

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

**ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA DO DEPÓSITO
de Sn-Nb-Ta-(criolita, ETR, U, Th) MADEIRA, MINA PITINGA
(AM).**

**MARLON ANDREK DA SILVA
ALVES**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto.
CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira.

Porto Alegre – 2016

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

**ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA DO DEPÓSITO
de Sn-Nb-Ta-(criolita, ETR, U, Th) MADEIRA, MINA PITINGA
(AM).**

**MARLON ANDREK DA SILVA
ALVES**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto
CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudio Gerheim Porto – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. José Carlos Frantz – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Norberto Dani – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Alves, Marlon Andrek

Alteração intempérica do depósito de sn-nb-ta-(criolita, etr, u, th) madeira mina pitinga (Am).

. / Marlon Andrek Alves. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.
[87 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es): Artur Cezar Bastos Neto

Coorientador(es): Vitor Paulo Pereira

1. Geoquímica 2. Intemperismo 3. Lateritização 4. Pitinga I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Miriam Alves

CRB 10/1947

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço à “primeira instância”, a UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL que sempre me propiciou condições e oportunidades inigualáveis incluindo o Programa de Pós-graduação em Geociências (PPGeo/UFRGS).

Ao meu Orientador Artur Cezar Bastos Neto por todo o suporte e inteligência compartilhada, ao meu Co-orientador Vitor Paulo Pereira por todo o trabalho realizado, redigindo textos e ao Egydio Menegotto por todo o aprendizado, dedicação e acompanhamento. A essas três pessoas, o meu mais profundo agradecimento.

A toda minha família, principalmente aos meus pais Evangelista Maria da Silva Alves, Wilson Rodrigues Alves, esposa Flaize de Oliveira Alves, e aos meus filhos Thalles, Thais de Oliveira e Maria Vitoria.

Às três Ordens, as quais sou membro: (GLEPA - Loja Maçonica Lealdade e Justiça nº61, Ordem Rosa Cruz – AMORC “Antiga e Mística Ordem Rosae Crucis” e Illuminati Order International, e sempre mais importante, a G.´A.´D.´U.´., por tudo, mas principalmente pelo dom da vida, do aperfeiçoamento da Moralidade, do conhecimento, e sempre me proporcionando a busca pela Luz e a Verdade.

"Pessoas 100% JUSTAS E PERFEITAS, não mentem, não bebem, não brigam, não disctem, não erram, enão existem! Portanto o desbaste da pedra bruta deve ser diário e contínuo".
Desconhecido

"Às vezes, para se conhecer a verdadeira luz, é preciso antes passar pela mais profunda escuridão".
André Victor

"Todos nós temos tanto a luz e a escuridão dentro de nós. O que importa é a parte que nós escolhemos em agir. Isso é o que realmente somos".
Buda

RESUMO

A dissertação versa sobre a lateritização do depósito Madeira que ocorre associado à fácies albíta granito do granito Madeira (tipo A, ~ 1,82 Ga). O depósito Madeira situa-se na floresta amazônica, onde intemperismo químico é intenso e lateritização é um importante processo de formação de depósitos minerais. Este depósito representa um caso particular, onde a rocha-mãe é um depósito mineral; assim, mineralização primária e mineralização laterítica ocorrem no mesmo perfil. A rocha-mãe tem uma associação mineral incomum, que inclui quartzo, albíta, k-feldspato, zircão, criolita (Na_3AlF_6), fluorita, polilitionite, riebeckita rica em Zn, F-anita rica em Zn, torita, cassiterita, pirocloro, columbita, xenotima, gagarinita-(Y), fluocerita-(Ce) e genthelvite. Uma característica importante da rocha é a sua riqueza em flúor (2 a 6% em peso), principalmente sob a forma de criolita ou fluoroita na matriz. Inicialmente foram investigadas as alterações micromorfológicas destes minerais ao longo de perfis de intemperismo. Em seguida, os realizados estudos geoquímicos em perfis selecionados. Os dados químicos foram convertidos em proporções volumétricas para quantificar as variações nos teores de elementos em amostras com diferentes graus de lateritização, e foram realizados cálculos de balanço de massa tendo o Al como elemento de referência. Desta forma, foram obtidas muitas informações sobre os processos que atuaram na formação do perfil laterítico a partir do depósito Madeira. A rocha-mãe representava claramente um sistema aluminoso com quantidades mais baixas de Fe. A perda total de álcalis e perda parcial de SiO_2 originou argilas caulínicas. A razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2$ foi adequada para a geração de minerais de argila aluminosos com estrutura 1:1, tais como a caulinita. Com a maior perda de SiO_2 na parte superior do perfil ocorreu a formação de gibsitita. Hematita é principal mineral de ferro formado porque o meio foi alcalino com alta razão $\text{OH}/\text{Fe} (>2)$. A lixiviação de elementos alcalinos conduziu ao enriquecimento relativo de alguns elementos economicamente importantes, tais como Sn, Nb e ETR. No entanto, a distribuição de alguns metais, tais como o Pb, Zn e ETR, difere do padrão normalmente esperado no intemperismo, o que pode ser explicado por algumas características especiais da paragênese e pela alta atividade de F nas soluções, que influenciou os processos intempéricos de duas maneiras diferentes: intensa corrosão até mesmo de minerais muito resistentes e formação de complexos estáveis, especialmente com cátions duros, tais como os ETR.

Palavras-chave: geoquímica; intemperismo; lateritização; balanço de massa; granito Madeira; Pitinga; Amazonas.

ABSTRACT

The paper deals on the laterization of the Madeira deposit associated with the albite-enriched granite facies of the A-type Madeira granite (~1.82 Ga). The Madeira deposit is located in the Amazon rain forest, where chemical weathering is intensive and lateritization is a major process of ore deposit formation. This deposit represents a particular case, where the parent rock is an ore deposit; thus primary mineralization and lateritic mineralization occur in the same profile. The parent rock has an unusual mineral association, which includes quartz, albite, k-feldspar, zircon, cryolite (Na_3AlF_6), fluorite, polythionite, Zn-rich riebeckite, Zn-F-rich annite, thorite, cassiterite, pyrochlore, columbite, xenotime, gagarinite-(Y), fluocerite-(Ce), and genthelvite. An important feature of the rock is the F richness (2 to 6% wt) mainly in the form of cryolite or fluorspar in the matrix. We first investigated the micromorphological changes of these minerals throughout the soil profile and then focused the geochemical studies in selected profiles. The chemical data were converted into volumetric proportions to quantify the variations in element contents in samples with different degrees of lateritization, and we performed mass balance calculations with Al as the reference element. In this way, we obtain many new constraints on the processes that formed the weathering profile from the Madeira deposit. The parental rock was a clearly aluminous system with lower amounts of Fe. The total loss of alkalis and partial loss of SiO_2 created kaolinitic clay minerals. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio ≈ 2 was suitable for generating aluminous clay minerals with 1:1 structures, such as kaolinite. Greater losses of SiO_2 occurred and gibbsite formed at the top of the weathering profiles. Hematite formed as the main ferric mineral because the medium was alkaline with a high OH/Fe ratio (> 2). The leaching of alkaline elements led to relative enrichment in some economically important elements, such as Sn, Nb, and REEs, in the lateritic profiles. However, the distribution of some of the metals, such as Pb, Zn, and REEs, in the weathering profile is very unusual and may be explained by some special characteristics of the paragenesis and the high activity of F in the solutions, which greatly influenced the weathering processes in two different ways. This halogen was responsible for the intense corrosion of even very resistant minerals and formed stable complexes, especially with hard cations such as REEs.

Key-words: geochemistry; weathering; laterization; mass balance; Madeira granite; Pitinga; Amazonas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Mapa de localização da área de Pitinga (Ferron 2008). _____	10
Figura 1.2 - Províncias geocronológicas do Craton Amazônico. A) segundo Tassinari et al. (1999) e B) segundo Santos et al. (2000). _____	14
Figura 1.3 - Mapa geológico do distrito mineiro de Pitinga (Ferron et al. 2008). Os pontos negros marcam a megaestrutura referida no texto. _____	16
Figura 1.4 - Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa (modificado de Costi 2000). _____	18
Figura 1.5 - Mapa geológico da fácies albita granito (Minuzzi 2005). _____	19
Figura 1.6 - Perfil N-S do albita granito (Minuzzi 2005). _____	21
Figura 1.7 – Paragênese mineral na parte central da fácies albita granito de núcleo (Bastos Neto et al. 2009). _____	23
Figura 1.8 – Fotomicrografias do núcleo do albita-granito enriquecido (AGN). _____	24
Figura 1.9 - Fotomicrografias de albita-granito de núcleo enriquecido (AGN). _____	25
Figura 1.10 - Diagrama com a classificação Nb x Pb x U (Hogarth 1977) mostrando a tendência da alteração do pirocloro (X) U-Pb-pirocloro; (O) Pb-U-pirocloro; (+) U-pirocloro. Fonte: Minuzzi (2005). _____	27
Figura 1.11 - Diagramas Binários das variedades de pirocloro do albita granito de núcleo enriquecido (AGN) e o albita granite enriquecido de transição (AGT), segundo Minuzzi (2005). _____	28
Figura 1.12 – Composição isotópica da água calculada a partir da mica da auréola pegmatóide, plotada no diagrama δD vs $\delta^{18}O$ (Rollinson 1993), segundo Bastos Neto et al. 2005. _____	29
Figura 1.13 - Perfil do stock granítico de Ivigtut e do depósito criolítico segundo Goodenough et al. (2000) _	31
Figura 1.14 - Perfil do depósito criolítico de Ivigtut segundo Pauly e Bailey (1999). _____	32
Figura 1.15- (A) Perfil esquemático do perfil de alteração: (A) Mathieu et al., 1995; (B) Horbe e Costa (1997, 1999). _____	34
Figura 1.16 – Fotografia com imagem do local de coleta das amostras dos perfis P4 e P5. O número das amostras é crescente a partir da base para o topo no perfil P4 e da esquerda para a direita no perfil P5. ____	49

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de um artigo submetido para o *Journal of Geochemical Exploration* (periódico internacional *qualis* B1), intitulado: **Weathering of the Madeira world-class Sn-Nb-Ta (cryolite, REE, U, Th) deposit, Pitinga Mine (Amazon, Brazil)**. A dissertação é composta pelos capítulos abaixo. As referências ao final deste volume são aquelas que não constam no artigo científico.

Capítulo 1. INTRODUÇÃO: Neste capítulo são apresentados os seguintes tópicos: (i) Localização da área de estudo; (ii) Breve histórico e reservas da Mina Pitinga, (iii) Objetivos e Justificativas.

Capítulo 2. TRABALHOS ANTERIORES: Este capítulo contém os seguintes tópicos: (i) Contexto geológico; (ii) Depósito Madeira; (iii) Alteração intempérica do Depósito Madeira; (iv) Comportamento do flúor e de alguns metais no intemperismo.

Capítulo 3. MATERIAIS E MÉTODOS: Neste capítulo se discorre sobre as atividades de campo e laboratório, assim como as técnicas analíticas utilizadas, conforme segue: (i) determinação de densidades; (ii) caracterização mineralógica utilizando lupa binocular, microscópio óptico, difração de raios X, microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) e microsonda eletrônica; (iii) análises de rocha total por fluorescência de raios X, inductively coupled plasma (ICP-MS). (iv) Além disso, com base nos resultados das análises químicas e valores das densidades, foram realizados cálculos de balanço de massa segundo Gresens (1967).

Capítulo 4. ARTIGO CIENTÍFICO: Artigo submetido à revista *Journal of Geochemical Exploration*, conforme requisito para obtenção do título de mestre pelo Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS. Este artigo está contido no corpo principal da dissertação e se intitula “Alteração Intempérica do Depósito de Sn-Nb-Ta-(criolita, ETR, U, Th) Madeira, Mina Pitinga (AM).

SUMÁRIO

Agradecimentos	3
Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	7
Organização da dissertação	8
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Localização da área de estudo	11
1.2 Breve histórico e reservas da Mina Pitinga	11
1.3 Objetivos e Justificativas	12
2 TRABALHOS ANTERIORES	13
2.1 Contexto Geológico	13
2.2 Depósito Madeira	21
2.4 Alteração Intempérica do Depósito Madeira	33
2.4 Comportamentos do flúor e de alguns metais no Intemperismo	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4 ARTIGO CIENTÍFICO	51
ABSTRACT	51
1 INTRODUCTION	51
2 BACKGROUND INFORMATION	53
2.1 Climate, landscape, and geological setting	53
2.2 Lateritic profile on the albite-enriched granite	56
3 MATERIALS AND METHODS	57
4 RESULTS	58
4.1 Mineralogy and micromorphology of the lateritic profile	58
4.2 Geochemistry	63
4.3 Mass balance in the FC-11 profile	73
5 DISCUSSION	76
5 CONCLUSIONS	78
REFERENCES	79
5 REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A mina Pitinga situa-se no Estado do Amazonas, a 325 km a norte de Manaus, no município de Presidente Figueiredo (Fig. 1.1). As coordenadas geográficas centrais são 0°45'S e 60°00'W. O distrito mineiro faz parte das Folhas SA. 20-X-B (Rio Alalaú), SA. 20-X-D (Rio Curiaú), SA. 21-V-A (Rio Pitinga ou Jatapu) e SA. 21-V-C (Rio Capucapu).

O acesso a partir de Manaus é efetuado pela BR-174 (asfaltada) até o km 259, onde se toma estrada não pavimentada que segue para leste por de 42 km até o início da área de domínio da Mineração Taboca S.A. O trecho do km 202 da BR-174 até este local situa-se na Reserva Waimiri-Atroari, onde o tráfego só é permitido das 06h00min às 18h00min. Da entrada da área de domínio da mineração, segue-se por mais 24 km por estradas internas até alcançar a Vila Pitinga e a mina a céu aberto.

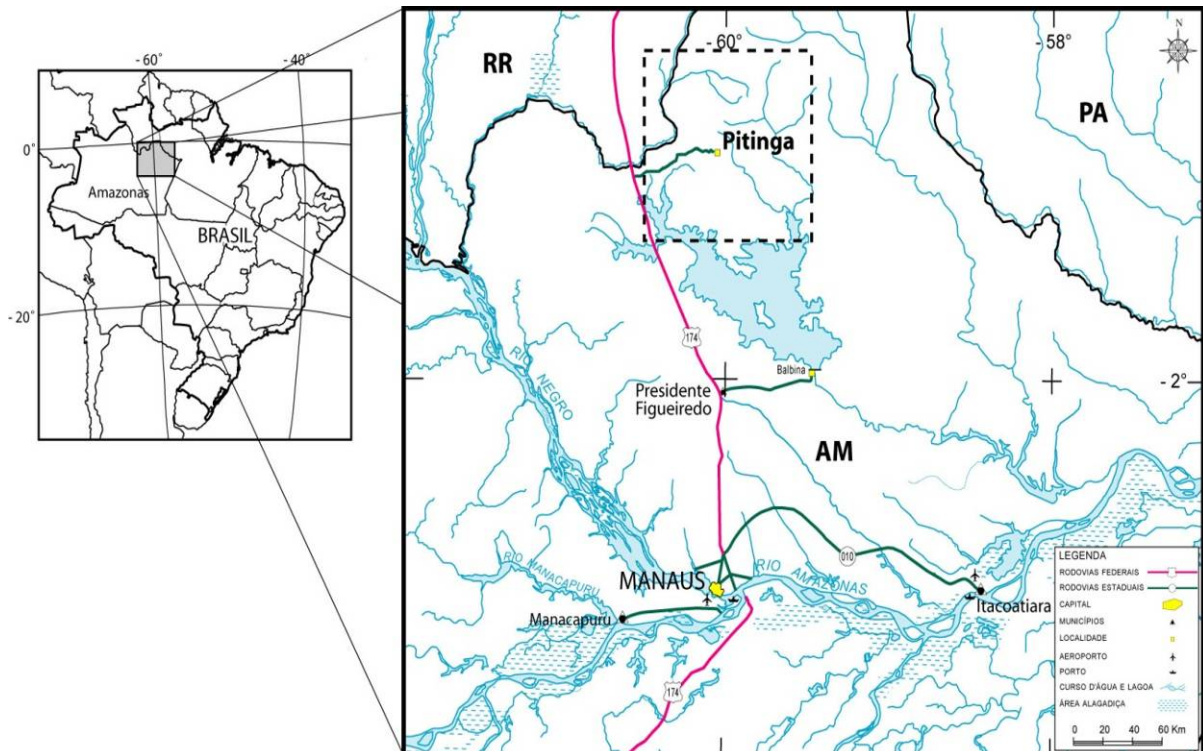


Figura 1.1- Mapa de localização da área de Pitinga (Ferron 2008).

1.2 BREVE HISTÓRICO E RESERVAS DA MINA PITINGA

A história do distrito mineiro iniciou com a descoberta de cassiterita aluvionar pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais- CPRM, durante a realização de projeto de mapeamento geológico básico (Veiga Jr. *et al.*, 1979). Ainda em 1979, a Paranapanema S.A. iniciou a pesquisa em áreas adquiridas da CPRM e em áreas mais a oeste, até a divisa com os índios Waimiri-Atroaris. Em 1982, já eram conhecidas reservas aluvionares e iniciava-se o ciclo produtivo do estanho aluvionar. Neste mesmo ano, foi descoberta a mineralização aluvionar do igarapé Madeira, que drena a serra do Madeira. Em 1983, foi descoberto o minério primário, associado à fácies albíta granito do granito Madeira. A criolita disseminada nesta rocha foi identificada em 1986, pelo professor Marcondes Costa da UFPA. Em 1989, as sondagens revelaram a ocorrência de corpos de criolita maciças subsequentemente investigados por 57 furos que permitiram a definição do depósito criolítico maciço (DCM).

O depósito polimetálico associado ao albíta granito, o Depósito Madeira, é de classe mundial com 164 milhões de toneladas de minério disseminado, com um grau de 0,17% de Sn (cassiterita). Nióbio e Ta (pirocloro e columbita) são explorados como subprodutos. F (criolita - Na_3AlF_6), e Y e REE (xenotímio e gagarinita-Y), Zr e U (zircão), Th (torita), e Li (polilitonita) são potenciais subprodutos do minério disseminado. Além disso, na porção central da jazida do granito Madeira, ocorre um depósito de criolita maciça (DCM) com 10 milhões de toneladas, com um grau de 31,9% de Na_3AlF_6 .

A mina Pitinga é explorada pela Mineração Taboca Ltda e é a maior produtora de cassiterita do Brasil. Recentemente foram esgotadas as últimas reservas dos minérios intemperizados e aluvionar, ambos sem criolita, e estão sendo ampliadas as operações de britagem e moagem de rocha sã (com criolita), partindo para o projeto pleno que prevê a lavra de cerca de 8,4 milhões de toneladas/ano de ROM com teores de 0,175% de Sn; 0,223 de Nb_2O_5 ; 0,028 de Ta_2O_5 ; e 4,2 % de criolita (minério disseminado). O processamento metalúrgico do minério de Nb-Ta já é efetuado em Pitinga sendo o de Sn realizado em São Paulo.

A exploração do DCM ocorrerá dentro de 2 a 3 anos, quando ele for atingido pela cava da mina. Em áreas próximas, foram cubados depósitos de bauxita. A exploração da criolita, matéria prima fundamental na metalurgia do alumínio, é, portanto estratégica para o distrito. A criolita é um aluminofluoreto de sódio (Na_3AlF_6) composto idealmente (em peso) por 32,85 % Na, 12,85 % Al e 54,30 % F (Mineralogy Database 2005). O nome deriva do grego *krios* (gelo) e *lithos* (pedra), em referência ao brilho e ao índice de refração serem

semelhantes aos do gelo. A criolita pura é incolor a branca; com impurezas, é vermelha, marrom ou preta. A densidade varia de 2,95 a 3,01 g/cm³ e a dureza de 2,5 a 3. O sistema de cristalização é monoclinico, com transição reversível para o sistema cúbico a 565 °C ± 5°C. Sob aquecimento gradual produz luminescência amarela que desaparece em temperaturas mais elevadas. A fusão ocorre a 1000°C com expansão de volume de 41%. Até a revisão de Bailey (1980), eram conhecidas apenas 18 ocorrências de criolita. A jazida de Ivigtut (Groenlândia) foi à única explorada, desde o início do século passado até 1986. O depósito de Pitanga é o segundo caso mundial com importância econômica.

1.3 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.

Como descrito acima, o depósito Madeira é caracterizado por possuir composição geoquímica e paragênese muito particulares, o que faz com que o estudo de sua alteração intempérica constitua um tema científico dos mais originais. Portanto, não é de se estranhar que Horbe (1995) e Horbe e Costa (1997, 1999) tenham realizados estudos sobre a alteração intempérica do albita granito e depósito associado pouco tempo após a descoberta do depósito. Estes estudos, realizados com grande maestria, foram essencialmente focados na evolução geoquímica do processo de alteração. Passados 20 anos, nenhum outro estudo sobre a alteração do depósito Madeira foi realizado. Por outro lado, mais de uma dezena de estudos detalhados sobre a rocha sã foram desenvolvidos.

Os estudos detalhados acima mencionados revelaram que a evolução geoquímica e mineralógica do depósito Madeira foi extremamente complexa e que há uma série de aspectos que devem ser considerados no estudo da alteração intempérica deste material geológico. São exemplos destes aspectos (1) a distribuição muito irregular do zircão, que não recomenda a utilização do zircônio para cálculos de balanço de massa, (2) a riqueza da rocha em F (até 5% peso), na forma de criolita e/ou fluorita disseminadas na matriz (ambas constituindo no mínimo 5% p. vol.), presente em quantidade suficiente para influenciar na alteração dos minerais da rocha primária e na formação de complexos com diversos dos metais presentes no depósito, (3) a distribuição mineralógica e a evolução geoquímica de elementos como Pb, U, Th, Nb, Zn e ETR que são muito mais complexas do que anteriormente suposto.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar o processo de alteração intempérica do depósito Madeira, com enfoques na evolução mineralógica, na influência do F no processo, seja na corrosão dos minerais, seja na redistribuição dos metais através da formação de complexos e na distribuição química e mineralógica dos ETR.

Para atingir o objetivo acima, a investigação foi focada em perfis de solo selecionados, nos quais foi realizado o estudo mineralógico e um grande número de análises químicas de rocha total por perfil. As variações nas concentrações de elementos em amostras com diferentes graus de alteração foram tratadas por conversão os dados em proporção volumétrica e o balanço de massa foi efetuado utilizando o Al como elemento de referência. Estes procedimentos permitiram a obtenção de muitas informações novas que, por sua vez, permitiram um grande avanço no entendimento dos processos que formaram o solo associado ao depósito Madeira.

2 TRABALHOS ANTERIORES

2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

O *Craton* Amazônico (Fig. 1.2) situa-se na porção norte da Plataforma Sul-Americana (Almeida *et al.*, 1981). É uma das maiores áreas cratônicas do mundo, formada por dois escudos pré-cambrianos, Guianas e Guaporé, geograficamente separados pelas bacias paleozóicas do Amazonas e Solimões (Gibbs, Barron 1983; Tassinari *et al.*, 2000). Modelos diversos têm sido aplicados para o entendimento de sua evolução geológica, enfocando sua compartimentação em províncias tectono-geocronológicas, englobando eventos ocorridos entre 3,10 e 0,99 Ga. Costa e Hasui (1997) subdividem o *craton* em 12 paleoplacas arqueano-paleoproterozóicas, circundadas por cinturões móveis submetidos a reativações cíclicas até o Fanerozóico. O modelo considera unicamente processos colisionais do tipo continente-continente.

O modelo mobilista de Tassinari e Macambira (1999) divide o *craton* em 6 províncias principais (Fig. 1.2A), onde um núcleo de idade arqueana (>2,3 Ga), representado pela Província Amazônia Central, agrega cinturões móveis de idades decrescentes até 1,00 Ga. Neste modelo, a região de Pitinga insere-se na Província Ventuari-Tapajós (1,95-1,80 Ga). Santos *et al.* (2000) subdividem o *craton* em 7 províncias e um cinturão de cisalhamento, envolvendo eventos tectônicos ocorridos desde 3,10 a 0,99 Ga (Fig. 1.2B). Neste modelo, a área de Pitinga localiza-se no limite entre as províncias Parima-Tapajós (2,10-1,87 Ga) e Amazônia Central (1,88-1,70 Ga).

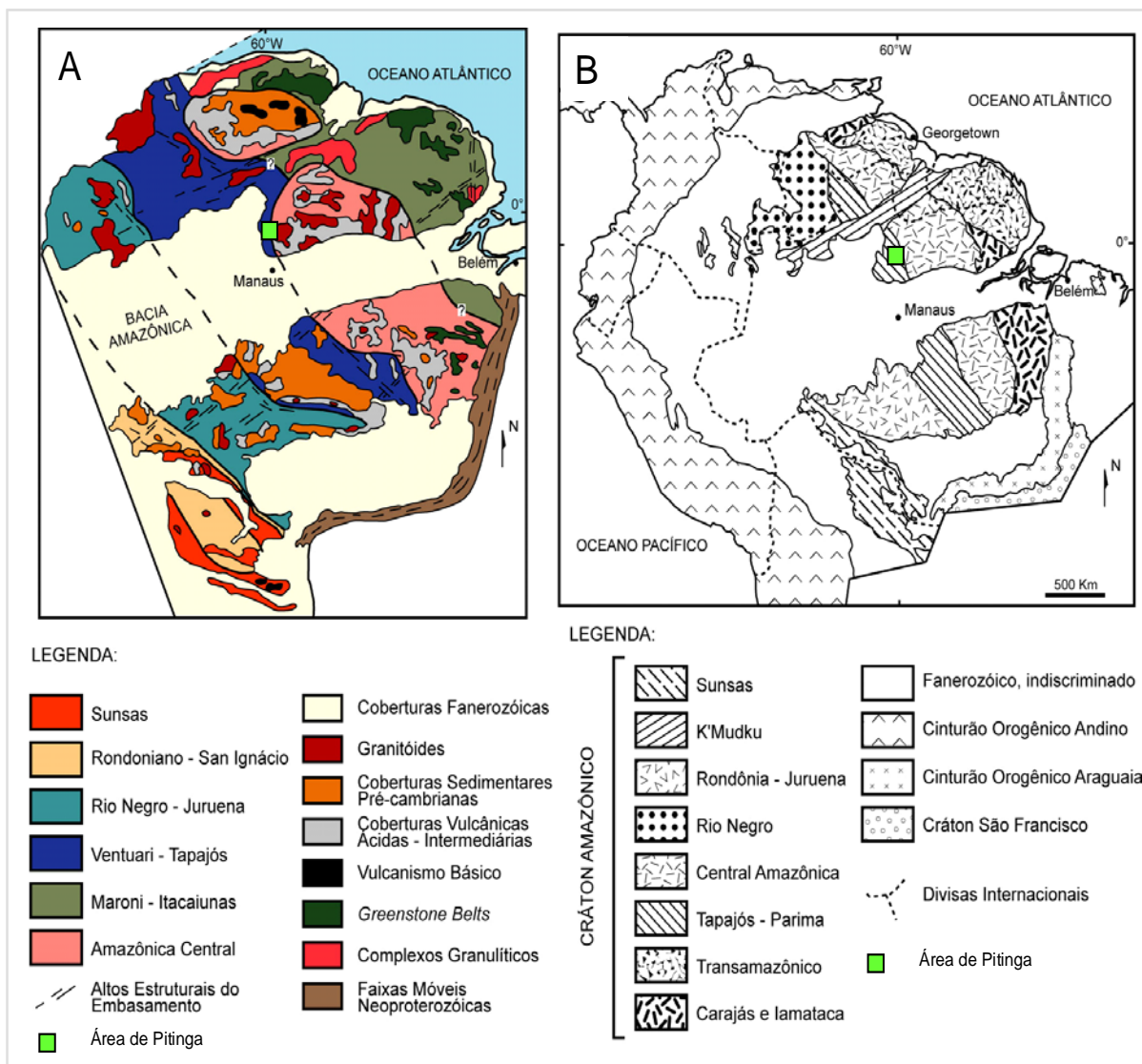


Figura 1.2 - Províncias geocronológicas do Craton Amazônico. A) segundo Tassinari *et al.* (1999) e B) segundo Santos *et al.* (2000).

A Figura 1.3, apresenta o mapa geológico do distrito mineiro de Pitinga. O termo Complexo Guianense (Issler *et al.*, 1974) designa um conjunto de rochas submetidas a metamorfismo mesozonal a catazonal (fácies anfíbolito e piroxênio-granulito), parcialmente granitizadas. Veiga Jr. *et al.* (1979) reconheceram, como as rochas mais antigas da região de Pitinga, granitos de composição predominantemente monzogranítica, os quais denominaram Adamelito Água Branca. Oliveira *et al.* (1996) utilizaram para esses granitos o termo Suíte Intrusiva Água Branca (SIAB), em consonância com a recomendação de Le Maitre (1989). Para Faria *et al.* (2000), a SIAB é uma série expandida de granitóides do tipo I Cordilherano (Pitcher, 1983). Determinações geocronológicas Rb/Sr indicam idades de 1.951 Ma (Santos, Reis Neto, 1982) e 1.910 Ma (Jorge João *et al.*, 1985). Determinações Pb-Pb em zircão

(Almeida *et al.*,1997) forneceram 1.960 Ma e 1.938 Ma como idades mínimas de cristalização.

