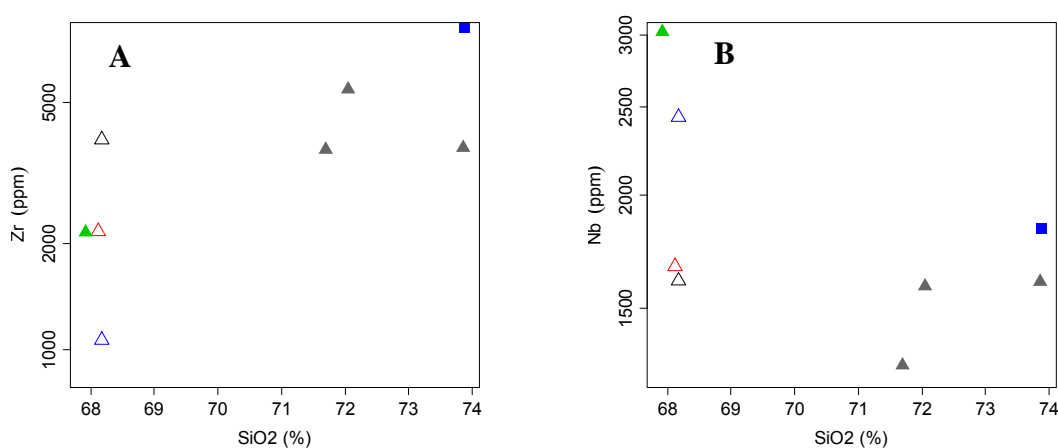


Figura 12 - Diagramas SiO₂ vs Zr (A) e Nb (B). Triângulo cheio verde e triângulo vazado preto e azul: Albita-granito de núcleo fluidal. Triângulo vazado vermelho: Albita-granito de núcleo fluidal com características pegmatóide. Triângulo cheio cinza: Albita-granito de núcleo equigranular. Quadrado cheio azul: Albita-granito de borda.

4.1.3. Elementos terras raras e flúor

Os resultados analíticos referentes aos elementos terras raras das amostras constam da Tabela- 1. Os padrões de distribuição dos ETR com ‘efeito *tetrad*’, observados na Figura 13, são feições geoquímicas características de granitos evoluídos, tipicamente registrados por rochas graníticas afetadas por fluídos hidrotermais ricos em F (Monecke *et al.*, 2002; Nardi *et al.*, 2012).

Os padrões de ETR das rochas ABGn fluidal a pegmatítico são mais ricos em elementos terras raras pesados quando comparados às amostras do ABGn equigranular e do ABGb. Os teores mais elevados de ETR observados na amostra PHR231 se justificam pela presença significativa de xenotímio, favorecendo o enriquecimento da rocha nesses elementos.

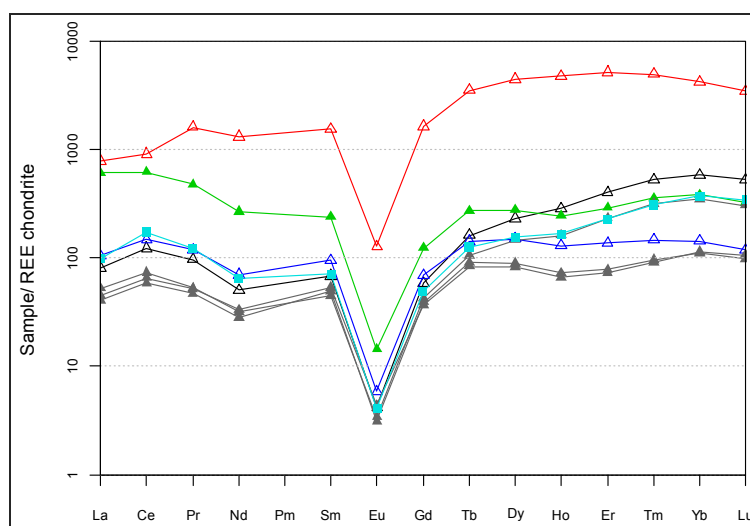


Figura 13 - Diagrama de distribuição dos elementos terras raras das amostras estudadas com dados normalizados em relação ao condrito de Boynton (1984). Triângulo cheio verde e triângulo vazado preto e azul: Albita-granito de núcleo fluidal. Triângulo vazado vermelho: Albita-granito de núcleo fluidal com características pegmatóides. Triângulo cheio cinza: Albita-granito de núcleo equigranular. Quadrado cheio azul: Albita-granito de borda.

A concentração de flúor (Figura 14), média de 2,33%, é mais significativa nas amostras que contêm frações fluidais a pegmatíticas, principalmente em função da presença de cristais de criolita (Na_3AlF_6) em volume e dimensões mais expressivas. Seguido das amostras do albita-granito de núcleo, com média de 1,46%.

A menor concentração de flúor foi observada na amostra do albita-granito de borda, com 0,32%, que não contém criolita (Costi, 2000).

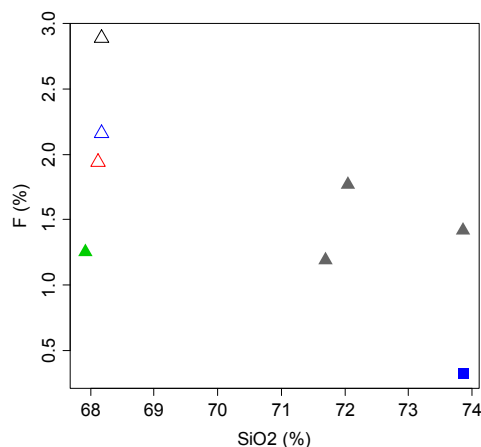


Figura 14 - Diagrama SiO₂ vs F. Triângulo cheio verde e triângulo vazio preto e azul: Albita-granito de núcleo fluidal. Triângulo vazio vermelho: Albita-granito de núcleo fluidal com características pegmatóide. Triângulo cheio cinza: Albita-granito de núcleo equigranular. Quadrado cheio azul: Albita-granito de borda.

4.1.4. Efeito *Tetrad*

A presença do efeito *tetrad* nos padrões ETR exibidos nas rochas do albita-granito de núcleo (ABGn) foi registrada por vários autores (Costi, 2000; Pires, 2010, Nardi *et al.*, 2012), sendo observado também nos padrões de ETR dos xenotímios (Pires, 2010). Este tipo de padrão também foi reportado por Monecke *et al.* (2002, 2007), além de outros autores citados por eles, para albita-granitos do depósito de estanho de Zinnwald (Alemanha).

O efeito *tetrad* para as rochas ABGn, ABGn pegmatítico e ABGn fluidal, foi quantificado através do TE_{1,3,4}, parâmetro definido por Monecke *et al.* (2002), onde o valor de cada tetra 1,3,4 (i) é significativo se o valor calculado, a partir da estimativa de erros analíticos, para o tamanho do efeito tetrad (TE) exceder um certo nível de importância.

Todos os valores encontrados para TE(i) foram significativos a exceção da tetra 4 do ABGN pegmatítico (Tabela 2).

Tabela 2. Dimensão do efeito *tetrad* nos padrões dos elementos terras raras das amostras de rocha albita-granito de núcleo equigranular (ABGn equigranular), albita-granito de núcleo pegmatítico (ABGn pegmatítico) e albita-granito de núcleo fluidal (ABGn fluidal).

Amostra	Tetrad	T (i)	Significativo	Descrição
PHR231	1	0,36	Sim	ABGN pegmatítico
	3	0,44	Sim	
	4	0,08	Não	
PHR233	1	0,75	Sim	ABGN Fluidal
	3	0,53	Sim	
	4	0,19	Sim	
PHR234	1	0,58	Sim	ABGN Fluidal
	3	0,57	Sim	
	4	0,13	Sim	
PHR127	1	0,38	Sim	ABGN Fluidal
	3	0,61	Sim	
	4	0,19	Sim	
PHR152	1	0,59	Sim	ABGN Equigranular
	3	0,72	Sim	
	4	0,16	Sim	

5. MINERALOGIA E QUÍMICA MINERAL

5.1. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

5.1.1. Avaliação do grau de cristalinidade dos cristais de xenotímio e caracterização das inclusões

Por meio de padrões difratométricos (Difração de raios-X) foi possível identificar e avaliar o grau de cristalinidade do xenotímio e caracterizar as possíveis inclusões minerais nele presentes. Os difratogramas gerados para estes cristais foram comparados com os de minerais previamente conhecidos e tabelados, permitindo a identificação das fases minerais presentes (inclusões). Foram selecionados para este estudo cinco cristais isolados de xenotímio (PHR-225, PHR-226, PHR-227, PHR-228, PHR-229), pertencentes às amostras pegmatíticas.

Em uma avaliação prévia a respeito do grau de cristalinidade do xenotímio, o mesmo poderia ser considerado baixo, devido a presença de picos mais largos, que indicam baixa cristalinidade dos minerais analisados e que está relacionada à desestruturação da rede cristalina, quer seja por recristalização, por ação dos processos metassomáticos, por metamictização, ou ainda por ação intempérica (Soledade, 2010). No caso observado não se trata de um único pico e sim de dois picos levemente largos, denominados como pico duplo, que indicam uma pequena variação no quimismo do

xenotímio, sendo responsável pela modificação de sua estrutura cristalina e a presença de duas gerações de cristalização (Figura 16).

As fichas 01-083-0658 (Xenotima-Y) e 01-075-0616 (Xenotima-Tb), previamente conhecidas e tabeladas, serviram como referências para a análise dos difratogramas do xenotímio. Foram utilizadas também fichas que correspondem a outras fases minerais identificadas aqui como inclusões.

Cada pico exibido na Figura 15 corresponde a um plano de reflexão das fases minerais identificadas (Bleicher e Sasaki, 2000), como xenotímio, gagarinita, quartzo e feldspatos, que também foram confirmadas em análises por Espectrometria de Dispersão de raios-X/EDS. A fase predominante é o xenotímio, objeto deste estudo, com muitas inclusões de gagarinita, além de inclusões de quartzo e feldspatos.

As cinco amostras analisadas apresentaram difratogramas semelhantes, com pequenos deslocamentos dos picos devido a presença e/ou frequência de um determinado mineral como inclusão. Em todos os difratogramas foi possível observar o pico duplo.

A Figura 16 mostra claramente a presença do pico duplo e o mineral correspondente com suas possíveis diferenças químicas evidenciadas pelas trocas entre os cátions ítrio (Y) e térbio (Tb). Esta troca/substituição é facilitada pela similaridade do raio iônico do Y com os dos elementos terras raras, sendo mais favorável para os terras raras pesados, que inclui o Tb. A fórmula ideal para o xenotímio é caracterizada por ATO_4 , onde o A representa o (Y^{3+}) e o T a coordenação tetraédrica dos átomos de fósforo (P) e é no termo 'A' que ocorrem complexas substituições isomórficas (Hetherington *et al.*, 2008).

A pequena variação química é capaz de modificar a estrutura cristalina do xenotímio que, por sua vez, é capaz de desestabilizar os elementos que a compõem, neste caso, os terras raras pesados. Este quimismo pode ser notado também em imagens geradas por elétrons retroespalhados obtidas em MEV (Figura 17), onde são interpretadas texturas do tipo exsolução, com formas semelhantes às descritas para os feldspatos (Smith, 1974), como strings e stringlets.

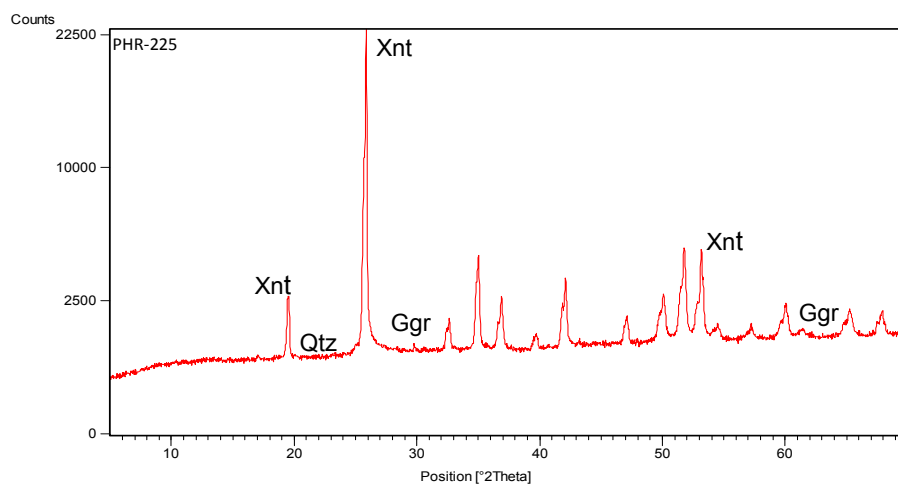


Figura 15 - Difratoograma exibindo o grau de cristalinidade do xenotímio e caracterização dos minerais acessórios presentes como inclusões. Xnt- Xenotímio, Ggr- Gagarinita, Qtz- Quartzo. Símbolos minerais segundo Kretz (1983).

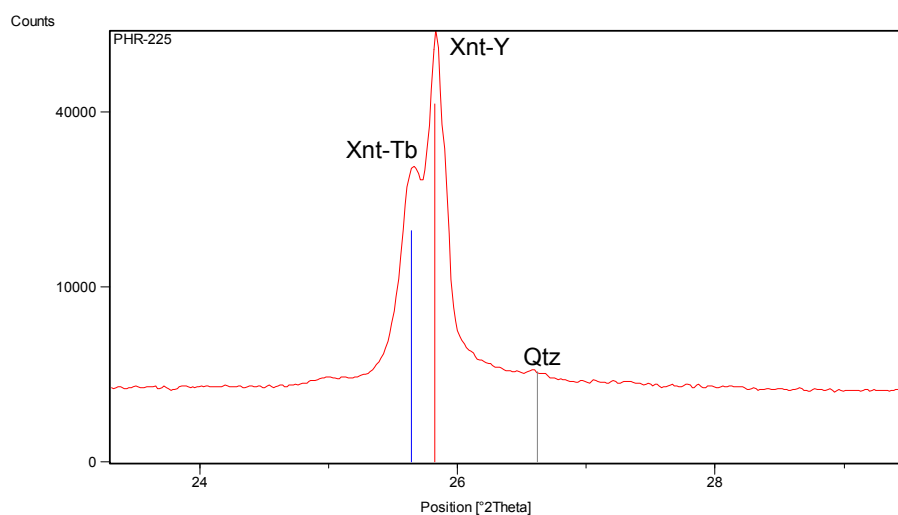


Figura 16 - Detalhe do difratograma anterior, exibindo troca entre os cátions Y e Tb. Xnt-Y- Xenotímio rico em ítrio, Xnt-Tb- Xenotímio rico em térbio, Qtz- Quartzo. Símbolos minerais segundo Kretz (1983).

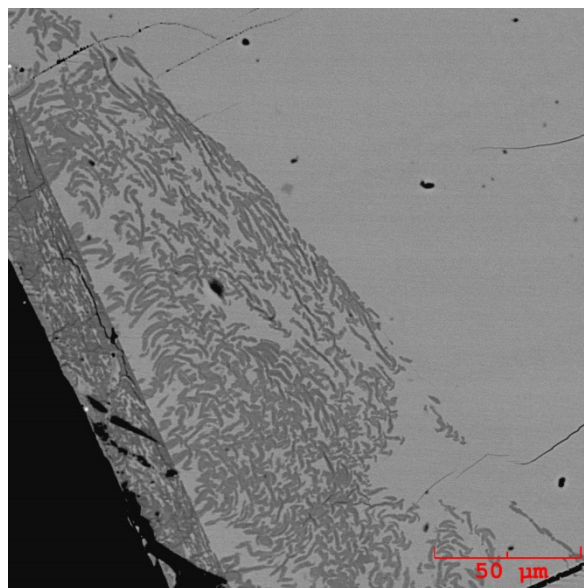


Figura 17 - Aspecto textural do xenotímio, exibindo porções exsolvidas na borda do cristal.

