

Mineralogia e geoquímica de pegmatitos ricos em ETR, F e metais alcalinos associados à fácies albíta granito no depósito de Sn-Nb-Ta- (F, ETR, U, Th) Madeira (mina Pitinga, AM, Brasil)

Carina Machado PALUDO¹, Artur Cezar BASTOS NETO², Vitor Paulo PEREIRA² & Nilson Francisquini BOTELHO³

¹ Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil (paludocarina@gmail.com).

² Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil (vitor.pereira@ufrgs.br, artur.bastos@ufrgs.br).

³ Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70.910-900, Brasília, Brasil (nilsonfb@unb.br).

Paludo C.M., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P. & Botelho, N.F. 2018. Mineralogia e geoquímica de pegmatitos ricos em ETR, F e metais alcalinos associados à fácies albíta granito no depósito de Sn-Nb-Ta- (F, ETR, U, Th) Madeira (mina Pitinga, AM, Brasil). *Pesquisas em Geociências*, 45: e0747.

DOI: <https://doi.org/10.22456/1807-9806.91390>

Resumo. De acordo com a literatura, os pegmatitos do granito Madeira, localizados no Distrito Mineiro de Pitinga (Amazonas, Brasil), pertencem à fácies albíta granito. Estudos anteriores propõem que estes corpos pegmatíticos estão associados a falhas de orientação N320/60SW e são ricos em elementos terras raras (ETR). Devido a isto, foi realizada a caracterização destes pegmatitos baseada na química mineral e na geoquímica de rocha total. A paragénese é composta por albíta, microclínio, quartzo, polilitionita, riebeckita, fluoro-arfvedsonita, fluoro-eckermannita, criolita, xenotima, gagarinita-(Y), hematita, zircão, pirocloro, cassiterita, torita, zircão, columbíta, magnetita, galena, esfalerita e bismuto nativo. Com base na composição química e em minerais típicos, foram divididos em: PEG ANF (médios K e Na; riebeckita e genthelvita), PEG POL (alto K; polilitionita e xenotima) e PEG CRIO [alto K, muito rico em F; criolita e gagarinita-(Y)]. Dados de química mineral e de estrutura dos principais minerais dos pegmatitos são apresentados e comparados com os do albíta granito. A integração de dados mineralógicos com a geoquímica dos três tipos de pegmatitos caracteriza a rocha encaixante como a rocha parental, registra o enriquecimento em F, ETR e elementos do grupo 1 e permite acompanhar a evolução químico-mineralógica do sistema albíta granito até o líquido residual mais tardio (PEG CRIO).

Palavras-chave. pegmatitos, elementos terras raras, flúor, ítrio, granito Madeira, Pitinga

Abstract. MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF PEGMATITES RICH IN REE, F AND ALKALI METALS ASSOCIATED WITH ALBITE GRANITE FACIES IN THE DEPOSIT OF SN-NB-TA- (F, REE, U, Th) MADEIRA (PITINGA MINE, AM, BRAZIL). According to the literature, the pegmatites of Madeira granite, located in the mining district of Pitinga (Amazonas, Brazil), belong to the albite granite facies. Previous studies have proposed that these pegmatitic bodies are associated with N320/60SW oriented faults and are rich in rare earth elements (REE). Due to this, the characterization of these pegmatites was carried out based on mineral chemistry and whole rock geochemistry. The paragenesis is composed of albite, microcline, quartz, polyolithionite, riebeckite, fluoro-arfvedsonite, fluoro-eckermannite, cryolite, xenotime, gagarinite-(Y), hematite, zircon, pyrochlore, cassiterite, thorite, zircon, columbite, magnetite, galena, sphalerite and native bismuth. Based on the chemical composition and typical minerals, they were divided into: PEG ANF (medium K and Na, riebeckite and genthelvite), PEG POL (high K, polyolithionite and xenotime) and PEG CRIO [high K, very rich in F; cryolite and gagarinite-(Y)]. Mineral chemistry data and structure of the major minerals of the pegmatites are presented and compared with those of the albite granite. The integration of mineralogical data with the geochemistry of the three types of pegmatites characterizes the hosting rock as the parent rock, records the enrichment in F, REE and elements of group 1 and allows following the chemical-mineralogical evolution of the albite granite giving rise to the late residual facies (PEG CRIO).

Keywords. pegmatites, rare earth elements, fluorine, yttrium, Madeira granite, Pitinga

1 Introdução

Pegmatitos são rochas de granulação muito grossa, ricas em quartzo, feldspato e/ou mica, podem possuir cristais centimétricos dos minerais formadores de rocha e/ou minerais de elementos raros (Dill, 2015). As texturas pegmatíticas podem ser encontradas em rochas ígneas de todas as composições, mas prevalecem naquelas de composições graníticas. Apenas uma pequena proporção de pegmatitos (<1%) possui associações com fases incomuns, tais como, minerais de lítio, berílio, céσιο, boro, fósforo e tântalo. Essas rochas exóticas são denominadas pegmatitos de elementos raros (não devem ser confundidas com pegmatitos de elementos terras raras, que são um subconjunto dos pegmatitos de elementos raros) (London & Kontak, 2012). Os pegmatitos *sensu stricto* migram para ambientes diferentes daqueles de seus locais de origem e alojam-se em estruturas que fornecem o espaço e as condições necessárias para sua acomodação (Dill, 2015).

Este trabalho enfoca pegmatitos muito incomuns, do tipo elementos raros, do subtipo pegmatitos de elementos ETR, com uma paragênese nunca descrita anteriormente. Eles estão alojados em estruturas localizadas na rocha parental, a qual, por sua vez, também possui características muito particulares. Trata-se de um albita granito que corresponde ao depósito de Sn-Nb-Ta-F Madeira, com 130 Mt (minério disseminado). Adicionalmente, na parte central do depósito Madeira, ocorre um corpo de criolita maciça hidrotermal com 10 Mt (37 wt% Na_3AlF_6) (Bastos Neto *et al.*, 2009). Estes pegmatitos vêm sendo minerados indistintamente junto com o minério disseminado e sua exploração por lavra seletiva para produção de ETR [xenotima e gagarinita-(Y)] é viável. O presente trabalho representa uma primeira contribuição para o seu estudo mineralógico. São apresentados dados de geoquímica de rocha total e uma breve discussão sobre as implicações dos seus resultados para o entendimento da evolução magmática do sistema albita granito.

2 Área, materiais e métodos

2.1 Localização da área

A mina de Pitinga situa-se no nordeste do estado do Amazonas (Fig.1A). A área faz parte do Escudo das Guianas e nela predominam as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé (Fig. 1B) com idade de $\sim 1,88$ Ga (Ferron *et al.*, 2010, 2016). Estas rochas foram intrudidas por três corpos graníticos (Madeira, Europa e Água Boa) pertencentes à Suíte Madeira (Costi 2000) e com idades em torno de 1.83 Ga. O principal corpo granítico mineralizado em Pitinga é o granito Madeira (Fig. 1B).

O granito Madeira (Fig. 1) tem uma superfície de aproximadamente 60 km². Este granito foi dividido em quatro fácies por Costi (2000): anfíbólio-biotita sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito e albita granito e feldspato alcalino granito *hipersolvus* (Fig. 2). O granito Madeira tem orientação geral NE-SW, mas a fácies albita granito é orientada ligeiramente na direção N-S. Segundo Costi (2000), os magmas do albita granito e do granito *hipersolvus* interagiram e intrudiram as duas fácies anteriores.

O albita granito foi subdividido nas subfácies albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB). O AGN é um granito *subsolvus*, constituído essencialmente por quartzo, albita, microclínio e, subordinadamente, polilitionita, riebeckita, annita, criolita (duas gerações: magmática e hidrotermal) e zircão, contendo também pirocloro, columbita, xenotima, torita, galena, esfalerita, cassiterita, magnetita e hematita. O AGN transiciona para o AGB, que é formado essencialmente pela mesma paragênese, exceto pela ausência dos minerais ferromagnesianos, que foram totalmente alterados por autometassomatismo (Costi 2000), e pela presença de fluorita no lugar da criolita. O depósito Madeira (130 Mt com 0,2% Sn, 0,2% Nb e 0,002% Ta) corresponde ao albita granito (AGN e AGB). Os minérios de Sn (cassiterita) e Nb-Ta (pirocloro e columbita), assim como a xenotima e torita, ocorrem disseminados nas duas subfácies. No centro do AGN, em subsuperfície, ocorre um depósito de criolita maciça (Fig. 2) com 130 Mt com 37% de Na_3AlF_6 .

Horbe *et al.* (1985) e Teixeira *et al.* (1992) atribuíram uma origem metassomática para o albita granito que consideraram como apogranito, sendo sua formação associada à mineralização de criolita. Para estes autores, a presença deste mine-

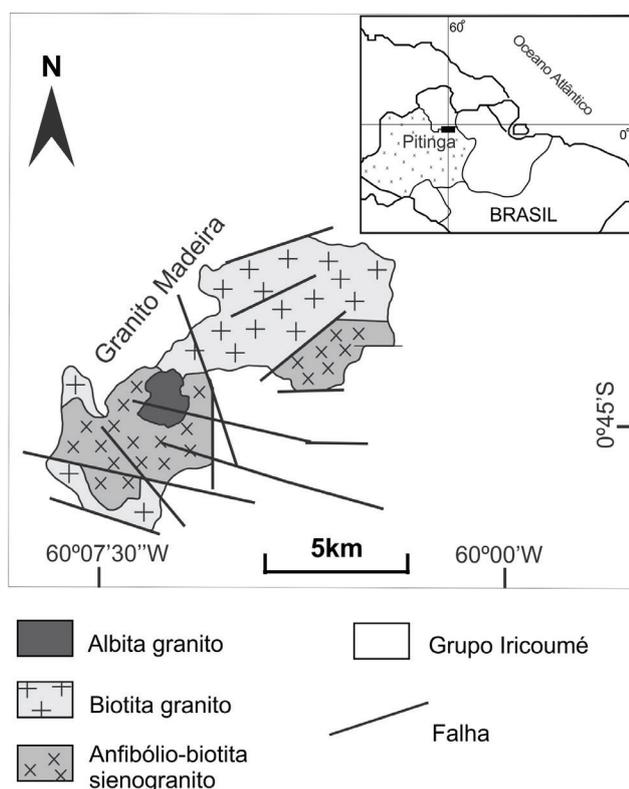


Figura 1. Localização da mina Pitinga e mapa geológico do granito Madeira (modificado de Costi, 2000).
 Figure 1. Location of the Pitinga mine and geological maps of Madeira granite (modified from Costi, 2000).

ral, como fase portadora de F em lugar do topázio, sugere a origem metassomática. Esta gênese não foi confirmada pelos estudos petrológicos realizados por Lenharo (1998) e Costi (2000), que propuseram uma origem magmática para o albita granito e que a formação do depósito de criolita maciça, considerado magmático, resulta do extremo enriquecimento em F nos estágios finais da evolução do magma do albita granito. Segundo Bastos Neto *et al.* (2009), o extremo enriquecimento em F não ocorreu devido ao tamponamento exercido pela cristalização de criolita, desde os estágios iniciais até o final da evolução do magma. Ainda segundo estes autores, dados de inclusões fluidas mostram que o depósito de criolita maciça é hidrotermal.

A existência de fácies pegmatóides no AGN e de veios de pegmatitos é descrita por diversos autores (e.g. Costi, 2000; Minuzzi *et al.*, 2006; Pires, 2010; Bastos Neto *et al.*, 2014). Pires (2010) destaca a riqueza destes em xenotima e seu potencial para exploração por lavra seletiva. Os pegmatitos ocorrem principalmente nas partes centro-norte e noroeste do AGN (Fig. 2), onde estão distribuídos irregularmente, com espessuras de até 1 m, não

mapeáveis na escala desta figura. Nas frentes de lavra estes corpos são observados em cavidades mirolíticas e veios (Bastos Neto *et al.*, 2014). O presente artigo está focado nos veios.

De acordo Ronchi (2017), existem dois tipos de veios pegmatíticos. O tipo predominante é representado por corpos tabulares, que não ultrapassam 1 m de espessura e estão alojados em fraturas extensionais horizontais. O outro tipo são corpos tabulares alojados em planos de falha inversa. Estes veios têm espessura centimétrica a decimétrica e podem ser contínuos ou descontínuos em um mesmo plano de falha. A disposição geométrica dos pegmatitos está determinada por estruturas compressivas frágeis. Os planos de falha inversa (N320/60SW) serviram de condutos para os fluidos, que se alojaram preferencialmente em fraturas de tensão horizontal. O outro tipo são corpos tabulares alojados em planos de falha inversa. Estes veios têm espessura centimétrica a decimétrica e podem ser descontínuos em um mesmo plano de falha. A disposição geométrica dos pegmatitos está determinada por estruturas compressivas frágeis. Os planos de falha inversa (N320/60SW) serviram de condutos para o fluido, que se alojaram preferencialmente em fraturas de tensão horizontal. A orientação das estruturas contracionais no albita granito indica um transporte de SW para NE. Devido ao seu tamanho reduzido, o albita granito resfriou rapidamente. Porém sua localização na crosta superior fria e a baixa temperatura *solidus* permitiram a formação dos corpos pegmatíticos. No nível estrutural dos pegmatitos, quando os veios se posicionaram, o albita granito foi cristalizado posicionado acima da profundidade crustal crítica, onde o estresse normal mínimo é vertical.

2.2 Materiais e métodos

A identificação mineralógica foi realizada em microscópio óptico da marca Leica e modelo DMLP. Para as análises por difração de raios X (DRX) foi utilizado um aparelho de marca Siemens, modelo D5000, pertencente ao Instituto de Geociências da UFRGS. As condições de análises foram no intervalo de 2 a 70°2θ, com intervalo de 0,02°2θ por segundo. O cálculo dos parâmetros cristalográficos foi realizado com o auxílio do programa *Unit-*

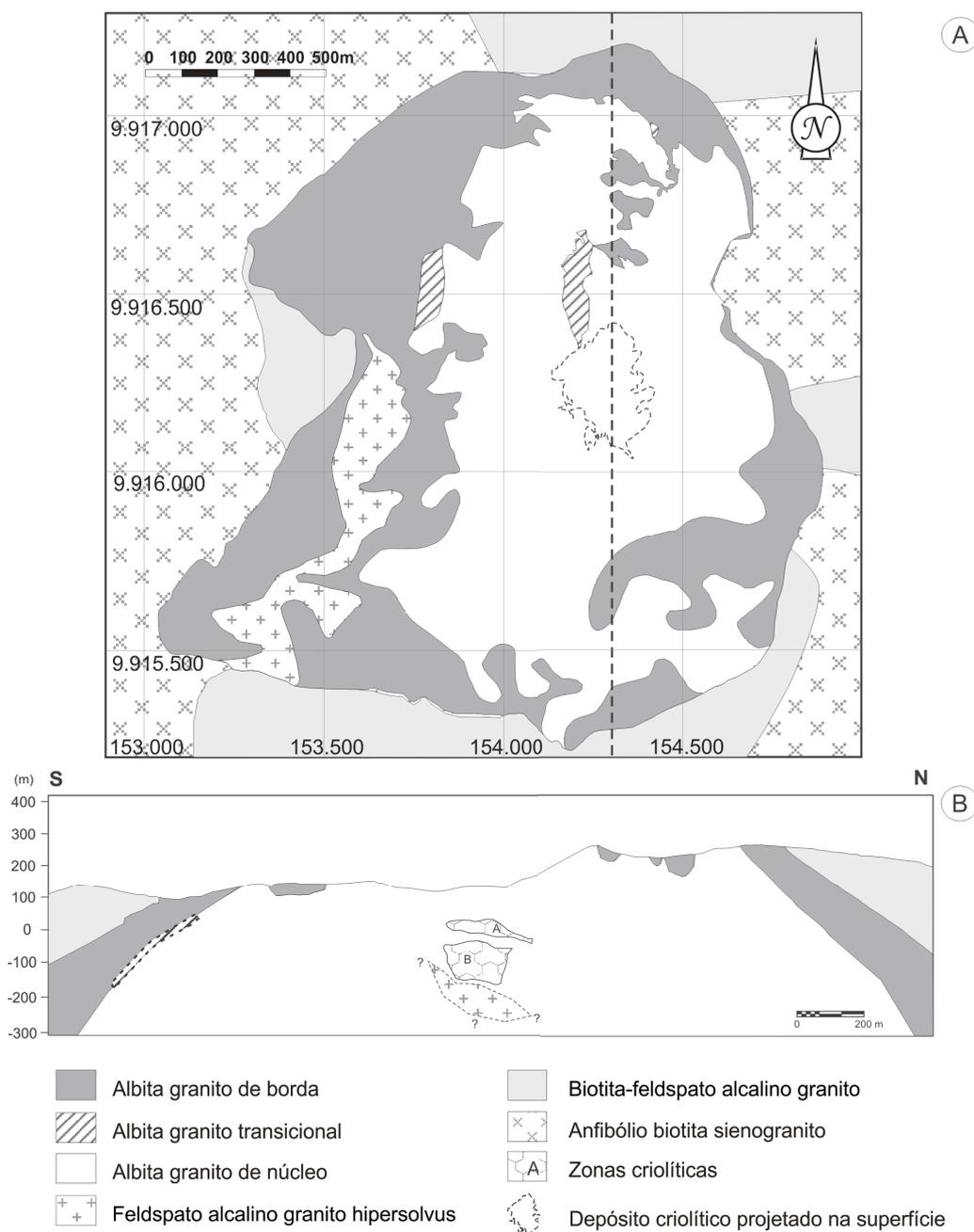


Figura 2. Mapa geológico (modificado de Minuzzi et al., 2008). A) Mapa geológico do albita granito; B) Depósito criolítico maciço (DCM).