A primeira referência a rochas relacionadas ao Supergrupo Uatumã deve-se a Derby (1877) *in* Araújo *et al.* (1976) ao descrever afloramentos no rio Trombetas relacionando-os às rochas da área do rio Tapajós. A unidade foi elevada à categoria de Grupo Iricoumé por Veiga Jr. *et al.* (1979). Dall'Agnol *et al.* (1994), dadas as características das rochas vulcânicas Uatumã serem semelhantes às de granitos do tipo A, tais como altos conteúdos de F, Nb e Y, e diagramas ETR com padrão *bird-wing*, sugerem que o magma é de origem crustal e que os litotipos são de epizona com distribuição continental, a baixas profundidades e por uma extensa área.

Costi *et al.* (2000) obtiveram idade (Pb-Pb em zircão) de 1.888 Ma nas rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé na região de Pitinga. Esta idade difere bastante daquelas obtidas nas vulcânicas do Grupo Surumu: 1.966 Ma (U-Pb) de Schobbenhaus *et al.* (*op. cit.*); 1.960 Ma (Pb-Pb) de Santos *et al.* (2000); e 2.006 Ma (Pb-Pb) de Costa *et al.* (2001). As diferentes idades e as variações químicas registradas, tanto nos vulcanitos como nas rochas graníticas associadas, têm suscitado recomendações Dall'Agnol *et al.* (1987, 1994, 1999); Costi *et al.* (2000); Santos *et al.* (2000); Reis *et al.*, (1999, 2000); Lamarão *et al.* (2002) sobre a necessidade de uma melhor caracterização geoquímica e cronoestratigráfica do magmatismo Uatumã. Segundo Dall'Agnol *et al.* (2003), as rochas do Supergrupo Uatumã podem ser produto de mais de uma série magmática ou representar rochas formadas em ambientes tectônicos distintos.

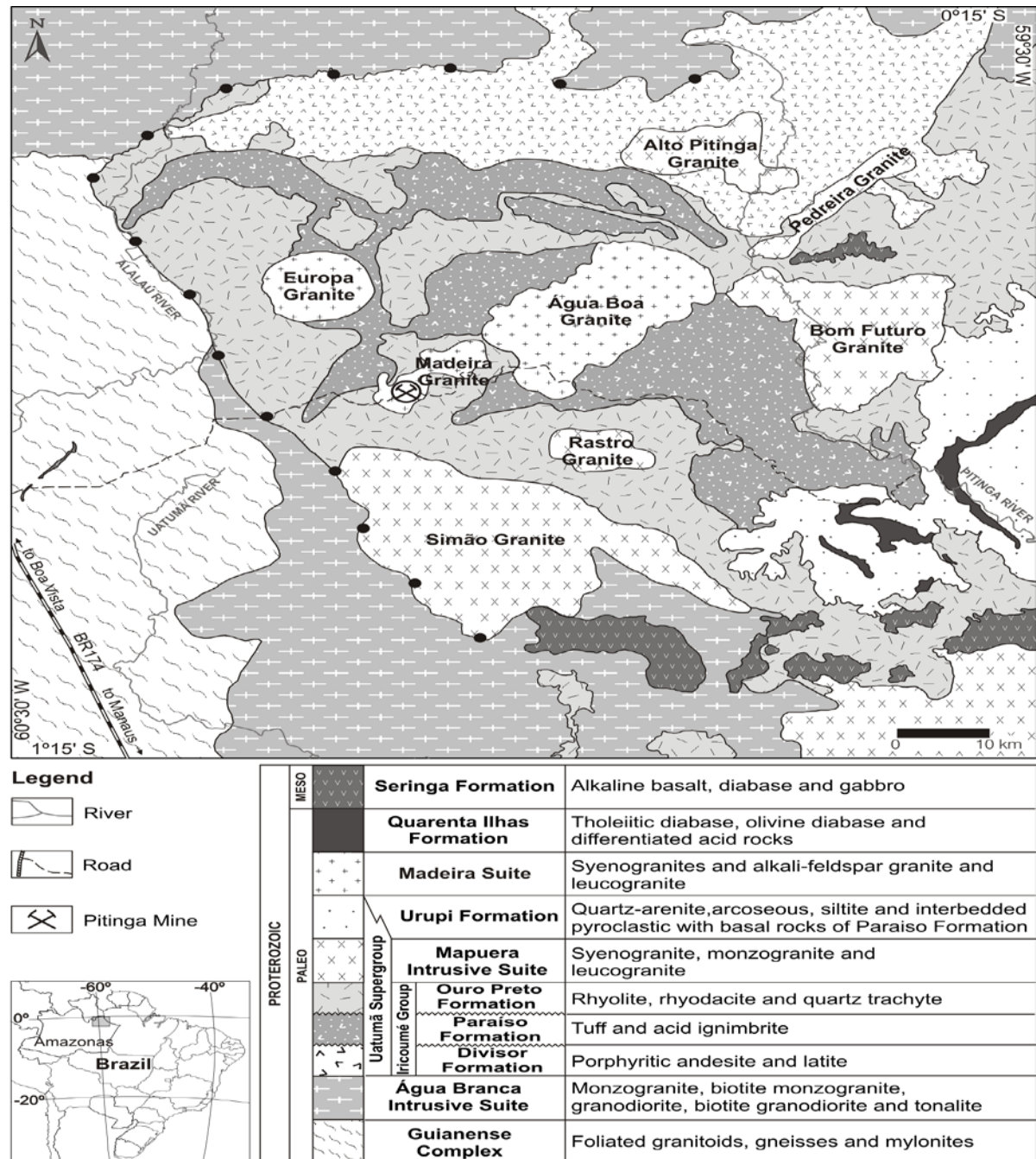


Figura 1.3 - Mapa geológico do distrito mineiro de Pitinga (FERRON *et al.* 2008). Os pontos negros marcam a megaestrutura referida no texto.

As rochas do Grupo Iricoumé são cortadas por corpos graníticos anorogênicos (Suíte Mapuera, Fig. 1.3). Os primeiros estudos de detalhe sobre o Supergrupo Uatumã em Pitinga foram efetuados por Ferron (2006); Ferron *et al.*, 2006; Ferron *et al.* 2008. Rochas vulcânicas félsicas do Grupo Iricoumé e rochas graníticas da Suíte Mapuera são predominantes na região de Pitinga (Fig. 1.3) e são consideradas comagmáticas e parte do Supergrupo Uatumã. As rochas vulcânicas são dominantes e têm idades de zircão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1.881 ± 2 (Ferron *et al.*, 2006) para 1.897 ± 2 Ma. Os granitóides associados têm idades de zircão

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 1.875 ± 4 Ma a 1.888 ± 3 Ma. A contemporaneidade das unidades vulcânicas da Província Pitinga e granitos da Suíte Mapuera, como indicado por suas idades Pb-Pb, sugere que estes granitos representam os equivalentes plutônicos das rochas vulcânicas, o que é corroborado por suas características geoquímicas similares.

A Formação Urupi (Veiga Jr., *et al.*, 1979) corresponde à Formação Pitinga de Mandetta *et al.*, (1974). Suas relações estratigráficas com as rochas básicas da Formação Quarenta Ilhas determinam uma idade mínima de 1.780 ± 3 Ma (Santos *et al.*, 2002a). Suas relações com as rochas da Suíte Intrusiva Madeira não são conhecidas. Assim, seu posicionamento como parte do Supergrupo Uatumã e sob as rochas da Suíte Madeira (Fig. 1.3) é tentativo.

As características químicas, petrográficas e geocronológicas, bem como a faciologia das unidades graníticas que compõem a Suíte Madeira (granitos Madeira, Água Boa e Europa, Fig. 1.3 e 1.4) vêm sendo exaustivamente estudadas por vários autores desde os anos 80 Costi *et al.* (2000) interpretaram os corpos Madeira, Água Boa e Europa como pertencentes a um mesmo evento magmático de idade paleoproterozóica, propondo sua retirada da Suíte Intrusiva Abonari (defendida por Horbe *et al.*, (1985), Daoud, Antonietto Jr. (1985) e da Suíte Mapuera (defendida por Lenharo (1998) e sua inclusão em uma nova unidade litoestratigráfica denominada Suíte Madeira.

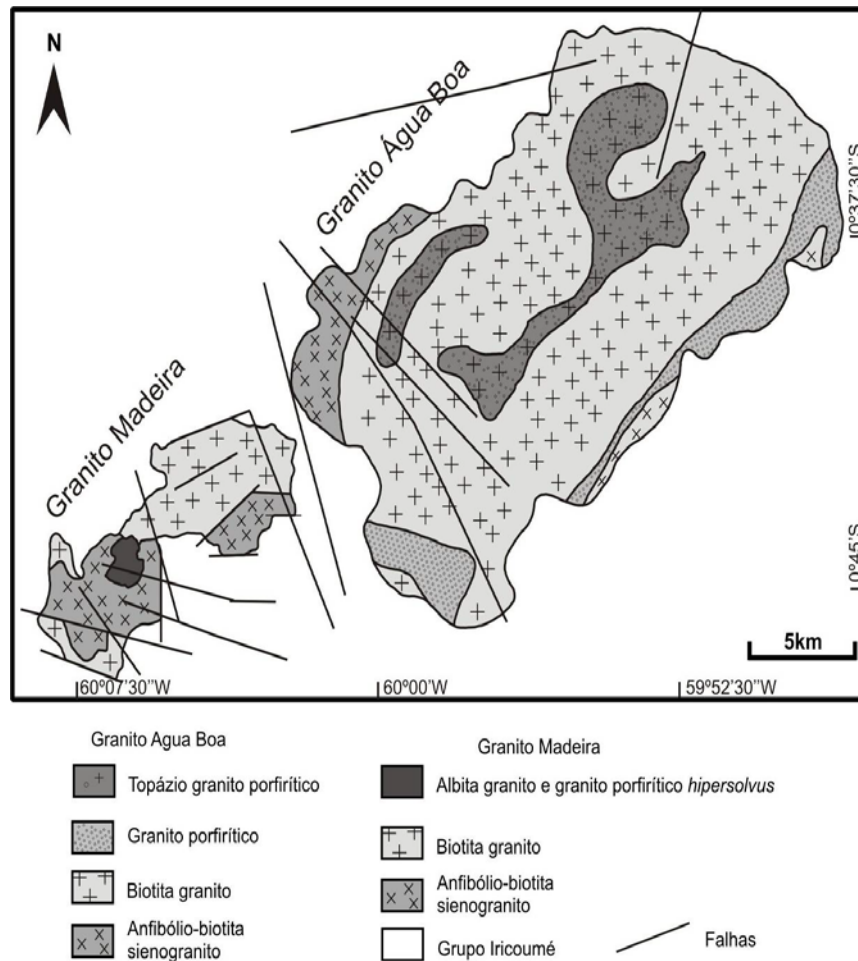


Figura 1.4 - Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa (modificado de COSTI 2000).

O granito Madeira (Fig. 1.4 e 1.5) é composto por uma fácies mais precoce de caráter metaluminoso, classificado como anfibólio-biotita sienogranito porfíritico, com textura rapakivi. Esta fácies é cortada por um biotita-feldspato alcalino granito equigranular de granulação média, de caráter peraluminoso. O albita granito é dividido em uma sub-fácies de núcleo, magmática, de caráter peralcalino e portadora de criolita, e uma sub-fácies de borda, peraluminosa, portadora de fluorita, interpretada como gerada por autometassomatismo da sub-fácies de núcleo (Costi *et al.*, 2000). Determinações geocronológicas Pb-Pb em zircão, obtidas por Costi *et al.* (2000) para as fácies do *pluton* Madeira, apontam idade de 1.824 Ma para a fácies anfibólio-biotita rapakivi sienogranito, 1.822 Ma para a fácies biotita-feldspato alcalino granito e 1.818 Ma para a fácies feldspato alcalino granito hipersolvus. Esta última determinação foi interpretada pelo autor como sendo, também, a idade da fácies albita granito, uma vez que estas duas fácies são consideradas contemporâneas com base nas relações de campo. Cinco hipóteses foram formuladas para explicar a origem do albita granito.

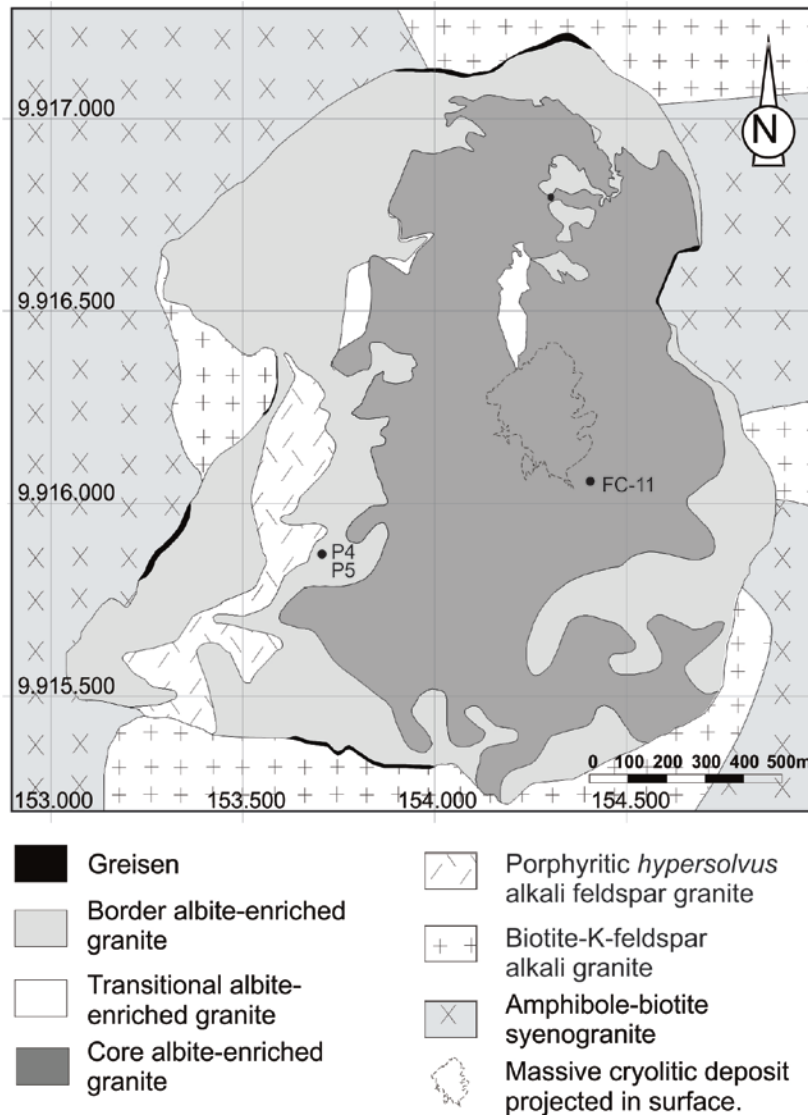


Figura 1.5 - Mapa geológico da fácies albita granito (Minuzzi 2005).

O primeiro modelo proposto foi o metassomático (Horbe *et al.*, 1985; Teixeira *et al.*, 1992) que considera o albite granito como apogranito e, à formação deste são associadas às mineralizações de estanho e criolita. O modelo considera que o teor elevado de F teria rebaixado o limite do *solidus* do sistema, com a cristalização ocorrendo no intervalo dos estágios pneumatolítico (núcleo) e hidrotermal (borda).

Lenharo (1998); Costi (2000) propuseram uma origem magmática para o albite granito, mas discordaram bastante entre si no que tange tanto à origem do magma, como quanto aos processos que teriam ocorrido no estágio final de sua consolidação e que geraram o DCM. Lenharo (1998) estudou o sistema isotópico Sm-Nd dos granitos Madeira e Água Boa, utilizando 1 amostra de cada fácies (Fig. 1.4) dos dois corpos. Obteve valores de ϵ_{Nd} entre +0,5 e -2,1, indicando mistura de dois componentes com proporções relativas diferentes

em cada uma das fácies. O componente mais antigo foi relacionado à crosta paleoproterozóica, o componente mais jovem foi associado com manto empobrecido. A fácies albita granito (ϵNd de $-0,5$) foi interpretada como formada a partir de contribuições tanto crustais como mantélicas. Esta fácies foi desvinculada das demais fácies do granito Madeira, considerando que sua origem através de processos de diferenciação só poderia ser relacionada ao granito Europa peralcalino.

Costi (2000) realizou investigação mais detalhada no granito Madeira. O autor considera que os valores de ϵNd do albita granito e do granito *hipersolvus* sugerem para ambas a fonte máfica, com curto tempo de residência crustal ou fonte mantélica. Nesta interpretação, as rochas derivariam de fusão peralcalina primitiva, geoquímica e isotopicamente distinta do que originou as fácies anfibólio-biotita sienogranito e biotita granito. Numa segunda hipótese, o autor considera as quatro fácies do granito Madeira comagmáticas. Seus contrastes seriam devidos ao extremo enriquecimento em F e outros elementos capazes de causar a despolimerização e acentuada redução de viscosidade dos líquidos graníticos residuais, bem como a inversão do *trend* de evolução magmática de metaluminoso-peraluminoso com sílica crescente para peralcalino com sílica decrescente.

A Formação Quarenta Ilhas (Veiga Jr. *et al.*, 1979) é composta predominantemente por diabásio, gabro e basalto, com suas respectivas variações litológicas, além de rochas diferenciadas (monzonito, diorito e quartzo-monzonito) formando um conjunto predominantemente de afinidade subalcalina e de caráter toleítico. Estas rochas intrudem a Formação Urupi e sua estrutura mais proeminente é o sill Quarenta Ilhas localizado na parte oeste da braquissinclinal de Pitinga (Fig. 1.3). As rochas pertencentes à Formação Seringa (Veiga Jr. *et al.*, 1979) foram descritas por Araújo Neto, Moreira (1976) no norte do Estado do Amazonas como uma variedade de rocha básica alcalina de natureza sódica composta essencialmente por plagioclásio e olivina, com pouco ou sem piroxênio (troctolito). Esta manifestação básica, com idade K/Ar de 1.079 Ma e 1.090 Ma em hornblenda, teria origem associada a esforços distencionais ocorridos após o episódio K'Mudku.

2.2 DEPÓSITO MADEIRA

No que tange à formação do depósito de criolita maciça (DCM) (Fig. 1.6), tanto Lenharo (1998) como Costi (2000) consideraram a evolução do magma do albita granito para uma fusão residual extremamente enriquecida em F e Na. Entretanto, para Lenharo, o DCM formou-se a partir de uma fusão rica em F que se tornou imiscível na fusão silicatada. Enquanto que Costi interpreta que, ao atingir o ponto de saturação de água, o fluido residual extremamente enriquecido em F e Na separou-se em uma porção rica em água e empobrecida em F e noutra porção empobrecida em água e enriquecida em F, Na e Al. A fração depletada em água e rica em F formou o DCM. A fração rica em água formou os corpos de quartzo-feldspato-mica pegmatitos associados. De acordo com Costi (2000) o albita granito com textura fluidal, localmente observado na parte central do AGN, representa o magma residual extremamente rico em F.

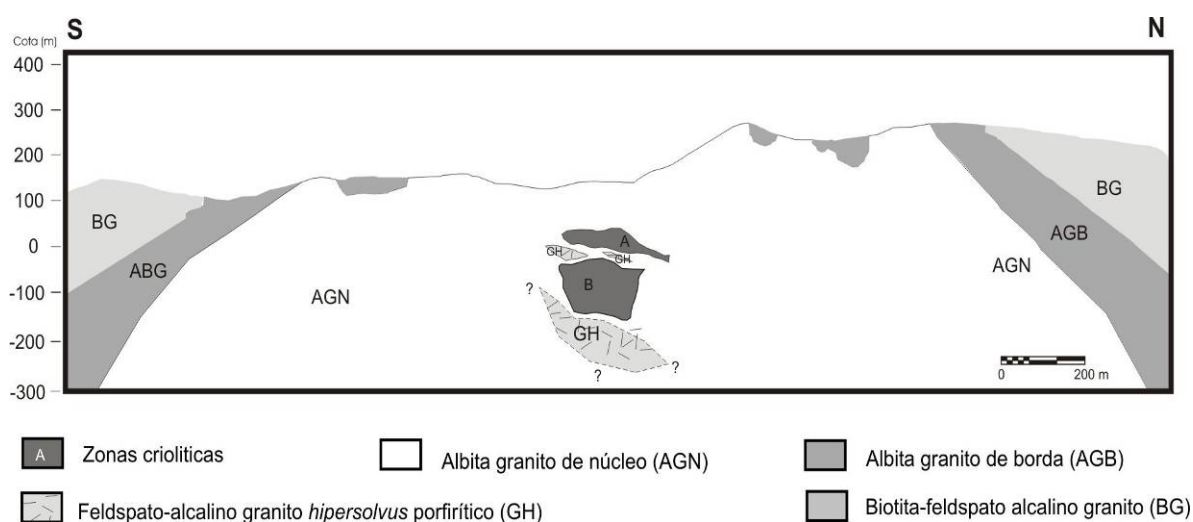


Figura 1.6 - Perfil N-S do albita granito (MINUZZI 2005).

A mineralização de criolita disseminada, o DCM e os efeitos do fluido responsável pela sua formação sobre os demais minerais de minério foram estudados por Bastos Neto *et al.*, (2005); Minuzzi (2005); Minuzzi *et al.*, (2006, 2006a e 2008); Pires (2006); Pires *et al.*, (2006); Weber *et al.*, (2007), e integrados por Bastos Neto *et al.* (2009). Os resultados são sintetizados abaixo.

No AGN existem dois tipos de criolita disseminada (Fig. 1.7). A criolita I é distinguida por seu caráter quase isotrópico e raramente é geminada. Ocorre mais comumente

como cristais anédricos a subarredondados (Fig. 1.8D) em equilíbrio com zircão precoce e com contatos côncavo-convexos com cristais de albita e de K-feldspato. Também ocorre como inclusões em fenocristais de quartzo formando textura *snowball* (Fig. 1.8A) Por causa destas características, a criolita I é considerada magmática. A criolita II é caracterizada por feições de corrosão com a maioria dos minerais com que está em contato (Fig. 1.8E, G, H, I). Frequentemente é observada formando auréolas completas ou parciais em torno de cristais magmáticos de zircão (Fig. 1.8E), pirocloro (Fig. 1.8G, H, I) e de cassiterita, com bordas reativas com estes minerais. Por causa destas características, a criolita II é considerada hidrotermal. Ela é mais abundante em amostras mais próximas do DCM (Fig. 1.9C).

O DCM assemelha-se a um cogumelo lenticular formado por corpos sub-horizontais (+ veios e *stockworks*) de criolita, intercalados com AGN e com granito *hipersolvus*, concentrados em três zonas criolíticas: A e B (Fig. 1.6) e Zero, esta última já parcialmente erodida. Os corpos são constituídos por criolita (~85% p. vol.) + quartzo + zircão + K-feldspato ± galena. A criolita é maclada (Fig. 1.9D, E, F, G) pertence a 3 gerações: nucleada (precoce), caramelo e branca (tardia). Na parte superior do DCM, ocorrem criolita caramelo e nucleada (subordinada). Na parte intermediária, criolita caramelo e nucleada ocorrem em iguais proporções. Na parte inferior, predomina a criolita nucleada, a criolita caramelo é mais clara e ocorre criolita branca.

As análises dos ETR e Y possibilitaram relacionar a mineralização criolítica ao albita granito que, em relação às demais fácies do granito Madeira, tem conteúdos de ETR caracterizados por menor fracionamento dos ETRL, enriquecimento relativo em ETRP e anomalia negativa de európio mais intensa. O estudo possibilitou verificar que a fluorita magmática tem razões ETR/Y e ETRL/ETR ≥ 1 , Y ~1.200 ppm.

Comparativamente à fluorita, a criolita magmática tem menor ETR_{total}, é enriquecida em ETRP e Y em relação aos ETRL, tem anomalia negativa de Eu e Y~200 ppm.

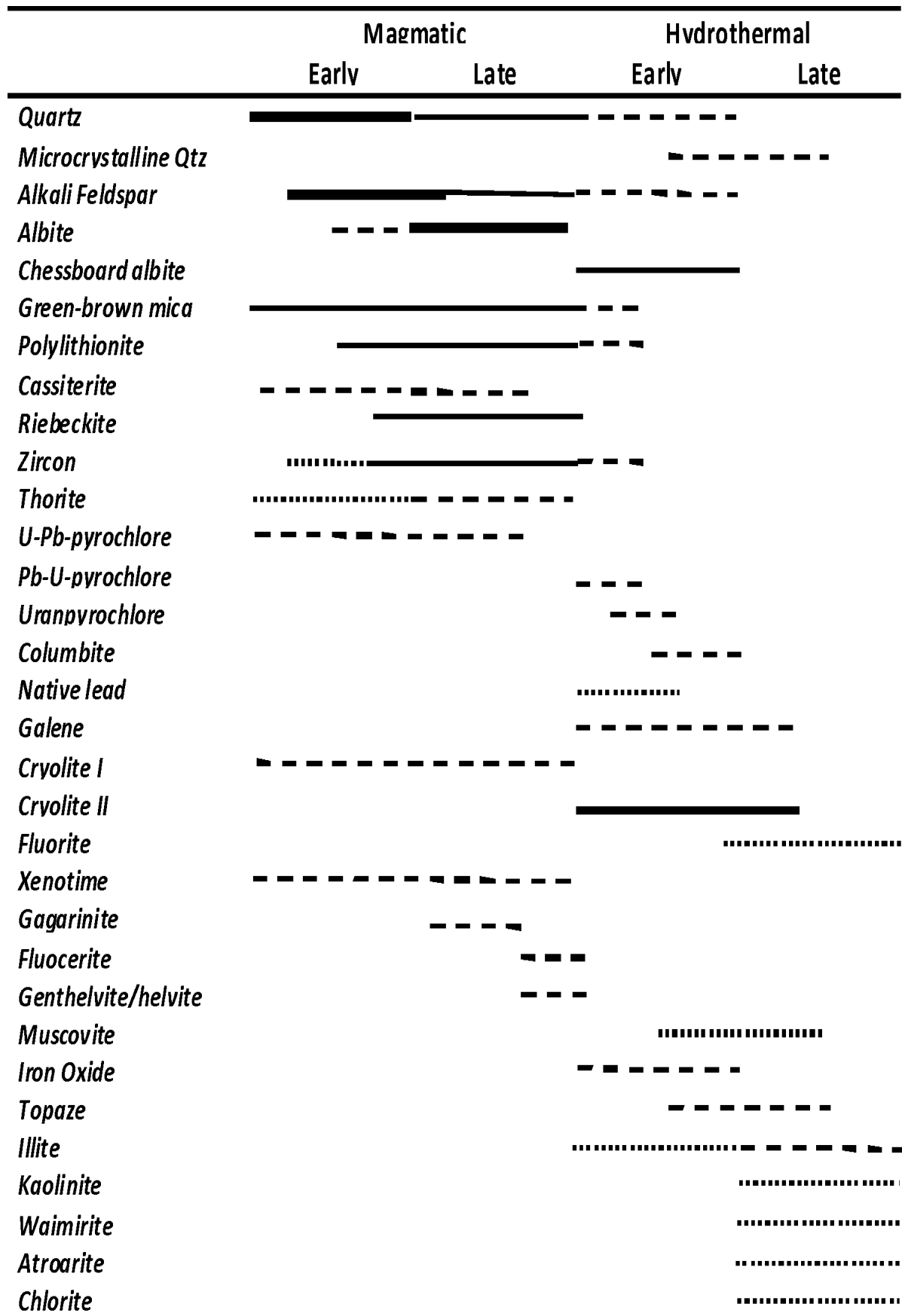


Figura 1.7 - Paragênese mineral na parte central da fácies albite granito de núcleo (Bastos Neto *et al.* 2009).