5.2. ANÁLISES QUÍMICAS POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

5.2.1. Análises químicas em xenotímio

Imagens prévias em MEV e análises semiquantitativas por EDS auxiliaram na seleção das amostras, observando as relações entre os minerais e os tipos de texturas, para análises dos cristais de xenotímio e outras fases minerais presentes, por microsonda eletrônica (MSE).

A amostra PHR-220 apresenta um cristal prismático de xenotímio, incluso em polilitionita, com alterações locais (incipientes) nas bordas e na porção central do mineral (Figura 18). As amostras PHR-221 e PHR-224 são cristais de xenotímio intensamente afetados pelas ações dos fluidos hidrotermais ricos em flúor, com texturas de exsolução, perfazendo grande parte do cristal, contendo fases exsolvidas e orientadas de torita e gagarinita (Figura 19C), bem como inclusões de cristais subédricos a euédricos de gagarinitas (Figura 19B).

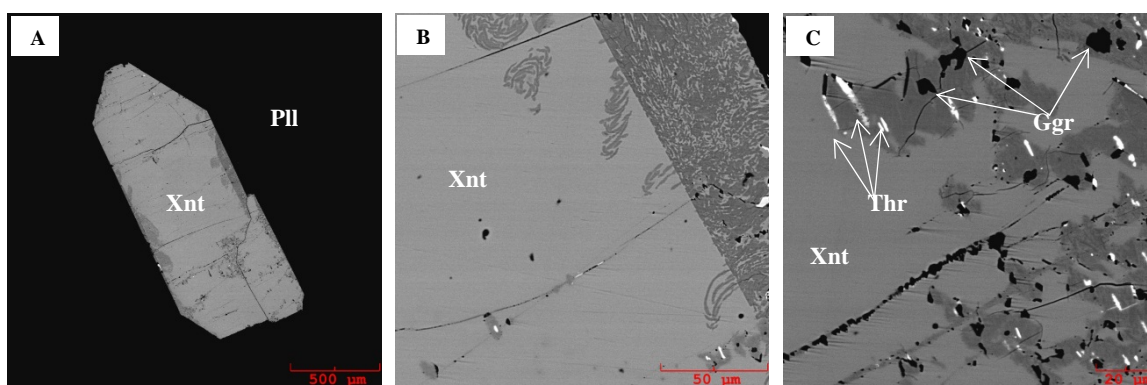


Figura 18 - Imagens de BSE; amostra PHR-220. (A) Cristal de xenotímio incluído em polilitionita. (B) Detalhe da imagem (A), com texturas de exsolução (alteração) na borda direita do cristal. (C) Detalhe da imagem (A) com texturas de exsolução de cristais de torita e gagarinita em xenotímio. Ggr: Gagarinita. Pll: polilitionita. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

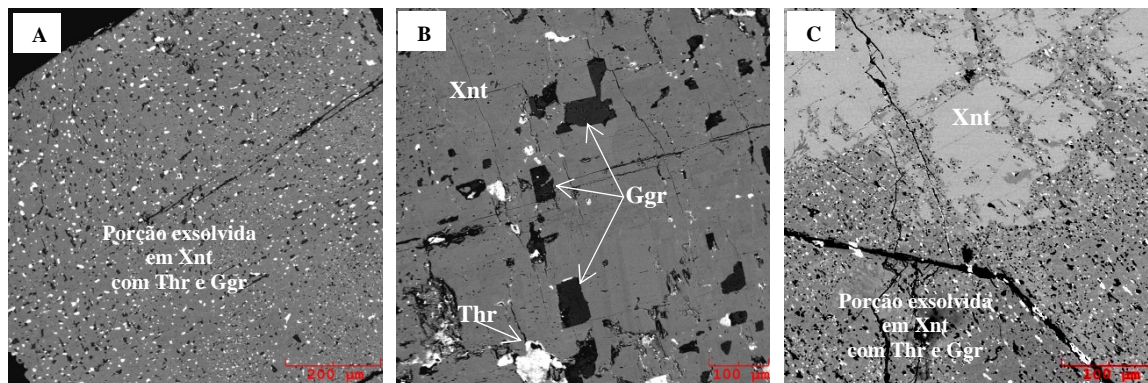


Figura 19 - Imagens de BSE; amostra PHR-221. (A) Xenotímio intensamente alterado com exsolução de torita (grânulos brilhantes) e de gagarinita (pontos escuros). (B) Cristais euédricos a subédricos de gagarinita inclusas em xenotímio. (C) Texturas de exsolução de grânulos de torita (pontos brilhantes) e de gagarinita (pontos escuros) em xenotímio. Ggr: Gagarinita. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

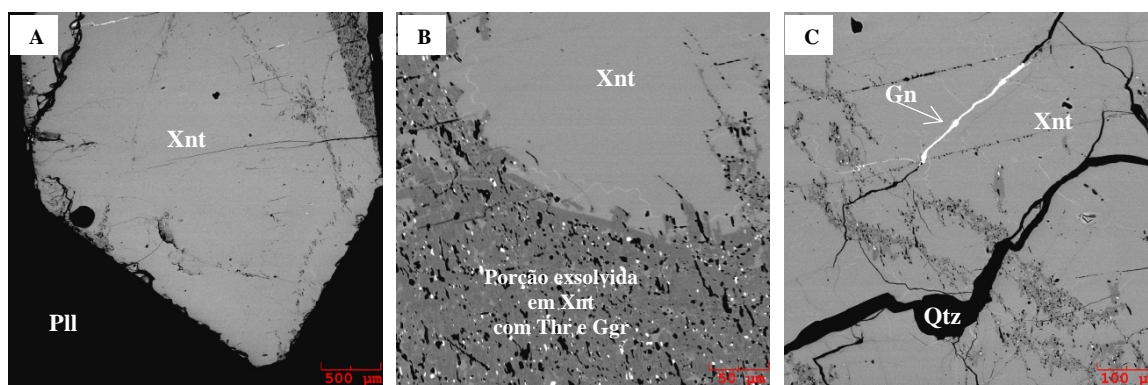


Figura 20 - Imagens de BSE; amostra PHR-224e. (A) Cristal de xenotímio incluído em polilitionita. (B) Detalhe da imagem (A) com texturas de exsolução de cristais de torita e gagarinita em xenotímio. (C) Detalhe da imagem (A) mostrando fraturas tardias em xenotímio, preenchidas por quartzo e galena. Ggr: Gagarinita. Gn: Galena. Pll: polilitionita. Qtz: Quartzo. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

As composições químicas (média) e fórmula estrutural média representativa (52 análises) das três amostras contendo xenotímio (PHR-220, PHR-221 e PHR-224), calculadas conforme Hetherington & Harlov (2008), são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 3. Composições médias das análises por microsonda eletrônica em peso % e fórmula estrutural média para o xenotímio.

Xenotímio PHR 220				Xenotímio PHR 221				Xenotímio PHR 224			
	Média	Intervalo	Cátions		Média	Intervalo	Cátions		Média	Intervalo	Cátions
P ₂ O ₅	29,86	28,53-32,24	0,940	P ₂ O ₅	31,35	29,79-32,47	0,959	P ₂ O ₅	30,97	29,92-32,56	0,941
As ₂ O ₅	*	*	*	As ₂ O ₅	*	*	*	As ₂ O ₅	*	*	*
SiO ₂	0,37	0,03-0,65	0,013	SiO ₂	0,07	0,07-0,07	0,000	SiO ₂	0,36	0,02-0,47	0,009
ThO ₂	0,65	0,03-1,52	0,005	ThO ₂	0,1	0,03-0,30	0,001	ThO ₂	0,79	0,03-1,35	0,006
UO ₂	*	*	*	UO ₂	*	*	*	UO ₂	*	*	*
Y ₂ O ₃	28,11	26,70-29,79	0,556	Y ₂ O ₃	29,33	28,77-30,18	0,564	Y ₂ O ₃	30,45	28,43-31,54	0,582
La ₂ O ₃	0,01	0,00-0,02	0,000	La ₂ O ₃	*	*	*	La ₂ O ₃	*	*	*
Ce ₂ O ₃	0,05	0,01-0,09	0,000	Ce ₂ O ₃	0,03	0,01-0,06	0,000	Ce ₂ O ₃	0,07	0,01-0,13	0,001
Pr ₂ O ₃	0,05	0,00-0,30	0,000	Pr ₂ O ₃	*	*	*	Pr ₂ O ₃	0,02	0,01-0,03	0,000
Nd ₂ O ₃	0,15	0,07-0,21	0,001	Nd ₂ O ₃	0,1	0,05-0,21	0,001	Nd ₂ O ₃	0,16	0,05-0,22	0,002
Sm ₂ O ₃	0,27	0,19-0,31	0,003	Sm ₂ O ₃	0,18	0,15-0,28	0,002	Sm ₂ O ₃	0,2	0,13-0,25	0,002
Eu ₂ O ₃	0,02	0,00-0,03	0,000	Eu ₂ O ₃	*	*	*	Eu ₂ O ₃	0,01	0,01-0,01	0,000
Gd ₂ O ₃	0,84	0,76-0,90	0,01	Gd ₂ O ₃	0,74	0,68-0,80	0,009	Gd ₂ O ₃	0,64	0,53-0,73	0,008
Tb ₂ O ₃	0,54	0,48-0,57	0,006	Tb ₂ O ₃	0,49	0,46-0,51	0,006	Tb ₂ O ₃	0,44	0,38-0,48	0,005
Dy ₂ O ₃	7,45	6,88-7,96	0,089	Dy ₂ O ₃	7,49	7,26-7,75	0,087	Dy ₂ O ₃	6,68	6,41-7,13	0,077
Ho ₂ O ₃	2,29	2,08-2,53	0,027	Ho ₂ O ₃	2,19	2,10-2,27	0,025	Ho ₂ O ₃	1,98	1,88-2,17	0,023
Er ₂ O ₃	10,19	9,76-10,82	0,119	Er ₂ O ₃	9,58	9,37-9,73	0,109	Er ₂ O ₃	8,95	8,57-9,51	0,101
Tm ₂ O ₃	1,92	1,82-2,03	0,022	Tm ₂ O ₃	1,92	1,86-1,96	0,022	Tm ₂ O ₃	1,89	1,80-2,12	0,021
Yb ₂ O ₃	13,61	12,77-14,31	0,154	Yb ₂ O ₃	14,87	14,36-15,39	0,164	Yb ₂ O ₃	15,07	14,26-17,25	0,165
Lu ₂ O ₃	1,7	1,52-1,83	0,019	Lu ₂ O ₃	2,26	2,14-2,36	0,025	Lu ₂ O ₃	2,28	2,16-2,62	0,025
FeO	0,02	0,00-0,04	0,000	FeO	0,02	0,01-0,03	0,000	FeO	0,04	0,01-0,08	0,000
CaO	0,01	0,00-0,03	0,000	CaO	*	*	*	CaO	*	*	*
PbO	0,09	0,05-0,13	0,000	PbO	0,02	0,02-0,03	0,000	PbO	0,08	0,00-0,11	0,001
F	1,61	0,71-2,15	0,189	F	1,4	1,15-1,97	0,16	F	1,73	1,10-2,28	0,196
Total	99,01	98,02-100,16		Total	101,45	100,63-102,54		Total	101,85	101,11-102,94	

Fórmula Estrutural com base Hetherington & Harlov (2008)
(Y 0,57, ETRP 0,44)1 (P 0,95, Th 0,004, Si 0,07)0,96 (O 3,82 F 0,18) 4

* Não detectado

A fórmula estrutural ideal para cristais de xenotímio [(Y,ETRP)PO₄] é caracterizada por ATO₄, onde A representa o sítio do (Y³⁺), onde ocorrem complexas substituições isomórficas entre Y e os ETRP (Figura 21), e T a coordenação tetraédrica dos átomos de fósforo (Hetherington *et al.*, 2008).

Os valores dos cátions para o P são inferiores a 1 na fórmula estrutural (0,940-0,959), fato este também observado por Pires (2010) caracterizando a existência de vacâncias na coordenação tetraédrica T.

O flúor, principal componente presente nos fluidos hidrotermais, apresenta concentrações que variam de 0,71% a 2,21%, correspondendo a valores de 0,160 a 0,196 na fórmula estrutural. A presença de F no sistema interfere no comportamento cristalquímico do xenotímio, sendo capaz de modificar padrões de substituições já esperados, além de gerar as vacâncias no sítio do fosfato (Pires, 2010).

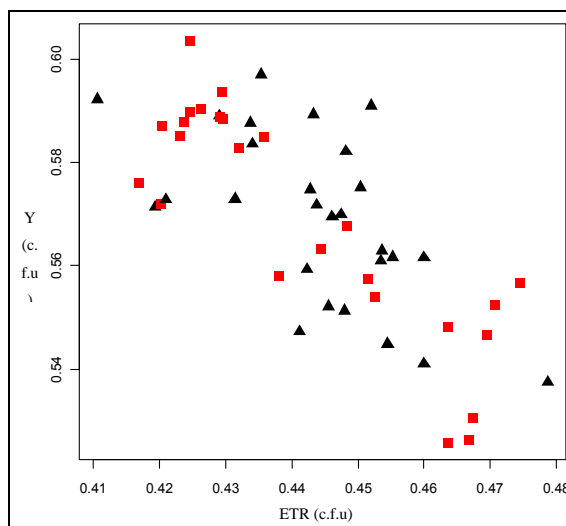


Figura 21 - Diagrama Y vs somatório dos ETR (c.f.u-cátions por fórmula unitária) para análises em porções alteradas e não alteradas dos xenotímios, exibindo as substituições entre Y e ETR. Quadrado vermelho: análises em zonas não alteradas; Triângulo preto: análises em zonas alteradas.

Nos diagramas binários de correlação (Figura- 22) observam-se, nos cristais de xenotímio, substituições contínuas entre os principais elementos (P, Y, ETRP, F), e também para Th, Pb e Si, ao longo da passagem de zonas menos afetadas pela ação dos fluidos hidrotermais, consideradas aqui como não alteradas (porções mais claras nas imagens por BSE e sem texturas de exsolução) do cristal, para zonas mais afetadas por estes fluidos (áreas ou zonas alteradas). O somatório Th + Pb + Si + F pode ser usado como um marcador para separar as porções não alteradas das alteradas nos xenotímios, bem como os conteúdos de fósforo e flúor. Os diagramas de correlação P versus F e P versus Th+Si+Pb+F (Figura- 22A e Figura- 22B) mostram que as análises nas porções alteradas do cristal são ligeiramente mais enriquecidas em P e empobrecidas nos conteúdos de Th, Si, Pb e F.