Figure 2. Geological map (modified from Minuzzi et al., 2008). A) Geological map of the albite granite facies; B) Cryolite massive deposit (CMD).

CellWin, (Holland & Redfern, 1997). As análises ao MEV foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo 6110-LV, do Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFRGS. A metalização foi com carbono, utilizando energia de 15 kV, corrente de 25 nA. Para a química mineral foi utilizada a microsonda eletrônica da marca JEOL, modelo JXA-8230 equipada com cinco espectrômetros WDS, pertencente ao Instituto de Geociências da UnB. As condições de análise utilizadas foram 20kV, 50nA para

Na, ETR, U, Th e para os minerais sulfetados; 15kV e 10nA para os demais elementos.

Com base nas paragêneses, foram separadas 56 amostras para análises de rocha total, que foram realizadas por ICP-MS e ICP-OES nos laboratórios da Actlabs (Canadá). Os métodos utilizados foram: TD-ICP para Li, FUS-ISE para F, CS para S, FUS-ICP-OES para os elementos maiores; FUS-ICP-MS para Sc, Be, V, Ba, Sr, Y e Zr; FUS-MS para os ETR e demais elementos menores e traço.

3 Resultados

3.1 Petrografia

A figura 3 ilustra o aspecto macroscópico dos pegmatitos. Na maioria dos casos, a textura pegmatítica é bem marcada pelos cristais de riebeckita, polilitionita, quartzo, criolita, microclínio e albita. Mas outros minerais, como a xenotima, torita, genthelvita, galena e, mais raramente, zircão e cassiterita, também ocorrem em cristais com 2,5 cm ou maiores. No conjunto de pegmatitos estudados foram identificados cerca de 20 minerais e estabelecida uma ordem de cristalização (Fig. 4) válida para todos os veios. As abundâncias relativas dos diversos minerais variam muito, nas mais diversas escalas. Mesmo assim, os pegmatitos podem ser divididos em 3 tipos conforme os minerais predominantes e suas respectivas texturas:

(1) pegmatitos com riebeckita abundante e bem desenvolvida (PEG ANF), nos quais tipicamente a genthelvita também é bem desenvolvida; (2) pegmatitos ricos em polilitionita (PEG POL) nos quais a xenotima costuma ser abundante, sem ser necessariamente bem desenvolvida; (3) pegmatitos ricos em criolita, nos quais quartzo, galena e xenotima são frequentemente bem desenvolvidos.

Albita, microclínio e quartzo são os constituintes essenciais da matriz dos pegmatitos (Fig. 5A). Os grãos de albita podem ser anédricos, subédricos ou euédricos e possuem dimensões que variam de 0,5 mm a 3,0 cm, normalmente formando cristais tabulares. Os cristais estão dispersos nos pegmatitos, mas também podem ocorrer inclusos em microclínio, quartzo, polilitionita, criolita, xenotima ou gagarinita, indicando que fizeram parte dos primeiros estágios de cristalização dos pegmatitos. No contato, com criolita II, ocorrem feições

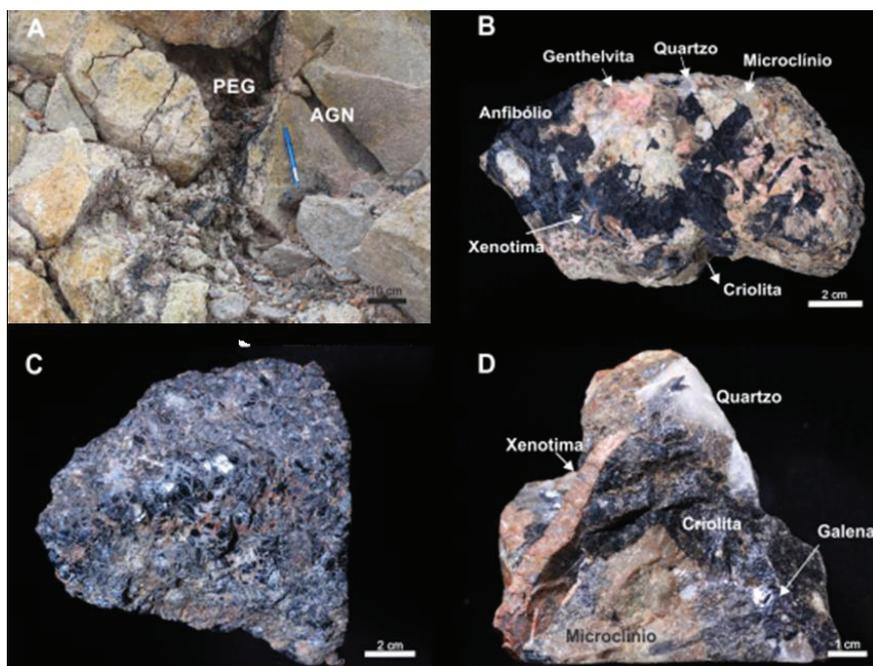


Figura 3. Características macroscópicas dos três tipos de pegmatitos associados ao albita granito de núcleo. A. Afloramento do PEG ANF preenchendo fratura; B. Amostra do PEG ANF, com anfibólio, microclínio, quartzo, genthelvita, xenotima e criolita; C. Amostra do PEG POL com agregados de polilitionita e grãos de xenotima; D. Amostra do PEG CRIO com criolita maciça, cristal centimétrico de xenotima e microclínio, quartzo e galena.

Figure 3. Macroscopic features of the three types of pegmatites associated to the albite granite from the core. A. Outcrop of PEG ANF filling fracture; B. Sample of PEG ANF, with amphibole, microcline, quartz, genthelvite, xenotime and cryolite grains; C. Sample of PEG POL with polyolithionite aggregates and xenotime grains; D. Sample of PEG CRIO with massive cryolite, centimetric xenotime crystal and microcline grains, quartz and galena.

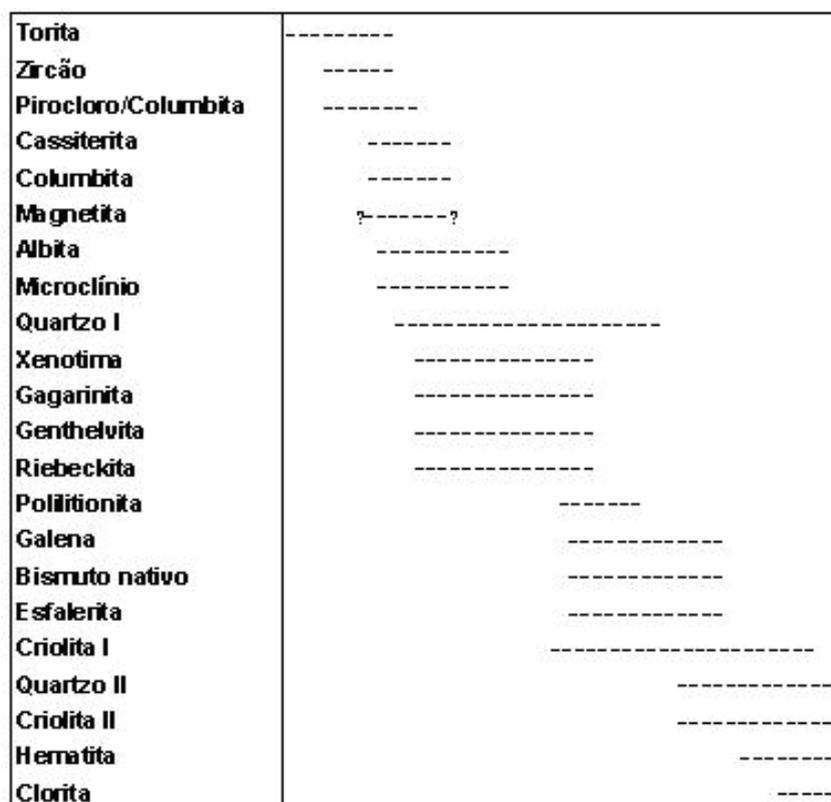


Figura 4. Evolução da paragenese nos pegmatitos do albita granito.

Figure 4. Parageneses evolution in pegmatites associated with the albite granite.

de corrosão na albita. Os grãos de microclínio também podem ter formas variadas. Seus grãos possuem dimensões entre 0,6 mm e 5,0 cm e seus cristais frequentemente estão alterados. Existem duas gerações de quartzo, sendo que a primeira é constituída por grãos intersticiais que formam a matriz e são predominantemente anédricos. Porém existem grãos de quartzo tardio, os quais podem ter dimensões de até 6,0 cm. Neste caso, podem conter inclusões de albita, microclínio, polilitionita e criolita. A existência de extinção ondulante e de microfraturas, que podem estar preenchidas por criolita, hematita, quartzo microcristalino ou argilominerais (Fig. 5B), é decorrente dos processos tectônicos tardios.

O anfibólio amplamente predominante é a riebeckita (Fig. 3B). Outras variedades foram identificadas em análises por microsonda eletrônica, mas não são distinguíveis opticamente. A riebeckita ocorre como grãos anédricos disseminados ou na forma de cristais aciculares agregados, cujas dimensões variam de 0,6 mm a 4,7 cm. Ao microscópio óptico apresenta forte pleocroísmo em tons de azul ou verde (Fig. 5C). Os cristais estão frequente-

mente alterados para polilitionita (Fig. 5D).

A polilitionita ocorre como agregados constituídos por cristais anédricos, raramente subédricos, variando de 0,2 mm a 1,5 cm. Os cristais possuem fraco pleocroísmo, que pode variar de incolor a verde claro. Muitos grãos têm inclusões de albita, microclínio e quartzo I. É comum a deformação dos cristais, que são destacadas pelo encurvamento das clivagens, frequentemente preenchidas por hematita secundária decorrente da alteração de outros minerais. A existência de polilitionita deformada associada a quartzo com fraturas e/ou com extinção ondulante é decorrente de um evento tectônico posterior à formação dos pegmatitos. Boa parte da polilitionita das amostras foi formada pela alteração do anfibólio. Por outro lado, frequentemente, os cristais de polilitionita apresentam feições de corrosão no contato com a criolita II (Fig. 5E) que podem ser herdadas do anfibólio original. Também pode ocorrer a pseudomorfose total ou parcial da polilitionita por criolita. Em muitos destes casos, observa-se, dentro da criolita, a hematita que se encontrava na clivagem da polilitionita (Fig. 5F).

Nos pegmatitos foi identificada a presença de duas gerações de criolita denominadas criolita I e criolita II. Juntamente com a polilitionita, a criolita é um dos minerais mais abundantes nos pegmatitos. Pode formar zonas de criolita maciça ou agregados de cristais, ou ocorrer disseminada na rocha, intersticialmente aos demais minerais. Macroscopicamente, os cristais são anédricos, com cores variando de preta a caramelo, porém, ao microscópio óptico, é incolor e possui birrefrin-

gência de primeira ordem. Em polarizadores cruzados, apresenta diversos aspectos, podendo ter a cor cinza (Fig. 5D, E e G) ou preta (Fig. 5A e 5B). A criolita I não apresenta feições de corrosão com qualquer outro mineral. É predominantemente maclada, sendo comuns maclas complexas (Fig. 5G e H). Pode ocorrer como inclusões orientadas (Fig. 6H) em diversos minerais. A criolita II apresenta feições de corrosão com praticamente todos os minerais e frequentemente tem abundantes microin-

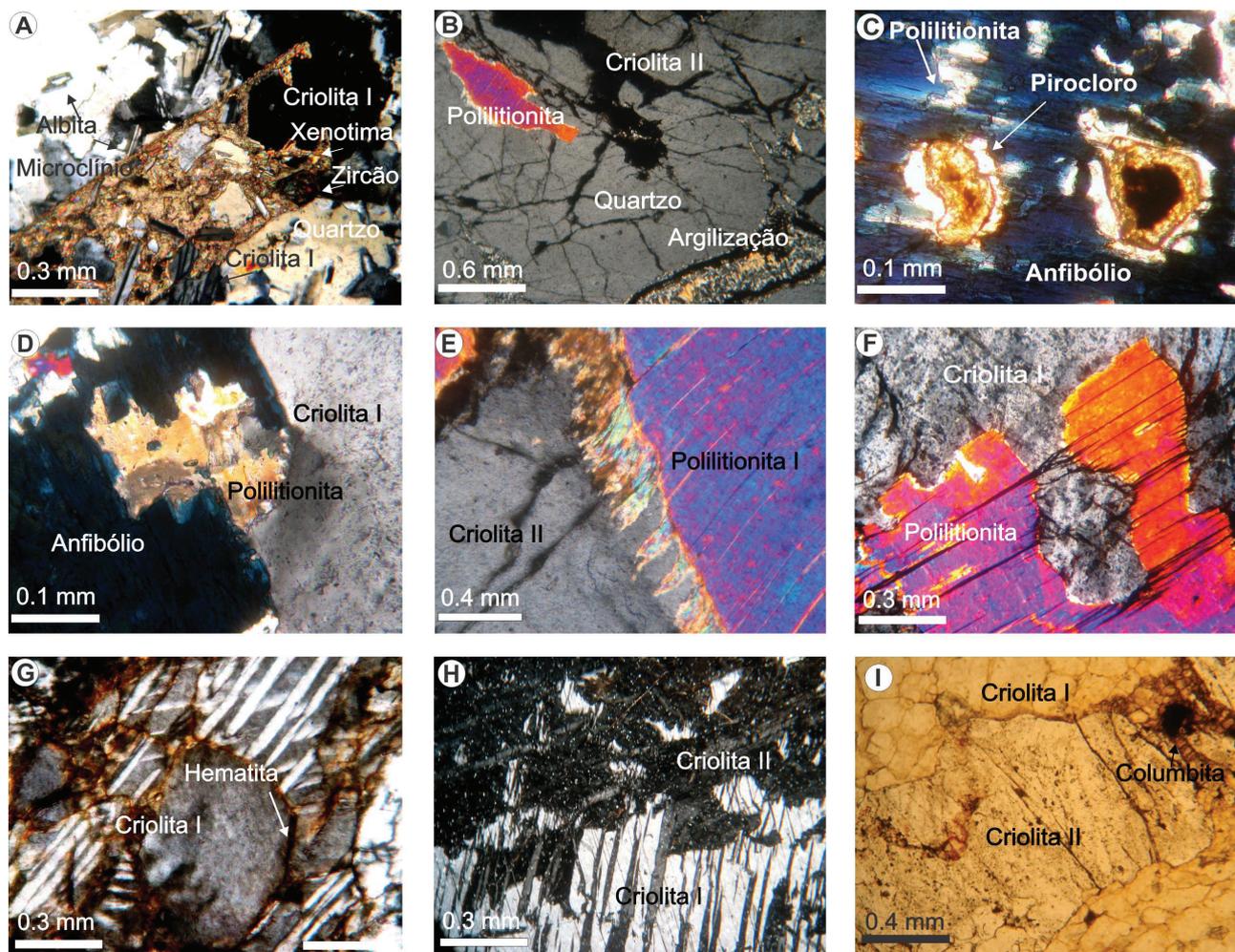


Figura 5. Feições microscópicas dos pegmatitos. A) Matriz dos pegmatitos formada por quartzo e microclínio (partes sup. e inf.) e xenotima (com inclusões de albita, microclínio, quartzo e criolita I) associada com zircão, polarizadores cruzados; B) Quartzo com inclusão de polilitionita e fraturas preenchidas por criolita II e argilominerais, polarizadores cruzados; C) Pirocloro columbitizado incluído em anfibólio, luz natural; D) Anfibólio e polilitionita associados com criolita I, polarizadores cruzados; E) Feições de corrosão no contato polilitionita com criolita II, polarizadores cruzados; F) Polilitionita, com hematita na clivagem, substituída por criolita II (com relictos da hematita da mica), polarizadores cruzados; G) Criolita I maclada cinza com hematita na borda, polarizadores cruzados; H) Criolita I maclada e criolita II com microinclusões, polarizadores cruzados; I) Diferenças texturais entre criolita I (sem inclusões) e criolita II, luz natural.