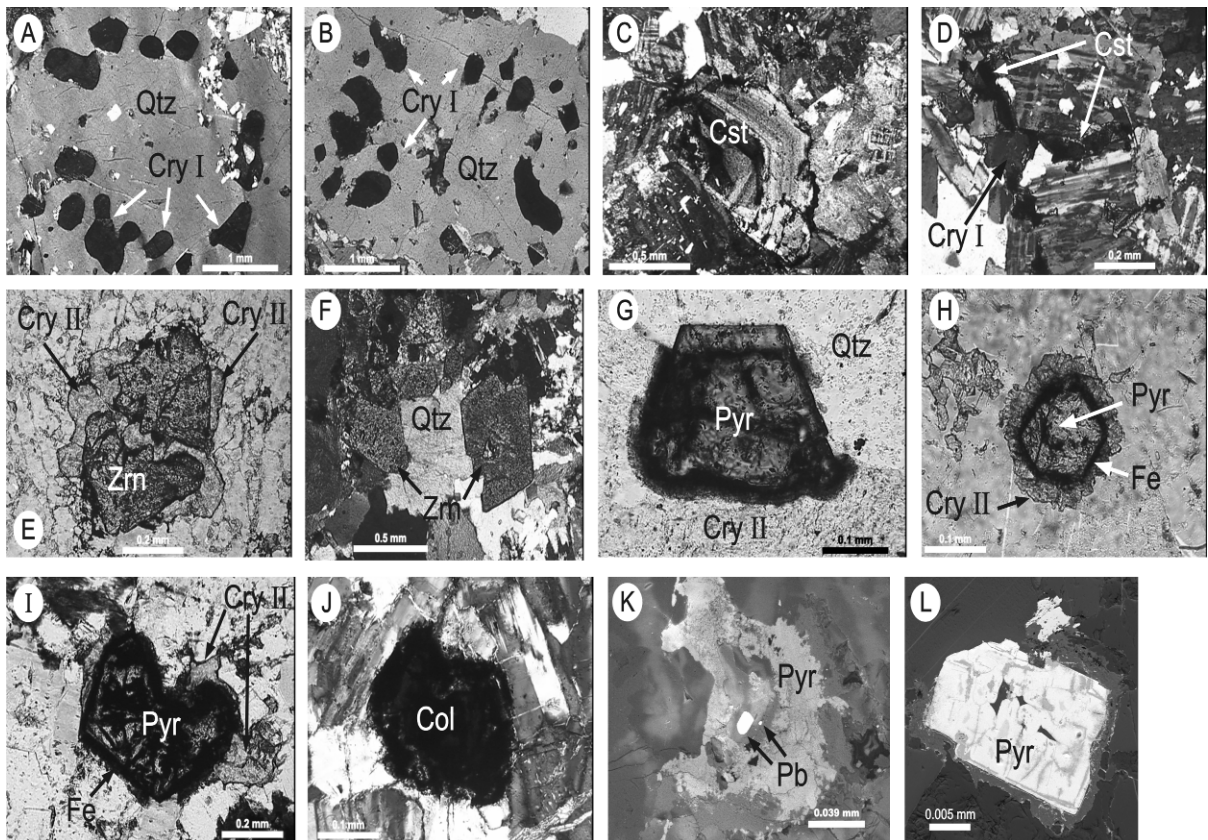


Figura 1.8 - Fotomicrografias do núcleo do albita-granito enriquecido (AGN). (A) (textura de snowball em quartzo fenocristalino com inclusões ovoidal em criolita; (B) quartzo fenocristalino com inclusões ovoidais em criolita irregularmente distribuída; (C) cristais de cassiterita magmáticas zoneadas; (D) DCM com albita, quartzo, criolita ovoidal I, e cassiterita; (E) zircão magmático precoce com contactos reativos com criolita II; (F) cristais de zircão magmático tardios; (G) U-Chumbopirocloro magmático mostrando contato retilíneo com quartzo e também em contato com criolita reativa II ; (H) pirocloro com auréola rica em Fe formadas após reação com criolita II. (I) pirocloro em meio à fase avançada de columbitização; (J) columbita formado por columbitização do pirocloro. Imagens de microscopia eletrônica de pirocloro CAG. (K) Chumbo nativo (óxidos de ferro e auréola) formada em estágio avançado de columbitização pirocloro; (L) pirocloro mostrando alteração incipiente (zonas escuras) ao longo dos planos de clivagem ou irregularmente distribuídas. Legenda: (Cry) criolita, (RQ) quartzo), (Cst) cassiterita), (Pyr) pirocloro), (Col) columbita), (ZRN) zircão), (Fe) dos óxidos de ferro, (Pb) chumbo) nativo. Fonte: Bastos Neto *et al.* (2009).

A criolita disseminada hidrotermal é caracterizada pelo aumento na razão ETRL/ETRP, empobrecimento em Y (~20ppm) e por possuir anomalia negativa de Eu com a mesma intensidade da magmática, porém a criolita do DCM têm anomalia negativa de Eu menos intensa (decorrente de ambiente de formação mais oxidante) do que a criolita disseminada. Da criolita precoce para a tardia ocorre empobrecimento em Y e ETR_{total} e aumento na razão ETRL/ETRP.

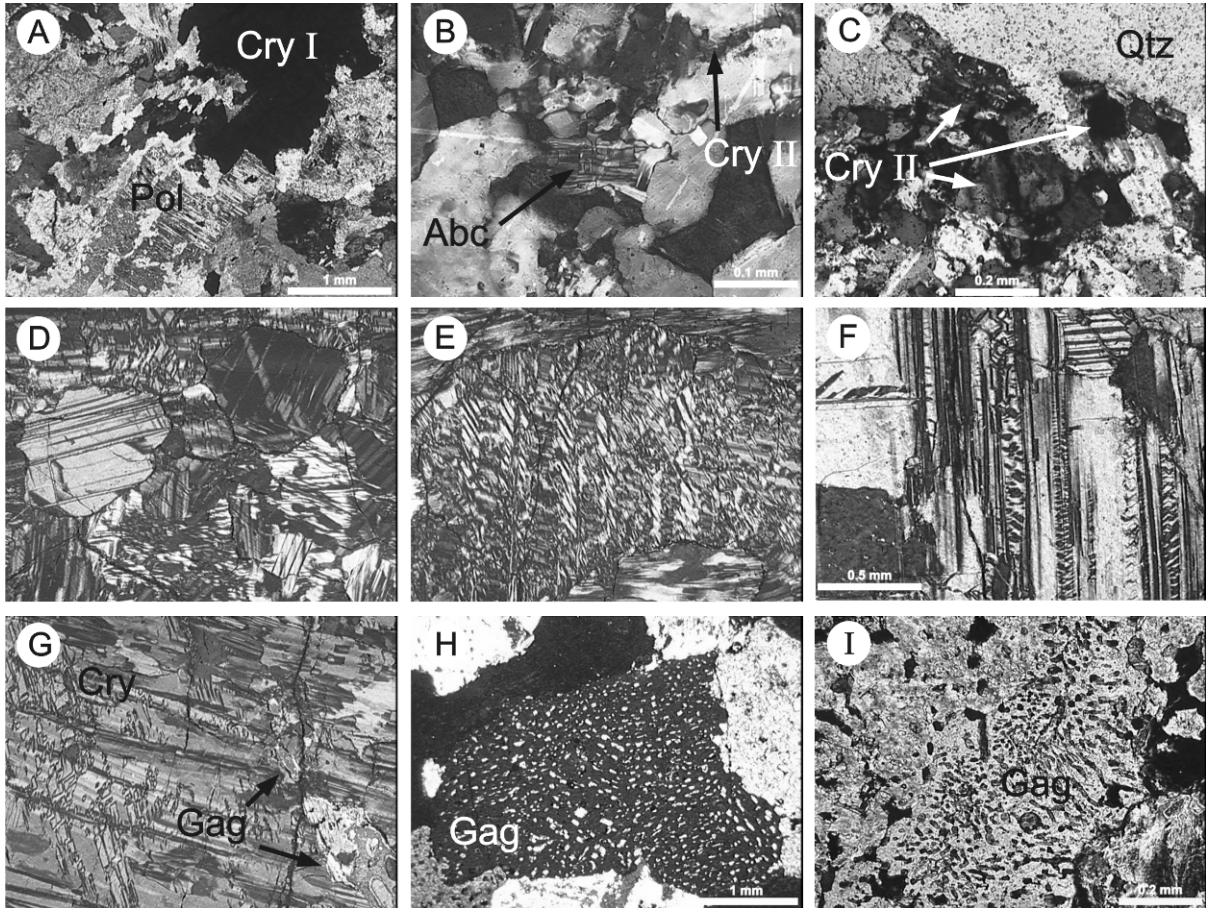


Figura 1.9 - Fotomicrografias de albita-granita de núcleo enriquecido (AGN): (A) Polilitionita e aglomerados de criolita; (B) rocha matriz com albita cheesboard e criolita II corroendo quartzo magmático; (C) cristais de criolita II corroendo fenocristais de quartzo na zona de contato entre o corpo do maciço criolita e AGN. Depósito de Criolita Maciça: (D, E e F) cristais geminados de criolita; (G) cristais de criolita exibindo dois sentidos de geminação e inclusões de gagarinita; (H) gagarinita e cristais de fluocerita exsolvidos com orientação incipiente; (I) gagarinita e stringlets de fluocerita exsolvida. Legenda: (Cry) criolita, (RQ) quartzo, (Pol) Polilitionita, (Gag) Y-Gagarinita, (Abc) albita cheesboard, (Flc) fluocerita). Fonte: Bastos Neto *et al.* (2009).

O estudo de inclusões fluidas na criolita do DCM possibilitou verificar que as temperaturas de homogeneização variam, em geral, entre 100°C e 400°C, têm forte tendência vertical na Zona Criolítica Zero (a mais próxima à superfície) correspondendo a um resfriamento de 400°C a 100°C. As variações refletem alterações nas condições físico-químicas do fluido e não processos posteriores. Dois grupos de salinidade estão presentes, um em torno de 5% peso eq. NaCl (criolita não maclada e recristalização na criolita maclada) e outro acima de 10% peso eq. NaCl (criolita maclada). Os resultados na criolita são corroborados pelos resultados obtidos no quartzo e na fluorita do DCM e nos minerais hidrotermais estudados na encaixante, nos quais os dois grupos de salinidade também são observados. A associação de IF, com ampla variação de salinidade e TH, e com ausência de CO₂ é característica de eventos pós-magmáticos.

A Y-gagarinita ($\text{Na}_{0,24}\text{Ca}_{0,58}\text{Y}_{1,01}\text{ETR}_{0,39}\text{F}_{5,81}$) está associada às porções inferiores do DCM, é relativamente rica em ETRP e possui texturas de exsolução com padrões variados (Fig. 9H, I). A fase exsolvida (fluocerita) tem composição ($\text{Ce}_{0,53-0,66}\text{La}_{0,09-0,26}\text{Nd}_{0,08-0,26}\text{Sm}_{0,01-0,04}\text{Eu}_{0,01}\text{Y}_{0-0,03}\text{F}_{3,3-4,14}$). A exsolução é decorrente do resfriamento que exsolveu apenas os ETR de raio iônico maior do que o do Sm, a gagarinita hospedeira manteve os conteúdos de Y, ETRP e Na, formando uma estrutura com menos vacâncias e melhor balanço de cargas. A formação da gagarinita inicial e a exsolução para formação de fluocerita foram anteriores à formação do DCM.

A mineralização de Nb e Ta disseminada no AGN no entorno do DCM foi fortemente afetada pelos fluidos formadores do depósito. Foi possível verificar a existência de U-Pb-pirocloro magmático (Fig. 1.8G), que foi afetado por um processo de columbitização (Fig. 1.8I, L), que é caracterizado, num estágio inicial, pela perda de Pb e enriquecimento em U e Nb, formando, sucessivamente, Pb-U-pirocloro e o U-pirocloro (Fig. 1.10). O aumento na vacância do sítio A do pirocloro resultou em sua desestabilização com a formação de columbita (Fig. 1.8J), que tem assinaturas geoquímicas de Sn e U herdadas do pirocloro. No pirocloro, paralelamente ao empobrecimento em Pb, ocorreu enriquecimento em Ca, F, Ce e Sn e empobrecimento em Fe (Fig. 1.11). Na zona de transição entre o AGN e o AGB ocorrem inversões na evolução, relacionadas à diminuição da atividade de F no fluido responsável pela columbitização. A distribuição do pirocloro e columbita mostra que a columbitização foi promovida pelo mesmo fluido responsável pela formação do DCM ao qual se atribui algumas das diferenças entre as paragêneses do AGN e AGB.

A composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$, δD) da água em equilíbrio com a mica da fase pegmatóide, na maioria das amostras, é de água magmática; subordinadamente ocorrem valores de água de formação e de granitos de fusão intracrustal (Fig. 1.12).

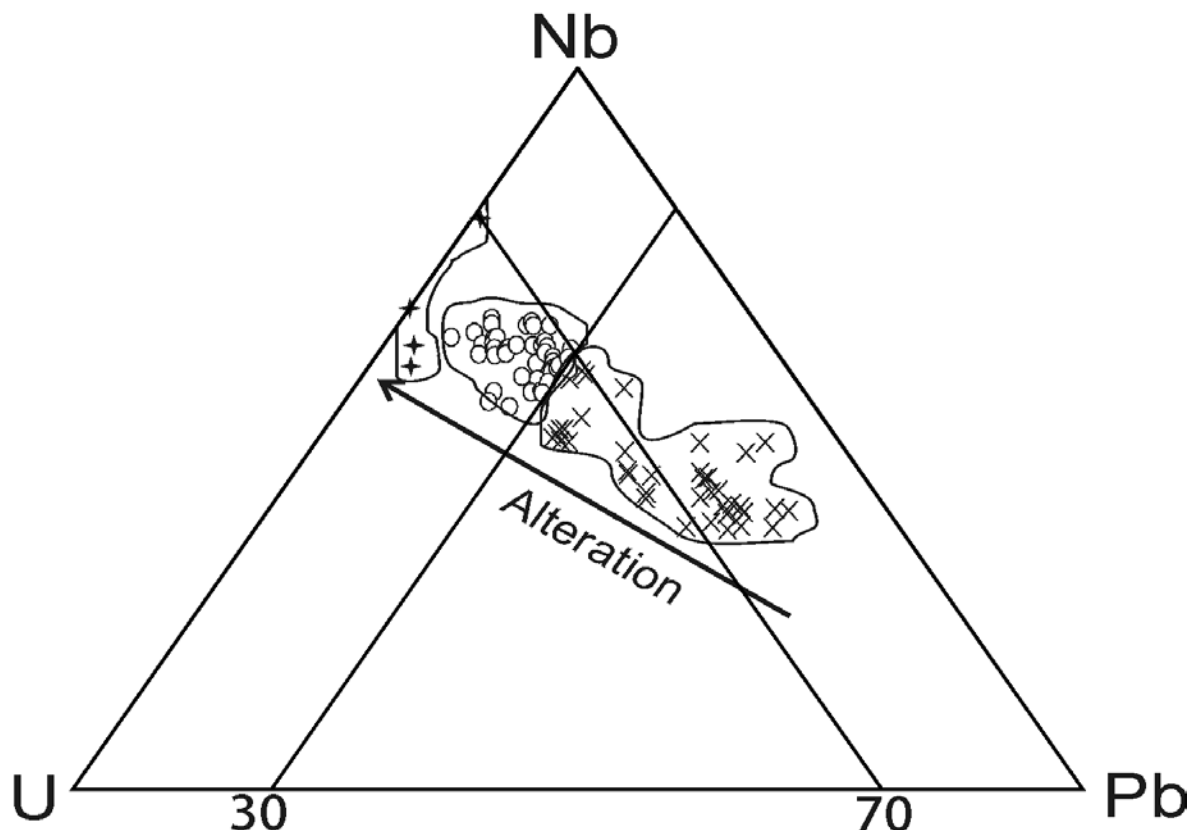


Figura 1.10 - Diagrama com a classificação Nb x Pb x U (Hogarth 1977) mostrando a tendência da alteração do pirocloro (X) U-Pb-pirocloro; (O) Pb-U-pirocloro; (+) U-pirocloro. Fonte: Minuzzi (2005).

A composição do $\delta^{34}\text{S}$ da galena é mantélica. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ no quartzo, albita e feldspato potássico indicam fonte mantélica com contaminação crustal. A mineralização primária no granito Água Boa foi estudada por Borges (1997, 2002), Costi *et al.*, (2005) tendo sido atribuída à formação de greisens e epissienitos sódicos.

Na classificação de Pollard (1992) para granitos mineralizados em metais raros, o granito Madeira pode ser definido como granito a Nb-Zr-REE que se divide em dois subtipos: (1) granitos peralcalinos, caracterizados pela presença de piroxênio ou anfibólio sódicos, valores altos de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, Fe, F, Nb, Zr e ETR, baixo valor de Ta/Nb e pirocloro como principal mineral de minério; e (2) granitos metaluminosos, que são caracterizados por: Fe-Li-micas, altos valores de Rb, F e Sn, baixos valores de CaO, Ba, Sr, Eu, baixa razão Ta/Nb e columbita e cassiterita como principais minerais de minério.

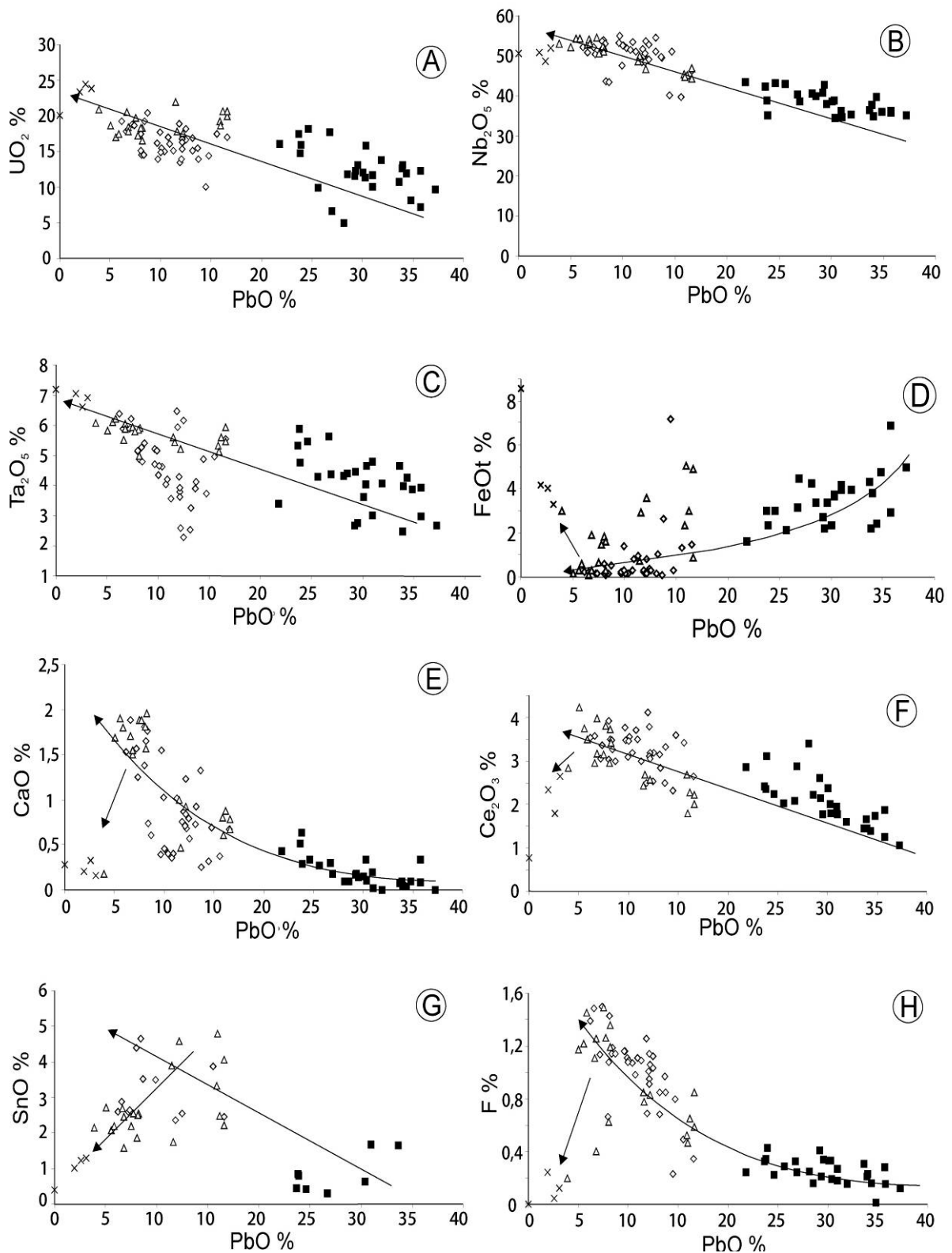


Figura 1.11 - Diagramas Binários das variedades de pirocloro do albíta granito de núcleo enriquecido (AGN) e o albíta granito enriquecido de transição (AGT), segundo Minuzzi (2005).

- (■) CAG U-Pb-Pirocloro
- (◇) Pb-U-pirocloro (amostras da parte central do AGN)
- (△) Pb-U- pirocloro (amostras da parte externa of the AGN)
- (X) U-pirocloro do AGT.
- (X) U-pirocloro do AGT.

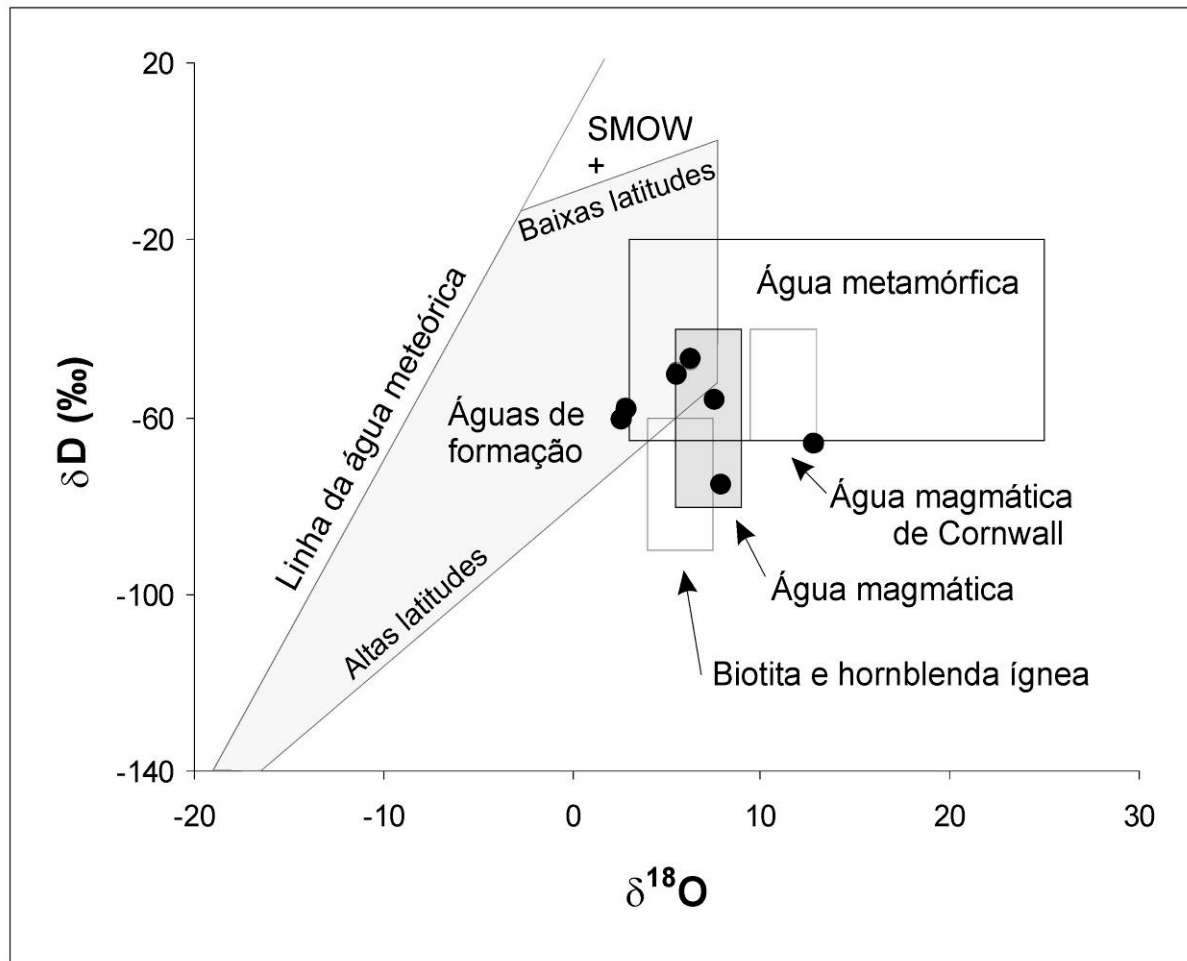


Figura 1.12 - Composição isotópica da água calculada a partir da mica da auréola pegmatóide, plotada no diagrama δD vs $\delta^{18}O$ (Rollinson 1993), segundo Bastos Neto *et al.* 2005.

Interessantemente, o depósito do granito Madeira possui todas as características que exemplificam estes dois tipos. Entretanto, até mesmo uma improvável mistura de magmas destes dois tipos não poderia gerar o granito Madeira, pois há que se explicar as excepcionais concentrações de F.

Granitos mineralizados em Nb e Sn, com criolita disseminada, foram descritos na província Younger Granites, na Nigéria (Kinnaird, 1985); Kinnaird *et al.*, (1985); Ogunleye *et al.*, (2006), onde, entretanto, não há depósito criolítico maciço associado.

O DCM é o segundo caso mundial de depósito de criolita com importância econômica. O primeiro caso, o do depósito de Ivigtut (Groenlândia), que foi explorado até 1986, ocorre localizado na zona apical de uma cúpula granítica (1330 ± 40 Ma, Goodenough *et al.*, 2000), a qual é composta por granito *hipersolvus* porfirítico que gradaciona, para baixo, com um leucogranito subsolvus a dois feldspatos. O depósito tem uma forma cilíndrica

(diâmetro de 150m por 150 de profundidade) e é dividido em 5 unidades: siderita-criolita, criolita, fluorita-criolita, fluorita-topázio e siderita-quartzo (Fig. 1.13 e 1.14).

Pequenas quantidades de sulfetos de Pb e Zn foram exploradas como subprodutos. O depósito é circundado por greisens e granito metassomatizado; mineralização subeconômica de criolita disseminada, a qual está associada à albitização, ocorre apenas no granito da base, numa profundidade da ordem de 700m (Karup-Moller, Pauly 1979; Bailey 1980; Bondam 1991). As inclusões fluidas relacionadas ao fluido formador do depósito apresentam temperaturas de homogeneização altas (até 555°C) e têm CO₂ (Pauly, Bailey 1999). O modelo genético desenvolvido por Pauly and Bailey (1999) é baseado na refusão de partes do granito enriquecidas em F, dando origem a um protominério que se segregou nas 5 unidades. O modelo metassomático (Blaxland 1976; Goodenough *et al.*, 2000) foi desenvolvido a partir de dados isotópicos de Rb-Sr and Sm-Nd, e desvincula completamente rocha encaixante e fluido mineralizante. Este último teria sido um fluido carbonatítico, rico em F, originado no manto e com contaminação crustal mínima. Devido às suas baixas viscosidade e densidade, o fluido penetrou e atravessou rapidamente a crosta, sendo aprisionado na parte superior da intrusão quando esta ainda não estava consolidada.

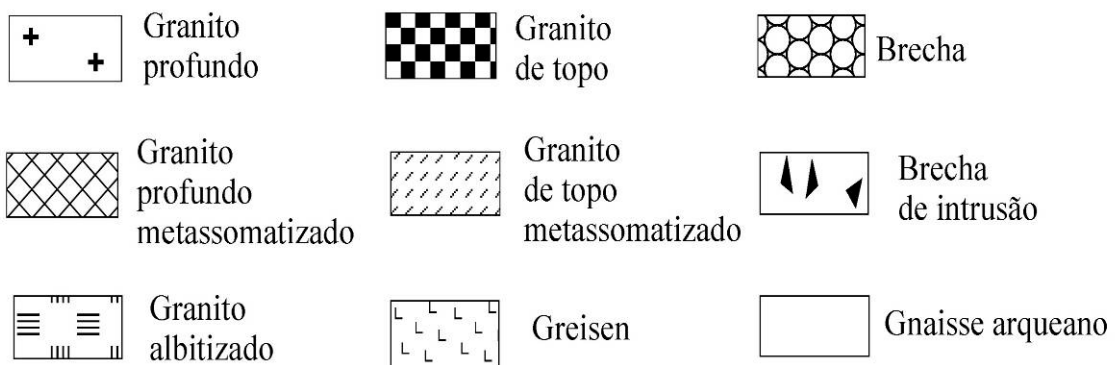
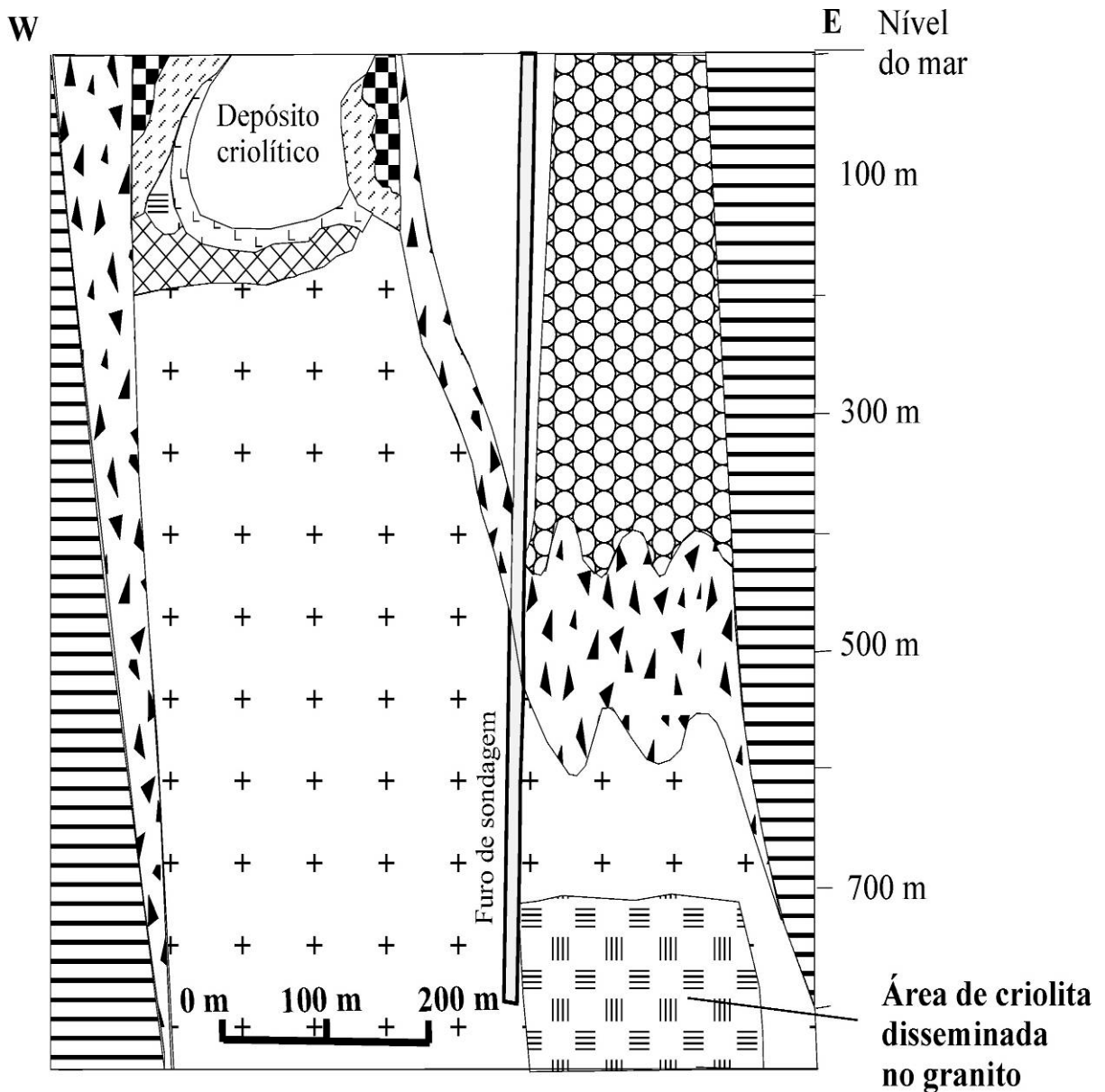


Figura 1.13 - Perfil do stock granítico de Ivigtut e do depósito criolítico segundo Goodenough *et al.* (2000).