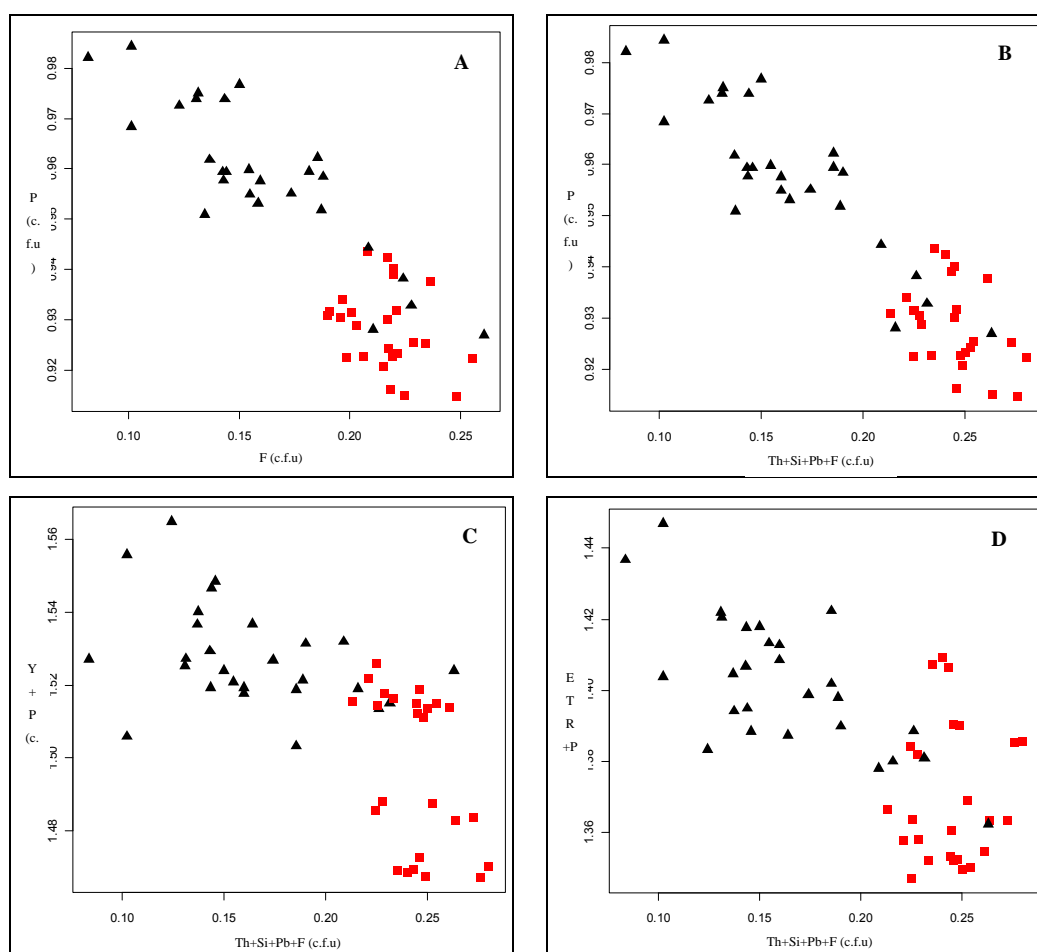


Figura- 22 Diagramas binários de correlação (c.f.u-cátions por fórmula unitária) para análises em porções alteradas e não alteradas dos xenotímios, exibindo as principais substituições. Quadrado vermelho: análises em zonas não alteradas; Triângulo preto: análises em zonas alteradas.

A composição química das áreas menos afetadas pelos fluidos hidrotermais (não alteradas) apresentou teores de SiO_2 e ThO_2 com média 0,40% e 0,62%, respectivamente, chegando a um teor máximo de ThO_2 de até 1,50%. As zonas escuras (imagens por BSE), que representariam porções mais alteradas do xenotímio, com exsoluções de torita e gagarinita, apresentaram teores mais baixos de SiO_2 e ThO_2 , com média de 0,05% e 0,06%, respectivamente.

O somatório dos teores de SiO_2 e ThO_2 versus somatório de Y_2O_3 e P_2O_5 , separa em duas populações as análises realizadas nas diferentes porções do cristal (Figura- 23). Essas porções com intensa alteração perfazem grande área do cristal e são dominantes em todas as amostras analisadas estando sempre associadas exsoluções de torita e de gagarinita. Fraturas, cavidades e/ou porosidades predominam nas áreas mais alteradas, (Figura 24).

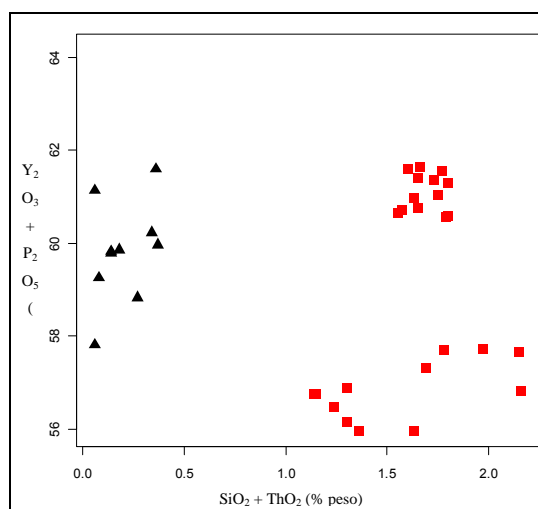


Figura- 23 Diagrama que relaciona os somatórios das concentrações de $Y_2O_3 + P_2O_5$ e $SiO_2 + ThO_2$ (percentual em peso) em análises obtidas nas zonas alteradas e não alteradas em xenotímio. Quadrado vermelho: concentração das análises em zonas não alteradas; triângulo preto: concentração das análises em zonas alteradas.

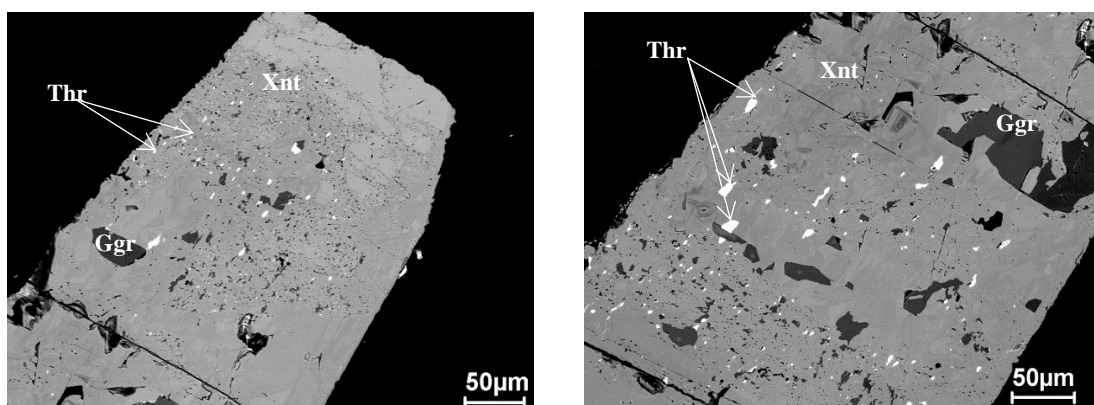


Figura 24 - Imagens de BSE. Xenotímio alterado com cristais de torita e gagarinita. Ggr: Gagarinita. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

Ao normalizar as concentrações dos elementos terras raras em relação aos condritos, conforme os valores de Boynton (1984) observa-se que as análises nas porções alteradas do xenotímio mostram-se empobrecidas nos ETRL quando comparadas às concentrações nas porções não alteradas. Notam-se ainda três resultados, em áreas não alteradas do cristal, com pronunciada anomalia negativa de európio (Figura 25).

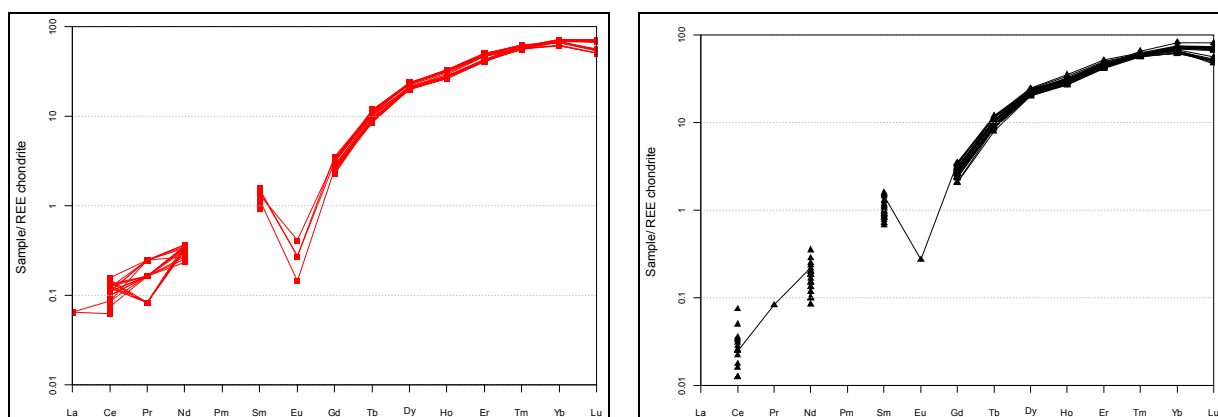


Figura 25 - Distribuição dos elementos terras raras em xenotímio, com dados normalizados em relação ao condrito de Boynton (1984). Vermelho: Padrão ETR das análises em zonas não alteradas; Preto: padrão ETR das análises em zonas alteradas.

A Figura 26 mostra que os padrões de distribuição dos ETR em cristais de xenotímio são diferentes dos observados no albíta-granito pegmatóide, albíta-granito de núcleo fluidal e equigranular e albíta-granito de borda, apresentando distribuição tipo *tetrad* com altos teores em ETRP e baixo de ETRL. Dos 50 pontos analisados, apenas cinco apresentaram anomalia negativa de Eu, além do enriquecimento em ETR a partir do Ce.

Forster (1998) relata que cristais de xenotímio magmático tendem a exibir o mesmo padrão ETR de suas rochas fonte, comportamento este não observado nos xenotímios dos pegmatitos de Pitinga, aqui considerados tardios, cristalizados a partir de fluidos ricos em flúor, fortemente diferenciados e fracionados e com padrões ETR distintos de sua rocha fonte.

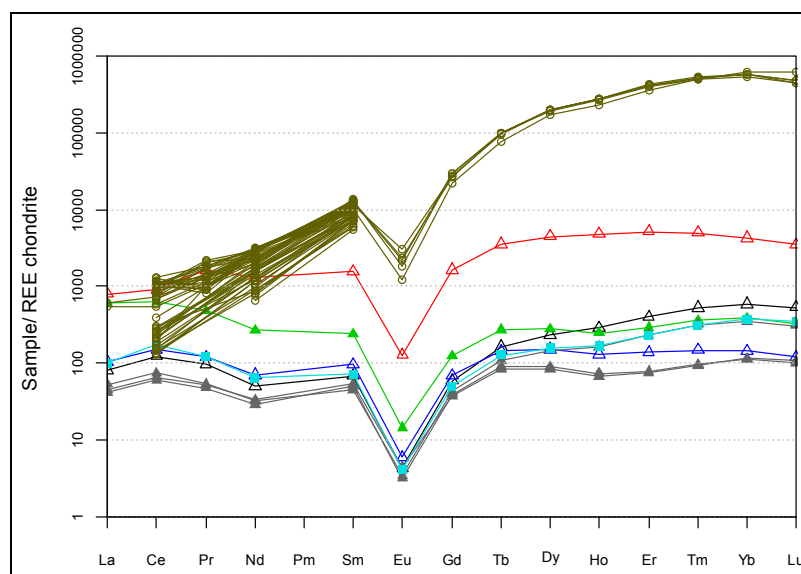


Figura 26 - Padrão de distribuição dos ETR normalizados em relação ao condrito de Boynton (1984) em xenotímios (linha verde musgo), comparados com os das amostras (rocha total) do albita-granito pegmatítico (linhas vermelha e verde), albita-granito de núcleo fluidal (linhas azul marinho e preta), albita-granito de núcleo equigranular (linhas cinza) e albita-granito de borda (linha azul piscina).

As complexas substituições entre os principais componentes (P, Y, ETRP, F, Th, Pb e Si) dos xenotímios, evidenciadas pela precipitação de novas fases minerais seja como inclusões e/ou exsoluções de gagarinita ou ainda exsoluções de torita, podem ter sido favorecidas por um processo contínuo de transformação, onde, em um ambiente rico em voláteis, há mudanças de temperatura. Fases formadas em temperaturas mais altas, no caso os xenotímios, são transformadas por fluidos hidrotermais finais à medida que a temperatura do ambiente vai baixando.

Sabe-se que o ambiente é rico em flúor, tornando este elemento disponível no sistema e possibilitando sua acomodação na estrutura mineral dos xenotímios, ou ainda, nas novas fases que estão sendo formadas como a gagarinita.

A presença de exsoluções de gagarinita e torita em porções de xenotímio mais afetadas pelos fluidos hidrotermais, é inédita no contexto das mineralizações da Mina Pitinga. Pires, 2005 descreve a presença de gagarinita em veios de criolita (Na_3AlF_6) associadas a exsoluções de fluocerita.

Este complexo processo de exsolução está relacionado à evolução das fases pegmatóides associadas ao albita-granito de núcleo, onde os fluidos com altos teores de voláteis, ricos em F, persistem até temperaturas mais baixas, interagindo com as fases mais precoces.

5.2.2. Análises químicas em gagarinita

A presença de gagarinitas em xenotímio foi identificada inicialmente por meio da microscopia eletrônica de varredura, com o auxílio das análises semiquantitativas por EDS, e confirmada pelos resultados obtidos em microsonda eletrônica, não sendo possível sua identificação por microscopia óptica.

A forma de ocorrência como cristais granulares exsolvidos, ora orientados, e como cristais euédricos a subédricos, zonados, inclusos em xenotímio, ainda não está descrita na literatura atual (Figura 27). A presença de porções exsolvidas de gagarinita está diretamente relacionada às áreas afetadas, nos xenotímios, por alterações hidrotermais, sendo este seu único hospedeiro. A gagarinita exsolvida não apresenta nenhum arranjo preferencial, está presente tanto na borda quanto no centro do xenotímio.

Pires (2005, 2010) descreve gagarinitas intersticiais ou inclusas em criolitas e associadas à riebeckita, micas litiníferas, pirocloro, zircão e bastnaesita, além de apresentarem exsoluções de fluocerita. O padrão de exsolução das gagarinitas em xenotímio é similar ao descrito por Pires (2005) para a fluocerita em gagarinita (associada à criolita).

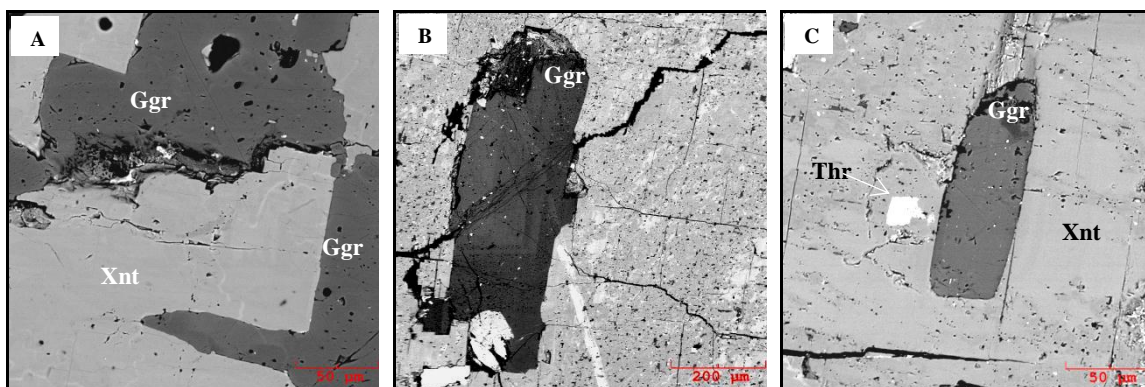


Figura 27- Imagens de BSE- (A) Amostra PHR224d com cristais subédricos de gagarinita inclusos em xenotímio. (B) Amostra PHR222m com cristal zonado de gagarinita incluído em xenotímio, que mostra intensa exsolução de torita (pontos brilhantes) e de gagarinita (pontos escuros). (C) Amostra PHR221 com cristal subédrico de gagarinita incluído em xenotímio. Ggr: Gagarinita. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

Composições químicas e fórmula estrutural representativa das análises nas amostras PHR220, PHR221 e PHR224, calculada com base em Pires (2005), são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Média das análises por microsonda eletrônica em peso % e fórmula estrutural média para gagarinita (PHR220, PHR221 e PHR224).