Figure 5. Microscopic features of pegmatites. A) Pegmatite matrix formed of quartz, microcline (upper left and lower right) and xenotime (with inclusions of albite, microcline, quartz and cryolite I) associated with zircon, cross polarized; B) Quartz with polyolithionite inclusion, with fractures filled by cryolite II and clay minerals, cross polarized; C) Columbitized pyrochlore included in amphibole, natural light; D) Amphibole and polyolithionite associated with cryolite I, cross polarized; E) Corrosive features in the contact of polyolithionite with cryolite II, cross polarized; F) Polyolithionite (with hematite in cleavage) partially replaced by cryolite II (with hematite relicts), cross polarized; G) Twinned cryolite I with hematite in the bordure, cross polarized; H) Cryolite I and cryolite II with microinclusions, cross polarized; I) Textural difference between cryolite I (without inclusions) and cryolite II, natural light.

clusões (Fig. 5H). A distinção entre as gerações de criolita também pode ser realizada pela diferença de relevo, porque a criolita I possui relevo mais alto do que a criolita II (Fig. 5I). Destaca-se o fato da criolita II corroer a criolita I, gerando locais com mistura destas fases minerais.

A genthelvita é um mineral comum nos pegmatitos, principalmente nas amostras PEG ANF. Seus grãos têm a cor rosa (Fig. 3B) e dimensões que variam de 1,0 mm a 4,7 cm, sendo frequentemente anédricos ou raramente euédricos. Ao microscópio óptico os cristais são incolores em luz natural e isótropicos em polarizadores cruzados.

A xenotima é o principal mineral de minério de ETR. Ocorre em grandes quantidades, como cristais prismáticos marrons, com comprimentos variando de 0,4 mm a 7,0 cm (Fig. 3D). Ao microscópio óptico é incolor e com birrefringência de terceira ordem, podendo ocorrer disseminada na rocha, de forma isolada, ou como agregados inter-crescidos. Alguns grãos contêm inclusões, que podem ser de zircão, pirocloro, cassiterita, albita, microclínio ou quartzo (Fig. 5A). Também é comum o intercrescimento com torita e zircão (Fig. 6A) e, mais raramente, com gagarinita (Fig. 6B). Pires *et al.* (2006) descreveram pela primeira vez a gagarinita no AGN, na base da zona criolítica B (Fig. 2B), mas os pegmatitos em estudo também contêm este mineral que é mais frequente nos PEG CRIO. Os grãos de gagarinita-(Y) são anédricos, têm dimensões que variam de 0,2 mm a 4,0 cm e a cor rosa. Ao microscópio óptico é incolor, possui birrefringência de terceira ordem, comumente possui fraturas (Fig. 6C) e apresenta feições de corrosão no contato com criolita.

A torita é muito comum como cristais avermelhados, anédricos, alongados, em geral de 0,3 mm a 10,0 mm, mais raramente com até 2 cm. Comumente forma intercrescimentos com zircão e/ou xenotima ou forma aglomerados com estes minerais, pirocloro e cassiterita. (Fig. 6A). Frequentemente ocorre como inclusões nos maiores cristais de xenotima. Uma feição característica associada à torita é a existência de fraturas preenchidas por hematita, que se irradiam a partir das extremidades de seus cristais, propagando-se para os minerais vizinhos. O zircão ocorre em pequenas quantidades e seus cristais são euédricos ou subédricos,

com dimensões que variam de 0,2 a 2,0 mm. Seus grãos às vezes são zonados e frequentemente ocorrem com uma borda, cujas propriedades ópticas são diferentes daquelas do núcleo (Fig. 6A). Comumente seus cristais estão alterados e fraturados ou mesmo podem estar corroídos por criolita.

Os grãos de pirocloro são anédricos, com dimensões que podem chegar a 0,7 mm, sendo frequentemente fraturados e alterados para columbita (Fig. 5C), de forma similar ao que foi descrito por Minuzzi (2005) para o pirocloro do AGN. Ocorrem individualmente disseminados na rocha e, em alguns casos, formam agrupamentos de cristais menores frequentemente associados com cassiterita. Além da columbita formada por alteração do pirocloro, também ocorre columbita primária, em cristais anédricos, com coloração opaca ferruginosa, dimensões em torno de 0,8 mm, mais frequentemente associados com cassiterita, indicando a cristalização simultânea, mas ocorrendo também cristais não associados a este mineral, dispersos pela rocha (Fig. 6D). A cassiterita geralmente ocorre disseminada como grãos subédricos, com dimensões de até 0,8 mm. Ao microscópio óptico apresenta coloração castanha, birrefringência de terceira ordem e intensas zonações (Fig. 6D). A magnetita ocorre localizadamente e em pequena quantidade. Seus cristais são euédricos e estão sempre associados com massas criptocristalinas heterogêneas resultantes da alteração dos demais minerais dos pegmatitos.

Os grãos de galena, facilmente identificáveis pelas figuras de arranque, possuem grãos anédricos, cujos tamanhos variam, frequentemente, de 0,2 mm a 4,0 mm; podendo ultrapassar os 10 cm. Em análises microscópicas é possível verificar que comumente ocorre a associação entre galena, esfalerita e bismuto nativo, sendo que este pode ocorrer incluso na galena (Fig. 6F) ou fazendo parte da composição do mineral em substituição ao Pb. A esfalerita é observada somente nas bordas dos grãos de galena.

A alteração dos anfibólios, da polilitionita e dos feldspatos por fluidos hidrotermais gerou argilominerais (Fig. 5B) que, segundo Ronchi *et al.* (2011), podem ser illita ou esmectita. Este processo tardio também promove a alteração dos anfibólios para clorita (Fig. 6G). Posteriormente e/ou

concomitantemente a este evento ocorreu a percolação de criolita II ao longo das fraturas de alguns cristais de quartzo (Fig. 6H). Este evento promoveu, em alguns casos, a desestabilização e formação de quartzo microcristalino, que, por vezes, forma pequenos veios, que cortam principalmente o quartzo primário e a criolita I.

Devido à desestabilização concomitante de vários minerais, é comum a presença de agrega-

dos microcristalinos contendo, principalmente, criolita, quartzo, polilitionita, anfibólio e hematita secundária (Fig. 6I). Esta hematita frequentemente está associada com a desestabilização da torita, também preenche interstícios entre os minerais, bem como clivagens da polilitionita ou forma uma película em torno de alguns minerais, principalmente da criolita e do microclínio.

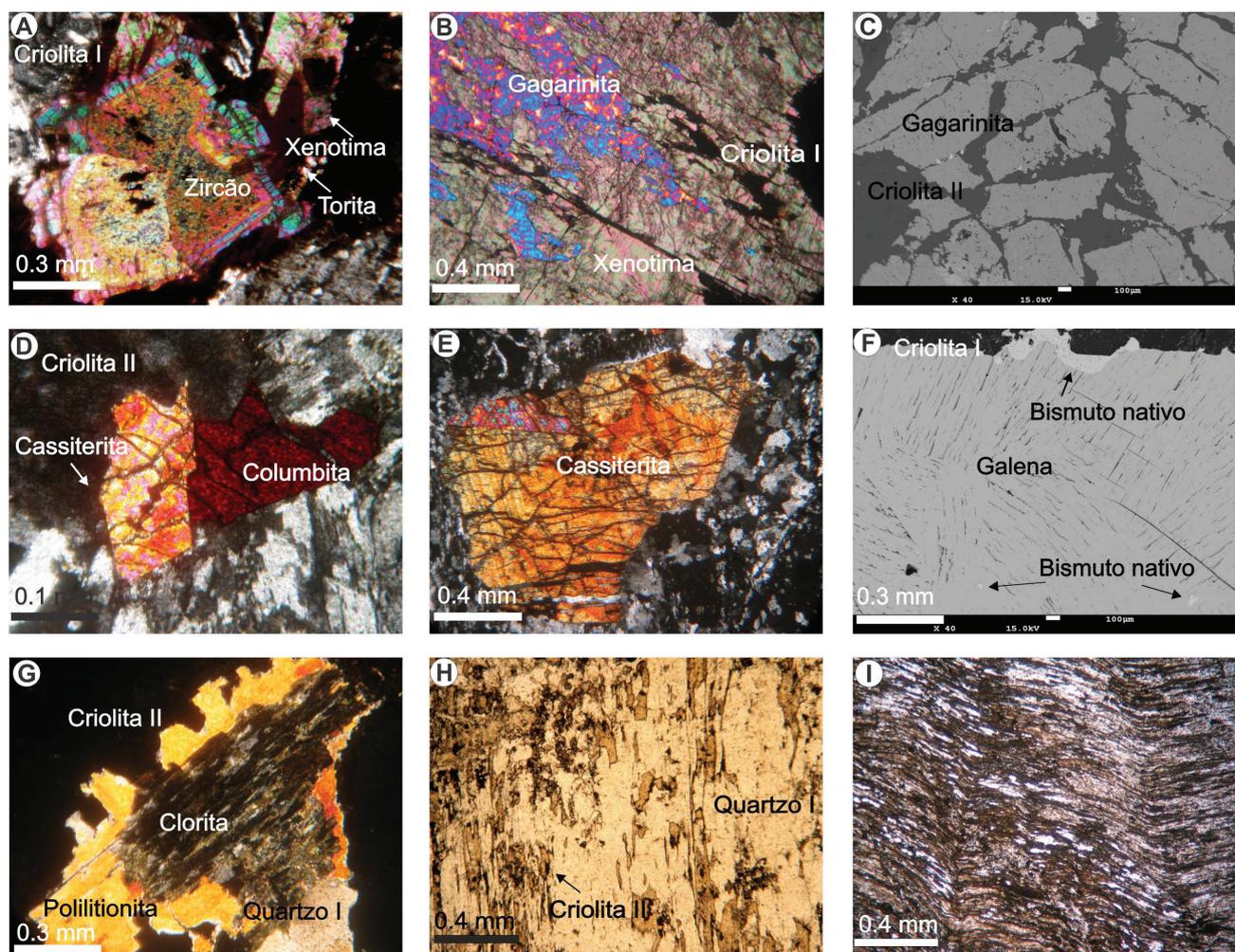


Figura 6. Feições microscópicas dos pegmatitos. A) Intercrescimento de zircão com xenotima e torita, com criolita I associada, polarizadores cruzados; B) Inclusões de gagarinita-(Y) em xenotima, polarizadores cruzados; C) Gagarinita brechada com matriz de criolita II, imagem BSE; D) Cassiterita com feições de corrosão no contato com a criolita II e com bordas retilíneas nos contatos com a columbita primária e outros minerais da matriz (formada por agregados microcristalinos de quartzo e criolita I), polarizadores cruzados; E) Grão de cassiterita zonado associado a agregados microcristalinos de quartzo e criolita I, polarizadores cruzados; F) Bismuto nativo na borda da galena e em inclusões na galena, imagem BSE; G) Polilitionita secundária, formada pela alteração de anfibólio desestabilizado pelo fluido formador da criolita II, o anfibólio relictivo foi cloritizado, polarizadores cruzados; H) Inclusões orientadas de criolita I dentro de quartzo, luz natural; I) Matriz formada por agregados microcristalinos orientados de criolita, quartzo, polilitionita, anfibólio e hematita.

Figure 6. Microscopic features of the pegmatites. A) Intergrowth of zircon, xenotime and thorite, with associated cryolite I, cross polarized; B) Gagarinite-(Y) inclusions in xenotime, cross polarized; C) Brecciated gagarinite-(Y) with cryolite II in the matrix, BSE image; D) Cassiterite with corrosive features in the contact with cryolite II and with rectilinear edge in the contact with primary columbite and with the matrix (microcrystalline aggregates of quartz and cryolite I), cross polarized; E) Zoned cassiterite associated with microcrystalline aggregates of quartz and cryolite I, cross polarized; F) Native bismuth as inclusions in galena and in the border of galena, BSE image; G) Secondary polyolithionite formed from amphibole affected by the fluid that formed cryolite II, the relict amphibole was subsequently chloritized, cross polarized; H) Cryolite I inclusions oriented within quartz, natural light; I) Matrix formed by oriented microcrystalline aggregates of cryolite, quartz, amphibole, and hematite.

3.2 Mineralogia e química mineral

3.2.1 Riebeckita

Composições representativas e fórmulas estruturais dos anfibólios são apresentadas na tabela 1. Na grande maioria das análises, o anfibólio é riebeckita, porém, em alguns pontos de um mesmo cristal, a composição pode ser de fluoro-arfvedsonita (ex. 7 e 8) ou fluoro-eckermannita (ex. 9 e 10). Estas diferenças são decorrentes da variação nos conteúdos de Na, Al, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Segundo Hawthorne *et al.* (2012), os anfibólios sódicos admitem Li na estrutura. O fato deste elemento não ser determinado nas análises por microsonda eletrônica, justifica alguns fechamentos mais baixos (~96%). Para Oberti *et al.* (2003), se $\text{Si} > 8$ apfu e/ou o sítio C < 5 apfu, são grandes as possibilidades de existir Li na estrutura do anfibólio, o que está de acordo com o observado nas análises dos anfibólios dos pegmatitos estudados. O conteúdo de F do anfibólio varia de 0,27 a 3,53 wt%. A correlação negativa -0,89 encontrada entre Fe^{2+} e F (Fig. 7) nos pegmatitos aqui estudados pode ser explicada pelo efeito Fe^{2+} -F avoidance (Rosenberg & Foit, 1977). Por outro lado, o F apresenta forte correlação positiva com o Na (0,96), a qual provavelmente é uma consequência indireta do mesmo efeito Fe-F avoidance no sentido de que a rejeição ao Fe favorece a entrada do Na, elemento que pode ocupar diferentes sítios cristalográficos em anfibólios.