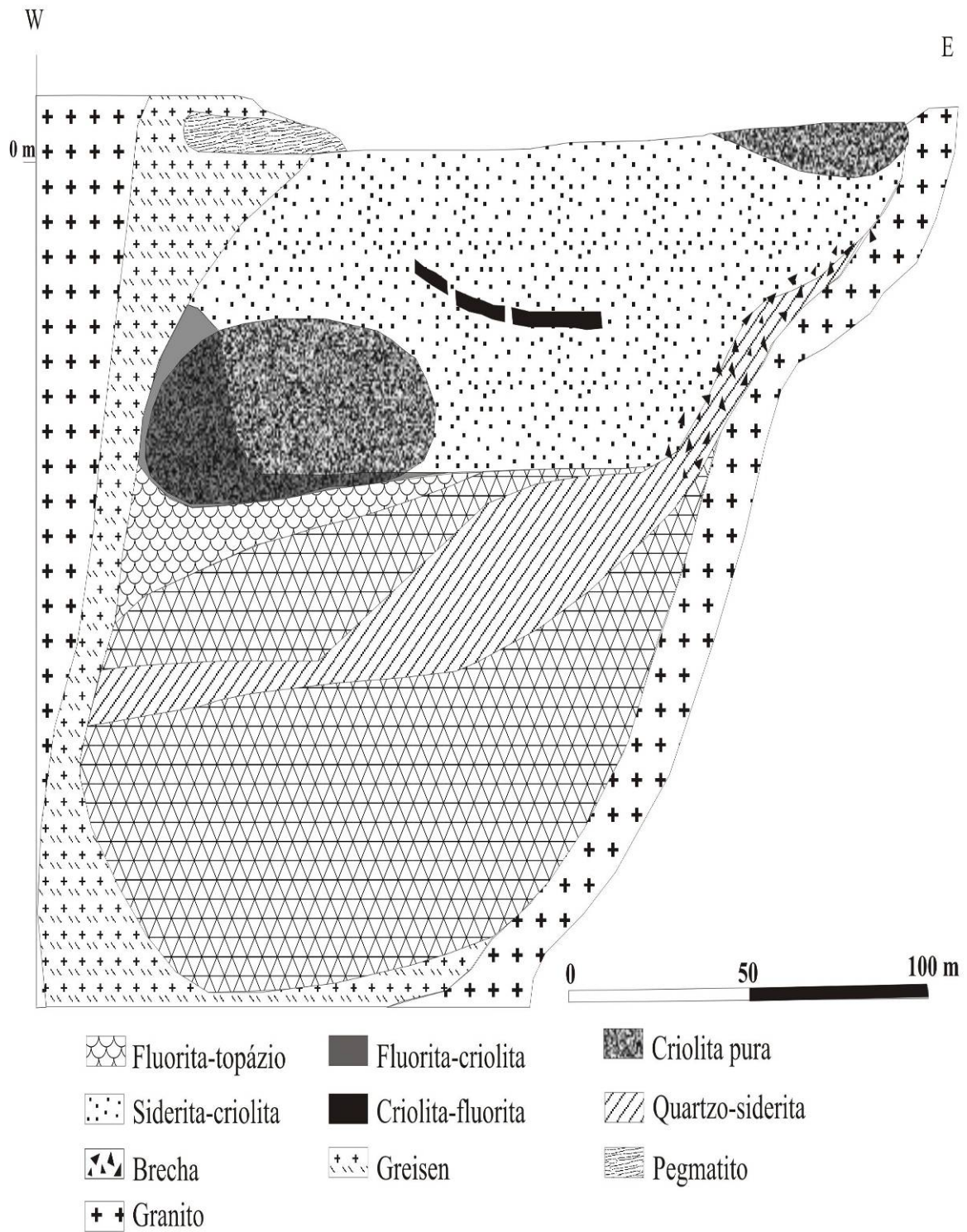


Figura 1.14 - Perfil do depósito criolítico de Ivigtut (Pauly & Bailey, 1999).

2.3 ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA DO DEPÓSITO MADEIRA

Ao discutir perfis de intemperismo, devem-se definir alguns termos. Aqui, o solo é definido como a parte superior do perfil, que é móvel, uma vez pode movimentar-se ao longo do declive (transporte coluvial). A formação do solo ocorre por intemperismo físico e químico do saprolito ou leito rochoso subjacente, sob a ação de organismos vivos que jogam um papel preponderante. O saprolito é definido como material alterado, com certa consistência, que ainda mantém alguns aspectos estruturais da rocha. É produzido pela ação do intemperismo pelo intemperismo físico-química da rocha. Sob o nome de regolito entende-se o conjunto de saprolito e do solo, que, juntos, constituem o perfil de intemperismo. Assim, a produção de saprolito ou regolito, frente às condições atmosféricas e hidrológicas, referem-se ao mesmo processo. Rególito é um termo antigo (Aleva, 1994) e atualmente, em desuso.

Os perfis de alteração do granito Madeira são denominados de perfis lateríticos, em vista dos processos responsáveis pelo seu desenvolvimento, que proporcionaram intensa acumulação relativa Fe e Al e remoção quase total de Na, K, Mg e Ca (Pedro & Melfi, 1983). São constituídos por diferentes fácies, variáveis de um local para outro, que vão desde a rocha mãe até latossolo.

Mathieu *et al.* (1995) dividiram os perfis de alteração dos granitos da região do rio Pitinga, com cerca de 15 metros de espessura, em três zonas (Fig. 1.15-A). As duas primeiras, com cerca de 12,5m, são de saprólito com alteração isovolumétrica. A zona mais profunda (entre F₀ e F₁, Fig. 1.15) é formada por saprólito laranja-avermelhado, com blocos de granito em seu interior que diminuem no sentido do topo, onde passa a ser recortado por veios de hematita vermelha e quartzo e por vênulas de caulinita. Acima (entre F₁ e F₂) ocorre saprólito com nódulos centimétricos ferruginosos de cor avermelhada. Sobre o saprolito (acima do F₂) há formação de cerca de 50 cm de solo argiloso com cor amarela amarronzada, no qual as estruturas antecedentes não são preservadas.

Os autores discutiram o comportamento de U, Th e Pb no perfil durante o intemperismo. Concluíram de Th e Pb concentram nos nódulos perto do topo do perfil. O U, sendo mais móvel, é fortemente lixiviado nas proximidades do front (F₀) de alteração inicial da rocha e o que resta é incorporado em fluxos descendentes que percolam o saprólito.

Horbe (1995), Horbe e Costa (1997, 1999) descreveram um perfil típico sobre o granito Madeira, com uma espessura de 20 metros e constituído pelas sete fácies: rocha mãe, saprólito, argila mosqueada, bauxita, materiais coluviais, horizonte concrecionário e latossolo (Fig. 1.15-B).

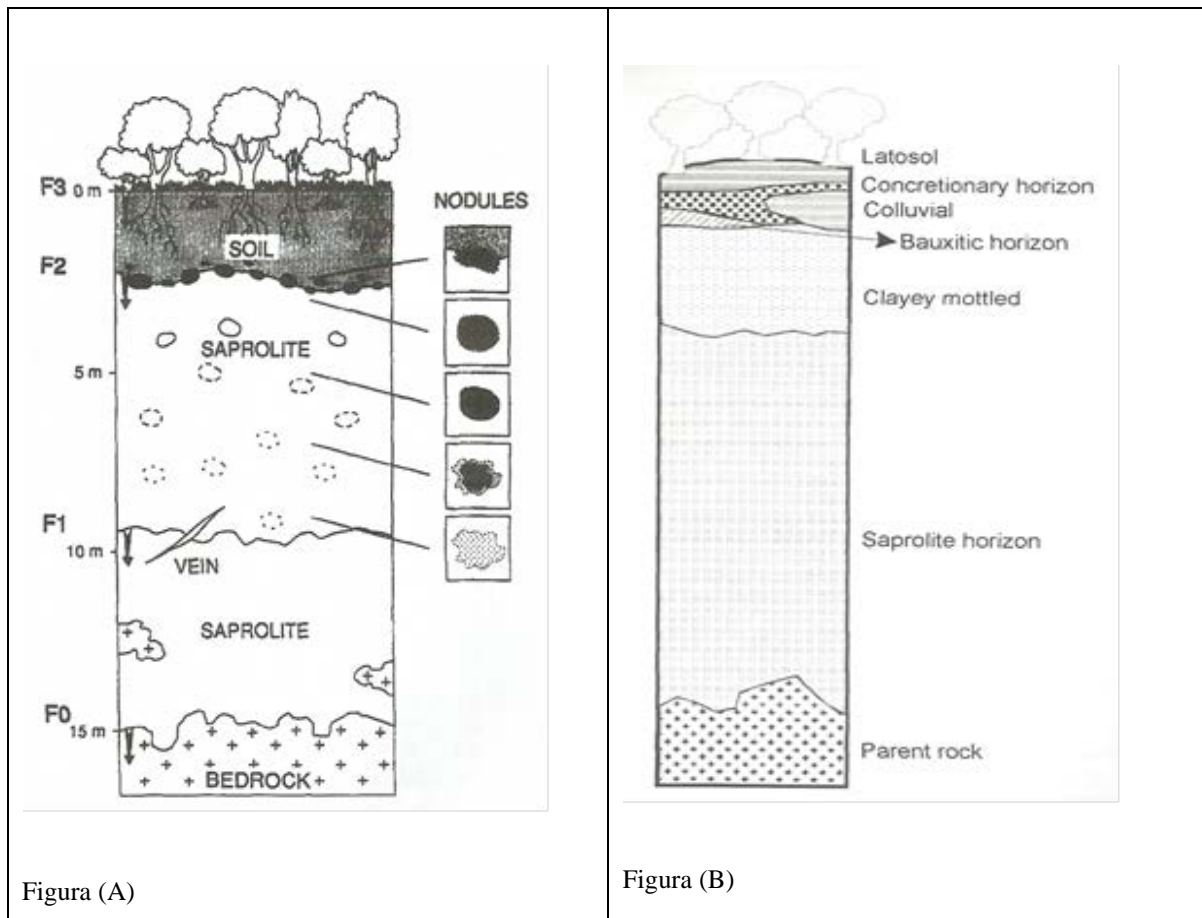


Figura 1.15. (A) Perfil esquemático do perfil de alteração: (A) Mathieu et al., 1995; (B) Horbe e Costa (1997, 1999).

A rocha-mãe é albita-granito, que é subdividida em duas fácies: uma cor cinza (AGN), um avermelhado (AGB). O horizonte saprolito é de aproximadamente 15 m de espessura, excepcionalmente atingindo cerca de 40 m na parte sul. Ele tem uma estrutura maciça (herdado) com um-de-rosa para branco matriz argilosa, e é composto de caulinita (50%), quartzo (42%), gibsita (4%) e goetita-hematita C (4%).

O horizonte de argila mosqueada tem 2-5 m de espessura, mais avermelhada do que o saprolito e exibe manchas púrpura-vermelhas de oxi-hidróxido ferro. A composição mineral é a mesma do saprolito, mas com menos caulinita (41%) e mais gibsita (10%). O horizonte concrecionário é formado por fragmentos a partir de crosta de óxidos de ferro pré-existente. O horizonte bauxítico tem menos de 0,6 m de espessura, ocorre no topo do planalto, e consistem principalmente em hematita, goetita, gibsita, quartzo e caulinita.

O horizonte coluvial está localizado na área da curva descendente das elevações do granito (particularmente na parte sul), onde atinge uma espessura de 8,5 m. Ela contém menos caulinita (30%) e mais gibsitita (23%) do que o horizonte de argila mosqueada.

O latossolo (até 0,5 M) ocorre apenas acima do horizonte concrecionário, perto do topo do perfil. Contém quartzo (40%) e gibsitita (32%) como os principais minerais, com caulinita e oxi-hidróxidos de ferro, juntos fazendo-se menos de 16%.

Minerais de terras raras são representados pelo zircão, xenotima, torita e bastnaesita, tanto na rocha-mãe e em todo o perfil. Fluorcerita, provavelmente churchita e yttriofluorita ocorrem apenas na rocha-mãe. A grande variedade de minerais que ETR é responsável pelo o padrão irregular na distribuição das ETR no perfil.

A composição química na maior parte do perfil laterítico, quando comparado com rochas-mãe mostra teores mais elevados, de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Sn, Zr, Th e Nb com menos SiO_2 , FeO, CaO, Na_2O , K_2O , F, Pb, Rb e U. Y, P e ETR têm valores mais baixos no horizonte mosqueado saprolítico e argiloso e são mais altas do latossolo.

Os autores aplicaram balanço de massa iso-zircônio e indicaram que o perfil se desenvolveu iso-volumetricamente nos horizontes mosqueado, saprolíticos e argilosos. Os horizontes coluviais e latossolo, pelo contrário, tiveram redução de volume. Álcalis, F e Rb foram fortemente lixiviada; Si, Fe^{2+} , Mn, P, Y, ETRL e Pb foram moderadamente lixiviados; Sn, Zr, Nb, Th, Hf, Ga, ETRP e Ta foram relativamente enriquecidos, e Al, Fe^{3+} e Ti foram fortemente enriquecidos.

2.4 COMPORTAMENTOS DO FLÚOR E DE ALGUNS METAIS NO INTEMPERISMO.

Conforme comentado anteriormente, não há no mundo outro caso de rocha/depósito como o albita granito/depósito Madeira. Existe apenas um caso que se aproxima bastante do aqui estudo que é o do Ririwai Complex (Younger granites, Nigeria, Ogunleye et al., 2006), onde, entretanto, a lateritização nunca havia sido estudada. Assim, ao invés de efetuarmos aqui uma grande revisão sobre alteração de rochas graníticas como um todo, entendemos que o mais útil para este trabalho seria, após a breve introdução ao intemperismo químico que se segue, efetuar uma revisão por elemento químico, começando pelo flúor e continuando com alguns metais importantes para o presente caso.

Os processos que ocorrem no intemperismo químico são comandados, principalmente, pelo **Grau de Hidrólise** e pela **Concentração de Sílica**. O sistema químico,

que representa a composição das rochas em termos de **Si-Al-Fe**, principais elementos químicos formadores dos minerais supérgenos, também tem influência.

Segundo Melfi, Pedro e Volkoff (1979), as rochas podem ser divididas em três sistemas, quanto à sua composição em relação aos elementos Si-Al-Fe:

Sistema Si-Al é representativo das rochas félsicas, tanto as ácidas quanto as básicas alcalinas. Engloba todas as rochas em que o Al é um componente importante (elevado teor de feldspatos e/ou feldspatóides).

Sistema Si-Fe representa rochas máficas ultramáficas, básicas ou ultrabásicas, com mineralogia contendo significativos teores de Fe.

Sistema Si-Al-Fe representa um sistema misto, podendo ser intermediário, básico ou ultrabásico. Contém teores significativos de Al e de Fe. Essas rochas associam mineralogia máfica, como piroxênios e olivina, com minerais félsicos, como feldspatos e feldspatóides.

Esses três sistemas originam diferentes processos, dependendo do grau de hidrólise e concentração de sílica nas soluções percolantes. Com grau de hidrólise baixo e alta concentração de sílica, formam-se esmectitas (argilominerais 2:1), como montmorilonita ou beidelita no sistema Si-Al e nontronita no sistema Si-Fe. Pela presença de argilominerais tipo 2:1, processo é denominado de **bissialitização**.

Em um grau de hidrólise intermediário, com perda parcial de sílica, o sistema Si-Al forma caulinita (argilomineral 1:1), enquanto o sistema Si-Fe continua formando nontronita, pois não existe um argilomineral férrico com estrutura 1:1. Em grau de hidrólise um pouco mais elevado, mas ainda com teor de sílica significativo, tem-se uma situação em que o sistema Si-Al forma o argilomineral caulinita, enquanto o sistema Si-Fe produz hidróxido (goethita). O processo é chamado de **monossialitização**, porque produz argilominerais do tipo 1:1.

Em grau de hidrólise mais alto, com perda de sílica quase completa, formam-se óxidos/hidróxidos, sendo gibbsita no sistema Si-Al e goethita e/ou hematita no sistema Si-Fe. Como não se formam argilominerais e sim óxidos/hidróxidos, o processo toma a denominação de **alitização**.

No caso específico da alteração intempérica em condições tropicais, o processo de alteração de minerais e rochas é comumente denominado de **lateritização**. O termo “lateritização” foi utilizado inicialmente para um processo que leva à formação de materiais ferruginosos (sistema Si-Fe) e mais tarde estendido para o mesmo mecanismo envolvendo a concentração de hidróxidos/óxidos de outros metais (Al, Ni, Mn).

As condições de intemperismo tropical, quando atuam sobre rochas diversas naturezas, envolvendo sistemas mistos de rochas sílico-ferro-alumisosas, geram um processo que pode ser chamado de **ferralitização**.

Segundo Pedro e Melfi (1983), as principais características do processo são:

- A alteração dos principais minerais leva à desalcalinização total, com acumulação completa de Fe e Al;
- Fe liberado é individualizado separadamente e independentemente dos argilominerais.

A evolução pode levar a duas paragêneses diferentes:

Hidróxidos de Al + Hidróxidos de Fe → **ferralitização** *stricto senso*;

Hidróxidos de Fe + caulinita → **ferralitização caulínica** (ou *lato senso*).

O Intemperismo tropical desenvolve-se caracteristicamente em clima quente e úmido. Entretanto, existem variações locais que devem ser consideradas, no que se refere às condições de umidade e drenagem:

1^o. Em condições úmidas e meio permanentemente percolado: As condições caracterizam regiões tropicais úmidas com drenagem interna livre e aberta, de modo a nunca saturar. O processo ferralítico processa-se no solo, levando a uma homogeneização do tipo pedoplasma, estabelecendo e mantendo associações argila+hidróxidos de Fe.

2^o Umidade média com alternância de saturação e não saturação: Esta situação corresponde à oscilação do nível freático. Ocorrem períodos de redução do Fe e períodos de oxidação. Em períodos mais úmidos, com saturação em água e pouca aeração, ocorre redução do Ferro ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), que migra para cima até alcançar o nível aerado. Em períodos de menor umidade, sem saturação em água, a aeração provoca a oxidação do Ferro ($\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), o que determina sua precipitação como hidróxido de Fe. Este mecanismo proporciona a separação dos constituintes de Fe e argilominerais

3^o. Condições de alternância entre úmidas e altamente secas: A situação corresponde a clima tropical com estações altamente contrastantes. A parte superficial é submetida a condições “ultrasecas”, no período mais seco. A água fracamente ligada aos minerais (hidratos de Fe) pode ser “sugada” e dissociada. Os H^{1+} originados da dissociação da água reagem com os óxidos de Fe, liberando Fe^{3+} e vaporizando água ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{1+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$). O Fe^{3+} sofre difusão em direção às partes um pouco mais úmidas (para baixo) e a reação que ocorre é $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^{1+}$. Assim, as zonas mais secas sofrem perdas de Fe, que é enriquecido nas zonas imediatamente abaixo. À medida que este estágio é alcançado, as zonas altamente ferruginosas tornam o ambiente mais ácido, o que pode atacar a caulinita presente $\{\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4 + \text{H}^{1+} \rightarrow 2\{\text{H}_4\text{SiO}_4\} + 2\text{Al}^{3+} + \text{OH}^{1-}\}$. Nessas condições o

Al^{3+} não formaria a gibbsita, mas associa-se ao Fe^{3+} para formar óxidos (ou hidróxidos) de Fe contendo proporções variáveis de Al, como Al-goethita ou Al-hematita.

Segundo Pedro e Melfi (1983), os Hidratos Férricos apresentam diferentes evoluções no Ciclo Exógeno. O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ não existe no estado cristalino – as duas únicas formas cristalinas formadas em meio bem arejado são a Goethita ($\alpha\text{FeO}\cdot\text{OH}$) e a Hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). Nas amostras naturais, ocorrem freqüentemente hidratos de Fe amorfos ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$), que recebem nomes sem significado cristaloquímico, como Limonita, Stilpnosiderita.

A gênese de goethita ou de hematita depende da razão entre íons Fe^{3+} e OH^- , que se realiza através de duas linhas evolutivas, em função das concentrações relativas:

Linha Goetítica: Quando a concentração em OH^- é baixa (meio relativamente ácido) com uma razão molar $\text{OH}^-/\text{Fe} < 2$, há formação de polímeros pequenos (denominados de H-hidróxidos), que se associam para formar Goethita.

Linha Hematítica: Quando a concentração de OH^- é elevada (meio alcalino), a razão molar $\text{OH}^-/\text{Fe} > 2$, formam-se grandes polímeros com estruturas tridimensionais (denominados de O-hidróxidos). Esses compostos são muito porosos e adsorvem íons do meio. Por isso, são relativamente estáveis e evoluem lentamente até cristalizar Hematita. Como a evolução é lenta, são encontrados diversos compostos intermediários, considerados precursores da Hematita, como Protohematita, (ou hematita hidratada - $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (com n bem pequeno, até $n=1,5$), e Ferihidritas ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ com n variável, geralmente $n > 3$).

O flúor (F) é o primeiro elemento do grupo dos halogênios, sendo o mais eletronegativo. Os fluoretos só podem ser oxidados por eletrólise (não quimicamente). Isso significa que ele nunca é encontrado livre na natureza. O F forma fortes ligações com o hidrogênio. O HF é um dipolo forte formado pontes de hidrogênio em forma de cadeias. Forma ligações covalentes com facilidade. Geologicamente, o flúor covalente é mais similar ao oxigênio do que outro halogênio. Em muitos minerais, o F^{1-} é facilmente substituído por OH^{1-} (normalmente F^{1-} é preferido) e em alguns silicatos contendo F^{1-} , este pode ser substituído por O^{2-} , neste caso os cátions compensam a diferença de carga.

O HF é relativamente fraco, quando comparado a HCl, HBr ou HI, que são ácidos fortes. Entretanto, o HF é capaz de dissolver silicatos, não pela acidez, mas por aquecimento através de sua ação oxidante. Em contato com SiO_2 e H_2O , reage dissolvendo a sílica, que evapora como gás (SiF_4) ou solubiliza na forma de um complexo (SiF_6^{2-}). Em soluções muito ácidas ($\text{pH} < 3$), a maior parte do F apresenta-se sob forma de HF^0 , mas em soluções com pH mais alto ($\text{pH} > 4$), esta é uma espécie química subordinada. A espécie química de F mais abundante nas soluções naturais superficiais é o fluoreto (F^{1-}). Devido à alta

eletronegatividade o F forma complexos fortes com quase todos os elementos. Em meios com Na, Ca ou Mg, forma complexos com estes elementos, como NaF^0 , CaF^{1+} e MgF^{1+} , sendo este último particularmente estável em baixas temperaturas. Por essa facilidade de formar complexos, o F atua no transporte de muitos outros elementos em solução hidrotermal ou hidrotermais, para formar concentrações com valor econômico.

A fluorita (CaF_2) é pouco solúvel em comparação com CaCl_2 , CaBr_2 e CaI_2 . Vários minerais como criolita, chiolita, gagarinita, usovita, jarlita e weberita são complexos fluorados, que provavelmente devem ter sido transportados e precipitados como tal. Quartzo, cassiterita, rutilo, zircão, woframita, scheelita, molibdenita, columbita, pirocloro, minerais de ETR, e talvez berilo e bertrandita, são minerais que podem ser inteiramente ou parcialmente formados por transporte de complexos fluorados.

O Nióbio (Nb), com número atômico 41, é um metal de transição. Tem Massa Atômica de 92,9, densidade 8,57 g/cm³ e raio atômico 145 Å. É um metal altamente resistente a reagentes químicos, não sendo afetado por ácidos clorídrico, sulfúrico ou nítrico. Ele é estável no contato com água régia fria. Dissolve-se no ácido fluorídrico e com uma mistura forte de ácidos fluorídrico e nítrico. É solúvel em soluções cáusticas alcalinas quentes e dissolve-se facilmente em fusões alcalinas com a formação de niobatos.

O Nb não se oxida facilmente em contato com o ar em temperaturas ambiente. Quando aquecido a 400°C adquire uma capa de oxidação. Acima de 600-700°C o Nb é oxidado no ar com a formação de Nb_2O_5 . A temperaturas acima de 600°C reage com o nitrogênio, formando o nitreto (NbN). Carbono e gases portadores de carbono reagem com o Nióbio a 1.200-1.400°C formando carbetos (NbC). A valência do Nb em compostos químicos artificiais varia de Nb^{2+} a Nb^{5+} . Em compostos naturais de Nb ocorre exclusivamente no estado pentavalente. Em fusões magmáticas e soluções não ocorre Nióbio com Nb^{5+} , mas como complexos $(\text{NbO}_3)^{1-}$ (Flörke et al., 1978b). O Nióbio é um elemento tipicamente litófilo. Não ocorre no estado livre, mas combinado em diversos minerais. Na natureza ele combina com o oxigênio. Em complexos tipo niobatos e silicatos, o oxigênio pode ser parcialmente substituído por fluor (F^{1-}) ou hidroxilas (OH^{1-}).

O Tântalo (Ta) é também um metal de transição, com Número Atômico 73, Massa Atômica de 180,95 e densidade 16,6 g/cm³. Em virtude da "Contração dos Lantanídeos", o Tântalo (Ta) tem quase o mesmo raio atômico do Nb (145 Å), apesar de seu número atômico ser bem maior. Por essa razão, existe uma íntima relação cristaloquímica entre Nb e Ta, observável em soluções sólidas e isotípicas (Goldschmidt, 1958). Por isso, grande parte das discussões referentes à mineralogia e à cristaloquímica do Ta é feita conjuntamente com o Nb.

O Tântalo (Ta) não ocorre livre na natureza, mas aparece combinado principalmente na forma de tantalato de Fe e Mn (Tantalita). Geralmente ocorre no estado de oxidação pentavalente. O Ta⁵⁺ prefere coordenação octaédrica, geralmente ligado ao oxigênio, principalmente substituindo Fe, Ti ou Nb, em micas hornblenda e minerais de Nb-Ta (Flörke *et al.*, 1978b).

Os Comportamentos de Nb e Ta no Ciclo Exógeno são semelhantes. Segundo Flörke *et al.* (1978), Nb e Ta podem ser liberados pela ação do intemperismo, quando da destruição de alguns silicatos que os contêm, como anfibólios e micas, podendo ser redistribuídos entre novos minerais. Podem, também, permanecer imóveis vinculados a minerais mais resistentes, como columbita, zircão, ilmenita, esfero, etc. Acumulam-se, neste caso, ao longo das drenagens em areias fluviais (aluviões), junto com outros resistatos. Nb e Ta podem também ser adsorvidos aos argilominerais, aos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn em lateritas e bauxitas.

Numa comparação do comportamento do Nb em argilominerais formados em ambientes úmidos e áridos, Pachadzhanov (1963) verificou que o Nb concentra significativamente mais em argilominerais formados ambiente úmido. Ele atribuiu isso à concentração relativa do Nb, em vista da maior lixiviação dos elementos solúveis (Na, Ca, Mg, Si) no ambiente úmido. Tal lixiviação não ocorre em ambiente árido. A razão Nb/Ta nos argilominerais em ambiente árido é mais alta que nos argilomierais de ambientes úmidos, porque o Nb tem maior mobilidade e é mais facilmente removido que o Ta em ambiente úmido. Ronov e Migdisov (1965), investigando o comportamento de Ti, Zr, Hf, Nb e Ta durante o intemperismo, verificaram que esses elementos enriquecem da rocha sã para as partes mais intemperizadas. Isso mostra sua menor mobilidade em relação aos elementos alcalinos, alcalino-terrosos e sílica. Em granitos, a razão Nb/Ta, de acordo com esses autores, decresce no decorrer da alteração, sendo que em piroxenitos e gabros observa-se o contrário. Esse diferente comportamento, em função do tipo de rocha mãe, se deve à diferente filiação mineralógica de Nb e Ta em rochas graníticas e em rochas básicas.