Gagarinita PHR 220				Gagarinita PHR 221				Gagarinita PHR 224			
	Média	Intervalo	Cátions		Média	Intervalo	Cátions		Média	Intervalo	Cátions
SiO ₂	*	*	*	SiO ₂	*	*	*	SiO ₂	*	*	*
ThO ₂	0,26	0,08-0,62	0,003	ThO ₂	0,00	0,00-0,56	0,001	ThO ₂	0,34	0,00-0,94	0,004
Y ₂ O ₃	50,61	47,99-54,39	1,375	Y ₂ O ₃	52,95	48,86-55,17	1,416	Y ₂ O ₃	58,64	52,67-69,25	1,642
La ₂ O ₃	0,18	0,05-0,33	0,003	La ₂ O ₃	0,16	0,00-0,65	0,003	La ₂ O ₃	0,17	0,00-0,31	0,003
Ce ₂ O ₃	2,12	0,85-3,00	0,039	Ce ₂ O ₃	1,79	0,16-5,11	0,035	Ce ₂ O ₃	1,89	0,09-3,45	0,037
Pr ₂ O ₃	0,57	0,35-0,67	0,010	Pr ₂ O ₃	0,46	0,12-0,98	0,009	Pr ₂ O ₃	0,56	0,04-0,85	0,011
Nd ₂ O ₃	2,85	2,40-3,30	0,052	Nd ₂ O ₃	2,52	1,35-3,93	0,046	Nd ₂ O ₃	2,96	0,47-3,91	0,056
Sm ₂ O ₃	1,96	1,59-2,29	0,034	Sm ₂ O ₃	2,10	1,91-2,38	0,036	Sm ₂ O ₃	2,01	1,18-2,30	0,037
Eu ₂ O ₃	*	*	*	Eu ₂ O ₃	*	*	*	Eu ₂ O ₃	*	*	*
Gd ₂ O ₃	2,65	2,17-3,01	0,045	Gd ₂ O ₃	2,70	2,40-2,92	0,045	Gd ₂ O ₃	2,51	2,32-2,86	0,044
Tb ₂ O ₃	0,90	0,80-1,01	0,015	Tb ₂ O ₃	0,91	0,83-0,94	0,015	Tb ₂ O ₃	0,84	0,81-0,89	0,014
Dy ₂ O ₃	7,35	6,75-8,27	0,121	Dy ₂ O ₃	7,30	6,86-7,74	0,119	Dy ₂ O ₃	6,62	5,64-7,12	0,112
Ho ₂ O ₃	1,40	1,18-1,60	0,023	Ho ₂ O ₃	1,39	1,26-1,52	0,022	Ho ₂ O ₃	1,19	0,87-1,35	0,020
Er ₂ O ₃	4,67	3,66-5,35	0,075	Er ₂ O ₃	4,72	4,01-5,40	0,075	Er ₂ O ₃	4,29	3,29-4,75	0,071
Tm ₂ O ₃	0,68	0,57-0,79	0,011	Tm ₂ O ₃	0,72	0,59-0,85	0,012	Tm ₂ O ₃	0,67	0,39-0,76	0,011
Yb ₂ O ₃	2,84	2,12-3,46	0,044	Yb ₂ O ₃	3,04	2,24-4,01	0,047	Yb ₂ O ₃	2,83	1,64-3,45	0,045
Lu ₂ O ₃	0,12	0,05-0,22	0,002	Lu ₂ O ₃	0,14	0,04-0,31	0,002	Lu ₂ O ₃	0,12	0,04-0,22	0,002
FeO	0,48	0,00-3,23	0,000	FeO	0,06	0,00-0,23	0,000	FeO	0,03	0,01-0,10	0,000
CaO	4,57	2,48-7,47	0,182	CaO	1,98	1,16-2,62	0,071	CaO	1,84	0,72-4,04	0,069
PbO	*	*	*	PbO	*	*	*	PbO	*	*	*
F	25,13	22,29-26,23	4,046	F	25,90	22,70-27,79	4,105	F	24,35	21,26-26,04	4,030
Nb ₂ O ₅	*	*	*	Nb ₂ O ₅	*	*	*	Nb ₂ O ₅	*	*	*
Na ₂ O	9,21	5,40-12,25	0,565	Na ₂ O	10,02	4,74-13,52	0,480	Na ₂ O	7,06	3,40-11,67	0,350
Total	118,55	114,92-120,18		Total	118,94	113,41-121,61		Total	118,93	112,94-121,53	

Fórmula Estrutural com base em Pires (2005)
 Na 0,47 (Ca 0,11, ETR 0,47, Y 1,48)2,06 (F 4,06)

*Não detectado

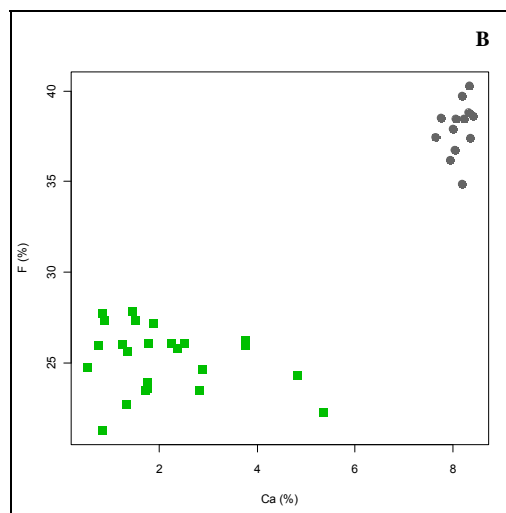
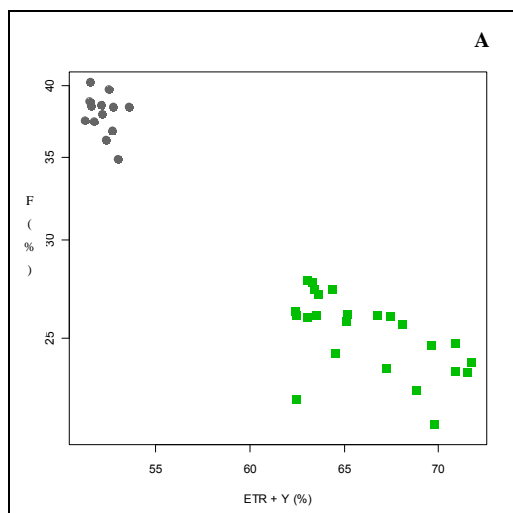
As gagarinitas associadas aos xenotímios aqui analisadas, quando comparadas às gagarinitas associadas aos bolsões e veios de criolita maciça com exsoluções de fluocerita descritas por Pires (2005), apresentam composições químicas distintas, com concentrações menores de flúor (21,26-27,79%) e cálcio e maior concentração na soma dos elementos terras raras e ítrio, com valor máximo de 34,73% e 69,25%, respectivamente (Tabela 5 e Figura- 28). Em comum, exibem maior concentração em ETRP, com altos teores de disprosio, seguido de érbio e itérbio.

A média da concentração de flúor (38%) nas gagarinitas de Pires (2005) é maior quando comparada a média obtida nas gagarinitas deste estudo (25%), que pode estar relacionada à composição da criolita (Na₃AlF₆), que está intimamente associada a esse mineral (Figura- 28A).

Tabela 5 - Comparação entre as composições químicas de gagarinitas (inclusas e/ou exsolvidas) associadas ao xenotímio (este trabalho) e gagarinitas com exsoluções de fluocerita associadas à criolita (Pires, 2005).

Amostra	F	Na	Ca	Y	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ETR
PHR220-1	24,29	6,74	6,753	53,34	0,05	0,85	2,40	0,35	2,06	*	2,81	0,92	7,09	1,34	4,54	0,70	2,75	0,10	25,85
PHR220-2	22,29	5,40	7,472	48,90	0,13	1,55	2,41	0,47	1,59	*	2,17	0,80	7,35	1,27	5,35	0,79	3,46	0,22	27,34
PHR220-3	26,06	11,25	3,506	49,62	0,21	2,08	2,53	0,54	1,82	*	2,58	0,91	7,16	1,28	4,43	0,61	2,70	0,10	26,85
PHR220-4	26,07	12,25	2,479	47,99	0,33	3,00	2,89	0,66	1,84	*	2,51	0,91	7,51	1,46	4,71	0,69	3,03	0,14	29,54
PHR220-5	26,23	10,68	5,277	51,08	0,14	1,73	2,65	0,49	2,29	*	3,01	0,92	6,75	1,18	3,66	0,57	2,12	0,05	25,50
PHR220-6	23,46	5,80	3,943	54,39	0,26	2,71	3,30	0,67	2,15	*	2,96	1,01	8,27	1,60	5,33	0,75	3,13	0,15	32,14
PHR220-7	25,77	10,63	3,300	49,35	0,29	2,79	3,16	0,67	1,95	*	2,65	0,95	7,66	1,56	4,87	0,72	2,94	0,10	30,20
PHR220-8	26,08	10,44	3,153	50,98	0,11	2,25	3,21	0,64	1,96	*	2,50	0,88	7,31	1,49	4,77	0,69	2,92	0,11	28,72
PHR220-9	25,95	9,71	5,265	49,81	0,12	2,17	3,09	0,61	1,96	*	2,65	0,85	7,07	1,38	4,34	0,61	2,52	0,10	27,36
PHR221-1	23,60	6,94	2,442	51,46	0,07	1,54	3,26	0,56	2,11	*	2,62	0,90	7,74	1,52	5,35	0,83	4,01	0,22	30,51
PHR221-2	23,89	7,02	2,464	53,58	0,39	4,13	3,79	0,93	2,10	*	2,65	0,93	7,65	1,44	5,32	0,81	3,72	0,12	33,86
PHR221-3	22,70	4,74	1,855	48,86	0,65	5,11	3,93	0,98	2,03	*	2,40	0,83	7,24	1,47	5,29	0,85	3,95	0,31	34,73
PHR221-4	27,12	11,53	2,619	55,17	0,00	0,24	1,35	0,13	1,91	*	2,68	0,92	7,24	1,36	4,31	0,61	2,37	0,06	23,12
PHR221-5	27,33	11,96	2,132	54,64	0,01	0,24	1,56	0,13	2,08	*	2,90	0,93	7,24	1,34	4,14	0,60	2,29	0,04	23,45
PHR221-6	27,79	12,35	1,996	55,05	0,00	0,30	1,45	0,16	1,99	*	2,77	0,90	6,86	1,26	4,01	0,59	2,24	0,08	22,54
PHR221-7	27,71	13,52	1,161	53,99	0,00	0,19	1,83	0,15	2,38	*	2,92	0,93	6,93	1,28	4,15	0,67	2,43	0,09	23,85
PHR221-8	25,61	9,84	1,873	48,94	0,34	4,22	3,92	0,96	2,09	*	2,44	0,87	7,48	1,50	5,40	0,84	3,82	0,20	33,90
PHR221-9	27,33	12,32	1,233	54,85	0,00	0,16	1,57	0,12	2,16	*	2,91	0,94	7,28	1,35	4,51	0,70	2,56	0,07	24,24
PHR224-1	24,74	7,89	0,720	59,66	0,00	0,91	3,15	0,51	2,24	*	2,56	0,89	7,12	1,35	4,72	0,76	3,15	0,12	27,36
PHR224-2	21,26	4,36	1,176	55,83	0,31	3,45	3,91	0,85	2,28	*	2,42	0,82	6,57	1,17	4,31	0,71	2,86	0,11	29,65
PHR224-3	24,63	3,52	4,042	69,25	0,00	0,09	0,47	0,04	1,18	*	2,86	0,82	5,64	0,87	3,29	0,39	1,64	0,04	17,28
PHR224-4	23,45	3,40	2,374	60,26	0,19	1,20	3,53	0,57	2,30	*	2,45	0,86	6,68	1,21	4,49	0,72	3,29	0,22	27,48
PHR224-5	26,00	11,67	1,031	54,16	0,29	2,97	3,54	0,74	2,19	*	2,49	0,81	6,83	1,22	4,22	0,66	2,58	0,07	28,56
PHR224-6	26,04	11,52	1,717	52,67	0,21	2,72	3,16	0,68	1,89	*	2,32	0,82	6,88	1,33	4,75	0,75	3,45	0,17	28,96
Pires, 2005																			
AG1	36,76	2,09	8,04	31,10	0,00	0,37	2,51		1,99	0,06	4,17		7,24		3,74		1,51		21,59
AG2	37,92	2,25	8,00	31,48	0,00	0,36	1,84		1,91	0,04	4,17		7,11		3,82		1,43		20,68
AG3	36,17	1,91	7,96	30,74	0,00	0,74	2,44		2,04	0,06	4,07		7,12		3,82		1,32		21,61
AGA1	38,44	1,80	8,07	32,11	0,00	0,26	1,51		1,82	0,08	4,33		7,32		3,86		1,48		20,66
AGA2	38,83	1,80	8,32	30,73	0,01	0,44	1,89		1,82	0,04	4,35		7,18		3,74		1,30		20,77
AG20	37,41	3,51	8,37	31,04	0,00	0,49	1,91		1,92	0,04	4,12		7,13		3,63		1,48		20,72
AG21	40,27	1,55	8,34	31,23	0,02	0,45	1,87		1,78	0,03	4,20		6,79		3,75		1,43		20,32
AG22	39,71	1,43	8,19	32,25	0,00	0,27	1,31		1,74	0,04	4,32		7,28		3,85		1,44		20,25
AG24	37,47	1,69	7,65	30,69	0,04	0,38	1,95		1,82	0,14	4,26		6,74		3,81		1,42		20,56
AG26	38,45	1,38	8,23	32,09	0,01	0,43	2,10		1,89	0,07	4,24		7,36		3,80		1,60		21,50
AY5	34,86	1,46	8,20	31,26	0,02	0,68	2,63		1,96	0,06	4,17		7,03		3,67		1,54		21,76
AY7	38,51	2,04	7,77	30,90	0,00	0,53	2,16		1,88	0,13	4,14		6,78		3,63		1,44		20,69
AF20	38,62	1,60	8,42	31,61	0,00	0,35	1,58		1,84	0,07	4,23		7,10		3,87		1,47		20,51

* Não detectado



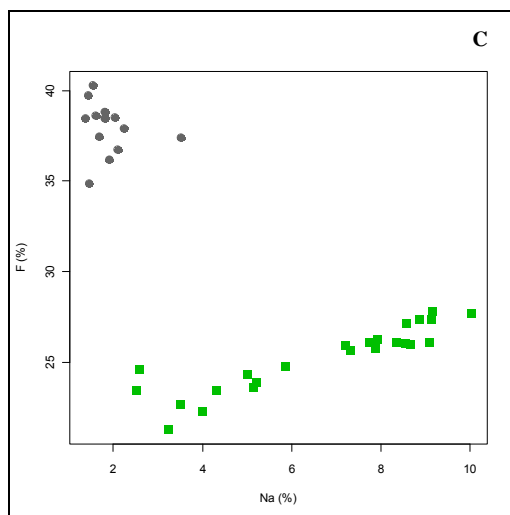


Figura- 28 Diagramas binários comparando as composições químicas de gagarinitas associadas a xenotímios com gagarinitas associadas à criolita (Pires, 2005). Quadrado verde: este estudo; círculo cinza: Pires, 2005.