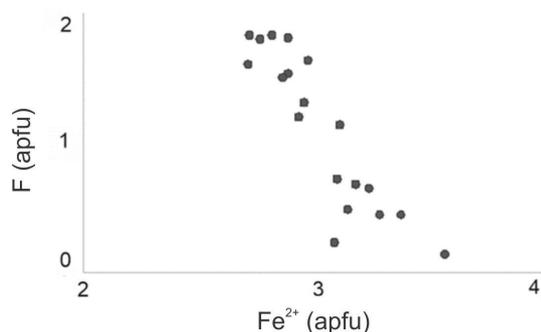


Figura 7. Diagrama binário F (apfu) versus Fe^{2+} (apfu) para os anfibólios dos pegmatitos.

Figure 7. Binary diagram F (apfu) versus Fe^{2+} (apfu) for the amphiboles from the pegmatites.

Figure 4. Planting by live stake. Cross section of live stake planting technique. Adapted from United States Department of Agriculture (USDA) and Natural Resources Conservation Service (NRCS) (USDA & NRCS, 1992).

3.2.2 Polilitionita

Os resultados das análises químicas por microsonda eletrônica da polilitionita e as respectivas fórmulas estruturais são apresentados na tabela 2. A classificação seguiu Tichendorf *et al.* (2007). O Li_2O foi calculado segundo Tindle & Webb (1990). A polilitionita possui características cristal químicas bastante diferentes em relação à fórmula ideal $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$. Destacam-se a presença de $^{\text{IV}}\text{Al}$, a substituição de Li por Fe (~0,4 apfu) no sítio octaédrico e a vacância do sítio intercamadas (da ordem de 0,2). A polilitionita dos pegmatitos é muito semelhante à polilitionita do AGN (Schuck, 2015). Ambas se caracterizam por uma composição próxima ao extremo Li da série polilitionita-siderofilita (Fig. 8), sendo classificadas como polilitionita rica em Fe. Em ambas, a ocupação do sítio OH por F é completa na grande maioria das análises. O total das análises é um pouco abaixo do ideal devido à provável presença de Rb (Costi, 2000) o qual não foi possível analisar. Os parâmetros cristalográficos da polilitionita dos pegmatitos são $a = 8,96 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$, $c = 19,89 \text{ \AA}$ e $\beta = 94, 29^\circ$. O parâmetro "c" é similar ao encontrado por Brigatti *et al.* (2005) ($c = 20,20 \text{ \AA}$), para uma polilitionita pertencente ao grupo espacial C2/c. Neste caso, pode ser considerada um polimorfo 2M2 da lepidolita que, segundo Deer *et al.* (1992), é caracterizado pelos parâmetros $a = 9,2 \text{ \AA}$, $b = 5,3 \text{ \AA}$, $c = 20 \text{ \AA}$ e $\beta = 90^\circ$.

3.2.3 Xenotima

A xenotima (YPO_4) é um dos polos da solução sólida constituída por este mineral além do zircão (ZrSiO_4), da coffinita (USiO_4) e da torita (ThSiO_4). A xenotima é um dos mais importantes minerais de minério de ETR. Estes elementos ocupam o sítio com coordenação VIII, que acomoda mais facilmente os ETRP do que os ETRL, devido ao menor raio iônico dos primeiros. Composições representativas e respectivas fórmulas estruturais da xenotima são apresentadas na Tabela 3.

Os componentes zircão, coffinita e torita ocorrem de forma muito subordinada nos cristais de xenotima analisados. As concentrações dos diversos elementos presentes são pouco variá-

Tabela 1. Composições representativas e respectivas fórmulas estruturais dos anfibólios dos pegmatitos.
 Table 1. Representative compositions and structural formulas of the amphiboles from pegmatites.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ (%)	51,08	51,49	51,03	51,22	51,39	50,62	51,91	51,24	52,08	51,84
TiO ₂	0,21	0,01	0,49	0,21	0	0	0	0,07	0,05	0,24
Al ₂ O ₃	0,71	1,1	0,99	0,31	1,57	0,74	1,07	0,99	1,03	0,98
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0	0	0,16	0	0,05	0,04	0,07	0
Fe ₂ O ₃ [*]	9,89	6,07	6,26	14,31	6,8	9,71	2,81	4,47	1,14	0
FeO	23,76	25,46	25,72	21,62	24,42	22,9	26,78	26,36	27,76	28,64
MnO	0,61	0,69	0,48	0,55	0,73	0,68	0,93	0,85	0,99	1,03
MgO	0,02	0	0,02	0,03	0,02	0	0,02	0	0,01	0,01
ZnO	1,73	1,57	1,71	1,5	1,98	2,47	2,8	2,43	3	2,83
CaO	0,02	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	6,83	7,21	7,26	6,4	6,5	6,81	7,95	7,72	8,15	8,5
K ₂ O	0,59	0,59	0,76	0,12	1,68	0,72	1	1,18	1,37	1,32
SrO	0,11	0,09	0	0	0	0,05	0,11	0	0	0
UO ₂	0,18	0,18	0,21	0,2	0,28	0,25	0,21	0,25	0,29	0,27
F	0,89	1,33	1,26	0,27	1,41	0,88	2,57	2,21	3	3,53
Cl	0	0	0	0,01	0	0,02	0	0	0,03	0,02
Total parcial	96,64	95,82	96,32	96,75	96,94	95,87	98,25	97,91	98,98	99,29
O=F, Cl	0,37	0,56	0,53	0,12	0,59	0,37	1,08	0,93	1,27	1,49
Total	96,27	95,26	95,79	96,63	96,35	95,5	97,17	96,98	97,71	97,8
Si (apfu)	8,176	8,323	8,24	8,101	8,247	8,19	8,369	8,285	8,406	8,406
^{IV} Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ΣT	8,176	8,323	8,24	8,101	8,247	8,19	8,369	8,285	8,406	8,406
^{VI} Al	0,134	0,21	0,188	0,057	0,296	0,141	0,204	0,188	0,196	0,188
Ti	0,026	0,002	0,06	0,025	0	0	0	0,008	0,007	0,03
Cr	0,001	0,004	0	0	0,02	0	0,006	0,005	0,009	0
Fe ³⁺	1,191	0,738	0,76	1,703	0,821	1,182	0,341	0,543	0,138	0
Fe ²⁺	3,18	3,441	3,474	2,859	3,277	3,098	3,61	3,564	3,747	3,883
Mn	0,082	0,094	0,065	0,073	0,1	0,093	0,127	0,116	0,136	0,141
Mg	0,005	0	0,004	0,006	0,005	0,001	0,005	0	0,003	0,001
Zn	0,205	0,188	0,204	0,175	0,234	0,295	0,333	0,29	0,357	0,339
ΣC	4,824	4,677	4,76	4,899	4,753	4,81	4,631	4,715	4,594	4,592
Na	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ΣB	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ca	0,004	0	0,004	0	0	0	0	0	0	0
Na	0,12	0,258	0,274	0	0,024	0,135	0,485	0,42	0,55	0,671
K	0,12	0,122	0,157	0,024	0,343	0,148	0,205	0,242	0,282	0,274
Sr	0,01	0,009	0	0	0	0,005	0,01	0	0	0
ΣA	0,254	0,389	0,439	0,024	0,367	0,291	0,7	0,669	0,832	0,944
F	0,448	0,678	0,646	0,136	0,715	0,448	1,31	1,131	1,531	1,809
Cl	0	0,001	0	0,003	0,001	0,005	0,001	0	0,008	0,006
OH*	1,552	1,322	1,354	1,861	1,285	1,548	0,689	0,869	0,461	0,185

Fórmula estrutural calculada na base de 23 oxigênios. OH calculado segundo Hawthorne *et al.* (2012).

Tabela 2. Composições representativas e fórmulas estruturais da polilitionita dos pegmatitos.
 Table 2. Representative compositions and structural formulae of the polythionite from the pegmatites.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ (%)	55,27	54,57	54,69	54,22	55,14	56,55	56	55,82	55,96	56,88
Al ₂ O ₃	12,65	12,68	12,66	12,5	12,49	12,65	12,78	12,37	12,26	13,13
TiO ₂	0	0,35	0,31	0,12	0,12	0,01	0,07	0	0,06	0,06
FeO	6,85	6,72	7,15	7,23	6,79	5,54	5,27	5,76	6,19	4,54
MnO	0,21	0,27	0,29	0,19	0,17	0,08	0,18	0,25	0,14	0,18
ZnO	0,99	0,78	1,05	1,08	0,98	0,67	0,66	0,71	0,71	0,56
Li ₂ O*	6,31	6,11	6,15	6,01	6,27	6,66	6,52	6,47	6,51	6,77
CaO	0,07	0,04	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
Na ₂ O	0,12	0,06	0,1	0,14	0,08	0,09	0,1	0,16	0,1	0,1
K ₂ O	8,73	8,36	8,64	8,67	8,55	8,77	8,88	8,51	8,49	8,75
SrO	0,07	0,08	0	0,09	0,2	0	0,12	0,12	0,03	0
ETR ₂ O ₃	0,17	0,22	0,29	0,29	0,19	0,24	0,08	0,24	0,3	0,16
F	8,75	9,04	8,91	9,02	9,43	9,44	9,09	9,16	9,54	9,92
Cl	0,02	0,04	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0
Total parcial	100,23	99,35	100,29	99,6	100,44	100,74	99,8	99,62	100,32	101,09
O=F,Cl	3,71	3,82	3,75	3,8	3,97	3,98	3,83	3,86	4,02	4,18
Total	96,52	95,53	96,54	95,8	96,47	96,76	95,97	95,76	96,3	96,91
Si (apfu)	3,84	3,834	3,817	3,827	3,848	3,885	3,875	3,884	3,883	3,884
Ti	0	0,018	0,016	0,006	0,006	0	0,004	0	0,003	0,003
^{IV} Al	0,16	0,146	0,163	0,163	0,142	0,115	0,125	0,116	0,117	0,116
Σ ^{IV}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
^{VI} Al	0,876	0,905	0,879	0,877	0,885	0,91	0,917	0,898	0,886	0,94
Fe	0,399	0,395	0,417	0,427	0,396	0,319	0,305	0,335	0,359	0,259
Mn	0,012	0,016	0,017	0,011	0,01	0,005	0,01	0,015	0,008	0,01
Zn	0,051	0,04	0,054	0,056	0,05	0,034	0,033	0,036	0,036	0,029
Li*	1,764	1,726	1,725	1,706	1,761	1,845	1,815	1,81	1,817	1,86
Σ ^{VI}	3,1	3,08	3,09	3,08	3,1	3,11	3,08	3,09	3,11	3,1
Ca	0,006	0,003	0,002	0,001	0	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003
Na	0,016	0,008	0,013	0,019	0,011	0,011	0,014	0,021	0,013	0,013
K	0,774	0,749	0,77	0,781	0,761	0,769	0,783	0,755	0,751	0,765
Sr	0,003	0,003	0	0,004	0,008	0	0,005	0,005	0,001	0
ETR	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
Σ ^{XII}	0,8	0,766	0,787	0,806	0,782	0,783	0,804	0,784	0,769	0,782
OH	0,066	0	0,032	0	0	0	9	0	0	0
F	1,931	2,009	1,968	2,014	2,081	2,055	1,989	2,016	2,094	2,145
Cl	0,003	0,005	0	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0

Fórmula estrutural calculada na base de 11 oxigênios. Li₂O calculado segundo Tindle & Webb (1990).

veis. Os teores de Y situam-se entorno de 31 wt% Y₂O₃. As concentrações de ETR são altas (média de 36,12 wt% ETR₂O₃) e, entre estes, constata-se o predomínio dos ETRP com as seguintes médias: de 14,06 wt% de Yb₂O₃; 8,75 wt% de Er₂O₃; e 6,49 wt% de Dy₂O₃. Os padrões de distribuição dos ETRP são constantes ao longo dos grãos. Considerando tratar-se de mineral sem sítio OH, os teores de F são altos (entre 0,09 e 0,87 wt% de F). A cor-

relação positiva deste halogênio com o Si (+0,89) indica a existência da substituição O²⁻ + P⁵⁺ = F⁻ + Si⁴⁺, como bem ilustra o diagrama da figura 9. Entretanto, devido aos baixos valores de Si, somente esta substituição não pode explicar todo o F presente na xenotima. Portanto, é possível que ocorra a formação de tetraedros PO₃F (Tait *et al.*, 2011), mecanismo utilizado por Bastos Neto *et al.* (2012) para explicar o F da xenotima do AGN e do AGN

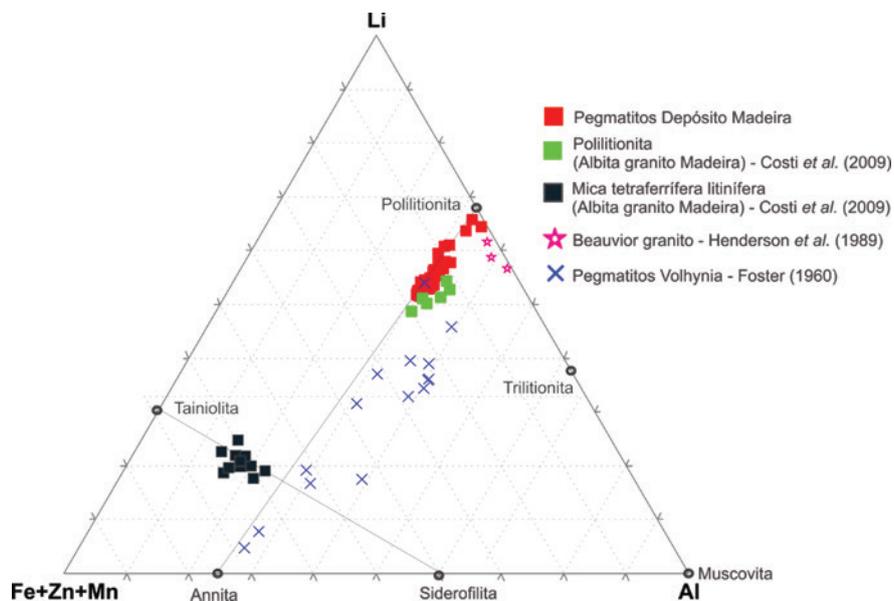


Figura 8. Diagrama ternário Li-Fe+Zn+Mn-Al para Li-micas (adaptado de Costi *et al.*, 2009).
 Figure 8. Diagram ternary Li-Fe+Zn+Mn-Al for Li-micas (adapted from Costi *et al.*, 2009).