Análises de solos lateríticos do Oeste da África mostraram que o Nb é menos móvel que o Si, mas mais móvel que Al e Fe (Grimaldi & Berger, 1961). Por isso, algum enriquecimento de Nb é esperado em lateritas, mas em intensidade menor que Al e Fe. Geralmente, quando se encontra lateritas enriquecidas em Nb, é porque ele já estava enriquecido na rocha que lhes deu origem. Bauxitas da Rússia, provenientes de diversos tipos de rochas enriquecidas em Nb, mostraram teores de Nb e Ta até duas vezes acima da abundância média da crosta (Pachadzanov, 1964). Em bauxitas da França, o mesmo autor

refere uma correlação entre Nb+Ta com Ti, mas eles estariam vinculados a gibbsita, boehmita e argilominerais e não a fases minerais titaníferas.

Estudos feitos referentes ao conteúdo de Nb em solos e em sedimentos de corrente próximos a Pirocloro Carbonatitos na Zâmbia, mostraram que muito pouco ou nenhum Nb entra em solução. O padrão de anomalias geoquímicas vincula-se à dispersão mecânica de grãos residuais de pirocloro e magnetita niobífera (Watts, *et al.*, 1963).

A alteração intempérica de minerais (óxidos) de Ti, Nb e Ta (estruturas tipo $A_xB_yX_z$) foi estudada por Wamberle (1970). Em espécies metamórficas (euxenita, samarskita), a alteração se processa lixiviando predominantemente os átomos do sítio A (Na, Ca e ETR), com substituição parcial de O ou F por OH. Esses minerais, em vista de sua baixa estabilidade mecânica e química, geralmente não acumulam nos aluviões. Fazem exceção algumas acumulações encontradas em aluviões localizadas nas proximidades da rocha fonte e em clima frio.

O Estanho (Sn) é um metal importante, com número atômico 50, massa atômica 118,7 e densidade $7,29\text{g/cm}^3$. Segundo Bergerhoff *at al.*, (1978), existe um pequeno número de minerais que contêm Sn, nos quais pode fazer parte como Sn^{2+} (PbSnS_2 – Teallita) ou Sn^{4+} (SnO_2 - Cassiterita). A Cassiterita é o composto mais comum do Sn, sendo o principal mineral de minério. A cassiterita forma concentrações econômica, principalmente associada a granitos, produtos tardios e muito diferenciados de magmas. Existem poucas informações a respeito do comportamento geoquímico do Sn durante os processos intempéricos. A cassiterita é muito resistente à alteração intempérica, tendendo acumular com outros resistatos em aluviões. Entretanto, Bergerhoff *at al.*, (1978) citam que algumas parcelas de Sn podem ocorrer em águas naturais, o que é determinado por fatores físico-químicos, como condições de oxidação-redução. Dependendo do estado de oxidação, o Sn em solução comporta-se de diferentes maneiras. O Sn^{2+} tem potencial iônico 2,16, fazendo parte do grupo dos íons que solubilizam quando submetidos ao intemperismo, seguido de transporte pela água. Por outro lado, o Sn^{4+} tem potencial iônico 5,14 e, por isso, tende a precipitar com os hidrolisatos. Entretanto, o Sn^{2+} não é um cátion importante originado no intemperismo, porque necessitaria um ambiente fortemente redutor, como o sapropel. Assim, o Sn^{4+} é a espécie química do Sn que pode ser esperada no ambiente exógeno. Segundo Bergerhoff *at al.*, (1978), o Sn que entra em solução não deve ser esperado concentrando junto com Fe, porque sua migração é muito limitada e tende a ser precipitada junto com os hidrolisados de Al. Sem dúvida, a maior parcela do Sn não entra em solução e permanece sob forma de cassiterita, depositando-se em aluviões.

O zircônio (Zr), com número atômico 40, é um metal de transição com massa atômica 91,224, densidade $6,4\text{g/cm}^3$ e raio atômico 155 \AA . É um metal predominantemente tetravalente, formando o cátion Zr^{+4} . O Háfio (Hf) também é um metal de transição, mas com número atômico 72. Possui massa atômica de 178,49, densidade $13,1\text{g/cm}^3$ e raio de 155 \AA . Os raios atômicos e iônicos do Zr e Hf são muito similares. Por essa razão, a cristalografia, e as propriedades químicas desses dois metais são muito semelhantes (BAYER *et al.*, 1978 a e b). O Zr e o Hf não ocorrem livres na natureza, mas combinados, principalmente como silicato (zircão – ZrSiO_4) ou óxido (badeleita – ZrO_2). Como elemento traço, o Zr pode estar presente em diversos silicatos e óxidos. O Hf não forma minerais próprios, mas está presente como traço em praticamente todos os minerais de Zr, em razão das semelhanças entre os dois metais. Zircão e badeleita geralmente contêm acima de 2% de Hf, sendo que em alguns casos são citadas até concentrações de 20% de Hf em zircão (Bayer *et al.*, 1978).

A solubilidade do Zr e Hf nas águas naturais são extremamente baixas. Por isso, a concentração desses elementos nas águas superficiais é diminuta. Alguns complexos de Zr podem sobreviver nas águas por algum tempo (Saxena, 1966), mas eles são rapidamente retirados do sistema por adsorção a argilominerais dentro do próprio perfil de alteração.

De uma forma geral, o Zr é considerado um metal residual no ciclo exógeno. Isto significa que ele concentra, em termos relativos, nos perfis de intemperização e solos, especialmente em perfis lateríticos. Köster (1961, *apud* Bayer *et al.*, 1978a), citou taxas de concentração de Zr de até 10 vezes entre a rocha e o solo residual que dela resultou. A alta estabilidade do Zr tem permitido que vários autores tenham utilizado o Zr como elemento de referência em cálculos de balanço de massa. Entretanto, o uso não pode ser indiscriminado porque existem ambientes em que o Zr pode sofrer perdas, ainda que pequenas. Segundo Bayer *et al.*, (1978 a), o Zr é mais facilmente atacado em ambientes alcalinos. No *front* de intemperismo, as reações de hidrólise dos silicatos (aluminossilicatos ou máficos) geram um ambiente alcalino. Nessas condições, os minerais de Zr poderão ser corroídos, quando em contato com as soluções intercrystalinas provenientes da hidrólise dos demais silicatos. Existem alguns fatores que reduzem a estabilidade dos minerais de Zr, especialmente do Zircão. Entre tais fatores, tem destaque a metamictização, ocasionada pelas radiações provenientes de Th e U, que são elementos-traço comuns em zircões, o que gera uma maior fragilidade estrutural.

As semelhanças geoquímicas de Zr e Hf não se restringem ao ciclo endógeno, mas são também mantidas e até acentuadas no ciclo exógeno. Esses dois elementos apresentam

pequenas diferenças de solubilidade. De uma forma geral, o Hf é mais básico e poderia precipitar em pH mais alto, hidroliza com menos facilidade e forma complexos menos estáveis. Assim as diferenças geoquímicas entre Zr e Hf podem ser acentuadas nos sistemas naturais em que bruscas variações de pH possam ocorrer (Vlasov, 1966).

Segundo Bayer *et al.*, (1978 a), quando a maior parte de Zr e Hf em um perfil de intemperização estiverem contidos em zircão inalterado, a razão Zr/Hf no próprio perfil, e nos sedimentos de correntes originados pela erosão do perfil, se mantém igual à da rocha mãe. Entretanto tem sido constatado que zircões com alto teor de Hf parecem alterar mais facilmente, o que concorda com a idéia de que o aumento da substituição diadócica em um mineral gera diminuição de estabilidade.

O Chumbo (Pb) é um metal com número atômico 82, massa atômica de 207,2 e densidade 11,35 g/cm³. Devido a sua estrutura eletrônica, o Pb é principalmente bivalente (Pb²⁺), mas ocorre também o Pb⁴⁺, que é menos estável.

Galena (PbS) é o principal mineral de Pb, mas podem ser encontrados outros sulfetos e sulfossais contendo chumbo. O Pb pode estar presente também como elemento-traco em diversos outros minerais, como em feldspato K, em micas de rochas magmáticas e metamórficas (Sahl *et al.*, 1978). Da oxidação do chumbo e alteração da galena, formam-se vários minerais contendo este metal, como PbO (massicot), Pb₃O₄ (mínio), PbO₂ (platnerita), PbCO₃ (cerusita), PbSO₄ (anglesita) e Pb₅[PO₄]₃[Cl,OH] (Piromorfita).

O Pb é parcialmente móvel no processo intempérico. Heinrichs (1974, *apud* Sahl *et al.*, 1978) observou que o Pb mobiliza na ordem de 40% em alteração de olivina basaltos, em balanço geoquímico feito com Zr como referência. Wedepohl (1956, *apud* Sahl *et al.*, 1978) verificou perdas de Pb em 60 a 70%, na alteração apenas das micas de um granito. Na alteração mais completa do granito, mas mantendo a estrutura indeformada, a perda de Pb alcançou 80%. Em lateritas originadas sobre rochas ultramáficas da Austrália (serpentinóis) Zeissink (1971) constatou acumulação relativa moderada de Pb.

Em locais com abundância de galena, como em corpos mineralizados, nas condições de intemperismo, o Pb é mobilizado e concentra nas águas subsuperficiais. A solubilidade dos minerais secundários que se formam, como anglesita, cerusita e piromorfita, condicionam a migração do Pb e os halos de dispersão que se formam. Geralmente, a dispersão e a distância percorrida pelo Pb, a partir do depósito que está sendo intemperizado, é menor que os halos formados por Cu e Zn (Sahl *et al.*, 1978).

O Tório (Th) tem número atômico 90, massa atômica 232, densidade 11,7 g/cm³ e raio atômico de 180 Å. Urânio (U) tem número atômico 92, Massa atômica 238 (principal

isótopo), densidade de $19,0 \text{ g/cm}^3$ e raio atômico 139 \AA . A geoquímica desses dois elementos está intimamente associada. Nenhum dos dois ocorre livre na natureza, mas combinados em diversos minerais. O Th ocorre principalmente como silicato {torita - ThSiO_4 }, óxido {torianita - $\text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2$ } ou fosfato {monazita - $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}) \text{PO}_4$ }. O U ocorre como óxido { UO_2 - uraninita}, mas se faz presente em vanadatos { $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 (\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - carnotita}, em fosfatos e em silicatos.

Segundo Pertlik *et al.* (1978 a), são conhecidas as valências +4, +5 e +6 para o U nos minerais, mas na realidade os íons mais comuns são U^{4+} e U^{6+} . O Th é predominantemente tetravalente. O raio iônico do Th^{+4} , é comparável ao do U^{4+} e do Ce^{+4} (Pertlik *et al.*, 1978 b). A semelhança dos raios iônicos é uma das causas da estreita relação existente na cristalquímica do U, Th, Ce e Zr.

O U^{4+} é insolúvel, mas quando oxida para U^{6+} é solúvel na forma de UO_2^{2+} (uranila). O U^{4+} pode estar presente nos silicatos primários como ultratraço no zircão (ZrSiO_4), como traço na torita (ThSiO_4) ou como elemento varietal na uranotorita (UThSiO_4). Neste estado de oxidação, é tão insolúvel quanto o Th. Entretanto, o U pode ser lixiviado na forma de U^{6+} (UO_2^{2+} - Uranila), o que não ocorre com o tório.

A solubilidade do U é tanto maior quanto maior for o seu teor no mineral. Assim, o U da Uranotorita é mais facilmente lixiviado que o da torita e este mais que o do zircão. Torianita (ThO_2) e uraninita (UO_2) formam uma série isomorfa (minerais do sistema cúbico). A liberação do U oxidado da série faz com que o Th recristalize como torianita, que é um dos minerais mais estáveis no ciclo exógeno. A possibilidade do U oxidar e solubilizar, contrariamente ao Th, ocasiona uma ampla faixa de variação da razão Th/U nos produtos dos processos exógenos. O relativamente insolúvel Th concentra nos resistatos ou é adsorvido em argilominerais, enquanto o U pode ser redistribuído em águas superficiais e subterrâneas (Pertlik *et al.*, 1978). Pliler e Adams (1962) estudaram um perfil laterítico sobre granodiorito, em clima subtropical úmido. Verificaram que o U que fica retido no solo está vinculado a resistatos, na forma de zircão. O Th é encontrado tanto nos resistatos quanto adsorvido nos argilominerais neoformados. Segundo os autores, Isso ocorre porque o U, uma vez solubilizado (como uranila), pode ser mobilizado nas águas e retirado do sistema. Como conseqüência, resulta em um aumento da razão Th/U, significando enriquecimento de Th em relação ao U no solo.

O Ítrio (Y) é o elemento de número atômico 39, com massa atômica 88,9, densidade $4,47 \text{ g/cm}^3$ e raio atômico 180 \AA . O Y apresenta configuração eletrônica similar à dos Elementos Terras Raras (ETR), sendo por isso relacionado a esses elementos (Felsche &

Herrmann, 1978). Muitas interpretações geoquímicas são feitas com base nos valores de raios iônicos. Assim, o raio aumenta ao passar do Sc^{3+} para o Y^{3+} e deste para o La^{3+} . Mas decresce do La^{3+} ao Lu^{3+} , devido ao fenômeno denominado “contração dos lantanídeos”, o que faz com que o raio do Y seja semelhante à maior parte dos ETR. Os raios iônicos do Y^{3+} , conforme o número de coordenação em que este elemento ocorre, são os seguintes: $^{\text{VI}}\text{Y} = 0,900\text{\AA}$, $^{\text{VII}}\text{Y} = 0,960\text{\AA}$, $^{\text{VIII}}\text{Y} = 1,019\text{\AA}$ e $^{\text{IX}}\text{Y} = 1,075\text{\AA}$ (Shannon, 1976). De acordo com Marsh (1939 *apud* Gramaccioli *et al.*, 1999), o Y se comporta como se fosse um ETR com número atômico 67,6 (entre o Ho e Er) e por isso pode ser considerado como um pseudolantanídeo (Bau & Dulski, 1995).

O Zinco (Zn) é um metal com número atômico 30, com massa atômica de 65,39 e densidade $7,14 \text{ g/cm}^3$. Na natureza ocorre quase exclusivamente em compostos com outros metais, geralmente como Zn^{2+} . Em sulfetos, óxidos, cloretos, iodetos e outros compostos, apresenta coordenação 6, da mesma forma de outros íons bivalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Entre os compostos de Zn mais comuns, têm-se a zincita (ZnO), esfalerita ($\alpha\text{-ZnS}$), wurtzita ($\beta\text{-ZnS}$) e smithsonita (ZnCO_3). Em rochas, o Zn pode estar contido em silicatos, especialmente micas e anfibólios (Brehler & Wedepohl, 1978).

No ciclo exógeno, o Zn solubiliza e sai dos minerais que o contêm. Alteração de sulfetos, associada com oxidação, pode promover elevada concentração de Zn nas águas por causa da alta solubilidade do ZnSO_4 . As altas concentrações podem ser controladas pela adsorção do Zn aos argilominerais, a óxidos de Fe ou a substâncias orgânicas. Perfis lateríticos desenvolvidos sobre serpentinitos na Austrália mostraram acumulação residual de Zn, principalmente nas fácies ferruginosas e argilosas, nas quais o Zn foi adsorvido (Zeissink, 1971). Por outro lado, (Brehler & Wedepohl, 1978) analisaram as concentrações de Zn em granito e seus produtos de alteração, na Alemanha, encontrando perdas que alcançaram 50%. Os autores citam também dados de perfis de lateritização sobre granitos na Índia, onde a perda de Zn alcançou 80% em fácies caulítica. Observa-se, portanto, que existem dados discrepantes na literatura quanto ao comportamento do Zn.

O Bismuto (Bi) é um metal com número atômico 83, massa atômica 208,98 e densidade $9,76 \text{ g/cm}^3$. Kupcik *et al.*, (1978) afirmam que o Bi é cristaliquimicamente muito próximo ao Pb. A principal valência do Bi é Bi^{3+} , enquanto do Pb é Pb^{2+} , mas eles têm configuração eletrônica muito semelhante e ocorrência geológica também. O Bi ocorre principalmente como sulfeto, associado a galena, sendo o seu principal mineral a bismutinita (Bi_2S_3). Nas zonas de oxidação dos sulfetos, eventualmente pode ser encontrado na forma de óxido ou carbonato, mais raro como fosfato ou molibdato. A literatura é escassa quanto ao

comportamento do Bi nos processos exógenos. Não existem dados a respeito do ciclo geoquímico do Bi nas rochas sedimentares. Entretanto, segundo Kuocik *et al.*,(1978), o ciclo exógeno do Bi é fortemente influenciado pela estabilidade dos sulfetos bismutinita e galena. Esses sulfetos são facilmente atacados por soluções ácidas, sendo o Bi redistribuído nas águas. Na alteração secundária pode ser encontrado o óxido bismita (Bi_2O_3) como produto exógeno.

Segundo Wittmann *et al.*,(1978), o In geralmente tem ocorrência associada a sulfetos. No intemperismo, pela oxidação dos sulfetos, o In^{3+} acompanha o Fe^{3+} e forma precipitados de hidróxidos. Pode ser concentrado junto com Fe, Al e Mn em bauxitas e lateritas. O W é geralmente encontrado na natureza como W^{6+} , com raio iônico 0,41. Em termos cristaloquímicos, Isso faz com que tenha uma coordenação 4, formando tetraedros, como wolframita $[(\text{FeMn})\text{WO}_4]$ e scheelita $[\text{CaWO}_4]$. Segundo Evans Jr. e Krauskopf (1978), em função da semelhança dos raios e do número de coordenação, o W ocorre como elemento-traço em quartzo, feldspatos e mica. A literatura carece de dados mais concretos sobre o comportamento do W na lateritização. O Ge pode ocorrer com números de coordenação 4 ou 6, podendo ocorrer nos principais silicatos das rochas substituindo o Si. Pode, também, ocorrer substituindo o Fe^{3+} (Wittmann & Hörmann, 1978). Existem poucos dados sobre o comportamento do Ge no ciclo exógeno. De acordo com os autores citados, o Ge liberado pela alteração dos minerais pode ser parcialmente removido, mas a maior parte permanece nas fases sólidas, adsorvido aos argilominerais.

Os lantanídeos (números atômicos de 57 a 71) são também designados de elementos terras raras (ETR). Entretanto, alguns desses elementos não são realmente tão raros, quando comparados a alguns outros metais. Ce, La e Nd, dependendo do tipo de rocha, especialmente em rochas provenientes da crosta superior, pode ser mais abundantes que Pb, Co, Sn, Mo e W (Felsche & Herrmann, 1978). Os dados químicos dos ETR, como raio atômico, valência e abundância em função do número atômico são amplamente divulgados na literatura (Formoso *et al.*, 1989). As propriedades geoquímicas dos ETR são baseadas principalmente nos valores de raios iônicos, que decresce com o aumento do número atômico (La^{3+} ao Lu^{3+}), no fenômeno denominado “contração dos lantanídeos”. A maior parte dos ETR têm +3 como valência principal e mais comum nos minerais. O Ce pode ter valência +4, em condições oxidantes, e o Eu pode ter valência +2 em condições redutoras. A valência +4 do Ce é importante no estudo dos processos intempéricos, enquanto que a valência +2 do Eu é importante na "anomalia de Eu" produzida pela cristalização fracionada de plagioclásio nas rochas ígneas.

Os ETR, em função de suas propriedades, podem ser divididos em dois grupos: elementos terras raras leves (ETRL), grupo que abrange do La ao Eu; elementos terras raras pesados (ETRP), grupo que inclui do Gd ao Lu. Os ETRL, são também chamados elementos do "grupo do Ce" e têm raio iônico semelhante aos do Ca^{2+} e do Th^{4+} . Os ETRP, também referidos como do "grupo do Y", têm raio iônico menor e que se aproxima do raio do Mn^{2+} . Todos os ETR comumente substituem um ao outro nos minerais. Os ETRL tendem a se concentrar em rochas altamente fracionadas, como as rochas básicas e os carbonatitos, enquanto que os ETRP, junto com o Y, tendem a se concentrar em rochas ácidas fracionadas, como os granitos alcalinos e os pegmatitos.

Os ETR têm tendência a formar complexos aquosos. Em fluidos hidrotermais, uma variedade de ligantes incluindo F^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , podem complexar os ETR. Quanto maior for k (constante de estabilidade a 25°C) maior facilidade têm um determinado ETR de entrar em uma estrutura. Por isso os ETRP formam complexos com mais facilidade que os ETRL. A estabilidade dos complexos aumenta com o decréscimo do raio.

Os ETR trivalentes são muito similares ao Ca^{2+} em termos cristaloquímicos, substituindo este elemento com facilidade na estrutura dos minerais. A substituição de ETR trivalentes por Ca^{2+} requer compensação de cargas, isto é a dupla substituição. As possibilidades de substituição estão relacionadas principalmente aos raios e aos números de coordenação dos elementos na estrutura dos minerais.

Os produtos dos ETR no manto de intemperismo dependem da mineralogia e da composição química da rocha mãe, assim como das condições físico-químicas do meio e do processo intempérico atuante (Ronov, *et al.*, 1967). Os elementos terras raras (ETR) têm sido referidos na bibliografia como resistentes ao fracionamento diante dos processos intempéricos (Nance & Taylor, 1977; Hanson, 1980; Henderson, 1984). Outros trabalhos, pelo contrário, têm mostrado que os ETR, em condições especiais, podem ser submetidos a transporte e fracionamento significativos, especialmente ao longo do próprio perfil e perante intemperismo intenso (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Banfield & Eggleton, 1989; Formoso *et al.*, 1989 a).

A fixação ou mobilização relativa dos ETR, bem como seu conseqüente fracionamento, também está relacionada com a alteração diferencial dos minerais que contenham estes elementos (Alderton *et al.*, 1980), mas a natureza das soluções percolantes (Lottermann, 1990) e a mineralogia resultante (Duddy, 1980; Banfield & Eggleton, 1989) têm efeito muito significativo. Balashov *et al.* (1964), indicaram que o aumento da alcalinidade das soluções de intemperismo promove a precipitação e fixação dos ETR, enquanto pH baixo favorece sua solução e remoção. Segundo esses autores, pesquisas em águas do Rio Volga

confirmaram a remoção preferencial de ETR pelas águas fluviais em regiões úmidas. Burkov e Podporina (1965) observaram significativo decréscimo de ETR em fácies caulínica residual de alteração de rochas graníticas. Eles sugeriram que os ETR são particularmente móveis em ambiente ácido e lixiviado durante o desenvolvimento da fácies caulínica.

Na alteração de rochas alcalinas em Lages, SC, Brasil, verificou-se a perda de ETR na bauxita, mas significativa concentração dos mesmos na fácies argilosa (Formoso, *et al*, 1989 b), indicando que o mecanismo de mobilização e concentração, num processo de migração lateral e/ou vertical ao longo do próprio perfil, pode ser invocado. Este mecanismo explica a mobilização dos ETR no topo dos perfis bem desenvolvidos e sua fixação na base, através da variação do pH (Duddy, 1980). Os ETR são muito sensíveis às variações de pH, alcalinidade e concentração de carbonato nas soluções percolantes. Variações nesses fatores podem conduzir a um fracionamento (Lottermann, 1990).

Gasparetto e Menegotto (1995), em estudo de alteração de rochas vulcânicas ácidas, verificaram empobrecimento geral de ETR, que é progressivo na fácies isalterita. O Ce apresentou perdas mais acentuadas. As menores perdas no perfil todo foram apresentadas pelo Lu. Não encontraram significativas diferenças de comportamento entre os elementos terras raras leves (ETRL) e pesados (ETRP). Este comportamento, mostrando significativa mobilidade de todos os ETR, foi explicado pelos autores como resultado de os perfis de alteração, no local de coleta, serem pouco espessos devido ao baixo grau do intemperismo, com presença de solo orgânico poucos decímetros acima, tornando o meio ácido. Dessa forma, não existiria possibilidade desses elementos mobilizados serem adsorvidos ou reprecipitados na base do perfil, na forma do mecanismo verificado em outros locais (Banfield & Eggleton, 1989; Fortin *et al*, 1989).

Menegotto e Formoso (1997, 1998 e 1999), estudando a alteração do carbonatito Fazenda Varela, Brasil, verificaram que estes elementos enriquecem na fácies alterita e decaem muito na fácies laterita. Os ETR, apesar da instabilidade do mineral hospedeiro (synchisita), tendem a ficar adsorvidos aos óxidos microcristalinos existentes na fácies alterita, em razão do pH mais elevado ocasionado pela proximidade do *front* de alteração da rocha. Na formação da laterita, em vista do pH mais baixo (ácido), tendem a mobilizar de maneira acentuada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As descrições e as amostragens dos perfis de alteração foram feitas em amostras a céu aberto, em locais de escavação da mineradora (Fig. 16), onde existem boas exposições (principalmente do albita granito de borda - AGB) e também em amostras de testemunhos de sondagem estocados nos depósitos da Mineração Taboca. Em ambos os casos foram amostrados intervalos pré-definidos e obtidas amostras indeformadas das variações perceptíveis.



Figura 16. Fotografia com imagem do local de coleta das amostras dos perfis P4 e P5. O número das amostras é crescente a partir da base para o topo no perfil P4 e da esquerda para a direita no perfil P5.

As amostras foram submetidas à determinação da Densidade Aparente, que é um índice do grau de alteração, através de pesagem e imersão da amostra em Hg líquido para determinação do volume.

Além disso, foram confeccionadas lâminas delgadas de amostras previamente impregnadas com resina epóxi. A descrição preliminar destas amostras realizou-se em lupa binocular e, posteriormente, ao microscópio óptico. Assim, foi possível identificar e caracterizar os minerais presentes nas diferentes fácies existentes nas amostras de rocha sã e nas das fácies intemperizadas.

Para detalhar as fases mineralógicas mais finas, originadas pelos processos exógenos, especialmente os argilominerais, utilizou-se a difração de raios X. As amostras selecionadas foram analisadas no estado natural e orientadas (técnica do esfregão), saturadas com etilenoglicol e calcinadas a 450⁰C. Para isso, utilizou-se um difratômetro marca *Siemens*, modelo D5000, do Instituto de Geociências desta Universidade. As análises foram realizadas entre 2⁰ e 70⁰2θ, com passo de 0,02⁰2θ/s.

Para melhor caracterizar as fases minerais mais finas e verificar a evolução dos minerais durante o processo intempérico, também foram realizados estudos ao MEV, incluindo análises por dispersão de energia (EDS), em lâminas delgadas e em amostras montadas em *stubs*. As análises foram realizadas em um microscópio de marca JEOL, modelo 5800, pertencente ao Centro de Microscopia eletrônica (CME) da UFRGS. Para isto, utilizou-se a energia de 15kv e corrente de 25nA em amostras metalizadas com carbono.

As análises químicas de rocha total foram realizadas nos laboratórios da empresa “*Activation Laboratories Ltd.*”, Ontário, Canadá. A maior parte destas análises realizou-se com abertura por fusão do material e detecção através de ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*). O Nb e o Sn foram determinados com uso de pastilha prensada e detecção por fluorescência de raios X, enquanto o F determinou-se com abertura por fusão com detecção por ISE (*Ion Selective Electrode*). Limites de detecção: óxidos elementos maiores e F (0,01%); Sn e Pb (5,0μg/g); Zr (4,0μg/g); Zn e Ba (3,0 μg/g); Sr (2,0μg/g); Rb, Nb, Be e Ga (1,0μg/g); Y, W, Ge e Ag (0,5μg/g); Sb (0,2μg/g); Hf, Bi, In e Cs (0,1μg/g); Th, Tl, La, Ce e Nd (0,05μg/g); Ta, U, Pr, Sm, Ga, Tb, Dy, Ho, Er e Yb (0,01μg/g); Eu e Tm (0,005μg/g); Lu (0,002μg/g).

Para quantificar as variações dos teores dos elementos em amostras com diferentes graus de lateritização, os dados em teores relativos foram transformados em teores absolutos (Millot & Bonifas, 1955). Foram também realizados cálculos de balanço de massa, seguindo os critérios estabelecidos por Gresens (1967).

De: ees.gexplo.0.3a4793.a966741f@eesmail.elsevier.com
<ees.gexplo.0.3a4793.a966741f@eesmail.elsevier.com> em nome de J. Geochemical
Exploration <gexplo-eo@elsevier.com>

Enviado: terça-feira, 28 de junho de 2016 18:36

Para: Marlon Alves

Assunto: Your recent submission to GEXPLO

Dear Dr. Marlon Alves,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Journal of Geochemical Exploration

Corresponding Author: Artur Bastos Neto

Co-Authors: Marlon S Alves, geologist; Vitor P Pereira, PhD; Egydio Menegotto, PhD

Title: Weathering of the Madeira world-class Sn-Nb-Ta (cryolite, REE, U, Th) deposit, Pitinga Mine (Amazon, Brazil)

If you did not co-author this submission, please contact the Corresponding Author of this submission at artur.bastos@ufrgs.br;arturcbrn@hotmail.com; do not follow the link below.

An Open Researcher and Contributor ID (ORCID) is a unique digital identifier to which you can link your published articles and other professional activities, providing a single record of all your research.

We would like to invite you to link your ORCID ID to this submission. If the submission is accepted, your ORCID ID will be linked to the final published article and transferred to CrossRef. Your ORCID account will also be updated.

To do this, visit our dedicated page in EES. There you can link to an existing ORCID ID or register for one and link the submission to it:

<http://ees.elsevier.com/gexplo/1.asp?i=68733&l=VMPBYV08>

More information on ORCID can be found on the ORCID website, <http://www.ORCID.org>, or on our help page: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/2210/p/7923

Like other Publishers, Elsevier supports ORCID - an open, non-profit, community based effort - and has adapted its submission system to enable authors and co-authors to connect their submissions to their unique ORCID IDs.