As análises por microsonda eletrônica nos cristais de xenotímios, nas áreas intensamente afetadas pelos fluidos hidrotermais e que contém exsoluções de gagarinita (Figura- 22A), apresentam as menores concentrações de flúor quando comparadas às análises obtidas em áreas mais preservadas do cristal. A ação dos fluidos hidrotermais que geram complexas substituições (5.2.1), como a remobilização do flúor de sua estrutura, pode ser o processo responsável pela precipitação, junto aos outros elementos disponíveis no sistema, de finos cristais de gagarinita.

5.2.3. Análises químicas em torita

A petrografia microscópica identificou cristais euédricos a subédricos de torita, bastante metamictizados, inclusos em polilitionita e associados aos cristais de xenotímio, criolitas e feldspatos (Figura 29). Imagens por microscópio eletrônico de varredura revelaram outro modo de ocorrência para os cristais de torita, que ocorrem como cristais granulares exsolvidos, inclusos em cristais de xenotímio (Figura 30).

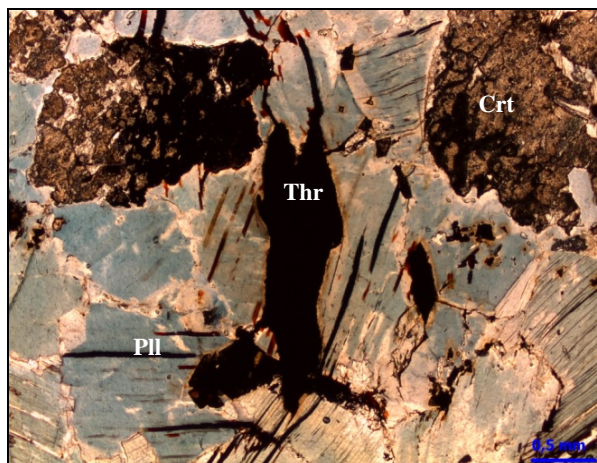


Figura 29 - Fotomicrografias: Aspectos mineralógicos e texturais dos pegmatitos. Cristais anédricos de criolita (Crt) associados a toritas (Thr) metamictizadas, inclusos em polilitionita-NP. NP: Nicóis paralelos. Crt: criolita. Pll: polilitionita. Thr: torita. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

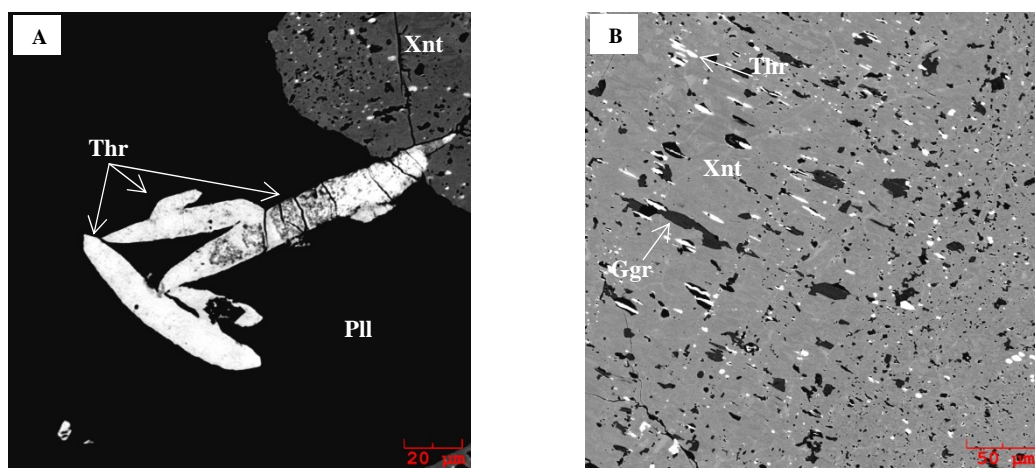


Figura 30 - Imagens de BSE. (A) PHR-221: cristais de torita inclusos em polilitionita e associados a xenotímio. (B) PHR-224a: Xenotímio com textura de exsolução formada por cristais granulares orientados de torita e gagarinita. Ggr: Gagarinita. Pll: polilitionita. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010).

As composições químicas (média) para nove análises (PHR-220, PHR-221 e PHR-224) realizadas em cristais granulares de torita exsolvidos em cristais de xenotímio e a fórmula estrutural média representativa, calculadas conforme Hetherington e Harlov (2008), são apresentadas na Tabela- 6.

Tabela- 6 Médias das análises por microsonda eletrônica em peso % e fórmula estrutural média para a torita.

	Torita		
	Media	Intervalo	Cations
As ₂ O ₅	*	*	*
SiO ₂	8,80	2,70-11,42	0,448
ThO ₂	51,92	39,56-70,64	0,621
UO ₂	0,00	0,00-0,00	0,000
Y ₂ O ₃	5,44	3,54-9,75	0,149
La ₂ O ₃	*	*	*
Ce ₂ O ₃	0,27	0,09-0,64	0,005
Pr ₂ O ₃	0,04	0,00-0,07	0,001
Nd ₂ O ₃	0,29	0,15-0,55	0,006
Sm ₂ O ₃	0,29	0,22-0,40	0,005
Eu ₂ O ₃	*	*	*
Gd ₂ O ₃	0,21	0,00-0,53	0,003
Tb ₂ O ₃	0,10	0,00-0,26	0,002
Dy ₂ O ₃	1,91	1,48-2,68	0,032
Ho ₂ O ₃	0,51	0,40-0,78	0,008
Er ₂ O ₃	1,74	0,89-3,03	0,028
Tm ₂ O ₃	0,18	0,00-0,49	0,003
Yb ₂ O ₃	2,20	0,89-3,55	0,034
Lu ₂ O ₃	0,33	0,17-0,45	0,005
FeO	14,65	0,38-27,57	0,634
CaO	0,00	0,00-0,00	0,000
PbO	0,46	0,19-1,22	0,007
F	1,78	1,28-2,32	0,291
Nb ₂ O ₅	0,12	0,00-0,36	0,003
Na ₂ O	0,14	0,00-0,40	0,013
ZrO ₂	0,31	0,17-0,40	0,008
HfO ₂	0,01	0,00-0,06	0,000
SnO ₂	0,32	0,00-2,37	0,006
K ₂ O	0,07	0,02-0,22	0,005
P ₂ O ₅	4,28	1,84-6,33	0,185
V ₂ O ₅	**	**	**
Al ₂ O ₃	**	**	**
MgO	**	**	**
Total	99,01	98,02-100,16	

Fórmula Estrutural com base em Hetherington & Harlov (2008)
(Th 0,62, Si 0,44)1 (ETR 0,13, Y 0,15, P 0,18, Fe 0,63)1,09 (O 3,71 F 0,29) 4

* Não detectado

** Não analisado

O somatório dos ETRP, na torita exsolvida, possui concentrações médias significativas de 7%, alcançando valores de até 12% (PHR220), sendo mais rico em Yb₂O₃ (até 3%), seguido por Dy₂O₃, Er₂O₃, Ho₂O₃, Lu₂O₃ (ver anexo 8.4). A concentração média do somatório dos ETRL é inferior a 1%.

O flúor também está presente na estrutura com concentrações variando de 1,28% a 2,31%, o que corresponde ao valor de 0,291 na fórmula estrutural (Tabela- 6), bem como o conteúdo de Y_2O_3 e P, com média de 5,4% e 4%, respectivamente.

Apesar do reduzido número de análises (9) observa-se, nas figuras abaixo, correlação positiva entre Y e ETR e negativa entre (Th+Si+U) e (ETR+Y+P), indicando processos de substituição que representam a solução sólida existente entre xenotímio e torita (Teixeira & Botelho, 1999).

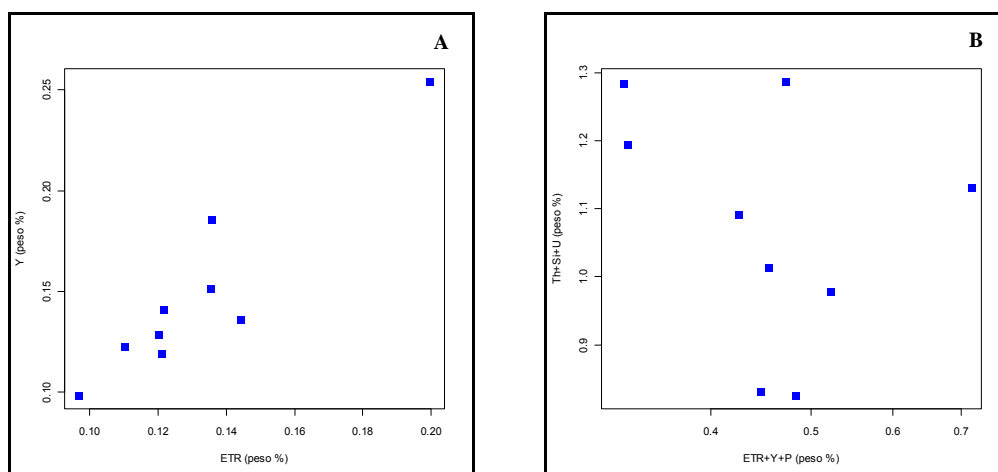


Figura- 31 Diagramas binários de correlação (% peso) das análises em toritas exsolvidas em cristais de xenotímio.

Inferese que os processos de substituição, que ocorreram a baixas temperaturas, capazes de precipitar a gagarinita em xenotímio na forma de exsolução, ao longo da evolução das fases pegmatíticas, sejam similares aos que foram capazes de precipitar torita como produto de exsolução em xenotímio. As imagens em MEV, com suas respectivas análises tanto em microsonda eletrônica quanto EDS, evidenciaram que as áreas, nos xenotímios, não afetadas pelos fluidos hidrotermais, portanto sem cristais exsolvidos de torita e gagarinita, exibem alto teor de Th e Si, enquanto nas áreas descritas como alteradas, contendo exsoluções de torita e gagarinita, apresentaram baixo teor de Th e Si, sugerindo a remobilização de tório e sílica dos cristais de xenotímio e posterior precipitação na forma de finos cristais de torita exsolvidos.

Forster (2006) relata uma série de artigos que utilizaram dados analíticos, a partir de MSE, na tentativa de investigar a variação composicional em torita, pouco conhecida, bem como os intervalos de solução sólida e padrões de miscibilidade entre os isomorfos estruturais como o xenotímio.

5.3. ESTUDOS MINERALÓGICOS COMPLEMENTARES ATRAVÉS DAS ANÁLISES QUÍMICAS SEMIQUANTITATIVAS POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

As análises químicas semiquantitativas por EDS foram realizadas pontualmente nos cristais de xenotímio e minerais associados, com o auxílio de imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, revelando uma complexa associação entre xenotímios e demais fases minerais, com composição química e dimensões variadas.

Inclusões de gagarinita em xenotímio são uma das fases dominantes, presentes em todas as amostras analisadas, como cristais subédricos bem desenvolvidos (Figura 32A), por vezes zonados e como fases exsolvidas. Similar às fases com gagarinitas exsolvidas, observou-se também, predominantemente, cristais de torita como fases exsolvidas em xenotímio (Figura 32B), bem como cristais mais desenvolvidos.

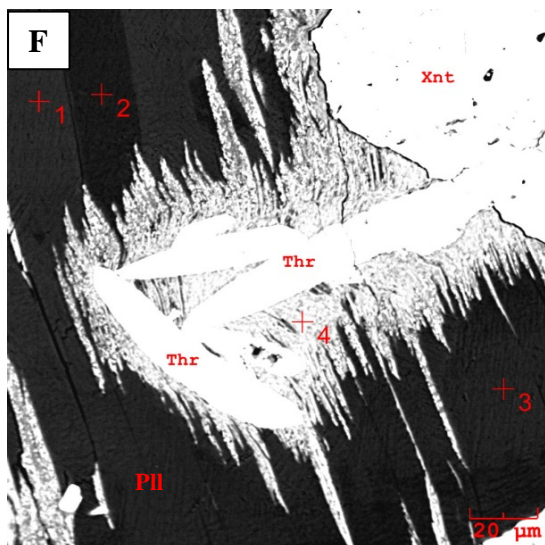
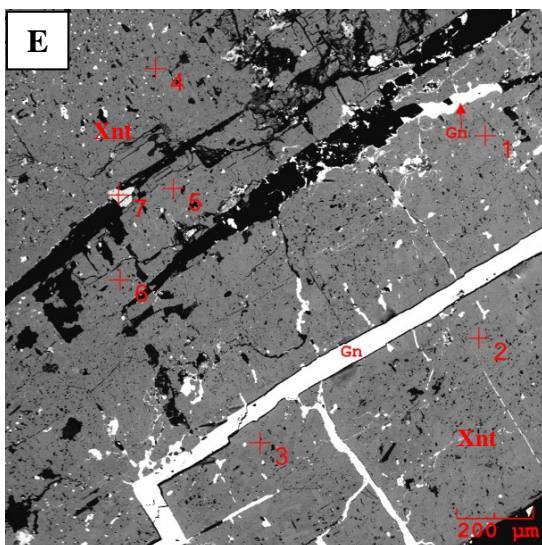
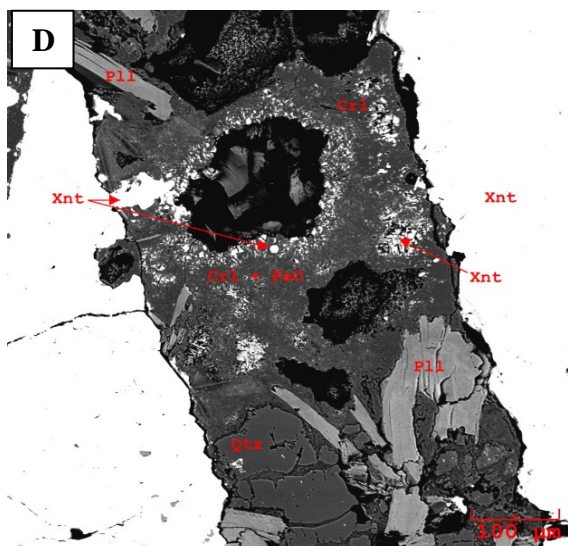
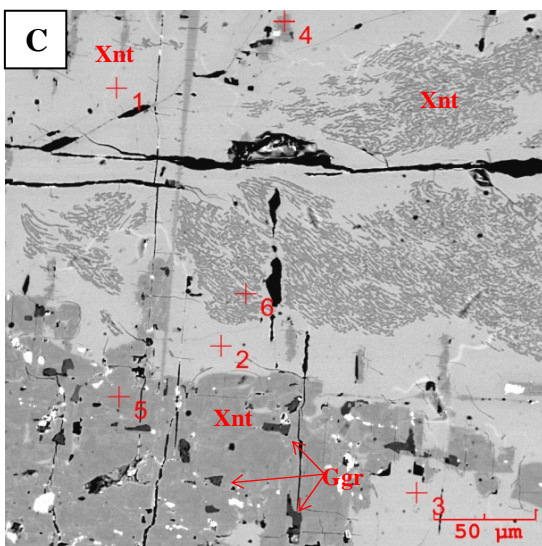
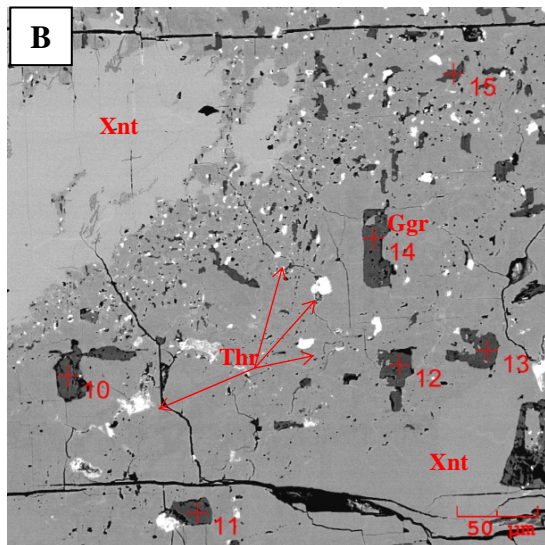
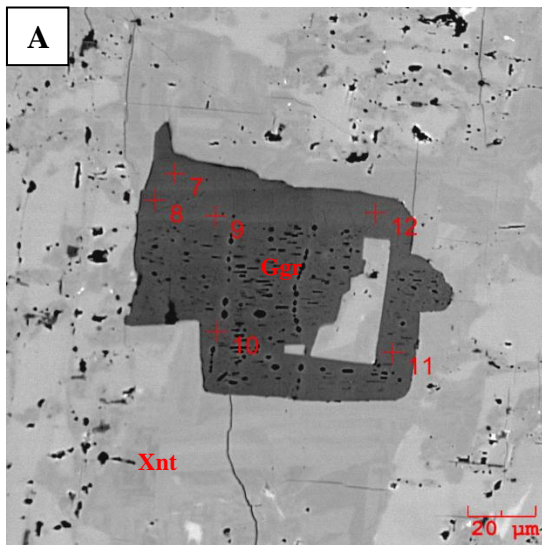
Análises semiquantitativas em xenotímio nos pontos que apresentaram porções texturais distintas, como fases de exsolução que lembram as formas de strings e stringlets (Smith, 1974), áreas mais claras e escuras nas imagens por BSE (Figura 32C), forneceram diferenças nos teores de tório, similares ao que foi observado nas análises por microsonda eletrônica, onde as análises nas porções exsolvidas apresentam teores mais baixos e nas porções não exsolvidas os teores são mais altos. Este comportamento se repetiu em todas as amostras com característica textural similar.