Tabela 3. Composições representativas e respectivas fórmulas estruturais da xenotima dos pegmatitos.
 Table 3. Representative composition and respective structural formulae of xenotime in pegmatites.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P ₂ O ₅ (%)	33,44	31,76	31,82	32,34	31,84	32,14	31,79	32,75	33,08	32,71
SiO ₂	0,01	0,05	0,13	0,05	0,13	0,08	0,08	0,06	0,06	0,03
Y ₂ O ₃	32,16	31,25	30,19	30,71	30,76	30,66	31,68	33,18	31,4	30,39
Gd ₂ O ₃	0,58	0,74	0,74	0,82	0,69	0,47	0,54	0,51	0,54	0,53
Dy ₂ O ₃	6,08	6,13	7,19	7,35	6,15	6,53	6,55	6,5	6,56	6,59
Ho ₂ O ₃	2,91	1,94	2,62	2,11	3,11	2,16	1,84	1,34	2,37	2,16
Er ₂ O ₃	8,89	8,42	8,44	8,88	8,8	8,73	8,85	8,67	9,03	8,7
Yb ₂ O ₃	14,43	16,07	15,05	14,06	13,77	15,47	14,09	13,51	14,5	16,21
Lu ₂ O ₃	1,78	1,64	1,54	1,94	1,86	1,59	1,91	1,8	1,94	1,84
CaO	0,05	0,08	0	0	0,11	0	0,19	0	0,32	0
ThO ₂	0,11	0,14	0,27	0,11	0,32	0,15	0,14	0,19	0,02	0,01
F	0,22	1,15	2,08	1,33	2,06	2,04	1,24	1,3	0,75	0,45
Total parcial	100,66	99,34	100,14	99,78	99,6	100,06	98,9	99,87	100,61	99,64
F=O	0,09	0,48	0,87	0,56	0,87	0,86	0,52	0,55	0,31	0,19
Total	100,57	98,86	99,26	99,22	98,73	99,2	98,38	99,33	100,29	99,45
P (apuf)	0,997	0,979	0,983	0,991	0,985	0,989	0,981	0,988	0,997	0,996
Si	0	0,002	0,005	0,002	0,005	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001
Y	0,603	0,605	0,586	0,591	0,598	0,593	0,614	0,63	0,595	0,582
Gd	0,007	0,009	0,009	0,01	0,008	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Dy	0,069	0,072	0,085	0,086	0,072	0,076	0,077	0,075	0,075	0,076
Ho	0,033	0,022	0,03	0,024	0,036	0,025	0,021	0,015	0,027	0,025
Er	0,098	0,096	0,097	0,101	0,101	0,1	0,101	0,097	0,101	0,098
Yb	0,155	0,178	0,168	0,155	0,153	0,171	0,157	0,147	0,157	0,178
Lu	0,019	0,018	0,017	0,021	0,021	0,018	0,021	0,019	0,021	0,02
Ca	0,018	0,017	0,018	0,018	0,018	0,018	0,017	0,018	0,018	0,018
Th	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	0	0
F	0,025	0,132	0,24	0,152	0,238	0,235	0,142	0,146	0,084	0,051
O	3,966	3,789	3,713	3,817	3,721	3,733	3,79	3,816	3,912	3,937

Fórmula estrutural calculada na base de (Y+ETR+Ca+Na+Th+U) + (P+Si) = 2 e O= 4-F (Bastos Neto *et al.*, 2012).

pegmatítico (variação de fácies muito grossa e rica em F). Nestas fácies os teores de F chegam a 4,03 wt%, enquanto que na xenotima dos pegmatitos estes valores são muito menores e, portanto, deve ter ocorrido menor substituição do ^{IV}O para justificar o balanço de cargas. A formação destes tetraedros causa o encurtamento da cela unitária da xenotima e, conseqüentemente, cria a preferência pelos ETRP com os raios iônicos menores, o que é o caso da xenotima estudada. Os parâmetros cristalográficos da xenotima deste trabalho (a= 6,85 Å e c= 6,02 Å) são similares aos da xenotima do albita granito pegmatítico reportados por Bastos *et al.* (2012).

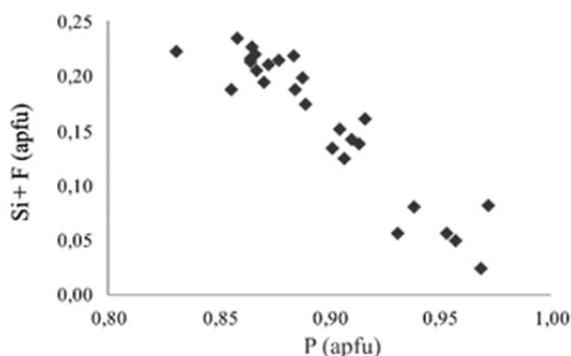


Figura 9. Diagrama binário (Si + F) apfu x P (apfu) para a xenotima dos pegmatitos.

Figure 9. Binary diagram (Si + F) apfu x P (apfu) of xenotime from the pegmatites.

3.2.4 Gagarinita-(Y)

A gagarinita-(Y) é um mineral relativamente raro, com apenas cerca de uma dezena de ocorrências (Mindata.org, 2017), e fórmula ideal NaCaY(-F,Cl)₆. Composições representativas e fórmulas estruturais da gagarinita-(Y) são apresentadas na Tabela 4. Comparativamente à fórmula ideal, a gagarinita-(Y) estudada destaca-se pelos baixos conteúdos de Na e Ca, respectivamente, ~0,3 e ~0,4 apfu e pela presença de ETR (~0,4 apfu). A presença destes últimos em substituição ao Na¹⁺ e Ca²⁺ praticamente assegura o equilíbrio de cargas do mineral mesmo com uma vacância de cátions da ordem de 0,3. Cada ocorrência de gagarinita-(Y) (Pyatenko & Voronkov, 1962; Kabalov *et al.*, 1993; Hughes & Drexler, 1994; Frank-Kamenetskii *et al.*, 1994) possui suas relações entre Na, Ca e

ETR típicas. A mais próxima da fórmula ideal é a de Voronkov *et al.* (1962): Na_{0,8}Ca_{0,8}Y_{1,2}F₆. A composição mais semelhante à da gagarinita-(Y) estudada é a de Hughes & Drexler (1994): Na_{0,6}Ca_{0,95}ETR_{0,32}Y_{0,75}F_{5,41}.

A gagarinita-(Y) dos pegmatitos é rica em ETR comparativamente com as demais da literatura. O padrão de distribuição dos ETR em diferentes grãos de gagarinita-(Y) é similar, marcado pela maior riqueza em ETRP do que em ETRL (Fig. 10). Os conteúdos médios de ETRL e ETRP são, respectivamente, 6,90 wt% ETRL₂O₃ e 16,7 wt% ETRP₂O₃. Destacam-se as concentrações médias de: 5,51 wt% de Dy₂O₃; 4,52 wt% de Er₂O₃; e 4,36 wt% de Yb₂O₃. Ressalta-se que, dentre os diversos minerais de ETR do depósito Madeira, este é o único que tem o valioso Dy como o ETR mais abundante. A gagarinita-(Y) dos pegmatitos é semelhante à descrita no AGN por Pires *et al.* (2006) no que tange a todos os aspectos acima. Porém, distingue-se desta última por ser mais rica em ETRL (Fig. 10) e por não conter exsoluções de fluorcerita-(Ce). Os parâmetros cristalográficos da gagarinita-(Y) dos pegmatitos (a = 6,00 Å e c = 3,54 Å) são similares aos encontrados por Jambor *et al.* (1996) e Pires *et al.* (2006).

3.2.5 Genthelvita

A genthelvita [Be₃Zn₄(SiO₄)₃S] é um dos polos do grupo da helvita (Hassan & Grundy, 1985), uma solução sólida constituída por este mineral, pela helvita (Mn) e danalita (Fe). As composições representativas e fórmulas estruturais da genthelvita são apresentadas na tabela 7. Este mineral apresenta variações significativas nos teores de ZnO (36 – 50,6 wt%), FeO (2,3 – 11 wt%) e MnO (0,5 – 3,06 wt%). Os demais componentes variam muito pouco. A composição molar média é genthelvita (84%), danalita (11%) e helvita (4%). Isto equivale a composições intermediárias entre as genthelvitas de Mont Saint Hilaire e Cumberland (Fig. 11), duas ocorrências famosas entre os colecionadores de minerais.

A genthelvita é único mineral do depósito Madeira portador de Be, possuindo concentrações calculadas deste elemento da ordem de 13 wt% BeO. Os minerais do grupo da helvita frequente-

Tabela 4. Composições representativas e fórmulas estruturais da gagarinita-(Y) dos pegmatitos.
 Table 4. Representative compositions and structural formulas of the gagarinite from the pegmatites.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na (%)	2,76	2,75	2,19	2,7	2,73	2,32	3,4	3,63	2,72	3,75
Ca	8,2	7,71	8,87	8,58	7,43	8,64	7,93	7,25	8,48	6,69
Pb	0,3	0,24	0,17	0,32	0,24	0,21	0,35	0,23	0,33	0,22
Y	24,3	25	24,03	25,01	25,1	25,11	23,42	24,6	24,65	25,6
Sr	0,13	0,13	0,09	0,23	0,17	0,16	0,1	0,18	0,1	0,13
Th	0,15	0,17	0,19	0,22	0,18	0,2	0,18	0,2	0,16	0,17
U	0,2	0,25	0,21	0,17	0,22	0,2	0,25	0,17	0,22	0,23
La	0,48	0,52	0,5	0,41	0,66	0,64	0,67	0,58	0,4	0,17
Ce	3,13	3,09	2,97	2,79	3,86	3,72	3,55	3,56	2,59	2,02
Pr	0,31	0,29	0,29	0,19	0,32	0,35	0,3	0,3	0,27	0,2
Nd	1,13	1,12	1,12	0,99	1,38	1,35	1,31	1,14	1,23	1,01
Sm	0,65	0,61	0,73	0,62	0,85	0,61	0,73	0,7	0,78	0,69
Eu	0,06	0,05	0,01	0	0,12	0,1	0	0,06	0,06	0,06
Gd	1,24	1,18	1,21	1,22	1,31	1,16	1,22	1,28	1,21	1,24
Tb	0,29	0,66	0,61	0,58	0,44	0,65	0,44	0,48	0,54	0,56
Dy	4,5	4,7	4,94	4,88	4,7	4,8	4,65	4,7	4,77	5,02
Ho	1,01	1,1	1,03	1,16	1,01	0,92	1,25	0,94	0,92	1,14
Er	3,6	3,94	3,97	4,16	3,85	3,96	3,97	3,69	3,83	3,96
Tm	0,63	0,7	0,71	0,75	0,74	0,76	0,82	0,74	0,57	0,7
Yb	3,74	3,96	3,84	3,77	3,74	3,88	4	3,8	3,61	3,75
Lu	0,7	0,71	0,61	0,71	0,71	0,66	0,81	0,75	0,72	0,66
F	42,52	42,46	42,13	41,87	41,74	40,98	42,32	42,7	42,5	42,67
Total	100,03	101,34	100,42	101,33	101,5	101,38	101,67	101,68	100,66	100,65
Na (apfu)	0,376	0,379	0,294	0,362	0,378	0,311	0,493	0,52	0,367	0,541
Ca	0,644	0,605	0,676	0,654	0,587	0,658	0,623	0,592	0,651	0,548
Pb	0,005	0,004	0,002	0,005	0,004	0,003	0,006	0,004	0,005	0,003
Y	0,889	0,925	0,875	0,894	0,9	0,869	0,871	0,918	0,894	0,994
Sr	0,005	0,005	0,003	0,008	0,006	0,006	0,004	0,007	0,004	0,005
Th	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003
U	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003
La	0,011	0,012	0,011	0,009	0,015	0,014	0,015	0,014	0,009	0,004
Ce	0,072	0,07	0,065	0,061	0,087	0,081	0,08	0,083	0,061	0,047
Pr	0,007	0,007	0,006	0,004	0,007	0,008	0,007	0,007	0,007	0,005
Nd	0,025	0,025	0,024	0,021	0,03	0,029	0,029	0,026	0,026	0,023
Sm	0,014	0,013	0,015	0,013	0,018	0,013	0,016	0,015	0,016	0,015
Eu	0,001	0,001	0	0	0,002	0,002	0	0,001	0,001	0,002
Gd	0,024	0,024	0,024	0,024	0,027	0,023	0,024	0,027	0,024	0,026
Tb	0,006	0,013	0,012	0,011	0,009	0,013	0,009	0,01	0,011	0,012
Dy	0,089	0,091	0,093	0,092	0,091	0,092	0,091	0,095	0,091	0,102
Ho	0,019	0,021	0,019	0,022	0,02	0,017	0,024	0,019	0,018	0,023
Er	0,07	0,074	0,072	0,076	0,073	0,072	0,075	0,072	0,071	0,078
Tm	0,012	0,013	0,013	0,014	0,014	0,014	0,015	0,014	0,011	0,014
Yb	0,067	0,072	0,068	0,067	0,069	0,069	0,073	0,072	0,066	0,071
Lu	0,012	0,013	0,011	0,013	0,013	0,012	0,015	0,014	0,013	0,013
F	5,716	5,77	5,62	5,705	5,792	5,654	5,866	5,932	5,721	5,996

Fórmula estrutural calculada na base de (Ca+Y+ETR)= 2 (Pyatenko & Voronkov, 1962).

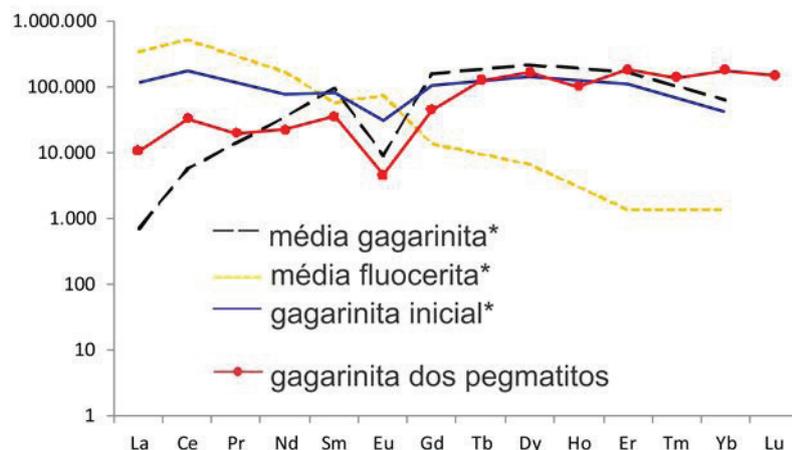


Figura 10. Padrão de distribuição dos ETR na gagarinita-(Y) dos pegmatitos comparado com os padrões da gagarinita-(Y) hospedeira, da fluocerita-(Ce) exsolvida e da gagarinita-(Y) inicial do albite granito de núcleo (dados em Pires et al., 2006). Normalizados pelo condrito (Anders & Grevesse, 1989).

Figure 10. REE normalized distribution patterns of the gagarinite-(Y) from the pegmatites compared with host gagarinite-(Y), exsolved fluocerite-(Ce), and initial gagarinite-(Y) of albite granite from the core (data in Pires et al., 2006.) Normalized by chondrite (Anders & Grevesse, 1989).

Tabela 5. Composições representativas e fórmulas estruturais da genthelvita dos pegmatitos.

Table 5. Representative compositions and structural formulae of the genthelvite from the pegmatites.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ZnO (%)	46,95	46,46	47,12	49,57	40,47	48,22	36,96	48,61	38,89	44,9
FeO	4,41	4,73	3,7	3,03	9,46	3,23	10,94	3,59	10,66	6,03
MnO	1,52	1,75	1,74	0,47	2,73	0,54	3,03	0,34	3,08	1,63
ETR ₂ O ₃	0,25	0,18	0,08	0,01	0,25	0,22	0,32	0,19	0,3	0,28
BeO	12,91	12,96	12,93	12,88	12,99	12,92	13,04	12,88	12,98	12,84
SiO ₂	31,55	31,6	31,76	31,2	31,69	31,88	32,19	31,63	31,56	31,27
S	5,43	5,3	5,27	5,16	5,22	5,33	5,26	5,28	5,22	5,33
Total parcial	103,02	102,98	102,6	102,32	102,81	102,34	101,74	102,52	102,69	102,28
O=S	2,72	2,65	2,64	2,58	2,61	2,66	2,63	2,64	2,61	2,66
Total	100,3	100,33	99,96	99,74	100,2	99,68	99,11	99,88	100,08	99,62
Zn (apfu)	6,702	6,607	6,716	6,956	5,742	6,88	5,225	6,956	5,521	6,446
Fe	0,713	0,762	0,598	0,582	1,52	0,522	1,751	0,582	1,714	0,981
Mn	0,249	0,286	0,284	0,055	0,444	0,088	0,491	0,055	0,502	0,268
ETR	0,016	0,012	0,005	0,013	0,016	0,014	0,021	0,013	0,019	0,017
ΣM	7,68	7,667	7,603	7,606	7,722	7,504	7,488	7,606	7,756	7,712
Be	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Si	6,099	6,087	6,131	6,129	6,089	6,16	6,165	6,129	6,068	6,08
S	1,972	1,918	1,912	1,921	1,884	1,932	1,892	1,921	1,883	1,945

Fórmula estrutural calculada na base de 26 (O + S). BeO calculado para totalizar 6 apfu (Zito & Hanson, 2017).