Thank you,

Journal of Geochemical Exploration

Weathering of the Madeira world-class Sn-Nb-Ta (cryolite, REE, U, Th) deposit, Pitinga Mine (Amazon, Brazil)

Marlon Andrek da Silva ALVES¹

Vitor Paulo PEREIRA²

Artur Cezar BASTOS NETO²

Egydio MENEGOTTO²

¹Mineral Exploration - DIPM - Global Exploration and Project Development - VALE S/A. Serra dos Carajás, PA Brazil. marlon.alves@vale.com

²Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves 950, CEP 91540-970, Porto Alegre, RS, Brazil. vitor.pereira@ufrgs.br; artur.bastos@ufrgs.br; egydio.menegotto@uol.com.br

ABSTRACT

The paper deals on the laterization of the Madeira deposit associated with the albite-enriched granite facies of the A-type Madeira granite (~1.82 Ga). The Madeira deposit is located in the Amazon rain forest, where chemical weathering is intensive and lateritization is a major process of ore deposit formation. This deposit represents a particular case, where the parent rock is an ore deposit; thus primary mineralization and lateritic mineralization occur in the same profile. The parent rock has an unusual mineral association, which includes quartz, albite, k-feldspar, zircon, cryolite (Na₃AlF₆), fluorite, polyolithionite, Zn-rich riebeckite, Zn-F-rich annite, thorite, cassiterite, pyrochlore, columbite, xenotime, gagarinite-(Y), fluocerite-(Ce), and genthelvite. An important feature of the rock is the F richness (2 to 6% wt) mainly in the form of cryolite or fluorspar in the matrix. We first investigated the micromorphological changes of these minerals throughout the soil profile and then focused the geochemical studies in selected profiles. The chemical data were converted into volumetric proportions to quantify the variations in element contents in samples with different degrees of lateritization, and we performed mass balance calculations with Al as the reference element. In this way, we obtain many new constraints on the processes that formed the weathering profile from the Madeira deposit. The parental rock was a clearly aluminous system with lower amounts of Fe. The total loss of alkalis and partial loss of SiO₂ created kaolinitic clay minerals. The SiO₂/Al₂O₃ molar ratio ≈2 was suitable for generating aluminous clay minerals with 1:1 structures, such as kaolinite. Greater losses of SiO₂ occurred and gibbsite formed at the top of the weathering profiles. Hematite formed as the main ferric mineral because the medium was alkaline with a high OH⁻/Fe ratio (> 2). The leaching of alkaline elements led to relative enrichment in some economically important elements, such as Sn, Nb, and REEs, in the lateritic profiles. However, the distribution of some of the metals, such as Pb, Zn, and REEs, in the weathering profile is very unusual and may be explained by some special characteristics of the paragenesis and the high activity of F in the solutions, which greatly influenced the weathering processes in two different ways. This halogen was responsible for the intense corrosion of even very resistant minerals and formed stable complexes, especially with hard cations such as REEs.

Key-words: geochemistry; weathering; lateritization; mass balance; Madeira granite; Pitinga; Amazonas.

1. INTRODUCTION

This paper focuses on the laterization of the Madeira deposit, which is associated with the albite-enriched granite (AEG) facies of the A-type Madeira granite (Fig. 1). This deposit is a world-class deposit with 130 million tons of disseminated ore with an Sn grade of 0.17%. Niobium and Ta (pyrochlore and columbite) are exploited as by-products. F (cryolite -

Na₃AlF₆), HREE (xenotime and gagarinite-Y), Zr and U (zircon), Th (thorite), and Li (polyolithionite) are potential by-products of this disseminated ore. In addition, in the central portion of the Madeira granite deposit, there is a massive cryolite deposit, with 10 million tons with a grade of 31.9% of Na₃AlF₆. This association of cryolite with tin, niobium and several other rare metals in the same peralkaline rock that hosts a massive cryolite deposit is unique in the world (Bastos Neto et al., 2009).

The AEG is located in the Amazon region, which is characterized by the development of deep chemical weathering, including widespread lateritic covers and soils. Consequently, lateritization is a major process of ore deposit formation in the region, where many mineral deposits are of primary origin but were concentrated to economic grades by lateritic processes and where wide alluvial deposits formed by the erosion of lateritic material (Costa, 1997). The Madeira deposit represents a particular case, in which the parent rock is an ore deposit; thus, primary mineralization and lateritic mineralization were preserved in the same profile. The most similar case to the AEG is the Ririwai Complex (Younger granites, Nigeria, Ogunleye et al., 2006), where lateritization has not been studied.

Horbe (1995) and Horbe and Costa (1997) (integrated into Horbe and Costa, 1999) performed the only existing studies on the lateritic profile that developed in the AEG, which were based on 220 geochemical analysis of samples from 17 pits, and proposed a comprehensive model for the geochemical evolution. At that time, the primary rock was classified as apogranite and had not been thoroughly studied. Many studies on the bedrock have since revealed a number of characteristics to be considered in the study of this lateritization: (1) the very uneven distribution of zircon, which does not recommend the use of Zr in mass balance calculations; (2) the matrix's richness in F, which is high enough to influence the lateritization process; and (3) the mineralogical distribution and geochemical evolution of elements such as Pb, U, Th, Nb, Zn, and REE, which are much more complex than previously supposed. We focus this investigation on selected soil profiles to examine these and other features of the AEG, in which we perform detailed mineralogical studies and analyze a larger number of samples per profile. We quantify the variations in the element contents in samples with different degrees of lateritization, convert these data into volumetric proportions, and perform mass balance calculations with Al as the reference element. In this way, we obtain many new constraints on the processes that formed the soil from the Madeira deposit.

2. BACKGROUND INFORMATION

2.1 Climate, landscape, and geological setting

The Pitinga region is located in the Amazon rain forest. The climate is tropical-humid with a long wet season (avg. annual rainfall of 2000 mm and temperature of 26°C). The relief is dissected, with plateaus in interfluvia and altitudes around 450 m, but lower regions next to drains exhibit surfaces with altitudes around 100 m. The plateaus are defined and sustained by surface lateritic alteration and are usually capped by bauxite. The drainage system in the Madeira granite area is adapted to the structures.

The Pitinga region (Fig. 1) is located in the southern portion of the Guyana Shield (Almeida et al., 1981). The predominant rocks in the region are the volcanic rocks of the Iricoumé Group ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ zircon ages between $1,881 \pm 2$ and $1,890 \pm 2$ Ma), which are reminiscent of a caldera complex (Ferron et al., 2006, 2010; Pierosan et al., 2011) and are cross-cut by the granitic bodies of the Madeira Suite, among them the Madeira granite (Fig. 1). The Madeira granite (Fig. 1 and 2) contains four facies (Costi, 2000). The metaluminous amphibole-biotite syenogranite facies ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ zircon age of $1,824 \pm 2$ Ma, Costi et al., 2000) and the peraluminous biotite-alkali-feldspar granite facies are equigranular. The alkali feldspar hypersolvus porphyritic granite facies ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ zircon age of $1,818 \pm 2$ Ma, Costi et al., 2000) and the albite-enriched granite were emplaced simultaneously and intrude the older facies.

The Madeira deposit corresponds to the AEG, the parental rock in this study. The massive cryolite deposit in the central part of the AEG (Fig. 2) has not been affected by weathering processes, so this deposit is not considered in this work. The AEG is subdivided into two subfacies (Fig. 2), whose contact is gradational: the core albite-enriched granite (CAG) and the border albite-enriched granite (BAG); locally, a transitional subfacies (TAG) can be identified. All these subfacies are mineralized.

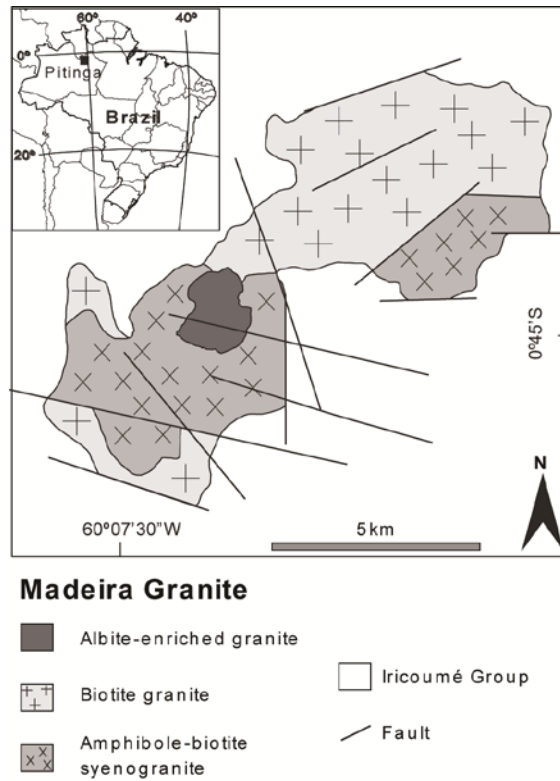


Figure 1. Location and geological map of the Madeira granite (Bastos Neto et al., 2012, modified after Costi, 2000).

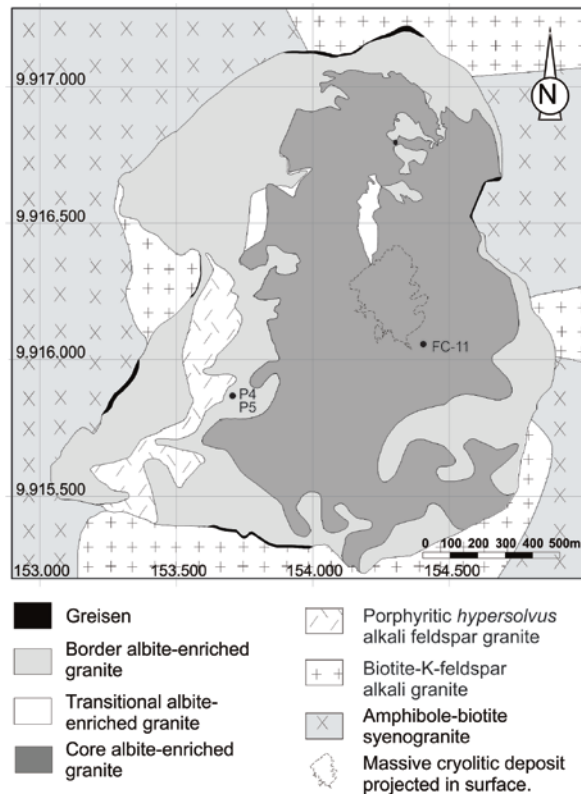


Figure 2. Detail of the Madeira Granite (modified after Minuzzi, 2005).

The CAG is gray with a porphyritic to seriate texture and essentially consists of quartz, albite and K-feldspar (microcline) in approximately equal proportions, each ranging between 25 and 30%. The more common phenocrysts are quartz (2 to 6 mm) and K-feldspar (1 to 3 mm), and both usually have a snowball texture with inclusions of albite, cryolite and melting inclusions. Phenocrysts that occur in smaller amounts include albite, polyolithionite, Fe-Li-mica, and riebeckite. Albite occurs more commonly in the rock matrix as laths up to 0.5 mm. Chessboard albite occurs as subhedral to euhedral crystals more commonly in the inner and deeper parts of the CAG. Cryolite (5%), polyolithionite (4%), F-annite (3%), zircon (2%), and riebeckite (2%) are accessory minerals. Pyrochlore, columbite, cassiterite, xenotime, thorite, gagarinite-(Y) [with fluocerite-(Ce) inclusions], genthelvite and opaque mineral phases such as magnetite (mainly), pyrite, galena, sphalerite, and native plombs (associated with pyrochlore alteration) occur in minor proportions. Pegmatitic CAG occurs as lenses up to 1 m thick and is widespread throughout the CAG. This rock has the same minerals that are found in the CAG but is enriched in polyolithionite, cryolite, xenotime, zircon, and thorite. The main secondary minerals are chlorite (associated with biotite and riebeckite), hematite (associated with chlorite alteration), kaolinite, gibbsite and illite (formed from the weathering of feldspars and micas, especially polyolithionite).

The magmatic pyrochlore is an uranoan plumbopyrochlore. This rock was affected by *columbitization*, which successively formed plumbian uranpyrochlore, uranpyrochlore and columbite. Iron oxide aureoles, which can be observed at the edges of some pyrochlore grains, are more developed in plumbian uranpyrochlore and uranpyrochlore. These varieties may have inclusions of native lead. Columbite grains have similar forms and dimensions to the primary pyrochlore. The CAG contains two types of disseminated cryolite. Cryolite I (magmatic) mainly occurs as subhedral to anhedral rounded crystals (0.02 mm to 1.05 mm) that are disseminated in the porphyritic rock and are in equilibrium with early zircon, showing serial texture and straight or concave-convex contacts with albite and K-feldspar phenocrysts. It also occurs as oval inclusions (0.037 mm to 0.30 mm) in quartz phenocrysts with a snowball texture or irregular distribution, and in mica agglomerates, all of which lack corrosion features. Cryolite II (hydrothermal) occurs more frequently forming a total or partial cryolite envelope around magmatic zircon and pyrochlore and displaying reaction rims with both minerals (and with cassiterite as well). It also is found to be very finely disseminated (<0.05 mm) in the rock matrix, corroding all minerals with which it comes into contact, such as zircon and quartz. Cryolite II is more abundant in CAG samples closer to the massive cryolite deposit.

The peraluminous BAG subfacies is red and exhibits the same textural types and essential mineralogy as the CAG except for iron-rich minerals, e.g., Fe-Li-mica and riebeckite, which have almost completely disappeared because of an autometasomatic process (Costi, 2000), and for the presence of fluorite instead of cryolite. Other differences between the BAG and CAG are as follows: quartz, albite, and k-feldspath are equally abundant in the CAG, while quartz is relatively more abundant and albite is less abundant in the BAG; orthoclase occurs locally in the BAG; opaque mineral phases (total 1.00 % vol.), mainly pyrite, hematite, and magnetite, are much more frequent in the BAG; and the transformation of pyrochlore to columbite was much more intensive in the BAG, where columbite is the main Nb ore-mineral.

A detailed description of the AEG was provided by Costi et al. (2009) and Bastos Neto et al. (2009). Horbe et al. (1991) proposed that the AEG is an apogranite and suggested a metasomatic model. Lenharo (1998) and Costi (2000) described the magmatic origin of the AEG, which has been supported by all subsequent authors.

2.2 Lateritic profile of the albite-enriched granite

The weathered profiles of the AEG are referred to as lateritic profiles because of the processes that were responsible for their development. These profiles consist of different facies, which range from bedrock to a latosol. Mathieu et al. (1995) described weathering profiles that were approximately 15 m thick in that area. Above the parent rock of the deeper zone is an approximately 12.5 m layer that consists of saprolite with isovolumetric changes. On top of the saprolite zone is an approximately 50 cm layer of reddish centimetric nodules that is topped by brownish yellow clayey soil. Horbe and Costa (1997, 1999) described a typical profile of the Madeira granite, which has a thickness of 20 m and consists of the following facies: parent rock, saprolite, clayey mottled, bauxitic, concretionary, colluvial and latosol. According to these authors, the concretionary horizon and latosol occur only near the top of the plateau, above the mottled clay and saprolite. According to these authors, the lateritization profile resulted in an intense chemical imbalance between the parent rock and the weathered product, which consists of clayey material with resistant minerals. Chemical weathering led to an enrichment in trace elements that are associated with ore minerals (Sn, Zr, Th, Nb), while Pb, Rb and U were leached. Y, REEs and P were partially leached.

3. MATERIALS AND METHODS

The descriptions and sampling of the soil profiles were conducted on the edge of open pit, where there are good exposures (mainly of BAG) and on core samples. Undeformed samples were collected at pre-set intervals. Additionally, samples of all noticeable variations were collected.

The bulk density of the samples, which is an index of the degree of weathering for verifying the loss of mass per unit volume relative to the parent rock, was measured by weighing and immersing the samples in liquid Hg to determine the volume. The samples were impregnated with epoxy resin to prepare thin sections. XRD experiments were conducted on a Siemens D5000 diffractometer, which was equipped with a curved graphite crystal and used $\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). The diffraction data were collected at room temperature in a Bragg-Brentano θ - 2θ geometry. The equipment was operated at 40 kV and 20 mA with a scan range between $2^\circ 2\theta$ and $70^\circ 2\theta$. The diffractograms were obtained with a constant step size/time of $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$. The samples were analyzed in their natural state, oriented, saturated with ethylene glycol, and calcined at 450°C . SEM analyses were performed on a JEOL 5800 microscope, which used an energy of 15 kV and current of 25 nA. The samples were coated with carbon.

Chemical analyses of CAG soil were performed on 18 samples from the drill hole FC-11. Chemical analyses of BAG soil were performed on 13 samples from the profile P4 from the edge of the open pit (Fig. 3). Additionally, we analyzed 5 samples collected at a same level to verify the extent of lateral variations (P5 in Fig. 3). Chemical analyses were conducted by Activation Laboratories Limited, Ontario, Canada. The analyses were performed by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry), except for Nb and Sn (determined by X-ray fluorescence) and F (determined by ion selective electrodes). The detection limits were as follows: major elements and F (0.01%); Sn and Pb ($5.0 \mu\text{g/g}$); Zr ($4.0 \mu\text{g/g}$); Zn and Ba ($3.0 \mu\text{g/g}$); Sr ($2.0 \mu\text{g/g}$); Rb, Nb, Be, and Ga ($1.0 \mu\text{g/g}$); Y, W, Ge, and Ag ($0.5 \mu\text{g/g}$); Sb ($0.2 \mu\text{g/g}$); Hf, Bi, In, and Cs ($0.1 \mu\text{g/g}$); Th, Tl, La, Ce, and Nd ($0.05 \mu\text{g/g}$); Ta, U, Pr, Sm, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, and Yb ($0.01 \mu\text{g/g}$); Eu and Tm ($0.005 \mu\text{g/g}$); and Lu ($0.002 \mu\text{g/g}$). The data were converted into volumetric proportions to quantify the variations in element contents in samples with different degrees of lateritization (VP) (Millot and Bonifas, 1955). Mass balance calculations were performed as in Gresens (1967).



Figure 3. Photo with a field image of soil from border albite-enriched at the edge of the open pit with profile P4 and horizontal level P5. The number of samples increases from the bottom to the top in the P4 profile and from left to right in the P5 level.

4. RESULTS

4.1 Mineralogy and micromorphology of the lateritic profile

The lateritic profile is thick, reaching more than 30 m. Between the parent rock and the latosol are intermediate facies (Fig. 4): weakly weathered rock, saprolite, clayey horizon, and bauxite in some places. The saprolite is a thicker layer that ranges from less than 10 m to over 20 m, sometimes reaching 40 m (Horbe and Costa, 1999). The saprolite is whitish, yellowish or reddish; the granite structure remains preserved and exhibits white veins in a fissure system. In the portions where the granite is fractured, the saprolite also maintains the structure of the fragments. On the top of the saprolite is a clayey horizon, which has a thickness from less than 1 m up to 5 m and is characterized by reddish spots that are sometimes very abundant. Overlying the clayey horizon is yellow-red concretionary bauxite with variable thickness, usually less than 60 cm thick. The latosol is concretionary, ferruginous and kaolinitic; gibbsite occurs in some places.

The parent rock has a bulk density of 2.72 g/cm^3 (FC-11-L18, Tab. 1). The bulk density decreases with increasing weathering degree; the lowest value is 1.07 g/cm^3 (Tab. 1). The bulk density of partly weathered rock (Tab. 1) ranges from 2.25 g/cm^3 to 2.62 g/cm^3 . The saprolite's bulk density ranges from 1.95 g/cm^3 to 1.07 g/cm^3 .

DEPTH	SAMPLE	DESCRIPTION
		Bauxitic soil with silty-sandy texture
1,00	L 01	Yellow clayey bauxite horizon without visible structure of rock
1,40	L 02	Silty white with pink tint saprolite, with well-preserved structure of the rock and low consistency.
5,80	L 03	Clayey whitish isovolumetric saprolite well-preserved structure of the rock
6,10	L 04	Granular isovolumetric saprolite with well preserved rock structure and low consistency. It can be easily cut with steel paddle
	L 05	
11,0	L 06	White clayey isovolumetric saprolite with black oxide inclusions
11,30	L 07	
	L 08	Saprolite with well preserved granite structure and low consistency. It can be cut with a steel blade
	L 09	
16,20	L 10	Whitish isovolumetric saprolite with subvertical white clay veins
17,00	L 11	Whitish to yellow isovolumetric saprolite with well preserved granite structure, and high consistency. It is resistant to cutting with steel knife.
	L 12	
19,70	L 13	
	L 14	Hard rock - granite with macroscopic evidences of weathering changes but with high consistency similar to the own unaltered rock. It is resistant to fracturing with a hammer
	L 15	
	L 16	
	L 17	
28,00		Parent rock: albite-enriched granite without macroscopic evidence of weathering changes
37,50	L 18	

Figure 4. FC-11 profile description of drill core. Surface coordinate: 146.68 m. Total depth: 307.96 m. The weathering changes in the first 28 m.

Table 1. Bulk density of samples from the FC-11, P4 and P5 profiles (data: g/cm³)

FC 11PROFILE SAMPLES	BULK DENSITY	P4 PROFILE SAMPLES	BULK DENSITY	P5 PROFILE SAMPLES	BULK DENSITY
FC-11-L 1	1,17	P4-L 10	1,53	P5-L6	1,07
FC-11-L 2	1,23	P4-L 9b	1,30	P5-L5	1,28
FC-11-L 3	1,46	P4-L 9a	1,21	P5-L4	1,63
FC-11-L 4	1,20	P4-L 8b	1,23	P5-L3	1,85
FC-11-L 5	1,10	P4-L 8a	1,52	P5-L1	1,40
FC-11-L 6	1,88	P4-L 7	1,53		
FC-11-L 7	1,65	P4-L 6	1,46		
FC-11-L 8	1,70	P4-L 5b	1,48		
FC-11-L 9	1,56	P4-L 5a	1,67		
FC-11-L10	1,76	P4-L 4	1,35		
FC-11-L11	1,93	P4-L 3	1,46		
FC-11-L12	1,95	P4-L 2	1,51		
FC-11-L13	2,37	P4-L 1	1,61		
FC-11-L14	2,25				
FC-11-L15	2,62				
FC-11-L18	2,72				

The incipient weathering of the AEG includes the partial alteration of feldspars, redistribution of ferruginous material onto the periphery of crystals, and clay aggregates that formed in cleavage and fissures. The secondary ferruginous material is hematite, which is also present as an endogenous phase; goethite occurs in some samples. Biotite, polyolithionite and riebeckite are preserved, but with the partial release of iron to form hematite along the cleavages. Quartz, zircon, cassiterite, pyrochlore, columbite, thorite and xenotime remain unchanged.

Feldspar in the lower portions of the isovolumetric saprolite facies is strongly weathered (Fig. 5A) and is completely pseudomorphosed by clay with or without ferruginization in most cases. Micas are pseudomorphosed by an association of kaolinite and hematite, in which rare relictal fragments of mica can be observed (Fig. 5B). Where ferruginization becomes intense, the facies is yellow or red and incipient corrosion features are observed on weathering-resistant minerals such as cassiterite, columbite, and zircon (Fig. 5C). Relictal crystals of pyrochlore still occur within fragmented columbite in clayey plasma (Fig. 5D), but native Pb, which is also a product of the hydrothermal alteration of pyrochlore, is no longer observed. Xenotime is no longer observed. Lath-shaped crystals of thorite become intensely fragmented (Fig. 5E), but their original contours may also be preserved in argillaceous masses. The edges of quartz exhibit the first evidence of corrosion. Some crystals show "inclusions" of clays (Fig. 5F), which fill spaces that were generated by the dissolution of magmatic cryolite in quartz phenocrysts.

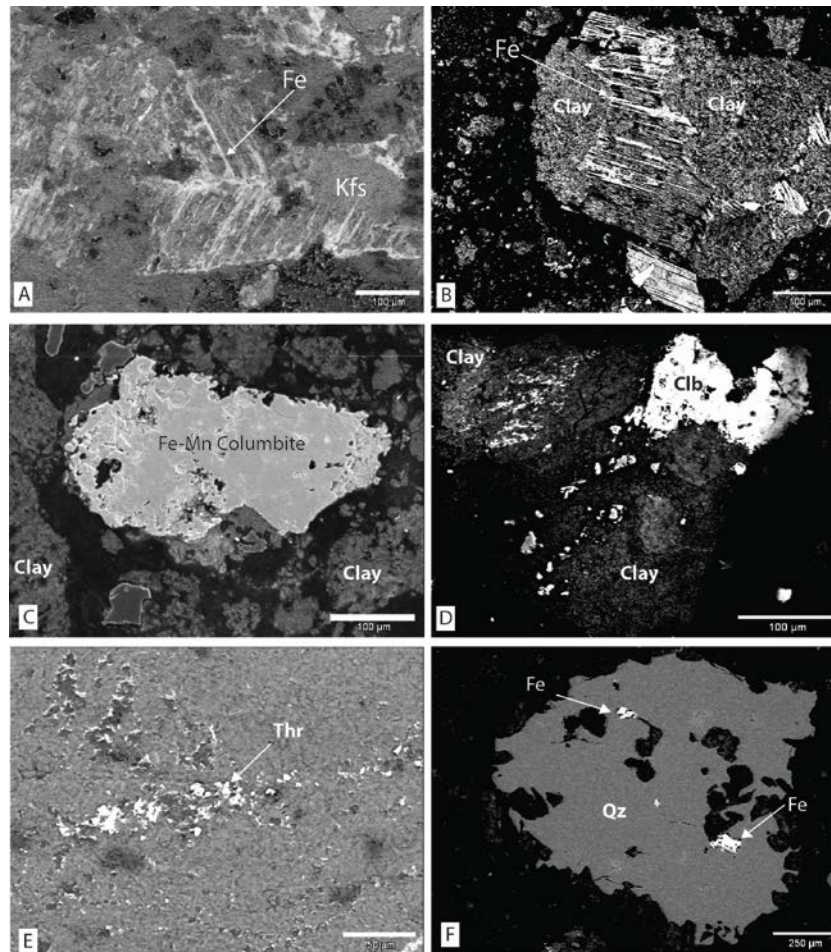


Figure 5. SEM images of the isovolumetric saprolite facies. (A) Pseudomorph of feldspar that had weathered to kaolinite with Fe oxides in the cleavages and the macla plan (CAG, FC-11-L11 sample). (B) Pseudomorph of mica that had almost completely transformed into kaolinite and hematite, with some preserved mica fragments (BAG, P4-L2 sample). (C) Corrosion features along columbite edges (CAG, FC-11-L6 sample). (D) Columbite (Nb white dots) with dissolution porosity and fragmentation in clayey plasma (BAG, P4-L1 sample). (E) Crystal relict of an extremely fragmented lath-shaped thorite (CAG, FC-11-L11 sample). (F) Quartz with "inclusions" of clays, which fills spaces that were formed by the dissolution of inclusions of magmatic cryolite (BAG, P4-L9 sample).

A clayey and/or ferruginous plasma replaces most of the AEG minerals in the intermediate zone of the isovolumetric saprolite facies. Feldspars are no longer observed. The micas are fully open and their cleavages are filled by iron oxides. Riebeckite is almost entirely replaced by ferruginous pseudomorphs. The corrosion features in resistant mineral become quite pronounced. The columbite has very diffuse edges, and pyrochlore inclusions were replaced by iron oxides (Fig. 6A). Zircon has very irregular corrosion figures, forming cavities that were filled by iron oxides, and exhibits slight fragmentation (Fig. 6B).

The cassiterite grains in the upper portion of the isovolumetric saprolite facies are partially dissolved, having lost their characteristic brown color and part of the grains becoming whitish. However, cassiterite is an AEG mineral that is less affected by weathering

processes. The columbite grains are fragmented (Fig. 6C). In most of the altered samples, columbite occurs as thin crystals (<1 mm) that are associated with other secondary minerals in the clayey plasma. Quartz is also fragmented and its edges are dissolved (Fig. 6C). Part of the released silica recrystallized into aggregates of very tiny crystals. The top of the profile is characterized by a non-isovolumetric saprolite facies that consists of a clayey plasma with irregularly distributed ferruginization. The quartz, zircon, cassiterite and columbite are only partially preserved and extremely fragmented and exhibit corrosion features along their edges.