Foi observado, incluso em xenotímio, veio polimineral preenchendo fratura (Figura 32 D) com polilitionita, quartzo, criolita e óxido de ferro e em outra seção, veios de galena (Figura 32E). Outras feições comuns são cristais de xenotímio inclusos em polilitionita e associados à criolita.

Cristais subédricos e bem desenvolvidos de torita são inclusões frequentes nas micas, estando associados principalmente a xenotímio e zircão (Figura 32F). Notam-se, ainda, halos metamícticos, feições comuns nesse mineral (Figura 32G).

Ademais foram identificados cristais de esfalerita, annita litinífera, cassiterita, óxidos de ferro e cristais de pirocloro, onde as análises pontuais mostraram uma grande variação composicional (Figura 32H). Segundo Minuzzi (2005) esta variação está relacionada a um processo de alteração (columbitização), onde, no estágio inicial, ocorre a perda de chumbo (Pb) com enriquecimento de urânio (U) e nióbio (Nb), formando sucessivamente, Pb-U-pirocloro, U-pirocloro e columbita. Na fase mais pobre

em Pb, tem-se o enriquecimento de cálcio, flúor e cério, formando inclusive, fases minerais como fluocerita (Pires, 2005).



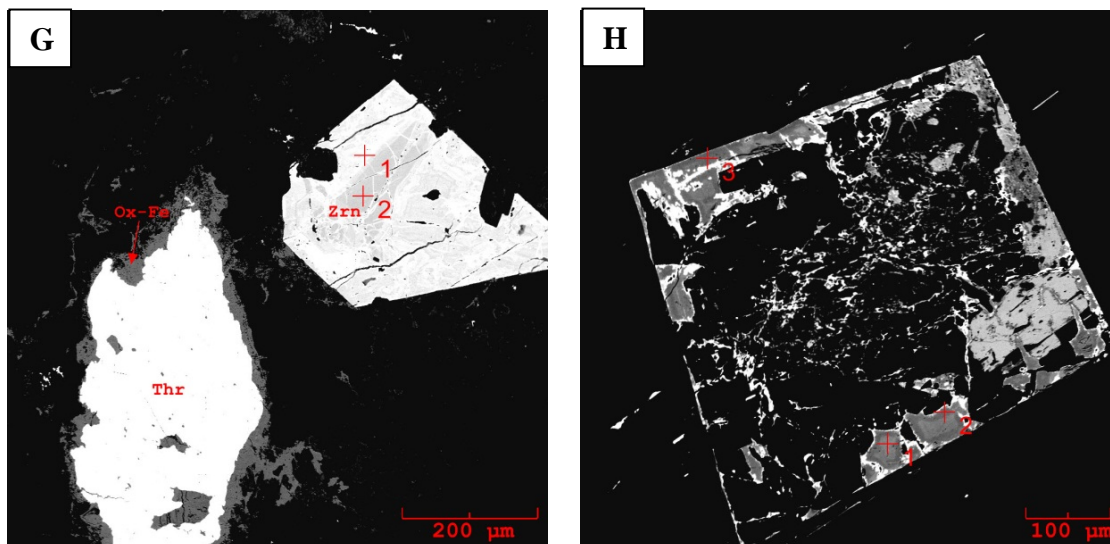


Figura 32 - Imagens de BSE das principais fases minerais inclusas e associadas aos xenotímios. (A) Cristal subédrico de gagarinita incluído em xenotímio. (B) Gagarinitas e toritas exsolvidas em xenotímio. (C) Porções texturais tipo strings em xenotímio. (D) Veio polimineral em xenotímio. (E) Veio de galena em xenotímio. (F) Cristais de torita metamórficas inclusas em polilitionita. (G) Torita com borda metamórfica formada por óxidos de ferro e cristal de zircão associado. (H) Pirocloro bastante alterado. Crt: criolita. Ggr: Gagarinita. Gn: Galena. Ox-Fe: óxido de ferro. Pcl: pirocloro. Pll: polilitionita. Qtz: quartzo. Thr: torita. Xnt: xenotímio. Zrn: Zircão. Símbolos minerais segundo Kretz (1983) e Whitney e Evans (2010). Os pontos representados por números ordinais referem-se às análises químicas semi-quantitativas, pontuais, realizadas por EDS.

6. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

As rochas pegmatíticas estudadas na área da Mina Pitinga, associadas ao albita-granito de núcleo (rocha fortemente mineralizada em metais raros) têm sua formação relacionada ao aumento do teor de H_2O durante o avanço da cristalização do albita-granito de núcleo (Costi *et al.*, 2009). Consideradas como a fase mais evoluída do sistema, são formadas por cristais bem desenvolvidos de xenotímio, objeto dessa pesquisa, micas, feldspatos, dentre outros. A geoquímica dos pegmatitos mostrou os mais elevados teores de elementos terras raras pesados, flúor e ítrio e teores mais baixos de SiO_2 , quando comparada à geoquímica do albita-granito de núcleo com textura equigranular e fluidal. A menor concentração de SiO_2 é justificada pela ação/presença de fluídos ricos em flúor no sistema, capazes de aumentar o campo de estabilidade do quartzo (Manning, 1981 e Tuttle e Bowen, 1958), bem como reduzir a concentração de Na_2O e K_2O no líquido, refletindo em maiores teores, desses elementos, nos pegmatitos (Xiong *et al.*, 1999). Os padrões ETR do tipo *tetrad* para essas rochas mostraram que os elementos terras raras e seus mecanismos de fracionamento foram influenciados pela

ação de voláteis, principalmente o F e H₂O (Nardi *et al.*, 2012), durante a evolução do sistema albita-granito de núcleo-pegmatitos.

O estudo por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos minerais formadores dos pegmatitos, com ênfase nos cristais de xenotímio, mostrou que a paragênese mineral é similar às descritas para as rochas do albita-granito de núcleo (albita, feldspato potássico, quartzo, criolita, xenotímio, polilitionita, annita litinífera, zircão, pirocloro, columbita, torita, cassiterita etc.).

Para os cristais de xenotímio as imagens por MEV, com auxílio de análises semiquantitativas por EDS, revelaram associações mineralógicas e padrões texturais incomuns, como feições de exsolução de torita (ThSiO₄) e gagarinita [NaCaY(F,Cl)₆] em áreas intensamente afetadas pelos fluidos hidrotermais. A gagarinita também ocorre como cristais subédricos a euédricos inclusos em xenotímio. A presença de alterações, inclusões e exsoluções não permitem a utilização destes xenotímios como padrões analíticos para análises de elementos terras raras, em microsonda eletrônica, um dos objetivos desse estudo.

A avaliação do grau de cristalinidade dos cristais de xenotímio, por meio de padrões difratométricos, mostrou a presença de dois picos levemente largos (variação no quimismo/pico duplo), sugerindo a presença de duas gerações de cristalização. Foram identificados também picos correspondentes a fases minerais como gagarinita, quartzo e feldspatos.

Análises químicas por microsonda eletrônica (MSE) em xenotímio apresentaram conteúdos de ETRP de 32% a 36% e Y variando de 21 a 25%. O padrão de distribuição dos ETR também é do tipo *tetrad*, mas diferente do observado em sua rocha fonte, os pegmatitos, e também do albita-granito de núcleo equigranular e fluidal, apresentando altos teores em ETRP e baixo de ETRL. Forster (1998) indica uma tendência para granitos ricos em flúor, em terras raras pesadas (ETRP) e micas litiníferas, apresentarem xenotímios ricos em ETRP quando comparados a outros tipos de granitos. No entanto, sua consideração a respeito da semelhança da distribuição dos ETRP nos xenotímios e respectiva rocha hospedeira não se aplica a este estudo (padrões tipo *tetrad* distintos), pois os xenotímios de Pitinga são considerados tardios, cristalizados em fluidos ricos em flúor, fortemente diferenciados e fracionados e com padrões ETR distintos dos pegmatitos. Teores elevados em ETRP nas fases finais de cristalização decorrem da ação dos complexos de flúor que aprisionam e transportam estes elementos (Pollard, 1983).

O estudo comparativo, em cristais de xenotímios, entre as análises químicas por MSE em áreas menos afetadas por fluidos hidrotermais (não alteradas e/ou com alterações incipientes) e em áreas intensamente afetadas pela ação desses fluidos (alteradas), revelaram diferenças químicas importantes. As áreas alteradas são caracterizadas por apresentarem teores de SiO_2 e ThO_2 mais baixos (média 0,05% e 0,06%, respectivamente) com exsolução de torita e de gagarinita perfazendo quase todo mineral, ao lado dos teores obtidos nas porções menos alteradas, com média de 0,40% de SiO_2 e de 0,62% para o ThO_2 , chegando a alcançar em uma amostra um teor máximo de 1,50% de ThO_2 . As diferenças composicionais notadas mostraram que os xenotímios apresentam alterações tardias, sob a ação de fluidos residuais, ricos em voláteis, e com temperaturas progressivamente mais baixas capaz de sofrer substituições a partir da remobilização de alguns elementos como o flúor, o tório, a sílica etc. e posterior precipitação, evidenciadas por texturas de exsolução com composições diversas (gagarinita e torita).

A associação xenotímio e gagarinita, ainda não descrita na literatura atual, é inédita no contexto das mineralizações da Mina Pitinga e está pela primeira vez documentada neste trabalho, indicando que a presença de gagarinita não está limitada aos veios de criolita (Na_3AlF_6), onde ocorrem associadas à exsoluções de fluocerita (Pires, 2005). O modo de ocorrência para essas gagarinitas é distinto, podendo ser confirmado pela composição química obtida e o tipo de associação. A gagarinita presente em xenotímio apresenta menor concentração de flúor (21,26-27,80%) e cálcio e maior concentração na soma dos elementos terras raras (17,28-34,73%) e ítrio (48-69%), enquanto a gagarinita associada aos bolsões criolíticos apresenta teores de flúor variando de 34,86%-40,27% e mais baixos de ETR e Y (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). A compreensão do processo de formação de gagarinitas a partir da remobilização de F dos xenotímios e posterior precipitação na forma de fases de gagarinitas exsolvidas é um processo complexo e sem dados publicados para efeito de comparação, sendo necessária a realização de mais análises pontuais em cristais de gagarinita, exsolvidas e inclusas, em cristais de xenotímio.

O processo de formação das fases granulares e orientadas de torita também é interpretado como produto de exsolução, talvez similar ao que ocorre com as gagarinitas, onde o Th e o Si exsolvido do xenotímio deram origem a essas fases. As diferenças composicionais nos conteúdos de Th e Si, em porções alteradas e não alteradas do cristal, evidenciam a remobilização destes elementos nas áreas alteradas do

crystal, onde o Th e o Si incorporados à estrutura do xenotímio são exsolvidos, precipitando-se na forma de torita. Forster (2006) relata uma série de artigos que utilizaram dados analíticos, a partir de MSE, na tentativa de investigar a variação composicional em torita, pouco conhecida, bem como os intervalos de solução sólida e padrões de miscibilidade entre os isomorfos estruturais como o xenotímio.

As análises por MSE são importantes ferramentas para o entendimento dos processos de formação de xenotímio em magmas ricos em flúor, altamente evoluídos e fracionados, mas para apoiar as observações levantadas nesta pesquisa serão necessários estudos mais detalhados sobre a geoquímica das fases xenotímio-gagarinita-torita, além de, provavelmente, trabalhos experimentais.

Somando-se às reservas de estanho associadas a nióbio, tântalo e flúor, os óxidos de terras raras presentes nos pegmatitos, ricos em minerais minério portadores de ETR, como o xenotímio, gagarinita, criolita e zircão, viabilizam sua exploração como coprodutos na Mina Pitinga.

7. REFERÊNCIAS

- Abrão A. 1994. *Química e Tecnologia das Terras Raras*. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, Rio de Janeiro, 212 p.
- Bastos Neto A.C, Pereira V.P., Lima E.F, Ferron J.M., Minuzzi O., Prado M., Ronchi L.H., Flores, J., Frantz J.C., Pires A., Pierosan R., Hoff R., Botelho N.F., Rolim S.B., Ulmann L. 2005. A Jazida de Criolita da Mina Pitinga (Amazonas). *In: Marini O.J., Queiroz E.T., Ramos B.W. (eds.) Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia*. Brasília, DNPM - CT-Mineral/FINEP - ADIMB, p. 477-552.
- Boynton W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies, *In: Henderson P. (ed.) Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, Developments in Geochemistry 2, Chapter 3, p 63-114.
- Bleicher L.& Sasaki J.M. 2000. *Introdução à Difração de Raios-X em cristais*. Apostila de curso, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 20 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, Amazônia, Brasil*. SBG, Anais do II Symposium Amazônico, Manaus, p. 459-461.
- 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, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 345 p.