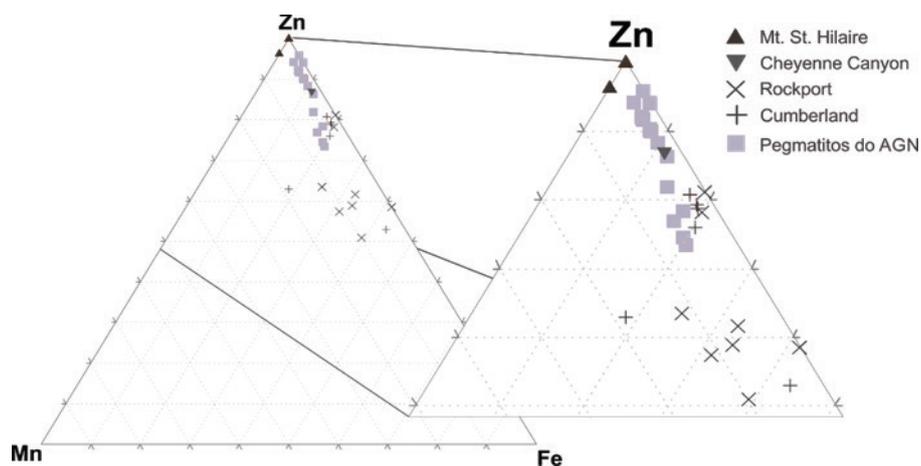


Figura 11. Diagrama ternário (Zn-Mn-Fe). Comparação entre a composição da genthelvita dos pegmatitos com os dados da literatura (Dunn, 1976).

Figure 11. Ternary diagram (Zn-Mn-Fe). Comparison between genthelvite composition of pegmatites and literature data (Dunn, 1976).

Tabela 6. ETR da genthelvita dos pegmatitos do depósito Madeira e de outras localidades.

Table 6. REE of genthelite from the pegmatites from the Madeira deposit and other localities.

ppm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Ym	Yb	Lu
Pegmatitos do AGN	60	274	195	132	169	198	123	0	33	262	278	32	86	149
Cheyenne Canyon ¹	0,5	0,6	ni	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,5
Sucuri ²	0,9	4,2	ni	ni	3,93	0,13	nd	1,9	ni	ni	ni	ni	63,2	22,6
	10,4	53	ni	ni	34,6	1,27	63,5	12,4	ni	ni	ni	ni	146	42
Dajishan ²	1,21	2,3	ni	ni	0,28	0,3	nd	0,43	ni	ni	ni	ni	7,35	1,81
	1,01	2	ni	ni	0,31	0,21	nd	nd	ni	ni	ni	ni	8,14	1,86

¹(Zito & Hanson, 2017), ²(Raimbault & Bilal, 1993), ni: não informado, nd: não detectado.

mente contêm pequenas quantidades de ETR no sítio do Zn, Fe e Mn (Raimbault & Bilal, 1993). Na genthelvita estudada, os ETR ocorrem em concentrações de até 3200 ppm, mais comumente em torno de 2000 ppm, tratando-se de valores muito altos comparados com genthelvitas de outras localidades (Tab. 5). As concentrações de ETRL₂O₃ e ETRP₂O₃ são semelhantes. O parâmetro cristalográfico calculado para este mineral (a = 8,115 Å) é similar àqueles de outras localidades (Hassan & Grundy, 1985).

3.2.6 Galena

Composições representativas e fórmulas estruturais da galena são apresentadas na tabela 7. O mineral apresenta algumas características par-

ticulares, destacando-se as altas concentrações de U (até 4525 ppm), Cd (até 2500 ppm) e ETR (até 1,13 wt%). A distribuição dos diversos ETR é muito irregular, mas ETRL e ETRP ocorrem em proporções semelhantes; Nd (~0,29 wt%) é o mais abundante. A concentração de Bi na galena é nula inclusive nos cristais com “exsolução” de bismuto nativo. As análises do bismuto nativo mostram não haver nenhum outro componente além deste metal. É possível, portanto, que as complexas relações entre a galena e o bismuto nativo representem texturas de imiscibilidade e não de exsolução. O parâmetro cristalográfico da galena (a= 5,93 Å) é similar aos descritos na literatura (Anthony *et al.*, 1990), de modo que a presença dos ETR não modifica o retículo do mineral.

Tabela 7. Composições representativas da galena dos pegmatitos.
 Table 7. Representative composition of the galena from the pegmatites.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S (%)	13,15	13,2	13,16	13,21	13,01	13,18	13,1	11,5	13,7	13,28
Pb	86,23	86,06	86,38	85,81	86,14	87,08	86,58	87,56	84,74	85,49
Zn	0	0	0	0	0,04	0	0,01	0	0	0,09
Fe	0,06	0,02	0	0,04	0	0	0,01	0,03	0	0,02
Cd	0,06	0,02	0,08	0,19	0,11	0,09	0,15	0,06	0,25	0,09
Se	0,049	0,012	0,028	0,058	0,047	0	0,018	0,016	0,097	0,048
Sb	0,094	0,015	0,164	0,018	0,332	0,11	0,018	0,183	0,169	0,118
U	0,058	0,129	0,396	0,396	0,125	0,157	0,056	0,019	0,425	0,077
ETR	0,31	0,34	0,32	0,41	0,45	0,29	0,33	1,13	0,6	0,5
Total	100,011	99,796	100,528	100,132	100,254	100,91	100,272	100,498	99,981	99,713
S (apfu)	0,495	0,497	0,494	0,497	0,491	0,493	0,492	0,457	0,508	0,497
Pb	0,502	0,501	0,502	0,499	0,503	0,504	0,503	0,538	0,486	0,496
Zn	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0,002
Fe	0,001	0	0	0,001	0	0	0	0,001	0	0
Cd	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001
Se	0,001	0	0	0	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,001
Sb	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0	0,001	0,001
U	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0,001
ETR	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002

Fórmula estrutural calculada na base Pb:S = 1:1

3.3 Geoquímica de rocha total

Para o estudo de geoquímica de rocha total foram analisadas 36 amostras dos 3 tipos de pegmatito (PEG ANF, PEG POL e PEG CRIO). Composições representativas são apresentadas na tabela 8, juntamente com uma composição representativa do AGN obtida a partir da média de 10 análises de amostras desta rocha. Os resultados são apresentados em % de elemento em peso, devido à grande riqueza em F e à maior parte do Na e Al no PEG CRIO estarem na forma mineralógica de criolita (Na_3AlF_6).

A composição química dos pegmatitos é dominada pelo Si, como comumente ocorre nestas rochas, mas o F pode ocorrer em concentrações da mesma ordem de grandeza do Si, exclusivamente no PEG CRIO (F ~35 wt.%, chegando a 44 wt%). No PEG POL, a concentração de F varia de 2,09 a 7,13 wt% e no PEG ANF, de 1,44 e 4,19 wt%. Os pegmatitos também são ricos em metais alcalinos. O tratamento estatístico mostra fortes correlações negativas do Si com o F (-0,98) e do Si com os metais alcalinos 1 (-0,93). F e metais alcalinos têm correlação +0,94. As variações nos conteúdos de Si são decorrentes, principalmente, dos teores

modais de quartzo I, que decrescem do AGN para o PEG ANF, para o PEG POL e para o PEG CRIO. Conforme pode ser visto na figura 4, o quartzo I cristaliza antes das fases mais ricas em F e daquelas ricas em metais alcalinos, como a criolita. Os valores modais de criolita aumentam na sequência acima. A figura 12 mostra as relações diretas entre o Si, F e metais alcalinos, marcadas pelo enriquecimento em F e em total de metais alcalinos e pelo empobrecimento em Si, a partir do AGN, passando pelo PEG ANF, para o PEG POL e chegando ao PEG CRIO. Se considerados individualmente, os metais alcalinos não mostram esta evolução devido à polilitionita (Tab. 2) a qual, em contraste com a riebeckita (Tab. 1), concentra 7 vezes mais K do que Na, e incorpora todo o Li que ainda existia livre no sistema.

Dentre os elementos menores e traço (Fig. 13), destacam-se o Li (19 - >10.000 ppm), U (0,2 - 500 ppm), Th (0,7- >2.000 ppm), Be (1- 3.948 ppm), Zn (30 - >10.000 ppm) e Pb (61- >10.000 ppm). As variações dos teores destes elementos, juntamente com os de Zr, Hf, e U, são decorrentes principalmente da cristalização de polilitionita (Li), genthelvita (Be e Zn), zircão (Zr e Hf), torita (U e Th) e galena (Pb). Na maioria das amostras, os

Tabela 8. Composição média (10 análises) do albite granito de núcleo e composições representativas dos três tipos de pegmatitos. Dados em % peso de elemento.

Table 8. Average composition (10 analyses) of the core albite enriched granite and representative compositions of the three types of pegmatites. Data in element wt%.

	AGN	PEG ANF				PEG POL				PEG CRIO			
	média	(1)	2	3	4)	(5	6	7	8)	(9	10	11	12)
Si (%)	32,88	32,46	30,15	30,26	29,58	29,85	31,82	21,75	22,26	4,11	4,84	0,24	11,74
Al	6,7	5,55	5,93	5,52	6,07	5,31	4,19	4,92	6,03	10,94	5,88	12,49	8,7
Fe	1,55	3,11	3,06	4,71	3,26	2,27	5,4	2,79	4,17	0,28	0,1	0,03	0,82
Ca	0,11	0,08	0,18	0,08	0,04	0,05	0,14	0,31	0,26	0,09	3,66	0,06	0,09
Mg	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02	0,11	0,01	0,01	0,03
Mn	0,03	0,06	0,13	0,11	0,08	0,09	0,08	0,09	0,13	0,02	0,01	0,01	0,02
Ti	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,06	0,01	0,01	0	0,01
Na	4,17	4,86	6,68	3,97	4,96	2,17	0,59	3,17	2,68	27,43	16,83	31,81	21,17
K	3,46	0,44	1,12	1,77	3,37	5,12	3,82	3,01	4,67	0,11	0,02	0,01	0,34
P	0,01	0,36	0,12	0,43	0,1	0,14	0,42	2,35	1,47	0,01	0,01	0	0,15
S	0,02	0,02	0,02	0,14	0,05	0,23	0,05	0,05	0,05	0,05	0,34	0,03	0,52
F	1,73	2,03	5,48	1,44	4,19	4,07	2,09	5,91	7,13	39,9	35,8	44,4	29,2
Li ppm	789	625	1100	1210	1190	5550	5450	5500	>10000	311	26	15	586
Be	42,6	39	59	27	26	123	124	174	493	12	3	1	51
Zn	832	1290	1650	4170	1520	2150	2730	2670	4810	910	550	230	2860
Rb	6125	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	394	22	4	>1000
Sr	16,04	17	37	49	57	202	346	519	440	208	465	127	197
Zr	6304	4588	2650	4634	>10000	1472	697	1345	2571	15	38	6	60
Nb	1505	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	847	>1000	>1000	123	130	15	78
Sn	1628	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	476	243	5	>1000
Cs	140	66,8	62,5	202	150	175	164	174	332	8	0,8	0,5	18,8
Ba	21,43	5	22	15	11	20	32	43	24	10	35	6	117
Hf	480,8	491	325	443	>1000	239	132	325	384	8	102	1,6	46,8
Ta	160,6	200	168	186	323	275	92,2	288	311	2,9	0,1	0,6	1,6
Pb	729	1320	1140	893	2820	8750	1530	2890	1430	607	>10000	821	>10000
Bi	14,66	7,3	13,8	5,2	21,7	61,8	25,7	50,5	30,9	1	61,8	3,7	43,6
Th	706	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	13,2	688	1,3	673
U	301	221	391	327	414	62,1	37,1	130	169	0,2	0,9	0,1	3,6
Y	1446	6095	5006	7165	1611	2375	8268	>10000	>10000	319	>10000	24	2395
La	390,9	25,4	48,9	20	27,4	34,9	32,8	110	71,2	6,2	>2000	0,3	3,1
Ce	806,1	102	221	85,5	105	127	138	476	277	22	>3000	0,9	12,9
Pr	135,6	15,4	39,3	13,3	12,8	13,9	25,7	81,5	42,3	3,29	>1000	0,12	2,66
Nd	418	68,1	176	61,5	41,1	42,4	120	398	196	13,8	>2000	0,7	16,9
Sm	158,9	92,5	160	96,9	36	35,3	129	535	295	8,8	>1000	0,3	27,3
Eu	5,5	3,18	1,76	3,64	1,04	1,04	3,87	17,9	10,7	0,21	80,7	0,05	0,96
Gd	159,4	258	279	309	80,3	72,9	270	>1000	738	12,5	>1000	0,4	67,3
Tb	66,4	179	136	222	53,5	52,2	182	870	539	6	>1000	0,2	51,1
Dy	370,4	980	967	>1000	644	648	>1000	984	876	53,6	>1000	1,8	651
Ho	63,2	631	299	799	180	190	626	>1000	>1000	11,8	>1000	0,4	194
Er	180	>1000	>1000	>1000	731	845	>1000	953	>1000	39,7	>1000	1,4	882
Tm	28,5	501	174	626	138	186	596	975	>1000	6,56	>1000	0,26	192
Yb	182,1	>1000	>1000	>1000	878	>1000	985	>1000	>1000	38,3	>1000	1,7	>1000
Lu	21,7	415	124	502	113	180	568	>1000	>1000	4,4	>1000	0,26	193

teores de Nb e Sn e Rb ultrapassam o limite superior de detecção (>1.000 ppm), impossibilitando a obtenção de valores médios confiáveis e, por isto, foram excluídos do diagrama. De maneira geral, os comportamentos dos elementos menores e traço dos pegmatitos mostram que a maior similaridade com o AGN é a do PEG ANF, seguida pelo PEG POL e pelo PEG CRIO.

Em relação aos padrões de distribuição dos ETR e Y (Fig. 13C), o AGN apresenta pronunciada anomalia negativa em Eu e baixo fracionamento dos ETR. Comparativamente ao AGN, os pegmatitos apresentam anomalia em Eu semelhante, são mais pobres em ETRL e mais ricos em ETRP. Os conteúdos médios de ETRP nos pegmatitos são: PEG POL (3.135 ppm), PEG ANF (2.104 ppm) e PEG CRIO (1.569 ppm). Os conteúdos médios de Y são: AGN (1.446 ppm), PEG ANF (1.967 ppm), PEG POL (3.754 ppm) e PEG CRIO (1.690 ppm). No conjunto dos pegmatitos, os ETR mais abundantes são o Yb (~518 ppm) e o Dy (~438 ppm). Para PEG POL e PEG ANF as correlações do P com ETR e Y são de, respectivamente, +0,88 e +0,95, mostrando que a xenotima é o principal mineral portador destes elementos. No PEG CRIO, a correlação de +0,99 entre ETRL e Ca indica a gagarinita-(Y) como principal mineral portador destes elementos. Algumas amostras de PEG ANF e PEG POL apresentam efeito *tetrad* do tipo M (Masuda *et al.*, 1987) bem marcado. As intensidades deste efeito foram calculadas segundo Irber (1999), obtendo-se: $TE_{1-3} = 1,56$ no AGN; $TE_{1-3} = 1,55$ no PEG ANF; e $TE_{1-3} = 1,49$ no PEG POL. Segundo este autor, valores de $TE_{1-3} > 1,10$ são considerados significativos para o efeito *tetrad*.

4 Discussão

4.1 Rocha parental e classificação

Os pegmatitos migram para ambientes diferentes daqueles de seus locais de origem e, na grande maioria dos casos, alojam-se em estruturas externas à sua rocha parental. Segundo Dill (2016), granitos e pegmatitos são similares em suas composições (química e mineralógica), mas são duas entidades distintas. No caso estudado, a similaridade das paragêneses da rocha encaixante

com a dos pegmatitos não deixa nenhuma margem de dúvida no sentido de que, o albita granito encaixante é a rocha parental dos pegmatitos.