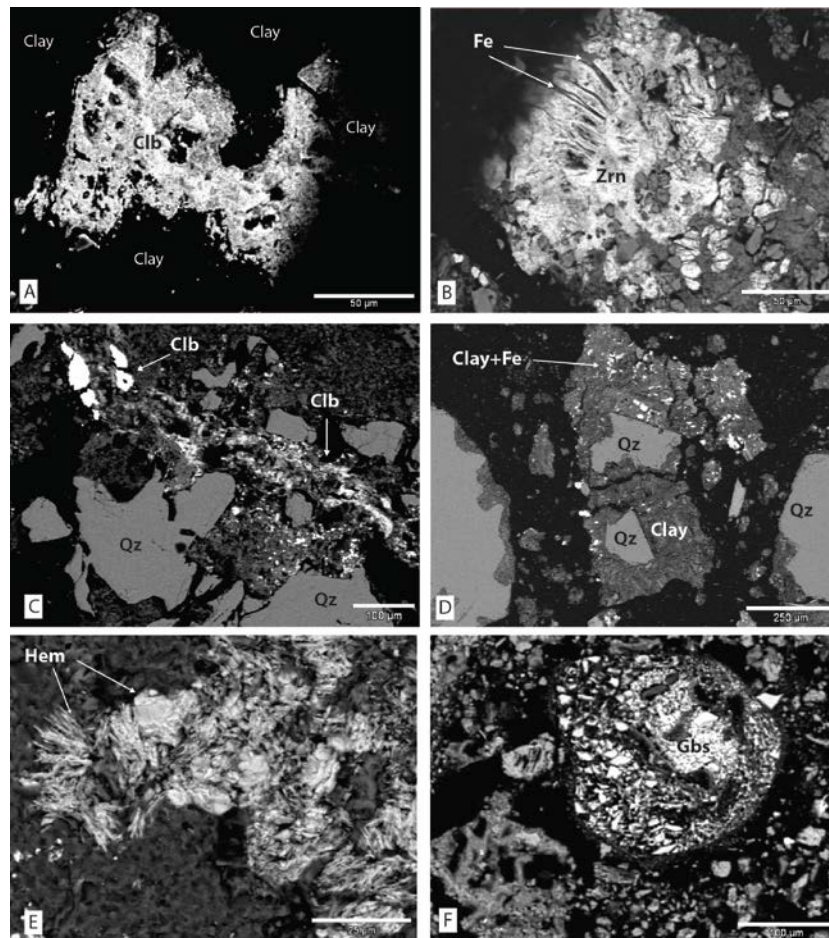


Figure 6. SEM images. (A) Columbite with partially diffused borders with inclusions of iron oxide and/or clay minerals, which replaced pyrochlore inclusions (intermediate part of the BAG isovolumetric saprolite facies - P4L2 sample). (B) Zircon with corrosion figures and porosity that was filled with iron oxide (intermediate part of the BAG isovolumetric saprolite facies - P4L1 sample). (C) Top of the isovolumetric saprolite facies: fragmented columbite (top left) in clayey plasma with columbite crystals (<1 mm) and quartz relicts with dissolved edges. (D) Argilic pseudomorph (Arg) with fragments of quartz (Q) and hematite (white dots) in the isovolumetric saprolite facies (CAG, P4-L1 sample). (E) Acicular hematite (Fe) in the clayey plasma facies (BAG, P4-L 9 sample). (F) Globular gibbsite in the boundary between the isovolumetric saprolite and yellow clayey bauxitic horizon (BAG, P4 L9 sample).

Exogenous secondary minerals from the entire saprolite facies can be grouped into three groups: (a) clay minerals, (b) iron oxides/hydroxides, and (c) gibbsite. Clay minerals tend to replace the original minerals, penetrating spaces that were opened by solubilization or forming pseudomorphs (Fig. 6D). The pseudomorphs may be a single mineral (normal pseudomorphs) or aggregates of minerals (hidden pseudomorphs), such as feldspar + amphibole. Unidirectional deformed pseudomorphosis (Delvigne, 1998) from the alteration of mica is common. Where the structure is less preserved, a clayey plasma that consists of kaolinite with minor illite (inherited mainly from mica from finely fragmented rocks) skirts the still resistant minerals. Minor chlorite (related to hydrothermal processes that affected the endogenous minerals) and traits of vermiculite (formed from biotite alteration) also occur. The most abundant iron oxide is hematite, which occurs as needles that settled onto mica cleavage planes and in fractures in quartz and other minerals (Fig. 6D), or as small crystals that are more or less evenly distributed (Fig. 6C), and acicular to fibrous crystals in the rock matrix (Fig. 6E). Gibbsite is common throughout the saprolite facies, is very abundant in nonisovolumetric clayey plasma, and is predominant in shallow bauxite facies. Gibbsite occurs with microglobular (ooliths) porous structures (Fig. 6F).

4.2 Geochemistry

Chemical data are presented in Tables 2, 3, and 4. No significant differences exist between CAG and BAG, so we focus this section on the results from the FC-11 profile (CAG). The FC-11 profile data (Tab. 2) were transformed into volumetric proportions (Tab. 5) according to Millot and Bonifas (1955) to determine the actual gains or losses of elements. The (VP) data from the FC-11 profile are presented in Table 5. In the FC-11 profile, the VP of LOI in the parent rock is $6.7 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$; the value in the saprolite varies from $9.79 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ to $15.23 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ (Tab. 5 and Fig. 7). LOI increases in weathered samples because of the formation of hydrated silicates. Dehydration sometimes occurs in the extremely weathered facies, and clay minerals give way to hydroxides (gibbsite).

The concentrations of Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 and MnO increase considerably in the weathered rock compared to the parent rock (Tab. 2, 3, 4), but their VPs vary much less (Fig. 7, Tab. 5). The VP of SiO_2 in the saprolite (from $60.7 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ to $143.8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) is considerably lower than that in the parent rock ($194.8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, Tab. 5, Fig. 7). The partial preservation of SiO_2 allowed the formation of clay in the saprolite facies, but bauxite formed when the SiO_2 was strongly leached. The fluorine VP in the saprolite ($0.23 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ to $2.06 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) is considerably lower than that in the parent rock ($6.04 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$). The loss of F

in the weathered facies indicates that the process supplied fluoride (F⁻) for intercrystalline solutions that percolated the profile.

Table 2. Chemical analysis of the FC-11 profile samples in the core albite-enriched granite (CAG) of the Madeira granite, Pitinga, Amazon, Brazil. Sample L18 is the parent rock without weathering, and the other samples have increasing weathering degree from L15 to L1. Data: major element oxides and fluorine are in % by weight; the other elements are in µg/g (ppm).

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L18
SiO ₂	55	60,9	71,7	60,4	55,2	76,5	71,1	72,3	55,5	69	70,3	65,8	71,7	70,1	75,3	71,6
Al ₂ O ₃	22,9	21,9	15,6	22,4	28,4	10,8	15,5	13,9	19,3	15,3	14,6	16,1	12,9	13,7	11,6	12,3
Fe ₂ O ₃	6,22	3,99	3,6	4,2	1,75	3,64	3,06	3,3	9,68	2,9	3,23	4,57	3,93	2,21	1,47	3,8
MnO	0,05	0,04	0,04	0,07	0,02	0,06	0,05	0,05	0,07	0,04	0,05	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
MgO	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,17	0,72	1,28
Na ₂ O	0,03	0,07	0,08	0,05	0,02	0,05	0,07	0,07	0,13	0,08	0,1	0,22	3,33	4,79	4,09	3,15
K ₂ O	0,14	0,19	0,14	0,21	0,08	0,5	0,5	1,33	3,09	3,76	4,95	4,57	4,5	4,27	4,06	4,11
TiO ₂	0,11	0,04	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
LOI	13,02	11,1	7,67	11,27	12,95	5,7	7,98	6,95	8,51	6,22	5,07	6,58	2,01	1,49	2,04	2,47
Total	97,8	98,4	99,1	98,9	98,7	97,9	98,7	99,3	97,6	97,7	98,6	98,2	98,7	97,8	101,5	101
F	0,2	0,23	0,22	0,3	0,25	0,59	0,36	0,33	1,32	0,36	0,25	0,33	0,27	1,02	2,25	2,22
Rb	733	871	681	>1000	494	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
Nb	3290	2930	2420	2520	1630	3120	2430	2550	1820	1970	1920	1890	1710	2580	1580	1390
Ta	413	365	321	355	231	392	325	350	257	273	269	263	226	190	207	191
Sn	4160	3140	3650	2850	1250	2670	2910	3580	4860	2760	3030	2910	2310	2320	2000	1850
Zr	9208	9491	3768	3496	1845	10000	5702	8713	10000	7153	6615	6862	5198	3637	2150	6569
Hf	869	868	458	463	269	939	558	809	1000	628	614	618	455	357	225	475
Pb	6800	6260	5070	7220	5210	9670	7670	10000	7160	9030	7980	8070	7550	5580	6270	2520
Th	1780	1310	1660	1460	557	895	948	924	2000	997	848	1120	1010	454	246	667
U	204	186	108	127	104	304	215	213	178	187	186	170	163	156	194	303
Y	245	245	91	97	48	280	210	145	238	140	154	219	198	1000	61	51
Zn	240	260	240	320	460	530	470	470	1180	540	380	820	1050	830	1770	410
Bi	775	759	748	889	483	1100	609	590	105	414	333	496	358	299	313	284
Be	5	6	7	8	4	19	12	11	40	13	9	11	22	20	34	16
Ga	135	115	83	128	73	93	77	81	82	79	75	79	63	77	59	59
Ge	9,8	11,7	11,5	14,9	7,5	12,7	10,7	12	18,9	11,6	11,9	15,5	13,6	16,9	11,1	10,3
Sr	9	8	6	9	4	22	18	26	66	49	57	55	51	75	127	188
Ag	44,9	51,2	20,9	11,8	4,1	25	11,4	21,3	90,2	22,4	15,4	22,5	17,1	20,7	6,2	16,7
In	18,5	13,9	15,4	17,6	7,8	12,2	11,6	12,2	19,9	8,9	10,8	9,5	7,2	7,6	6	5,3
Sb	4,4	4,6	4,4	8,5	5,2	6,1	5	7,8	5,2	8,5	6,9	6,8	6,5	3,6	6	6
Cs	20	21,9	18,9	26,4	10,6	63,6	54,4	68,6	194	125	86,2	101	83,9	65,8	95,7	65,6
Ba	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	3	4	5	4	4	8
W	24,3	19	18,5	19,8	15,5	27,8	19,7	17,2	12,7	8,4	14,6	17,2	15,3	22,8	15,5	8
Tl	1,6	1,9	2,2	1,9	0,9	7	5,9	12,4	23,3	25,8	28,8	27,8	28,2	24	24,3	21,5
La	8,18	7,21	2,99	4,94	8,24	15,4	20,2	21,9	33,6	22,9	22,2	41,5	42,8	43,4	13,7	13,6
Ce	94,4	213	37	127	40,4	65,2	74,7	60,8	69,1	41,7	35,4	31,4	43,1	147	43,9	54,2
Pr	3,98	3,72	2,03	2,81	3,48	7,58	8,38	9,19	13,6	9,53	8,88	14,7	14,6	197	6,03	6,53
Nd	20,8	18,5	11,8	14,1	15,2	35,6	39,7	49,1	70,7	49	47,3	79,3	73,9	1030	30,4	30,8
Sm	8,62	7,57	5,11	6,33	5	13,4	14,3	15,5	23,6	15,5	15,8	23,6	20,7	426	10,8	9,61
Eu	0,289	0,219	0,142	0,185	0,149	0,338	0,399	0,41	0,658	0,418	0,43	0,628	0,542	13,2	0,261	0,205
Gd	13,8	11,2	8,16	9,03	6,06	20,0	21,6	18,2	29,1	17,9	20,3	30,4	27,1	657	16,1	11,2
Tb	7,85	7,28	4,31	4,8	2,64	9,21	9,25	8,19	13	7,77	8,91	12,4	11,4	247	6	3,94
Dy	75,9	70,1	37,1	40,4	20,4	81,5	76,2	59,5	93,1	54	63,4	86,9	81,8	1000	41,3	27,2
Ho	19,2	17,3	8,13	8,87	4,22	19,7	16,8	11,5	17,3	10,1	12,2	16,8	16	264	7,57	5,04
Er	86,5	79,1	33,6	36,5	16,5	85,1	66,9	41,6	60,2	34,3	41,6	55,8	53,4	824	23	17,3
Tm	21,3	20,1	8,03	8,58	3,78	20,7	15,2	9	12,6	6,99	8,25	10,7	9,98	118	3,76	3,63
Yb	151	145	57,7	60,9	26,6	148	103	62,4	84,6	46,4	53,3	65	59	556	22,2	24,5
Lu	20,8	19,8	7,93	8,34	3,65	20,7	13,6	8,73	11,8	6,38	7,27	8,72	7,79	61,9	2,94	3,52

Table 3. Chemical analysis of the P 4 profile samples in the border albite-enriched granite (BAG) of the Madeira granite, Pitinga, Amazon, Brazil. The samples have increasing weathering from L1 to L10. Data: major element oxides and fluorine are in % by weight; the other elements are in $\mu\text{g/g}$ (ppm).

	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5a	L 5b	L 6	L 7	L 8a	L 9a	L 9b	L 9c	L-10
SiO ₂	68,50	64,00	69,60	63,50	79,90	72,70	65,00	54,90	60,20	61,70	51,50	51,30	67,40
Al ₂ O ₃	19,00	17,40	15,40	20,10	10,80	14,50	21,10	18,30	19,60	19,70	25,80	26,40	17,70
Fe ₂ O ₃	3,50	2,24	4,30	3,24	2,18	2,53	2,62	14,57	4,10	5,34	2,91	3,72	4,30
MnO	0,01	0,07	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,03	0,05	0,04	0,05
MgO	0,03	0,02	0,01	0,13	0,02	0,03	0,03	0,07	0,23	0,01	0,03	0,05	<0,01
CaO	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na ₂ O	0,08	0,08	0,10	0,07	0,07	0,10	0,07	0,10	0,10	0,10	0,06	0,07	0,04
K ₂ O	0,96	0,70	1,37	2,05	0,78	1,00	0,75	1,16	3,26	0,33	0,67	0,72	<0,01
TiO ₂	0,06	0,07	0,11	0,08	0,05	0,10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,04	0,07
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03
LOI	7,54	14,52	6,33	9,93	4,32	6,37	10,10	8,99	10,75	11,10	18,18	16,29	9,27
Total	99,70	99,30	97,60	99,50	98,40	97,60	99,90	98,40	98,60	98,50	99,40	98,70	98,90
F	0,21	0,23	0,32	0,42	0,19	0,22	0,16	0,18	0,23	0,13	0,16	0,1	0,05
Rb	678	719	>1000	>1000	543	706	443	793	>1000	419	592	546	28
Nb	630	783	3410	2480	983	1750	759	1190	1940	2330	3000	1030	2230
Ta	94	99	397	280	136	317	86,5	163	238	290	313	112	272
Sn	634	437	1290	699	379	702	175	563	898	253	670	749	839
Zr	4815	6143	8363	7189	10000	7230	4542	6439	7471	6817	10000	2720	10000
Hf	204	270	410	360	502	420	195	313	378	367	482	141	594
Pb	1930	4070	8960	1720	4850	4170	3170	3300	3310	1840	4340	1870	538
Th	324	402	925	769	476	510	276	354	508	431	579	207	1140
U	140	180	549	235	341	304	175	265	251	178	365	113	122
Y	239	194	117	130	244	226	90	165	109	80	160	37	73,8
Zn	120	110	210	150	70	90	80	170	280	70	90	100	30
Bi	39	39,9	618	132	125	87	59	100	46	89	86	167	308
Be	6	6	10	6	5	5	4	5	10	4	6	4	<1
Ga	68	72	119	88	49	93	116	82	108	110	99	124	98
Ge	5,4	4,9	6,3	5,4	5,7	6,2	5,4	16,9	5,7	5,6	6,2	4,9	5,8
Sr	4	4	9	15	5	4	2	4	6	3	5	2	<2
Ag	25,8	15,9	31,6	18,5	26,4	25,6	18,6	24,1	31,3	23,5	40,6	7	35
In	2	1,6	4,5	2,7	1,5	2,3	1	2,4	3,5	1,5	3,1	2,4	3,7
Sb	9,6	3,9	6,3	2,9	4,7	3,4	6,3	7,3	5,5	6,3	6,3	3,4	3,9
Cs	11,8	7,8	10,2	10,3	6,2	13,5	3,9	34,8	37,9	11,5	16,7	18,1	0,7
Ba	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
W	7,1	15,8	22,6	16,7	11	17,6	8,7	22	16,9	26,2	25	20,5	32,2
Tl	2,8	3,5	14,5	7,6	5,8	4,8	1,2	3,2	6,2	2,1	3,9	2	0,3
La	31,6	19,6	26,8	30	45,3	57,6	6,41	6,36	4,72	4,23	4,40	2,54	17,5
Ce	64,5	570	105	91,5	78,8	76,5	129	36,6	45,1	32,7	49,8	152	119
Pr	13,2	8,66	11,2	12,7	19,1	22,8	3,11	3,21	3,13	2,69	3,76	1,17	6,88
Nd	57,5	38,8	48,1	56	72,8	86,7	15,3	14,2	14,1	11,3	15,9	4,77	22,3
Sm	14,8	12,8	12,5	14,5	20,7	24,5	4,91	5,02	5,69	3,21	5,34	1,58	6,19
Eu	0,37	0,357	0,289	0,348	0,503	0,592	0,153	0,17	0,161	0,095	0,179	0,051	0,135
Gd	15,2	19,5	13,2	12,5	20,1	23,4	6,19	6,82	7,27	4,02	7,38	0,01	6,75
Tb	5,86	6,97	4,51	4,9	7,41	7,96	2,55	2,91	3,03	1,74	3,34	0,81	2,51
Dy	48,3	60,1	38,3	41,6	65,9	63,9	23,3	29,5	29,8	18,1	35,8	7,83	23,6
Ho	11,7	14,2	9,71	10,3	18	15,8	5,97	8,53	8,32	5,47	10,9	2,11	6,41
Er	47,6	56,7	44,7	45,7	83	68,8	27,5	41,9	40,3	28,6	55,9	10,1	31,2
Tm	10,2	12,6	11,3	11,2	20,7	16,4	6,79	10,9	10,4	7,72	14,6	2,65	8,33
Yb	71,3	86,9	84,8	83,9	156	119	51,4	84,1	80,2	61,8	113	20,5	66,6
Lu	10,2	12,2	13,2	12,4	23,3	17,4	7,68	12,7	12,0	9,61	17,2	3,06	10,5

Table 4. Chemical analysis of the P5 profile samples in the border albite-enriched granite (BAG) of the Madeira granite, Pitinga, Amazon, Brazil. Data: major element oxides and fluorine are in % by weight; the other elements are in $\mu\text{g/g}$ (ppm).

	L1	L3	L4	L5	L6	MÉDIA AGB
SiO ₂	63,40	69,80	71,20	54,20	63,60	76,3
Al ₂ O ₃	21,20	12,30	15,60	22,90	17,70	10,9
Fe ₂ O ₃	3,63	9,73	2,45	6,50	2,81	2,27
MnO	0,01	0,04	0,04	0,09	0,01	0,03
MgO	< 0,01	0,06	0,04	0,03	< 0,01	0,04
CaO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,35
Na ₂ O	0,05	0,05	0,07	0,06	0,05	3,14
K ₂ O	0,78	2,01	1,55	0,55	0,03	4,38
TiO ₂	0,08	0,04	0,03	0,06	0,24	0,04
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02
LOI	9,82	4,50	6,82	14,33	14,43	1,09
Total	99,40	98,70	98,10	98,80	99,00	98,58
F	0,22	0,19	0,23	0,16	0,12	0,23
Rb	809	> 1000	> 1000	733	101	2086
Nb	2330	1120	1380	2820	131	1411
Ta	286	155	181	318	5,65	149
Sn	780	374	909	543	49	1144
Zr	8941	10000	7295	10000	688	5929
Hf	415	465	355	469	30,3	402
Pb	4170	464	756	3790	1570	1459
Th	690	238	361	743	984	915
U	412	133	119	412	125	380
Y	206	136	114	168	232	311
Zn	130	650	400	170	60	1418
Bi	84	32	50	147	5	11
Be	6	8	6	7	2	13
Ga	97	64	61	103	67	57
Ge	6,9	4,9	5,5	5,3	4,2	5,6
Sr	4	8	8	5	< 2	4,4
Ag	20,8	24,3	22,1	38,1	2,1	1,7
In	2,8	1,8	3,1	2,5	0,3	2,9
Sb	8,4	7,6	7,1	2,5	7,3	0,1
Cs	5,6	8,8	14,9	22,1	1	8,4
Ba	< 3	4	< 3	< 3	< 3	46
W	19,0	14,5	18,6	39,5	4,3	23
Tl	5,2	5,2	5,8	4,6	1	0,4
La	35,0	31,5	22,8	26,4	69,5	187
Ce	93,4	62,8	50,8	547	3000	161
Pr	15,6	12,9	9,86	8,86	19,2	68
Nd	69,5	56,4	43,5	29,2	69	223
Sm	18,4	14,1	11,7	7,44	15,3	63
Eu	0,45	0,34	0,291	0,214	0,41	2,1
Gd	17,4	12,8	10,3	8,29	0,01	43,7
Tb	6,93	4,47	3,64	4,41	5,24	16
Dy	60,5	36	29,8	46,5	45	99
Ho	15,5	8,93	7,66	13,5	11,2	19
Er	69,6	39,7	34,5	67,2	49,6	64
Tm	17,1	9,7	8,27	17,5	12,2	12
Yb	128	72,8	63,1	135	89,9	85
Lu	18,8	11,1	9,63	20,2	12	11

Table 5. Volumetric proportion of elements (Millot & Bonifas, 1955) in samples from the FC-11 profile in the core albite-enriched granite (CAG) of the Madeira granite, Pitinga, Amazon. The L18 sample is the parent rock, and the others have increasing weathering degree from L15 to L1. Data: major element oxides and fluorine are in g/100 cm³; the other elements are in µg/cm³.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L18
SiO ₂	64,4	74,9	104,7	72,5	60,7	143,8	117,3	122,9	86,6	121,4	135,7	128,3	169,9	157,7	197,3	194,8
Al ₂ O ₃	26,8	26,9	22,8	26,9	31,2	20,3	25,6	23,6	30,1	26,9	28,2	31,4	30,6	30,8	30,4	33,5
Fe ₂ O ₃	7,28	4,91	5,26	5,04	1,93	6,84	5,05	5,61	15,1	5,1	6,23	8,91	9,31	4,97	3,85	10,34
MnO	0,06	0,05	0,06	0,08	0,02	0,11	0,08	0,09	0,11	0,07	0,1	0,06	0,07	0,05	0,08	0,08
Na ₂ O	0,04	0,09	0,12	0,06	0,02	0,09	0,12	0,12	0,2	0,14	0,19	0,43	7,89	10,78	10,72	8,57
K ₂ O	0,16	0,23	0,2	0,25	0,09	0,94	0,83	2,26	4,82	6,62	9,55	8,91	10,67	9,61	10,64	11,18
TiO ₂	0,13	0,05	0,04	0,04	0,02	0,08	0,07	0,07	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,02	0,05	0,05
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,04	0,04	0,02	0,08	0,05	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02	0,05	0,05	0,05
LOI	15,23	13,65	11,2	13,52	14,25	10,72	13,17	11,82	13,28	10,95	9,79	12,83	4,76	3,35	5,34	6,72
F	0,23	0,28	0,32	0,36	0,28	1,11	0,59	0,56	2,06	0,63	0,48	0,64	0,64	2,30	5,90	6,04
Rb	858	1071	994	>1200	543	>1880	>1650	>1700	>1560	>1760	>1930	>1950	>2370	>2250	>2620	>2720
Nb	3849	3604	3533	3024	1793	5866	4010	4335	2839	3467	3706	3686	4053	5805	4140	3781
Ta	483	449	469	426	254	737	536	595	401	480	519	513	536	428	542	520
Sn	4867	3862	5329	3420	1375	5020	4802	6086	7582	4858	5848	5675	5475	5220	5240	5032
Zr	10773	11674	5501	4195	2030	18800	9408	14812	15600	12589	12767	13381	12319	8183	5633	17868
Hf	1017	1068	669	556	296	1765	921	1375	1560	1105	1185	1205	1078	803	590	1292
Pb	7956	7700	7402	8664	5731	18180	12656	17000	11170	15893	15401	15737	17894	12555	16427	6854
Th	2083	1611	2424	1752	613	1683	1564	1571	3120	1755	1637	2184	2394	1022	645	1814
U	239	229	158	152	114	572	355	362	278	329	359	332	386	351	508	824
Y	287	301	133	117	52	526	347	247	371	246	297	427	469	2250	159	138
Zn	281	320	350	384	506	996	776	799	1841	950	733	1599	2489	1868	4637	1115
Bi	907	934	1092	1067	531	2068	1005	1003	164	729	643	967	848	673	820	772
Be	5,85	7,38	10,22	9,6	4,4	35,72	19,8	18,7	62,4	22,88	17,37	21,45	52,14	45	89,08	43,52
Ga	157,9	141,4	121,1	153,6	80,3	174,8	127	137,7	127,9	139	144,7	154	149,3	173,2	154,5	160,4
Ge	11,47	14,39	16,79	17,88	8,25	23,88	17,66	20,4	29,48	20,42	22,97	30,23	32,23	38,03	29,08	28,02
Sr	10,53	9,84	8,76	10,8	4,4	41,36	29,7	44,2	102,9	86,2	110	107,2	120,8	168,7	332,7	511,3
Ag	52,53	62,98	30,51	14,16	4,51	47	18,81	36,21	140,7	39,42	29,72	43,88	40,53	46,58	16,24	45,42
In	21,65	17,1	22,48	21,12	8,58	22,94	19,14	20,74	31,04	15,66	20,84	18,53	17,06	17,1	15,72	14,42
Sb	5,15	5,66	6,42	10,2	5,72	11,47	8,25	13,26	8,11	14,96	13,32	13,26	15,41	8,1	15,72	16,32
Cs	23,4	26,94	27,59	31,68	11,66	119,57	89,76	116,62	302,64	220	166,37	196,95	198,84	148,05	250,73	178,43
W	28,43	23,37	27,01	23,76	17,05	52,26	32,51	29,24	19,81	14,78	28,18	33,54	36,26	51,3	40,61	21,76
Tl	1,87	2,34	3,21	2,28	0,99	13,16	9,74	21,08	36,35	45,41	55,58	54,21	66,83	54	63,67	58,48
La	9,6	8,9	4,4	5,9	9,1	29	33,3	37,2	52,4	40,3	42,8	80,9	101	97,7	35,9	37
Ce	110	262	54	152	44,4	122	123	103	107	73,4	68,3	61,2	102	330	115	147
Pr	4,7	4,6	3	3,4	3,8	14,3	13,8	15,6	21,2	16,8	17,1	28,7	34,6	443	15,8	17,8
Nd	24,3	22,8	17,2	16,9	16,7	66,9	65,5	83,5	110	86,2	91,3	154	175	2317	79,6	83,8
Sm	10,1	9,3	7,5	7,6	5,5	25,2	23,6	26,4	36,8	27,3	30,5	46	49,1	958	28,3	26,1
Eu	0,34	0,27	0,21	0,22	0,16	0,64	0,66	0,7	1,03	0,74	0,83	1,22	1,28	29,7	0,68	0,56
Gd	16,1	13,8	11,9	10,8	6,7	37,6	35,6	30,9	45,4	31,5	39,2	59,3	64,2	1478	42,2	30,5
Tb	9,2	9	6,3	5,8	2,9	17,3	15,3	13,9	20,3	13,7	17,2	24,2	27	555	15,7	10,7
Dy	88,8	86,2	54,2	48,5	22,4	153	125	101	145	95	122	169	193	2250	108	74
Ho	22,5	21,3	11,9	10,6	4,6	37	27,7	19,6	27	17,8	23,5	32,8	37,9	594	19,8	13,7
Er	101,2	97,3	49,1	43,8	18,2	160	110	70,7	93,9	60,4	80,3	108,8	126,6	1854	60,3	47,1
Tm	24,9	24,7	11,7	10,3	4,2	38,9	25,1	15,3	19,7	12,3	15,9	20,9	23,7	265	9,9	9,9
Yb	176,7	178,4	84,2	73,1	29,3	278	170	106	132	81,7	102	126	139	1251	58,2	66,6
Lu	24,3	24,4	11,6	10	4	38,9	22,4	14,8	18,4	11,2	14	17	18,5	139	7,7	9,6

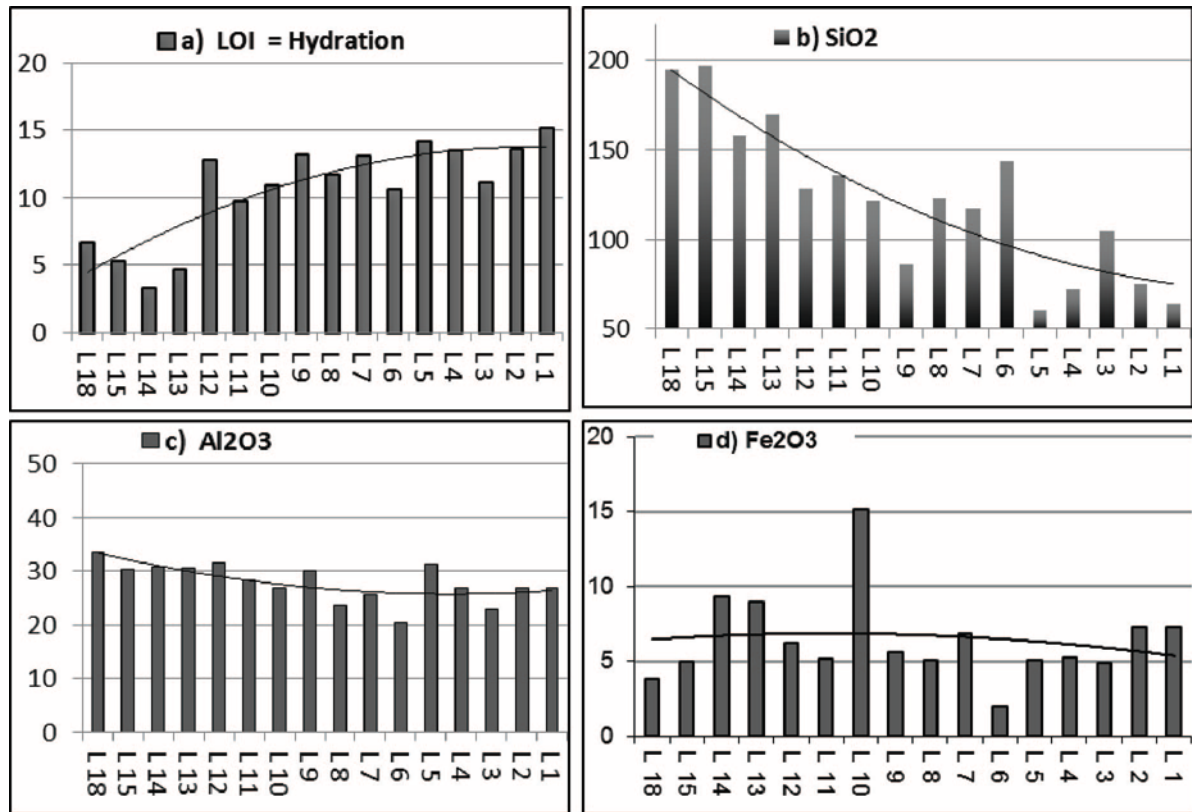


Figure 7. Geochemical evolution of some major elements in the FC-11 weathered profile (L18 to L1 samples), illustrated by the volumetric concentration (g/100 cm³): a) LOI (hydration), b) SiO₂, c) Al₂O₃, d) Fe₂O₃.