- Costi H.T., Dall'Agnol R., Moura C.A.V. 2000. Geology and Pb-Pb geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks of Pitinga Province, Amazonian craton, northern Brazil. *International Geology Review*, **42**: 832-849.
- Costi H.T., Dall'Agnol R., Borges R.M.K., Minuzzi O.R.R., Teixeira J.T. 2002. Tin-bearing sodic episyenites associated with the Proterozoic, A-Type Água Boa Granite, Pitinga Mine, Amazonian Craton, Brazil. *Gondwana Research*, **5**: 435-451.
- Costi H.T., Borges R.M.K., Dall'Agnol R. 2005. Depósitos de Estanho da Mina Pitinga, Estado do Amazonas. In: Marini O.J., Queiroz E.T., Ramos B.W. (eds.) *Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia*. Brasília, DNPM - CT-Mineral/FINEP - ADIMB, p. 391-475.
- Costi H.T., Dall'Agnol R., Pichavant M., Rämö O.T. 2009. The peralkaline tin-mineralized Madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian craton, Brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes. *Canadian Mineralogist*, **47**:1301-1327.
- Ferron J.M.T.M., Bastos Neto A.C., Lima E.F., Costi H.T., Moura C.A.V., Prado M., Pierosan R., Galarza M.A. 2006. *Geologia e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas ácidas a intermediárias paleoproterozóicas da Província Pitinga, Cráton Amazônico*. *Revista Brasileira de Geociências*, **36**: 499-512.
- Forster, H. J. 1998. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II: Xenotime. *American Mineralogist*, **83**: 1302-1315.
- Forster, H. J. 2006. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos*, **88**: 35-55.
- Hetherington C.J. & Harlov D.E. 2008. Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hydra anorthosite massif, southwestern Norway: mechanics and fluid chemistry. *American Mineralogist*, **93**: 806-820.
- Hetherington C.J., Jercinovic M.J., Williams M.L., Mahan K. 2008. Understanding geologic processes with xenotime: composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chemical Geology*, **254**: 133-147.
- 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 of Geochemical Exploration*, **40**: 227-249.

- Kretz R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68: 277-279.
- Kositcin N., McNaughton N.J., Griffin B.J., Fletcher I.R., Groves D.I., Rasmussen, B. 2003. Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 709–731.
- Landgraf, F.J.G. 2011. *Terras Raras, um negócio da China*. Disponível: <http://clippingmp.planejamento.gov.br/cadastrros/noticias/2011/4/13/terras-raras-um-negocio-da-china>. Acessado em 13/04/2012.
- Lenharo, S.L.R. 1998. *Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 290 f.
- Manning DAC. 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.
- MineralogyDatabase. Disponível: [http://webmineral.com/data/Xenotime-\(Y\).shtml](http://webmineral.com/data/Xenotime-(Y).shtml). Acessado em 26 Fev. 2012.
- Minuzzi, O.R.R. 2005. *Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfácies albíta granito de núcleo, mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 182 p.
- Monecke T., Kemp U.; Monecke J., Sala M., Wolf D. 2002. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 66, 7: 1185-1196.
- Monecke T., Dulski P., Kemp U. 2007. Origin of convex tetrads in rare earth element patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn–W deposit, Germany. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 71: 335-353.
- Nardi L.V.S., Formoso M.L.L., Jarvis K.O.L., Bastos Neto A.C., Fontana E. 2012. REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal–cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 33: 34-42 p.

- Oliveira M.J.R., Luzardo R., Faria M.S.G., Pinheiro S.S. 1996. *A Suíte Intrusiva Água Branca no sudeste do Estado de Roraima*. In: Simpósio de Geologia da Amazônia. Boletim de Resumos Expandidos e Guia de Excursões, Belém, SBG-Núcleo Norte, 2: 86-89 p.
- Pires A.C. 2005. *A gagarinita e fases associadas no granito Madeira (Pitinga, Amazonas)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 101 p.
- Pires A.C. 2010. *Xenotima, Gagarinita, Fluocerita e Waimirita da mina Pitinga (AM): mineralogia e avaliação preliminar do potencial do Albita Granito para exploração de elementos Terras Raras e Ítrio*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 199 p.
- Pollard, P. J. 1993. Magmatic and postmagmatic processes in the formation of rocks associated with rare-element deposits. *The Institution of Mining and Metallurgy*, 92: B1-B9.
- Rollinson, H. 1993. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. [s.l]: *Longman group UK Ltd.*, 351 p.
- 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. *Gondwana Research*, 3, 4: 453–488.
- Santos J.O.S., Faria M.S.G, Hartmann L.A., McNaughton N.J. 2002a. *Significant presence of the Tapajós-Parima orogenic belt in the Roraima region, Amazon Craton based on SHRIMP U-Pb zircon geochronology*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 41, 2000, João Pessoa. Anais, João Pessoa: SBG, 336 p.
- Santos J.O.S., Hartmann L.A., McNaughton N.J., Fletcher, I. R 2002b. Timing of mafic magmatism in the Tapajós Province (Brazil) and implications for the evolution of the Amazon Craton: evidence from baddeleyite and zircon U-Pb SHRIMP geochronology. *Journal of South America Earth Science*, 15: 409-429.
- Simões, J. 2011. *Brasil tem uma das maiores reservas de terras raras do planeta*. Disponível: www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=reservas-terras-raras-brasil. acessado em 14/12/2012.
- Smith, J. V. 1974. Feldspar Minerals; Crystal Structure and Physical Properties. *Springer-Verlag*, 1: 627.

- Smith, J. V., and Brown, W. L. 1988. Feldspar minerals: crystal structures, physical, chemical and microtextural properties. *Springer-Verlag*, 828p.
- Soledade G.L. 2010. *Estudo de zircões do granito madeira, província estanífera do Pitinga (AM), através de microscopia eletrônica de varredura, catodoluminescência e difração de raios-X*. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 80 p.
- Souza C.J.M. 1999. *Caracterização Mineralógica e Geoquímica dos Pegmatitos da Pederneira na Região de Santa Maria do Suaçuí, Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 272 p.
- Teixeira, L. M e Botelho, N. F. 1999. Comportamento dos elementos terras raras pesadas em zircão, xenotima e torita de granitos e greisens da subprovíncia estanífera Parana, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*. 29 (4), 549-556.
- Tuttle, O. F., and Bowen, N. L., 1958, Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geological Society of America Memoir*, 74, 153 p.
- Valério C.S., Souza V.S., Macambira M.J.B. 2009. The 1.90–1.88 Ga magmatism in the southernmost Guyana Shield, Amazonas, Brazil: geology, geochemistry, zircon geochronology, and tectonic implications. *Journal of South American Earth Sciences*, 28: 304-320.
- Veiga Jr., J. P.; Nunes, A. C. B.; Fernandes, A. S.; Amaral, J. E.; Pessoa, M. R.; Cruz, S. A. S. 1979. *Projeto Sulfetos de Uatumã: relatório final*. Manaus: DNPM; CPRM, 7 vols.
- Viera E.V., Lins F.F. 1997. *Concentração de minérios de Terras Raras: uma revisão*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral, 73, 59 p.
- Whitney D.L., Evans B.W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95: 185–187.
- Xiong, X. L.; Zhao. A. H.; Zhu. J. C.; and Rao, B. 1999. Phase relations in albite granite-H₂O-HF system and their petrogenetic applications. *Geochemical Journal*, 33:199-214.

8. ANEXOS

8.1. Resultados das análises químicas de xenotímio por microsonda eletrônica

Lu ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ThO ₂	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,21	0,22	0,22	0,10	0,08	0,15	0,16	0,13	0,22	0,22	0,20	0,19	0,19	0,23	0,10	0,26	0,25	0,22	0,22	0,23
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	1,12	1,13	1,13	1,05	1,05	1,11	1,11	1,11	1,15	1,17	1,13	1,13	1,12	1,16	1,07	1,17	1,17	1,15	1,16	1,15
Cátions	2,08	2,08	2,09	2,03	2,03	2,07	2,07	2,06	2,10	2,10	2,08	2,08	2,08	2,10	2,04	2,11	2,11	2,09	2,10	2,10

(conclusão),

PHR221

(continua)

	221-101	221-102	221-103	221-105	221-106	221-121	221-122	221-123	221-124
Y ₂ O ₃	28,94	28,88	28,77	29,07	28,79	30,12	29,17	30,18	30,06
P ₂ O ₅	32,47	32,06	31,95	31,26	30,87	30,88	31,26	29,79	31,62
La ₂ O ₃									
Ce ₂ O ₃		0,01		0,01	0,01	0,04		0,06	0,02
Pr ₂ O ₃									
Nd ₂ O ₃	0,07	0,06	0,06	0,08	0,08	0,17	0,05	0,21	0,09
Sm ₂ O ₃	0,16	0,15	0,16	0,18	0,16	0,22	0,16	0,28	0,19
Eu ₂ O ₃									
Dy ₂ O ₃	7,42	7,26	7,61	7,57	7,75	7,54	7,56	7,45	7,29
Er ₂ O ₃	9,49	9,41	9,60	9,72	9,73	9,70	9,73	9,37	9,44
Yb ₂ O ₃	15,05	15,39	14,70	14,86	14,85	14,73	15,06	14,36	14,86
Gd ₂ O ₃	0,73	0,68	0,77	0,73	0,72	0,80	0,71	0,80	0,74
Ho ₂ O ₃	2,14	2,10	2,24	2,22	2,21	2,19	2,27	2,21	2,16
Tb ₂ O ₃	0,48	0,46	0,51	0,49	0,47	0,50	0,51	0,51	0,48
Tm ₂ O ₃	1,93	1,86	1,96	1,96	1,92	1,94	1,94	1,88	1,91
Lu ₂ O ₃	2,28	2,36	2,22	2,20	2,26	2,32	2,29	2,14	2,28
SiO ₂								0,07	
CaO									
UO ₂									
FeO	0,01			0,02	0,03	0,01	0,01		0,01
ThO ₂			0,04	0,03	0,05	0,21	0,03	0,30	0,03
PbO						0,03		0,02	
F	1,34	1,16	1,15	1,35	1,23	1,97	1,39	1,81	1,20
O=F	-0,56	-0,49	-0,48	-0,57	-0,52	-0,83	-0,59	-0,76	-0,51
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	101,97	101,33	101,23	101,19	100,63	102,54	101,57	100,67	101,88
Fórmula Estrutural									

P ₂ O ₅	0,98	0,98	0,97	0,96	0,96	0,94	0,96	0,93	0,96
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,55	0,55	0,55	0,56	0,56	0,58	0,56	0,59	0,57
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eu ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy ₂ O ₃	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08
Er ₂ O ₃	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Yb ₂ O ₃	0,16	0,17	0,16	0,16	0,17	0,16	0,17	0,16	0,16
Gd ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ho ₂ O ₃	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
Tb ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tm ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Lu ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ThO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,15	0,13	0,13	0,15	0,14	0,22	0,16	0,21	0,14
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	1,08	1,07	1,08	1,10	1,10	1,16	1,11	1,17	1,10
Cátions	2,05	2,05	2,05	2,06	2,06	2,10	2,07	2,10	2,06

(conclusão),

	224-61	224-62	224-63	224-64	224-65	224-66	224-67	224-621	224-622	224-623	224-624	224-625	224-626	224-41	224-42	224-43	224-44	224-45	224-46	224-47	224-48	224-49	224-410
Ho ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Tb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tm ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Lu ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ThO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,24	0,23	0,22	0,22	0,22	0,14	0,12	0,22	0,22	0,21	0,21	0,14	0,17	0,14	0,20	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,26	0,20	0,18
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	1,14	1,16	1,15	1,15	1,13	1,08	1,08	1,16	1,16	1,15	1,14	1,10	1,12	1,10	1,14	1,14	1,11	1,12	1,15	1,14	1,19	1,15	1,11
Cátions	2,09	2,10	2,09	2,09	2,09	2,05	2,05	2,10	2,10	2,09	2,09	2,06	2,07	2,06	2,09	2,08	2,07	2,07	2,09	2,08	2,11	2,09	2,07

(conclusão),

8.2. Resultados das análises químicas de gararinita por microsonda eletrônica PHR220 e PHR221

(continua),

	PHR220-1	PHR220-2	PHR220-3	PHR220-4	PHR220-5	PHR220-6	PHR220-7	PHR220-8	PHR220-9	PHR221-1	PHR221-2	PHR221-3	PHR221-4	PHR221-5	PHR221-6	PHR221-7	PHR221-8	PHR221-9
Y ₂ O ₃	53,34	48,90	49,62	47,99	51,08	54,39	49,35	50,98	49,81	51,46	53,58	48,86	55,17	54,64	55,05	53,99	48,94	54,85
La ₂ O ₃	0,05	0,13	0,21	0,33	0,14	0,26	0,29	0,11	0,12	0,07	0,39	0,65	0,00	0,01	0,00	0,00	0,34	0,00
Ce ₂ O ₃	0,85	1,55	2,08	3,00	1,73	2,71	2,79	2,25	2,17	1,54	4,13	5,11	0,24	0,24	0,30	0,19	4,22	0,16
Pr ₂ O ₃	0,35	0,47	0,54	0,66	0,49	0,67	0,67	0,64	0,61	0,56	0,93	0,98	0,13	0,13	0,16	0,15	0,96	0,12
Nd ₂ O ₃	2,40	2,41	2,53	2,89	2,65	3,30	3,16	3,21	3,09	3,26	3,79	3,93	1,35	1,56	1,45	1,83	3,92	1,57
Sm ₂ O ₃	2,06	1,59	1,82	1,84	2,29	2,15	1,95	1,96	1,96	2,11	2,10	2,03	1,91	2,08	1,99	2,38	2,09	2,16
Eu ₂ O ₃																		
Dy ₂ O ₃	7,09	7,35	7,16	7,51	6,75	8,27	7,66	7,31	7,07	7,74	7,65	7,24	7,24	7,24	6,86	6,93	7,48	7,28
Er ₂ O ₃	4,54	5,35	4,43	4,71	3,66	5,33	4,87	4,77	4,34	5,35	5,32	5,29	4,31	4,14	4,01	4,15	5,40	4,51

Yb ₂ O ₃	2,75	3,46	2,70	3,03	2,12	3,13	2,94	2,92	2,52	4,01	3,72	3,95	2,37	2,29	2,24	2,43	3,82	2,56
Gd ₂ O ₃	2,81	2,17	2,58	2,51	3,01	2,96	2,65	2,50	2,65	2,62	2,65	2,40	2,68	2,90	2,77	2,92	2,44	2,91
Ho ₂ O ₃	1,34	1,27	1,28	1,46	1,18	1,60	1,56	1,49	1,38	1,52	1,44	1,47	1,36	1,34	1,26	1,28	1,50	1,35
Tb ₂ O ₃	0,92	0,80	0,91	0,91	0,92	1,01	0,95	0,88	0,85	0,90	0,93	0,83	0,92	0,93	0,90	0,93	0,87	0,94
Tm ₂ O ₃	0,70	0,79	0,61	0,69	0,57	0,75	0,72	0,69	0,61	0,83	0,81	0,85	0,61	0,60	0,59	0,67	0,84	0,70
Lu ₂ O ₃	0,10	0,22	0,10	0,14	0,05	0,15	0,10	0,11	0,10	0,22	0,21	0,31	0,06	0,04	0,08	0,09	0,20	0,07
SiO ₂																		
CaO	6,75	7,47	3,51	2,48	5,28	3,94	3,30	3,15	5,27	2,44	2,46	1,86	2,62	2,13	2,00	1,16	1,87	1,23
Fe ₂ O ₃	0,01	3,23	1,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,07	0,05	0,10	0,04	0,00	0,23	0,01
ThO ₂	0,10	0,08	0,29	0,35	0,16	0,29	0,24	0,62	0,20	0,11	0,56	0,15	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	24,29	22,29	26,06	26,07	26,23	23,46	25,77	26,08	25,95	23,60	23,89	22,70	27,12	27,33	27,79	27,71	25,61	27,33
O=F	-10,23	-9,39	-10,97	-10,98	-11,04	-9,88	-10,85	-10,98	-10,93	-9,94	-10,06	-9,56	-11,42	-11,51	-11,70	-11,67	-10,79	-11,51
Na ₂ O	6,74	5,40	11,25	12,25	10,68	5,80	10,63	10,44	9,71	6,94	7,02	4,74	11,53	11,96	12,35	13,52	9,84	12,32
Total	117,19	114,92	118,74	118,84	118,98	120,18	119,58	120,10	118,40	115,29	121,61	113,41	119,67	119,67	119,85	120,32	120,63	120,04