Só existe um caso mundial de granito com paragênese idêntica ao albita granito de Pitiniga, que é o do albita granito do complexo Ririwai (Ogunleye *et al.*, 2006) na Província Younger Granites (Nigéria). Este albita granito contém pirocloro, criolita, anfibólios sódicos, micas trioctaédricas variando em composição de annita a siderofilita, microclínio, xenotima, torita, esfalerita, galena (ocasionalmente com inclusões de bismuto nativo) e fluorita, além da mineralização de cassiterita e columbita. Pequenas quantidades de genthelvita ocorrem em veios. Este albita granito também é rico em ETR, Rb, Th, Zr, Hf, Zn, Cu, Nb e Sn. Porém, nele não foram encontrados pegmatitos associados, com exceção de corpos muito pequenos, no contato com a encaixante, constituídos por feldspato, quartzo e pequenas quantidades de pirocloro. Além disso, em Ririwai não existe um depósito de criolita maciça.

O termo pegmatito é muito abrangente devido às inúmeras composições químicas, associações mineralógicas, estruturas e gêneses diferentes. Com base nisto, várias classificações são propostas na literatura. A classificação CMS de Dill (2016) considera a composição, mineralogia e estrutura, e está diretamente relacionada com o esquema *Chessboard* (Dill, 2010). Nesta classificação, os pegmatitos do AGN enquadram-se no tipo [24d E] por estarem hospedados em rochas ígneas alcalinas e por serem portadores de minérios de ETR-Y. Na classificação de Cerný & Ercit (2005) os pegmatitos estudados pertencem à classe Elementos Raros e à família NYF, pois são enriquecidos em ETR, Nb, Y e F, além de estarem associados a granitos do tipo-A e a ambientes de baixa pressão e temperatura.

4.2 Mineralogia

Comparações entre os mesmos minerais no AGN e nos pegmatitos mostram principalmente semelhanças, mas também ocorrem algumas diferenças abaixo analisadas que permitem caracterizar evoluções na cristalização do sistema albita granito.

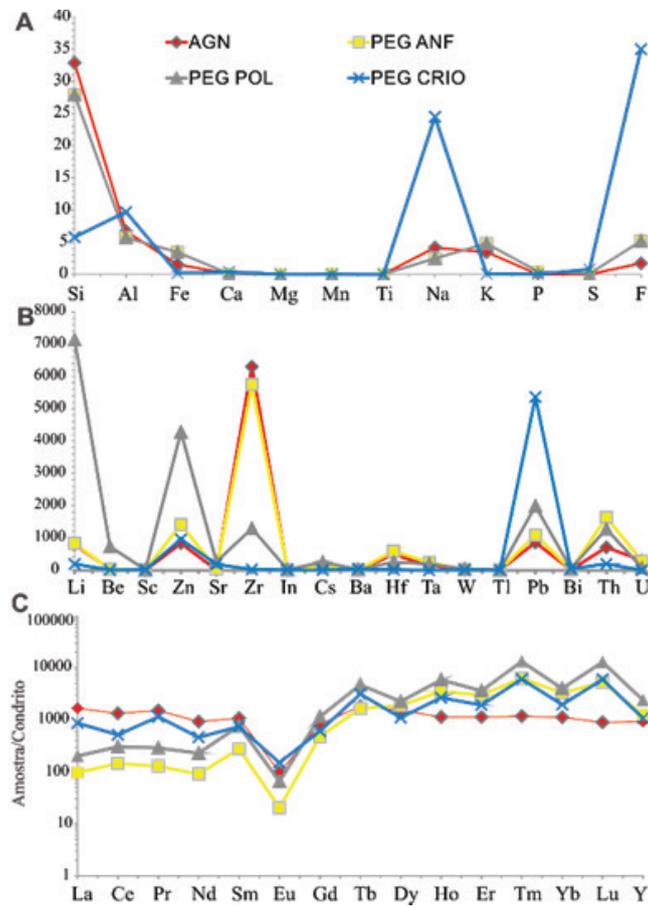


Figura 13. Diagramas para comparação das distribuições (médias) de elementos no albite granito e nos pegmatitos. A) Elementos maiores; B) Elementos menores e traço; C) Padrões de distribuição dos ETR e Y normalizados pelo condrito (Anders & Grevesse, 1989).

Figure 13. Diagrams for comparison of elements averages in the albite granite and the pegmatites; A) Major elements; B) Minor and trace elements; C) Distribution patterns of the ETR and Y normalized by the chondrite (Anders & Grevesse, 1989).

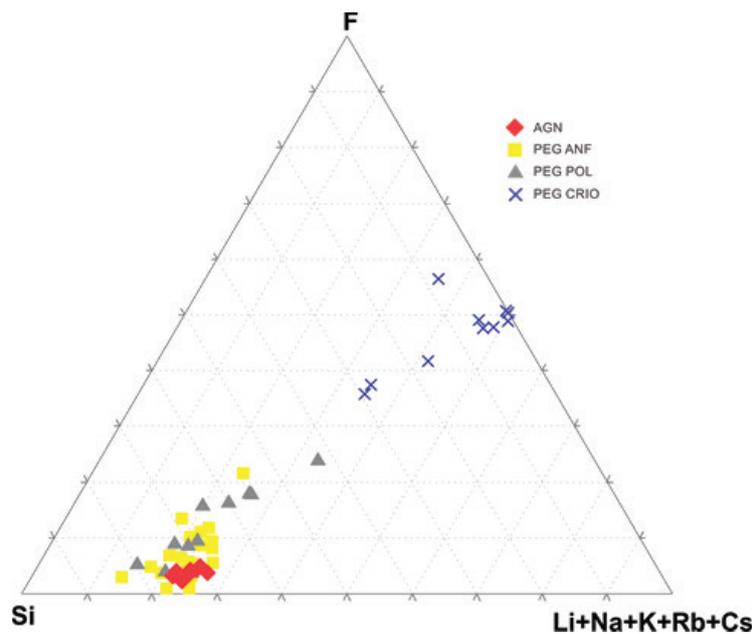


Figura 12. Diagrama ternário F x Si x (Li+Na+K+Rb+Cs) (elemento em % peso) para amostras dos pegmatitos e do albite granito de núcleo.

Figure 12. Ternary diagram F x Si x (Li+Na+K+Rb+Cs) (element wt%) of pegmatite and albite granite samples.

No caso dos anfibólitos, ocorre amplo domínio da riebeckita tanto no AGN quanto nos pegmatitos; com variações fluoro-arfvedsonita e fluoro-eckermannita nos pegmatitos e para arfvedsonita e ferro-ferrinyboita no AGN (Schuck, 2015). As diferenças sistemáticas, entre a riebeckita do AGN e a dos pegmatitos são dadas por esta última ser mais rica em F e Si. Na riebeckita do AGN, somente em uma de cada 10 análises o Si preenche completamente o sítio tetraédrico, o que não ocorre em nenhum caso nos pegmatitos onde invariavelmente o $Si > 8$. Na riebeckita do AGN o F raramente ultrapassa 0,7 wt%, enquanto na do PEG ANF chega a 3,53 wt% F, o que é coerente com o enriquecimento em F no líquido pegmatítico. Não encontramos na literatura anfibólito sódico tão rico em F quanto o destes pegmatitos. No depósito criolítico de Katugin (Transbaikalia- Rússia), o anfibólito sódico possui até 2,5 wt% F (Sharygin *et al.*, 2016).

Costi (2000) caracterizou dois tipos de micas litínicas, uma polilitionita com altos teores de F e Li, e teores consideráveis de Rb e Zn, classificada como Zn-Rb polilitionita, e uma mica ferrífera, também rica em Rb e Zn, diferenciada pela marcante presença de Fe^{3+} tetraédrico, o que, segundo este autor, corroboraria a deficiência de Al_2O_3 no líquido formador do AGN. Ambas estão plotadas na figura 7. Segundo Costi (2000) as duas micas - ocorrem tanto disseminadas (no AGN), como de forma maciça (nas zonas pegmatóides) - cristalizaram sob condições de T, P e fO_2 semelhantes. Segundo Costi *et al.* (2009) as razões K/Rb e as concentrações de F aumentam das micas do AGN para as micas das zonas pegmatóides. A mica tetraferífera não foi encontrada nos pegmatitos aqui estudados. Estes são veios, diferentemente das zonas pegmatóides estudadas por Costi (2000), as quais constituem variações de fácies mais grossas, apropriadamente denominadas pegmatóides. O campo composicional da polilitionita dos pegmatitos superpõe-se em grande parte à Zn-Rb polilitionita de Costi (2000) (Fig. 8) e se estende um pouco mais, em direção ao polo polilitionita, com alguns cristais mostrando composição deste polo, o que sugere cristalização dos veios de pegmatito a partir de um líquido um pouco mais evoluído do que o das zonas pegmatóides. Algumas micas litínicas de Foster (1960)

e de Henderson *et al.* (1989) apresentam composições próximas àquelas da polilitionita deste estudo, a qual tem como característica marcante os teores de Zn e F, mais elevados do que os apresentados por Levillain *et al.* (1981), Brigatti *et al.* (2005), Tischendorf *et al.* (2007) e Neiva (2013). Destaca-se ainda que as concentrações em ETR da polilitionita dos pegmatitos são muito superiores às encontradas na literatura sobre micas litínicas. A existência de teores de Al relativamente elevados nos pegmatitos pode explicar a ausência da mica tetraferífera.

A xenotima dos pegmatitos possui diferenças significativas nos teores de F quando comparados com a xenotima do AGN e do AGN pegmatítico. Nestas fácies os teores de F chegam a 4,03 wt%, enquanto que na xenotima dos pegmatitos estes valores são muito menores (0,87 wt%). Este fato pode ser decorrência da maior quantidade de P disponível nos pegmatitos, o que, por consequência, diminuiria a substituição de $F^- + Si^{4+}$ por $O^{2-} + P^{5+}$ e também a formação de tetraedros PO_3F . Nos pegmatitos, a xenotima também é mais pobre em ETR em relação àquela do AGN, devido ao fato do Y concentrar mais nas amostras PEG, reduzindo relativamente à substituição por ETR.

Na gagarinita-(Y) do AGN (Pires *et al.*, 2006) as inclusões de fluocerita-(Ce) foram atribuídas à exsolução dos ETRL de raio iônico maior do que o do Sm devido à contração (por resfriamento) da estrutura de uma gagarinita-(Y) inicial, cuja composição calculada apresenta quantidades semelhantes de ETRP e ETRL. Formaram-se, assim, a gagarinita-(Y) hospedeira (rica em ETRP e pobre em ETRL) e a fase exsolvida, fluocerita-(Ce), rica em ETRL (Fig. 10). Nesta figura, observa-se que os três tipos de gagarinita-(Y) (inicial, hospedeira e a dos pegmatitos) têm padrões de ETRP idênticos e padrões de ETRL distintos: a gagarinita-(Y) inicial é a mais rica em ETRL, seguida pela dos pegmatitos e pela hospedeira. Assim, interpreta-se que a gagarinita-(Y) dos pegmatitos não exsolveu ETRL porque não os tinha em quantidades suficientes para desestabilizar sua estrutura com o resfriamento. Esta afirmativa é corroborada pelos padrões de ETR das rochas (Fig. 13), onde se observa que os pegmatitos são mais pobres em ETRL do que o AGN. Ou seja, a gagarinita inicial do AGN e a gagarinita

dos pegmatitos reproduziram os padrões de ETR dos ambientes em que se formaram. As xenotimas do AGN e dos pegmatitos não apresentam diferenças significativas, o que provavelmente se deve à forte preferência deste mineral por ETRP, dificultando que sua composição reflita a evolução dos ETR no magma.

A genthelvita é um mineral raro, porém é encontrado com frequência nos pegmatitos do AGN e registra o enriquecimento do fluido em Zn, que também está contido, em menor quantidade, na esfalerita. A galena é outra fase sulfetada que também ocorre em maiores quantidades nos pegmatitos em relação à rocha parental evidenciando o enriquecimento de Pb nas fases tardias.

4.3 Geoquímica

Por todo o mundo são conhecidos pegmatitos graníticos enriquecidos em F, como, por exemplo: Quartz Creek, Colorado, com 100-6.000 ppm de F (Staa & Trites, 1955); Pohjanma, Finlândia, com 2.000 ppm de F (Haarpala, 1966); Bernic Lake, Manitoba, com 5.000 ppm de F (Mulligan, 1965); Mongólia, com 7.700 ppm de F (Gundsambuu, 1974); Mora, Novo México, com 9.000 ppm de F (Jahns, 1953); Ivigtut, Groelândia, com 5.000-30.000 ppm de F (Boggild, 1953). Nesta última ocorrência também existe um depósito de criolita maciça, cuja origem, entretanto, é metassomática (Goodenough *et al.*, 2000), e os vínculos com o granito hospedeiro ainda são motivo de discussão na literatura, contrastando, portanto, com o caso de Pitinga, onde o depósito de criolita maciça é hidrotermal, diretamente vinculado à evolução do sistema albíta granito. Os pegmatitos do albíta granito de Pitinga representam, portanto, um caso sem precedentes. Tanto no AGN, quanto nos pegmatitos, o F promoveu enriquecimento nos elementos do grupo 1 da tabela periódica (Li, Na, K, Rb e Cs) observada pela correlação estatística >0,94. Antipin *et al.* (2006) verificam que as rochas enriquecidas em F e com cristalização de criolita, normalmente possuem a mesma paragênese encontrada nos pegmatitos do AGN, inclusive pelos fluoretos de ETR.

Quando comparados os teores dos elementos menores e traço dos pegmatitos do AGN com

pegmatitos enriquecidos em ETR de outras localidades (Tab. 9), verifica-se, mais uma vez, a singularidade de Pitinga. Onde os pegmatitos têm conteúdos de Li, Rb, Cs, Be, Ba, Zr, Nb, Ta muito elevados, sobretudo no PEG ANF e PEG POL. Nas amostras PEG CRIO observa-se enriquecimento em Rb, Be e Ba, em comparação com os pegmatitos das outras localidades.

Os ETR formam complexos com os elementos alcalinos e com o F, e estes migram para as porções apicais das intrusões graníticas (Mineyev, 1963). De acordo com Wood (1990), os ETRP são mais fortemente complexados pelo F do que os ETRL. Explica-se, assim, a maior riqueza do AGN em ETRL e dos pegmatitos em ETRP, pois estes tenderão a permanecer no magma na forma de complexos, ao invés de serem incorporados nos minerais mais precoces. Algumas amostras dos pegmatitos PEG ANF e PEG POL apresentaram o padrão de efeito *tetrad* do tipo M, o mesmo reconhecido por Costi (2000) no AGN e por Nardi *et al.* (2012) nos zircões deste granito. Segundo Wood (1990), fluidos contendo teores significativos de F acarretam variações na estabilidade de complexos de ETR promovendo seu fracionamento pelo efeito *tetrad* (Masuda *et al.*, 1987). Este efeito decorre da interação do F com os elétrons do subnível 4f dos ETR e do Y, promovendo a maior ou menor estabilidade dos complexos, atuando em 4 tétrades (La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho e Er-Lu) e possuindo os padrões M e W. Segundo Irber (1999), em granitos altamente evoluídos somente o tipo M é conhecido.

A sequência evolutiva sugerida pelas características modais e texturais AGN, PEG ANF, PEG POL e PEG CRIO é corroborada pelos dados de química mineral e geoquímica de rocha. O PEG CRIO pode representar o líquido magmático mais evoluído do sistema albíta granito. Portanto, o extremo enriquecimento em F - defendido por Lenharo (1998) e Costi (2000) e contestado por Bastos Neto *et al.* (2009) - pode ter ocorrido, mas em porções muito restritas do magma que geraram apenas estes pequenos pegmatitos. Por outro lado, a possibilidade de refusão de zonas mais ricas em F não pode ser descartada.

Tabela 9. Comparação das concentrações de alguns elementos traço nos pegmatitos do albíta granito com outros pegmatitos graníticos enriquecidos em ETR (dados em Ercit, 2005).

Table 9. Comparison of some trace elements in the pegmatites from the albite enriched granite with others ETR enriched granitic pegmatites (data in Ercit, 2005).

Pegmatito	Li(ppm)	Rb	Cs	Be	Ba	Zr	Nb	Ta	Th	U
1	-	63	-	-	5,29	245	554	-	1910	93
2	8	90	20	-	-	-	nd	nd	-	-
3	16	80	20	-	-	-	nd	nd	-	-
4	210	180	-	<35	-	380	40-600	15-60	-	-
5	832	>1000	108	34,6	12	5747	>1000	237	1634	284
6	7134	>1000	250	728	24	1292	>1000	196	1272	77
7	193	317	6,9	12	40	26	160	3,4	193	1,8

1- Pegmatito subalcalino, Mt. Bisson, Canadá; 2 - Pegmatito plagioclásio-microclínio, Kheto-Lambino, Rússia; 3 - Pegmatito plagioclásio-muscovita, Northern Karelia, Rússia; 4 - Pegmatito albíta-amazonita, West Keivy, Rússia; 5 - PEG ANF; 6 - PEG POL; 7 - PEG CRIO; "-" não analisado; "nd" não detectado.

5 Conclusões

Os pegmatitos deste estudo enquadram-se na classificação CMS (Dill, 2016) como pegmatitos do tipo 24d E (hospedados em rochas ígneas alcalinas e portadores de minérios de ETR-Y). Eles pertencem à classe Elementos Raros e à família NYF (Cerný & Ercit, 2005), pois são ricos em ETR, Nb, Y e F, estão associados a granitos do tipo-A e a ambientes com baixas pressões e temperaturas.

As diferenças na composição e nos valores modais dos pegmatitos possibilitaram separá-los nos grupos: PEG ANF (rico em anfibólio, com valores intermediários de K e Na), PEG POL (rico em polilitonita, com altos valores de K) e PEG CRIO (rico em criolita, com altos valores de Na).

Os ETR + Y aumentam na seguinte ordem: AGN, PEG CRIO, PEG ANF e PEG POL, sendo que os ETRL empobrecem nas fases finais, enquanto que os ETRP e o Y enriquecem nestas fases mais tardias. Dentre estes elementos, destacam-se os mais altos teores em Dy, Er e Yb na xenotima, na gagarinita e nas análises de rocha total, independentemente dos valores modais destes minerais, já que os ETR também têm valores significativos na maioria dos demais minerais analisados. Relativamente aos padrões de distribuição dos ETR, foi possível constatar que apresentam sempre uma significativa anomalia negativa de Eu, tanto em análises de rocha total, quanto nas análises dos minerais, sendo esta, uma característica de rochas com altos teores de F. Os conteúdos de F dos pegmatitos do depósito Madeira são os mais elevados já descritos na literatura, atestando a singularidade destes

corpos. Estes altos teores promoveram o enriquecimento em Li, Na, K, Rb e Cs.

A sequência evolutiva AGN, PEG ANF, PEG POL e PEG CRIO é confirmada pelos dados de química mineral e geoquímica de rocha. O PEG CRIO pode representar o líquido magmático mais evoluído do sistema albíta granito, onde o extremo enriquecimento em F ocorreu em porções muito restritas do magma, gerando estes pegmatitos. Porém, a possibilidade de refusão de zonas mais ricas em F não pode ser desconsiderada.

A comparação das paragêneses e da geoquímica da rocha encaixante com a dos pegmatitos deixa claro que, o albíta granito é a rocha parental dos pegmatitos.

Agradecimentos. Esta pesquisa foi financiada pelo CNPq através do projeto nº 405839/2013-8. Os autores agradecem à Mineração Taboca Ltda. pelo apoio aos trabalhos de campo.

Referências bibliográficas

- Anders, E. & Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197-214.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W. & Nichols M.C. 1999. *Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, Tucson Arizona, USA*. Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/galena.pdf>>. Acesso em 10 out. 2017.
- Antipin, V.S., Savina, E.A. & Mitichkin, M.A. 2006. Geochemistry and formation conditions of rare-metal granites with various fluorine-

- bearing minerals (fluorite, topaz, and cryolite). *Geochemistry International*, 44(10): 965-975.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Pires A.C., Barbanson, L. & Chauvet, A. 2012. F-Rich xenotime from the world-class Madeira Nb-Ta-Sn deposit associated with the albite-enriched granite at Pitinga, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 50: 1453-1466.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Ronchi, L.H., Lima, E.F. & Frantz, J.C. 2009. The world-class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga mining district, Amazonas State, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 47(6): 1329-1357.
- Bastos Neto, A.C., Ferron, J.M.M., Chauvet, A., Chemale J.F., de Lima, E.F., Barbanson, L. & Costa, C.F.M. 2014. U-Pb dating of the Madeira Suite and structural control of the albite-enriched granite at Pitinga (Amazonia, Brazil): Evolution of the A-type magmatism and implications for the genesis of the Madeira Sn-Ta-Nb (REE, cryolite) world-class deposit. *The Canadian Mineralogist*, 31: 119-127.
- Boggild, O.B. 1953. The mineralogy of Greenland. *Medd Gronland*, 149(3): 1-442.
- Brigatti, M.F., Caprilli, E., Malferrari, D., Medici, L. & Poppi, L. 2005. Crystal structure and chemistry of trillithionite-2M2 and polyolithionite-2M2. *European Journal of Mineralogy*, 17(3): 475-481.
- Cerný, P. & Ercit, T.S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43: 2005-2026.
- Costi, H.T. 2000. *Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albite granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Belém, 345p. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará.
- 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. *The Canadian Mineralogist*, 47(6): 1301-1327.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. 1992. *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. England, Longman, 558p.
- Dill, H.G. 2010. The chessboard classification scheme of mineral deposits: mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100: 1-420.
- Dill, H.G. 2015. Pegmatites and aplites: Their genetic and applied ore geology. *Ore Geology Reviews*, 69: 417-561.
- Dill, H.G. 2016. The CMS classification scheme (Chemical composition–Mineral assemblage–Structural geology)–linking geology to mineralogy of pegmatitic and aplitic rocks. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 193(3): 231-263.
- Dunn, P.J. 1976. Genthelvitite and the helvitite group. *Mineralogical Magazine*, 40: 627-636.
- Ercit, T.S. 2005. REE-enriched granitic pegmatites. *Rare-element geochemistry and mineral deposits: Geological Association of Canada*, 17: 175-199.
- Ferron, J.M.T.M. 2006. *Geologia Regional, geoquímica e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas paleoproterozóicas da província Pitinga, cráton Amazônico*. Porto Alegre, 331p. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ferron, J.M.T., Bastos Neto, A.C., Lima, E.F., Nardi, L.V., Costi, H.T., Pierosan, R. & Prado, M. 2010. Petrology, geochemistry, and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks (1.89–1.88 Ga) of the Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 29(2): 483-497.
- Ferron, J.M.T., Bastos Neto, A.C., Lima, E.F., Costa, H.T., Moura, C.A.V., Prado, M. & Galarza, M.A. 2016. Geologia e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas ácidas a intermediárias Paleoproterozóicas da Província Pitinga, Cráton Amazônico. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(3), 499-512.
- Foster, M.D. 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 354: 11-49.
- Frank-Kamenetskii, O.V., Fundamenskii, V.S.,

- Tsytsenko, A.K. & Frank-Kamenetskii, V.A. 1994. Crystal structure of gagarinite from precision X-ray data: structural changes in the NaCaTRF_6 - $\text{Na}_{1.5}\text{TR}_{1.5}\text{F}_6$ series. *Crystallography Reports*, 39: 923-928.
- Goodenough, K.M., Upton, B.G.J. & Ellam, R.M. 2000. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, 51(3): 205-221.
- Gundsambuu, T. 1974. Genetic relationship between the tin-tungsten deposits and granitic magmatism of Mongolia. *Geological Survey*, 99-103.
- Haarpala, I. 1966. On the granitic pegmatites in the Peraseinajoki-Alavus area, south Pohjanmaa, Finland. *Bulletin de la Commission Géologique de Finlande*, 224: 1-98.
- Hassan, I. & Grundy, H.D. 1985. The crystal structures of helvite group minerals. *American Mineralogist*, 70: 186-192.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C. & Welch, M.D. 2012. Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist*, 97: 2031-2048.
- Henderson, C.M.B., Martin, J.S. & Mason, R.A. 1989. Compositional relations in Li-micas from S.W. England and France: an ion and electron microprobe study. *Mineralogical Magazine*, 53: 427-49.
- Holland, T.J.B. & Redfern, S.A.T. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61: 65-77.
- Horbe, M.A., Horbe A.C., Teixeira J.T. & Costi H.T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2, 1985, Belém. *Anais...* Belém, SBG, v. 3, p. 284-320.
- Hughes, J.M. & Drexler, J.W. 1994. Refinement of the structure of gargarinite-(Y), $\text{Na}_x(\text{Ca}_x\text{REE}_{(\text{sub } 2-x)})\text{F}_6$. *The Canadian Mineralogist* 32(3): 563-565.
- Irber, W. 1999. The lanthanide *tetrad* effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 489-508.
- Jahns, R.H. 1953. The genesis of pegmatites. *American Mineralogist*, 38: 1078-1112.
- Jambor, J.L., Roberts, A.C., Owens, D.R. & Grice, J.D. 1996. Zajacite-(Ce), a new rare-earth fluoride from the Strange Lake Deposit, Quebec-Labrador. *The Canadian Mineralogist*, 34(6): 1299-1304.
- Kabalov, Y.K., Sokolova, E.V. & Grigor'ev, A.P. 1993. Determination of the crystal structure of new mineral $\text{Na}_{1.23}\text{Ca}_{0.12}\text{Y}_{1.28}\text{TR}_{0.24}\text{F}_6$ by means of Rietveld refinement. *Doklady Akademii Nauk*, 330(6): 713-715.
- Lenharo, S.L.R. 1998. *Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. São Paulo, 290p. Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- London, D. & Kontak, D.J. 2012. Granitic pegmatites: scientific wonders and economic bonanzas. *Elements*, 8(4): 257-261.
- Levillain, C., Maurel, P. & Menil, F. 1981. Mössbauer studies of synthetic and natural micas on the polythionite-siderophyllite join. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7: 71-76.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. & Takenaka, T. 1987. Lanthanide *tetrad* effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochemical Journal* 21(3): 119-124.
- Mineyev, D.A. 1963. Geochemical differentiation of rare earths. *Geochemistry*, 1: 1129-1149.
- Minuzzi, O.R.R. 2005. *Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfácies albita granito de núcleo, mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Porto Alegre, 249p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Minuzzi, O.R.R., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P. & Flores, J.A.A. 2006. O depósito criolítico maciço e o minério disseminado de criolita da mina Pitinga. *Revista Brasileira de Geociências*, 36: 104-123.
- Minuzzi, O.R.R., Bastos Neto, A.C., Formoso, M.L.L., Andrade, S., Janasi, V. & Flores, J.A. A. 2008. Rare earth elements and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga mine. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80: 719-733.
- Mulligan, R. 1965. Geology of Canadian lithium

- deposits. *Economic Geology*, 21: 1-131.
- Nardi, L.V., Formoso, M.L., Jarvis, K., Oliveira, L., Bastos Neto, A.C. & Fontana, E. 2012. REE, Y, Nb, U, and Th contents and *tetrad* effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal-cryolite mineralized granites from the Pitinga mine, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 33: 34-42.
- Neiva, A.M. 2013. Micas, feldspars and columbite-tantalite minerals from the zoned granitic lepidolite-subtype pegmatite at Namivo, Alto Ligonha, Mozambique. *European Journal of Mineralogy*, 25(6): 967-985.
- Oberti, R., Cámara, F., Ottolini, L. & Caballero, J.M. 2003. Lithium in amphiboles. *European Journal of Mineralogy*, 15: 309-319.
- Ogunleye, P.O., Garba, I. & Ike, E.C. 2006. Factors contributing to enrichment and crystallization of niobium in pyrochlore in the Kaffo albite arfvedsonite granite, Ririwai Complex, Younger Granites province of Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 44(3): 372-382.
- Pires, A.C., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Botelho, N.F. & Minuzzi, O.R.R. 2006. Gagarinita-(Y) com polimorfo de fluocerita: provável caso de formação de um novo mineral por exsolução de ETRL a partir de fluoreto de ETRP (mina Pitinga – AM). *Revista Brasileira de Geociências*, 36: 141-149.
- 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*. Porto Alegre, 199p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Pyatenko, Y.A. & Voronkov, A.A. 1962. The formula of gagarinite. *Journal of Structural Chemistry*, 3: 696-697.
- Raimbault, L. & Bilal, E. 1993. Trace element contents of helvite-group minerals from metasomatic albitites and hydrothermal veins at Sucuri, Brazil and Dajishan, China. *The Canadian Mineralogist*, 31: 119-127.
- Ronchi, F.C. 2017. *Controle estrutural dos pegmatitos terras raras associados ao granito madeira, Mina de Pitinga, Amazonas, Brasil*. Porto Alegre, 56p. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ronchi, L.H., Bastos Neto, A.C., Gedoz, S.C., Weber, M.L., Pereira, V.P. & Andrek, M. 2011. A Transição Magmático-Hidrotermal Registrada por Inclusões Fluidas no Albita-Granito de Núcleo, Mina Pitinga, Amazonas. In: *Contribuições à metalogenia do Brasil*. Porto Alegre, Instituto de Geociências, UFRGS, Cap. X, 18p.
- Rosenberg, P.E. & Foit, F.F. 1977. Fe²⁺-F avoidance in silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 345-346.
- Schuck, C. 2015. *Contribuição à mineralogia do albita granito madeira (mina Pitinga, Amazonas): estudo do anfibólio, biotita e polilitionita*. Porto Alegre, 87p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Sharygin, V.V., Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Rusakov, V.S., Ksenofontov, D.A., Nigmatulina, E.N. & Pushcharovsky, D.Y. 2016. Lithium-containing Na-Fe-amphibole from cryolite rocks of the Katugin rare-metal deposit (Transbaikalia, Russia): chemical features and crystal structure. *Russian Geology and Geophysics*, 57: 1191-1203.
- Staatz, M.H. & Trites, A.F. 1955. Geology of the Quartz Creek pegmatite district, Gunnison country, Colorado. *U.S. Geological Survey*, 26: 1-111.
- Tait, K.T., Barkley, M.C., Thompson, R.M., Origlieri, M.J., Evans, S.H., Prewitt, C.T. & Yang, H. 2011. Bobdownsite, a new mineral species from Big Fish River, Yukon, Canada, and its structural relationship with whitlockite-type compounds. *The Canadian Mineralogist*, 49(4): 1065-1078.
- Teixeira, J.T., Costi, H.T., Minuzzi, O.R.R. & Soares, E.A.A. 1992. Depósitos Primários de Criolita, Cassiterita, Xenotima e Columbita em Apogranito- Mina de Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1992, São Paulo. *Anais...* São Paulo, SBG. v. 37, p. 212-213.
- Tindle, A.G. & Webb, P.C. 1990. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. *European Journal of Mineralogy*,

2: 595-610.

Tischendorf, G., Förster, H.J., Gottesmann, B. & Rieder, M. 2007. True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 71: 285–320.

Voronkov, A.A., Shumyatskaya, N.G. & Pyatenko, Y.A. 1962. Crystal structure of gagarinite. *Journal of Structural Chemistry*, 3(6): 665-669.

Wood S.A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium-2: Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturated water pressure. *Chemical Geology*, 88: 99-125.