Fórmula Estrutural

Y	1,49	1,45	1,31	1,26	1,34	1,55	1,31	1,35	1,33	1,49	1,50	1,49	1,41	1,39	1,39	1,35	1,32	1,40
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Ce ₂ O ₃	0,02	0,03	0,04	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,08	0,11	0,00	0,00	0,01	0,00	0,08	0,00
Pr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Nd ₂ O ₃	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,08	0,02	0,03	0,02	0,03	0,07	0,03
Sm ₂ O ₃	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
Eu ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	0,12	0,13	0,11	0,12	0,11	0,14	0,12	0,12	0,11	0,14	0,13	0,13	0,11	0,11	0,10	0,11	0,12	0,11
Er	0,07	0,09	0,07	0,07	0,06	0,09	0,08	0,07	0,07	0,09	0,09	0,10	0,07	0,06	0,06	0,06	0,09	0,07
Yb	0,04	0,06	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06	0,07	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04
Gd	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05

Ho	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Tb2O3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tm	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Lu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,38	0,30	0,12	0,09	0,19	0,15	0,12	0,11	0,19	0,09	0,09	0,08	0,09	0,07	0,07	0,04	0,07	0,04	0,07	0,04	0,04
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	4,03	3,92	4,07	4,07	4,08	3,98	4,07	4,09	4,10	4,06	3,98	4,11	4,13	4,14	4,16	4,13	4,09	4,13	4,09	4,13	4,13
Na2O	1,37	0,29	0,54	0,59	0,51	0,30	0,51	0,50	0,47	0,37	0,36	0,26	0,54	0,56	0,57	0,62	0,48	0,57	0,57	0,57	0,57
Total Cátions	11,75	10,37	10,56	10,56	10,60	10,54	10,59	10,62	10,65	10,63	10,52	10,73	10,65	10,67	10,69	10,63	10,62	10,66	10,66	10,66	10,66

(conclusão),

8.3. Resultados das análises químicas de gagarinita por microsonda eletrônica PHR224

(continua)

	PHR224-1	PHR224-2	PHR224-3	PHR224-4	PHR224-5	PHR224-6
Y ₂ O ₃	59,66	55,83	69,25	60,26	54,16	52,67
La2O3	0,00	0,31	0,00	0,19	0,29	0,21
Ce2O3	0,91	3,45	0,09	1,20	2,97	2,72
Pr2O3	0,51	0,85	0,04	0,57	0,74	0,68
Nd2O3	3,15	3,91	0,47	3,53	3,54	3,16
Sm2O3	2,24	2,28	1,18	2,30	2,19	1,89
Eu2O3						
Dy ₂ O ₃	7,12	6,57	5,64	6,68	6,83	6,88
Er ₂ O ₃	4,72	4,31	3,29	4,49	4,22	4,75
Yb ₂ O ₃	3,15	2,86	1,64	3,29	2,58	3,45
Gd ₂ O ₃	2,56	2,42	2,86	2,45	2,49	2,32
Ho ₂ O ₃	1,35	1,17	0,87	1,21	1,22	1,33
Tb2O3	0,89	0,82	0,82	0,86	0,81	0,82
Tm ₂ O ₃	0,76	0,71	0,39	0,72	0,66	0,75

Lu ₂ O ₃	0,12	0,11	0,04	0,22	0,07	0,17
SiO ₂						
CaO	0,72	1,18	4,04	2,37	1,03	1,72
Fe ₂ O ₃	0,01	0,01	0,10	0,01	0,03	0,03
ThO ₂	0,00	0,55	0,23	0,94	0,02	0,30
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	24,74	21,26	24,63	23,45	26,00	26,04
O=F	-10,42	-8,95	-10,37	-9,88	-10,95	-10,96
Na ₂ O	7,89	4,36	3,52	3,40	11,67	11,52
Total	120,51	112,94	119,10	118,13	121,53	121,40

Fórmula Estrutural

Y	1,63	1,74	1,93	1,76	1,41	1,37
La ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Ce ₂ O ₃	0,02	0,07	0,00	0,02	0,05	0,05
Pr ₂ O ₃	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01
Nd ₂ O ₃	0,06	0,08	0,01	0,07	0,06	0,06
Sm ₂ O ₃	0,04	0,05	0,02	0,04	0,04	0,03
Eu ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	0,12	0,12	0,10	0,12	0,11	0,11
Er	0,08	0,08	0,05	0,08	0,06	0,07
Yb	0,05	0,05	0,03	0,06	0,04	0,05
Gd	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04
Ho	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Tb ₂ O ₃	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Tm	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Lu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,03	0,05	0,15	0,09	0,04	0,06
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	4,03	3,94	4,08	4,08	4,02	4,04
Na ₂ O	0,39	0,25	0,18	0,18	0,55	0,55
Total Cátions	10,57	10,50	10,70	10,71	10,51	10,53

8.4. Resultados das análises químicas de torita por microsonda eletrônica PHR220, PHR221 e PHR224

(continua)

	220-E1Th	220-F1Th	221-101Th	221-102Th	221-103Th	221-12Th	224-4Th	224-42Th	224-4Th3
Y ₂ O ₃	6,76	9,75	3,62	3,54	4,68	5,82	5,06	5,30	4,46
La ₂ O ₃									
Ce ₂ O ₃	0,11	0,64	0,38	0,19	0,27	0,09	0,30	0,23	0,19
Pr ₂ O ₃	0,00	0,02	0,07	0,05	0,03	0,02	0,06	0,04	0,04
Nd ₂ O ₃	0,17	0,15	0,55	0,34	0,31	0,22	0,35	0,28	0,24
Sm ₂ O ₃	0,22	0,28	0,40	0,30	0,27	0,28	0,31	0,30	0,26
Eu ₂ O ₃									
Dy ₂ O ₃	1,88	2,68	1,48	1,56	1,74	2,00	2,00	1,85	1,99
Er ₂ O ₃	1,88	3,03	0,89	1,14	1,53	1,93	1,87	1,65	1,70
Yb ₂ O ₃	2,34	3,55	0,89	1,37	2,09	2,69	2,52	2,15	2,23
Gd ₂ O ₃	0,40	0,53	0,00	0,00	0,04	0,30	0,34	0,25	0,00
Ho ₂ O ₃	0,45	0,78	0,40	0,42	0,49	0,52	0,48	0,50	0,58
Tb ₂ O ₃	0,18	0,26	0,09	0,11	0,08	0,08	0,10	0,00	0,00
Tm ₂ O ₃	0,38	0,49	0,00	0,09	0,16	0,19	0,18	0,04	0,07
Lu ₂ O ₃	0,30	0,41	0,17	0,22	0,31	0,43	0,45	0,34	0,32
SiO ₂	11,23	10,75	2,70	11,26	8,10	11,42	8,81	7,40	7,55
Na ₂ O	0,18	0,20	0,00	0,06	0,00	0,40	0,13	0,11	0,15
FeO	2,25	0,38	12,82	10,86	16,73	16,34	17,96	27,57	26,97
ThO ₂	60,24	53,97	70,64	58,50	50,52	47,67	46,35	39,85	39,56
PbO	0,23	0,43	0,37	0,19	1,22	0,63	0,26	0,42	0,42
F	2,04	2,32	1,45	1,83	1,97	2,10	1,36	1,28	1,69
O=F	-0,86	-0,98	-0,61	-0,77	-0,83	-0,89	-0,57	-0,54	-0,71
Nb ₂ O ₅	0,22	0,00	0,00	0,00	0,08	0,11	0,12	0,21	0,36
ZrO ₂	0,17	0,21	0,39	0,40	0,35	0,21	0,39	0,34	0,38
HfO ₂	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
SnO ₂	2,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,18	0,23
K ₂ O	0,05	0,08	0,22	0,07	0,02	0,04	0,05	0,04	0,05
P ₂ O ₅	3,47	6,33	1,84	3,04	4,72	3,35	5,70	5,21	4,85
U	0,06	0,28	0,06	0,29	0,12	0,20	0,08	0,04	0,04

Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total									
Cátions	2,61	2,61	2,83	2,71	2,86	2,89	2,73	2,90	2,99

(conclusão),

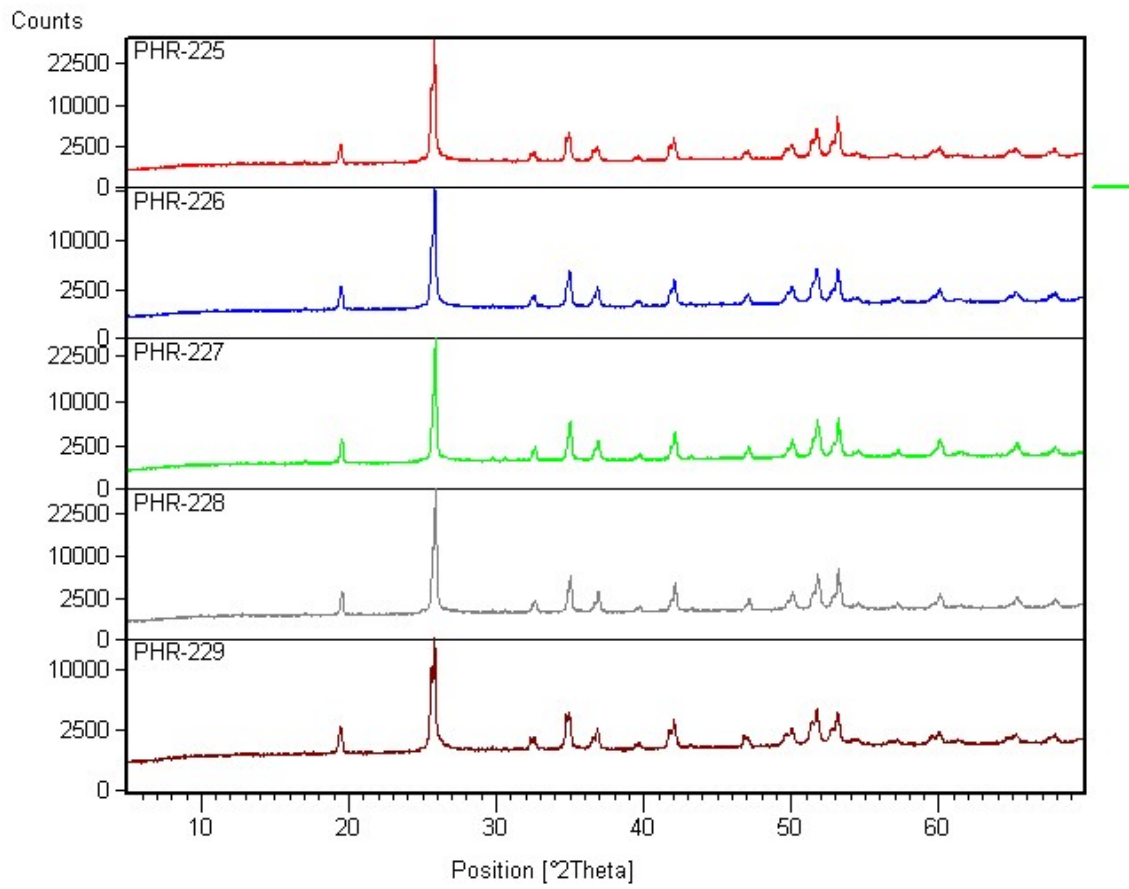
8.5. Resultados das análises semiquantitativas por EDS das fases associadas ao xenotímio,

Mineral	Criolita	Cassiterita	Galena	Polilitionita	Esfalerita	Pirocloro	Zircão	F-Cerita
Elemento	Concentração (%)							
O		23,03	2,27	43,50	41,66	32,14	38,00	
Si				37,06	16,14	0,85	13,76	
Al	21,10			7,75				
Fe		0,413	0,42	0,40	0,86	0,26		
Ca			0,07			0,68		
Na	41,73			0,19				
K				7,70				
Ti		1,04						
Zn					35,00			
F	37,11			5,31				17,80
Cl				0,09				
Sn		72,72						
Nb		1,40	2,58			45,90		
S					6,12			
Th						2,18		
Ta		1,40	2,87			5,20		

Y			0,47					
Zr							48,22	
La								4,57
Ce								49,71
Nd								22,21
Sm								
Gd								
Dy								
Ho								0,643
Er								0,49
Yb								1,56
Lu								1,23
Th								1,51
U						2,00		0,29
Pb			91,30			10,80		

(conclusão).

8.6. Difratomogramas



8.7. Condições operacionais das análises em microsonda eletrônica

MICROSSONDA ELETRONICA MODELO JEOL JXA-8530F			
CONDIÇÕES OPERACIONAIS			
Mineral	XENOTIMIO	GAGARINITA	TORITA
Aceleração de voltagem	20 keV	20 keV	20 keV
Corrente do feixe	50 nA	50 nA	50 nA
Diâmetro do feixe	~1 µm	2-5µm	~1 µm
PADRÕES ANALÍTICOS			Tempo de contagem
GAGARINITA	As	GaAs	40s
	Ca	Durango Apatite	40s
	Cl	Sodalite	40s
	F	Durango Apatite	40s
	Fe	San Carlos Olivine	40s
	Na	Jadeite	40s
	Pb	Crocoite	150
	REEs	Smithsonian Institution Orthophosphates	100s
	Th	ThO ₂	
	U	U metal	150s
Y	Smithsonian Institution Orthophosphates	40s	
XENOTIMIO E TORITA	Nb	CaNb ₂ O ₅	100s
	Ta	MnTa ₂ O ₅	100s
	Si	Wollastonite	50s
	Zr	CZ3 zircon	50s
	Hf	CZ3 zircon	100s
	Ti	Rutile	50s
	Pb	Crocoite	100s
	Th	ThO ₂	100s
	U	U metal	100s
	Al	Corundum	50s
	Cr	Cr metal	50s
	Y	YPO ₄	100s
	La	LaPO ₄	100s
	Ce	CePO ₄	50s
	Pr	PrPO ₄	100s
	Nd	NdPO ₄	100s
	Sm	SmPO ₄	100s
	Eu	DW1	100s
	Gd	GdPO ₄	100s
	Tb	TbPO ₄	100s
	Dy	DyPO ₄	100s
	Ho	HoPO ₄	50s
	Er	ErPO ₄	100s
	Tm	TmPO ₄	50s
	Yb	YbPO ₄	100s
	Lu	DW2	100s
	Fe	Magnetite	50s
	Mn	Spessartine	50s

	Mg	Olivine	100s
	Ca	Wollastonite	50s
	Sr	Celestine	100s
	P	LaPO ₄	50s
	F	Durango apatite	100s
	W	Scheelite	100s