The Zr concentration increases from the parent rock (6569 µg/g) to the more weathered facies (Tabs. 2 and 3), but the VPs of Zr in the parent rock and weathered rock are similar (Tab. 5 and Fig. 8). Zr does not occur free in nature and has extremely low solubility; its complexes are rapidly removed from the system by adsorption onto clay minerals within the same weathering profile (Saxena, 1966; Bayer et al, 1978a, 1978b). The Sn concentration is considerably greater in the soil (>4000 µg/g in the most weathered samples) than in the parent rock (1850 µg/g); the VPs of Sn in the parent rock and saprolite are quite similar (~5000 µg/cm³, Tab. 5, Fig. 8). Sn⁴⁺ is the most common chemical species of Sn in the exogenous environment. The Sn that enters into solution does not concentrate along with Fe because its migration is very limited and because this element tends to precipitate along with hydrolyzed Al (Bergerhoff et al., 1978). Most of the Sn in the albite granite Madeira did not enter into solution but remained as cassiterite in weathered profiles where fragmentation occurred. Cassiterite was deposited into the river alluvium because of the erosion of the weathering mantle.

The Nb and Ta concentrations in the saprolite are double that in the parent rock (Tabs. 2, 3 and 4); their respective VPs ($\sim 3800 \text{ g}\mu/\text{cm}^3$ and $\sim 520 \text{ g}\mu/\text{cm}^3$) vary slightly in the saprolite (Tab. 5, Fig. 8). We did not observe neoformed Nb and Ta minerals in the soil, so the preservation of these two metals in the weathered profile can be interpreted in two ways: (i) according to SEM observations, some of the columbite underwent fragmentation to form very thin particles that were distributed between the clay; and (ii) some of the Nb and Ta that was released from pyrochlore and columbite, which have solubilizing features at the edges, was incorporated into oxides and hydroxides (hematite and gibbsite).

The Th concentration in saprolite (up to $2000 \text{ }\mu\text{g/g}$) is considerably greater than that in the parent rock ($667 \text{ }\mu\text{g/g}$); the VP varies slightly in the saprolite ($\sim 2000 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$). The U concentrations in the parent rock ($303 \text{ }\mu\text{g/g}$) and saprolite ($104 \text{ }\mu\text{g/g}$ to $304 \text{ }\mu\text{g/g}$) are similar, but the VP in saprolite ($<200 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$) is much lower than that in the parent rock ($834 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$) (Tab. 5, Fig. 9). Th is more abundant than U in the AEG. Th mainly occurs in thorite, while U occurs as trace elements in zircon, pyrochlore, and thorite. U^{4+} and Th^{+4} cations, which are released during the weathering of these minerals, have similar ionic radii (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>). U^{4+} and Th^{+4} are poorly soluble, but U^{6+} may be complexed and leached in the form of uranyl (UO_2^{2+}), which creates wide variations in Th/U in the products of exogenous processes. Th is retained in resistant minerals or adsorbed to clay minerals, while U can be redistributed in surface and ground waters (Pertlik et al., 1978). These observations explain the increasing Th/U in the alteration profiles and native soil at Pitinga Mine.

The Pb concentration in the AEG saprolite is much greater than that in the parent rock (Tabs. 2 and 3); the VP of Pb increases in the lower part of the saprolite and decreases near the top (Tab. 5, Fig. 9). This behavior is attributed to the mobility of Pb^{2+} . In the lower parts of the profile, Pb^{2+} that was released by the weathering of the rock migrated to the alteritic layers and was held on the clay facies (kaolinite). The Pb^{2+} in the upper part of the profile, which was poorer in clay and richer in oxide and hydroxide minerals (gibbsite and hematite), tended to migrate downwards and concentrate in clayey facies. This behavior, which is consistent with what was reported by Sahl et al. (1978), was likely enhanced because much of the Pb in the bedrock occurred as native Pb that was released from pyrochlore alteration during a hydrothermal stage, which culminated with columbite formation. Bi exhibited very similar behavior to that of Pb. The Bi concentration in the saprolite is higher than that in parent rock (Tab. 2), and the mass loss in the soil profile is very low (Tab. 5). The results

indicate that the Bi that was released not strongly leached but was adsorbed to clay minerals and/or Fe and Al oxides and hydroxides (hematite, gibbsite). Similarly to Pb, Bi occurs mainly as trace elements in pyrochlore. The Zn concentration decreases in the saprolite (Tabs. 2 and 3); the VP of Zn increases in samples with incipient weathering and decreases in the more weathered samples (Tab. 5). This contrast with Pb and Bi is related to a very particular feature of the AEG, in which Zn is contained mainly in mafic silicates (riebeckite and polilitionita) (Costi, 2000), the first minerals to be affected by weathering. Genthelvitte also occurs, but its behavior during weathering was not examined.

The Be, Sr, Sb, Cs, and Tl concentrations in the saprolite are much lower than those in the parent rock (Tab. 2 and 3); their VPs (Tab. 5) confirm the loss of these elements by weathering. The Ga and In concentrations increase in the saprolite; however, their VPs in the parent rock and saprolite have the same order of magnitude (Tab. 5). These elements are usually enhanced during the exogenous cycle, where they correlate with clay and bauxite facies and with the concentration of Fe^{3+} in laterites (Wittmann et al., 1978), which was confirmed in the Pitinga profile.

The LREE concentration in the parent rock is 312.26 $\mu\text{g/g}$ and decreases to 159.04 $\mu\text{g/g}$ in the most weathered sample. However, HREEs increase from 262.10 $\mu\text{g/g}$ to 463.70 $\mu\text{g/g}$ in the most weathered sample. Consequently, LREE/HREE varies from 119 (parent rock) to 0.34 (in the upper part of the saprolite) (Tab. 6). The rare earth elements (REE) in the parent rock (both the CAG and BAG) exhibit negative anomalies of Eu and Ce (Fig. 9). The Eu in the saprolite exhibits a negative anomaly, while Ce exhibits a positive anomaly (Fig. 9). The VPs (Tab. 5) indicate losses in LREEs, except for Ce, and gains in HREEs because of the weathering process. Unlike other LREEs, Ce can become enriched depending on its oxidation to Ce^{4+} .

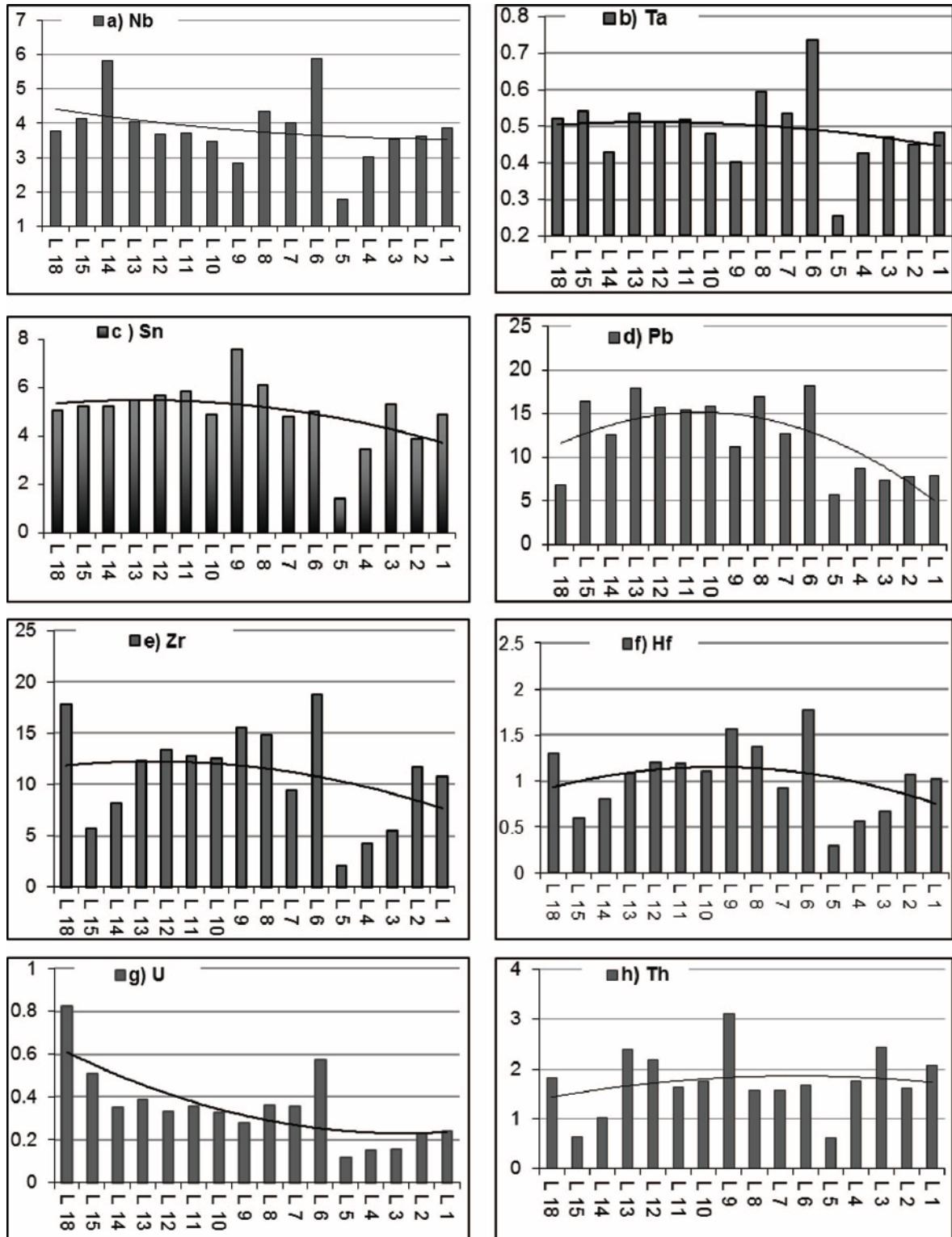


Figure 8. Geochemical evolution of some minor elements in the CF-11 weathered profile (L18 to L1 samples), illustrated by the volumetric concentration (mg/cm³): a) Nb, b) Ta, c) Sn, d) Pb, e) Zr, f) Hf, g) U, h) Th.

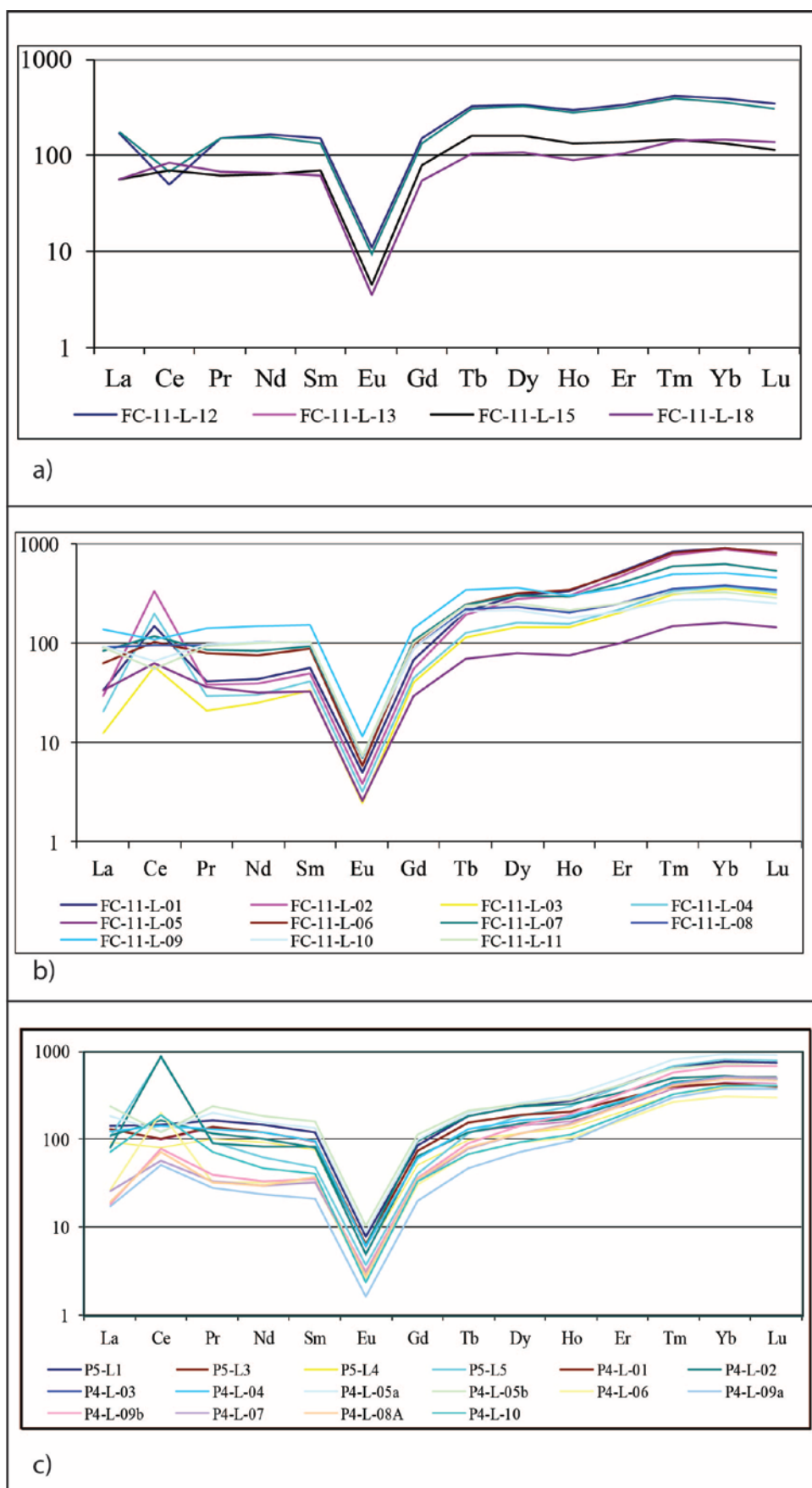


Figure 9. Chondrite-normalized REE plot (Evensen et al., 1978): a) FC-11 profile bedrock and incipient weathering; b) FC-11 profile saprolite; c) P4 profile saprolite and P5 profile saprolite.

Table 6. Sum of the LREE and HREE contents and the LREE/HREE proportion in samples from the FC-11, P4 and P5 weathering profiles. Data: $\mu\text{g/g}$ (ppm).

SAMPLE	Σ LREE	Σ HREE	LREE/HREE	SAMPLE	Σ LREE	Σ HREE	LREE/HREE
FC-11-L 1	159,04	463,70	0,34	P5-L1	232,35	333,83	0,70
FC-11-L 2	307,87	455,10	0,68	P5-L3	178,04	195,50	0,91
FC-11-L 3	86,31	240,90	0,36	P5-L4	138,95	166,90	0,83
FC-11-L 4	186,02	212,90	0,87	P5-L5	619,11	312,60	1,98
FC-11-L 5	79,66	92,30	0,86	P5-L6	3173,41	225,15	14,09
FC-11-L 6	258,04	760,70	0,34	P4-L-01	181,97	220,36	0,83
FC-11-L 7	259,86	531,10	0,49	P4-L-02	650,22	269,17	2,42
FC-11-L 8	266,40	372,20	0,72	P4-L-03	203,89	219,72	0,93
FC-11-L 9	328,43	501,70	0,65	P4-L-04	205,05	222,50	0,92
FC-11-L 10	244,74	323,60	0,76	P4-L-05a	237,20	394,41	0,60
FC-11-L 11	250,83	414,10	0,61	P4-L-05b	268,69	332,66	0,81
FC-11-L 12	372,02	558,00	0,67	P4-L-06	158,88	131,38	1,21
FC-11-L 13	462,98	629,90	0,74	P4-L-09a	54,23	137,06	0,40
FC-11-L 14	4175,40	8386,00	0,50	P4-L-09b	79,38	258,12	0,31
FC-11-L 15	275,28	321,80	0,86	P4-L-07	65,56	197,36	0,33
FC-11-L 18	312,26	262,10	1,19	P4-L-08A	72,90	191,32	0,38
				P4-L-09C	162,11	47,07	3,44
				P4-L-10	172,01	155,90	1,10

4.3 Mass balance in the FC-11 profile

The extremely uneven distribution of zircon in the AEG (Lenharo, 1998; Costi, 2000; Minuzzi, 2005) prohibits the use of Zn as a reference element in mass balance. Because the VP values of Al vary very slightly compared to those of Zr, Nb, and Ti and because of volume variations along the profile, we used Al as the reference element. The volume factor (VF) in the saprolite increased from the base up to the intermediate part, where it reached VF=1.4 and then stabilized until the clayey facies, where the value was slightly smaller (Fig. 10). The most representative saprolite sample was FC-11-L2, which exhibited a high degree of weathering, retained the original structure, and had VF=1.242. The elemental gains and losses for sample FC-11-L2 are presented in Table 7.

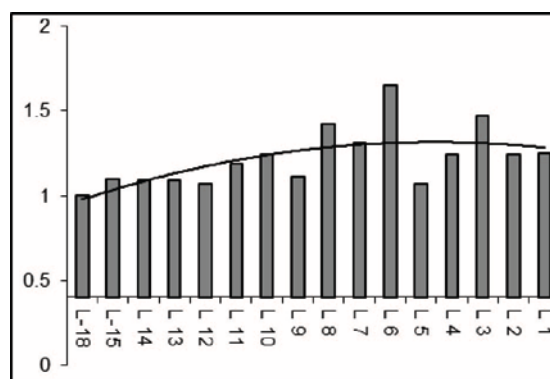


Figure 10. Vertical variation in the volumetric factor (f_v) in the FC-11 profile, calculated by the Gresens method (1967) considering the Al reference element. The trend line indicates that increasing weathering degree tended to increase the volume. Near the surface, the trend decreases because of the collapse of the structure.

Table 7. Mass balance calculation for the FC-11 weathering profile that compares the L2 sample (higher weathering degree) with the L 18 sample (parent rock). Gresens (1967) method was used, with $fv=1,242$ based on Al references. Data: masses of major element oxides and fluorine given in g; masses of other elements given in μg .

	COMPOSITION	COMPOSITION	LOSSES AND GAINS
	FC-11-L 18	FC-11-L 2	MASS FOR $fv=1,242$
SiO ₂	71,6	60,9	-37,4
Al ₂ O ₃	12,30	21,90	0,0
Fe ₂ O ₃	3,80	3,99	-1,56
MnO	0,03	0,04	-0,01
MgO	< 0,01	< 0,01	-
CaO	1,28	< 0,01	-
Na ₂ O	3,15	0,07	-3,11
K ₂ O	4,11	0,19	-4,00
TiO ₂	0,02	0,04	0,00
P ₂ O ₅	0,02	0,04	0,00
LOI	2,47	11,1	3,76
F	2,22	0,23	-2,09
Rb	> 1000	871	-
Nb	1390	2930	256
Ta	191,0	365,0	14,0
Sn	1850	3140	-86
Zr	6569	9491	-1238
Hf	475	868	13
Pb	2520	6260	996
Th	667	1310	69
U	303	186	-199
Y	51	245	87
Zn	410	260	-264
Bi	284	759	142
Be	16	6	-12,6
Ga	59	115	5,6
Ge	10,3	11,7	-3,7
Sr	188	8	-183,5
Ag	16,7	51,2	12,1
In	5,3	13,9	2,5
Sb	6	4,6	-3,4
Cs	65,6	21,9	-53,3
Ba	8	< 3	-
W	8	19	2,7
Tl	21,5	1,9	-20,4
La	13,6	7,21	-9,6
Ce	54,2	213	65,4
Pr	6,53	3,72	-4,4
Nd	30,8	18,5	-20,4
Sm	9,61	7,57	-5,4
Eu	0,205	0,219	-0,1
Gd	11,2	11,2	-4,9
Tb	3,94	7,28	0,1
Dy	27,2	70,1	12,2
Ho	5,04	17,3	4,7
Er	17,3	79,1	27,1
Tm	3,63	20,1	7,7
Yb	24,5	145	56,9
Lu	3,52	19,8	7,6

Among the major elements, excluding Mg and Ca, whose initial levels were insignificant, the permanence of Al, Ti, and P, small losses in Fe and Mn, and important losses in almost all the other major elements are particularly noteworthy. The LOI significantly increased because hydration accompanied weathering processes (Tab. 7).

The loss in F mass was almost complete (2.09 g of 2.22 g in the parent rock). The uranium loss of 199 μg (relative to 303 μg in the parent rock) contrasts with the Th mass gain of 69 μg (667 μg in the parent rock). The Zr loss of 1238 μg , compared to the value of 6569 μg in the parent rock, confirms this element as inappropriate for mass balance. The losses in Zr and U should be understood in the context in which these elements are contained, i.e., both in zircon, which do not have homogeneous distributions in the rock. The zinc loss was 260 μg (relative to 410 μg in the parent rock). The other minor elements exhibited small significant mass gains relative to their initial mass in the parent rock.

Among the trace elements (Tab. 7), Sr, Cs, Sb, Tl, and Be exhibited significant mass losses in relation to the parent rock. The masses of Ga, In, and W either remained constant or slightly increased. LREEs exhibited mass losses in the weathered facies, except for Ce, whose mass increased. Gd, the lightest HREE, also exhibited mass loss. The other HREEs exhibited higher mass gains with greater changes in the rock (Tab. 7, Fig. 11).

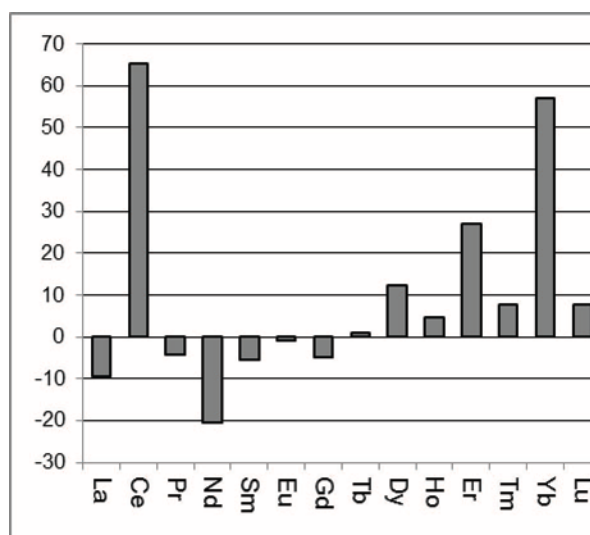


Figure 11. REE losses and gains graph that was calculated by mass balance (Gresens, 1967): LREEs (except Ce) and Gd exhibited mass loss, while HREEs (except Gd) and Ce exhibited mass gain. Data: μg of total loss or gain.

5. DISCUSSION

The weathering profiles in the Madeira deposit evolved in a typical lateritization environment with intense kaolinization and formation of gibbsite that was associated with hematite. The intense fragmentation and corrosion of the most resistant minerals, such as quartz, columbite, and zircon, occurred. This deposit features strong hydrolysis that is accompanied by a total loss of alkalis, the partial leaching of silica and the fixing of Fe and Al, resulting in monosialitization (Pedro, 1964). The tops of the profiles, which exhibit a total loss of silica and more pronounced fixing of Fe and Al, contain the bauxitic facies (alitization). Very intense hydrolysis, which is not necessarily accompanied by the leaching of OH^- and silica at the same rates, accumulates OH^- and silica species relative to Fe, which results in high OH/Fe ratios and formation of hematite instead of goethite (Pedro and Melfi, 1983). Thus, the formation of hematite is related to not only the pH but also to climate changes and dehydration process (Schwertmann and Murad, 1983). The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio (~ 2) is suitable for generating aluminous clay minerals with 1:1 structures, such as kaolinite (Melfi et al., 1970).

The intense corrosion of even very resistant minerals is attributed to F. This halogen can be an very active component of the complex chemical agents that cause the solubilization of minerals, together with HCO_3^- and organic acids from vegetation. HF can dissolve silicates, not because of acidity but by its oxidizing action. This acid, when in contact with H_2O and SiO_2 , reacts to dissolve silica, which evaporates as a gas (SiF_4) or solubilizes in the form of (SiF_6^{2-}) complexes. F^- ions have a charge/radius ratio of 0.87 (in coordination II) or 0.75 (in coordination VI). This ratio indicates the amount of charge that is available to complex cations. Hard cations that are non-polarizable or weakly polarizable bind with hard anions by ionic bonds; soft cations that are strongly polarizable bind with soft anions by covalent bonds (Pearson, 1963). F^- is a hard anion and forms stable complexes, especially with hard cations such as REEs.

REEs are considered to be resistant to fractionation during weathering (Nance and Taylor, 1977; Hanson, 1980; Henderson, 1984) but may be transported and significantly fractionated because of weathering under special conditions (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980, Banfield and Eggleton, 1989; Formoso et al., 1989). HREEs are less stable than LREEs, so relative enrichment in LREE occurs in the most altered levels, together with intensive leaching and lateritization (Formoso et al. 1989). However, the opposite distribution pattern occurred at Pitinga, which was attributed by Horbe and Costa (1999) to the existence of

minerals that are more susceptible to weathering [pyrochlore, fluocerite, bastnaesite, churchite and yttriofluorite] and HREE-rich resistant minerals (xenotime, zircon and thorite). Indeed, the fixing or mobilization of REEs and their consequent fractionation may be related to different behaviors of minerals under weathering conditions (Alderton et al., 1980). Nevertheless, fluocerite is rare in the AEG, bastnaesite is very rare, churchite and yttriofluorite have not yet been identified, zircon is richer in LREEs, and xenotime is the main HREE and Y mineral (Pires et al., 2006; Minuzzi et al., 2006a, 2006b; Bastos Neto et al., 2009, 2012; Nardi et al., 2012). Other HREE and Y minerals in the AEG include gagarinite-(Y) (frequent only in pegmatites that are associated with the CAG) and waimirite-(Y) (a new, very rare mineral that is associated with hydrothermal veinlets; Bastos Neto et al., 2014; Atencio et al., 2015). Thus, we agree with Lottermann (1990), Duddy (1980) and Banfield and Eggleton (1989) that the nature of the percolating solutions and that the resulting mineralogy had the greatest effect on REE differentiation.

The interaction of minerals that contain REEs with rainwater that is enriched in hydrolysis solutions of minerals and CO₂ can release REEs in the form of simple and/or complex ions. In the case of Pitinga, the hydrolysis solutions are also rich in F⁻. Differences in the stability of complexes of different REEs occur when REE³⁺ ions are complexed by F⁻ or CO₃²⁻. The stability of REE³⁺ with hard binders such as F⁻ or CO₃²⁻ is greater than intermediate binders and increases the hardness of the ETR (Schijf and Byrne, 1999; Luo and Byrne, 2001). REEs are hard cations, so they bind anions by ionic bonding (Pearson, 1963), and by complexation with CO₃²⁻ and F⁻ can induce enrichment in some of these elements.

Mass losses were observed for the LREEs during the weathering of the AEG, except for Ce, which oxidized to form Ce⁴⁺. The HREEs, by contrast, were less mobile in the weathered facies. The Ce⁴⁺ and HREEs were associated with Mn²⁺ and hence Fe³⁺ and Al³⁺ because of their lower ionic radii and were partially retained by oxides and hydroxides. The LREEs, which had largest radii and resembled Ca²⁺, easily removed by drainage. On the other hand, the clayey facies were traps that could retain both LREEs and HREEs. However, the adsorption by clays that occurred in the AEG was limited because the main clay mineral was kaolinite. Williams-Jones et al. (2012) stated that the complex ETR with F (FETR²⁺) at 25°C increases the stability and precipitation of HREEs relative to LREEs. The Ce⁴⁺ and HREEs, because they have smaller ionic radii, are associated more easily to Mn²⁺, Fe³⁺ and Al³⁺, and are incorporated into oxides and hydroxides. Thus, the LREE/HREE<1 value in the saprolite indicates a greater tendency for fixing HREEs than LREES in oxides and hydroxides.

6. CONCLUSIONS

This study led to the following conclusions. The AEG weathering profiles represented the evolution of typical lateritization processes in an intense hydrolysis environment, which was accompanied by the total leaching of alkalis and important amounts of silica and the fixing of Fe and Al. Intercrystalline fluorine-rich solutions arose from cryolite and fluorite alteration. Atmospheric HCO_3^- and organic acids were the active components of corrosion agents that caused the weathering of minerals.

The parental rock was a clearly aluminous system with lower amounts of Fe. The total loss of alkalis and partial loss of SiO_2 created kaolinitic clay minerals. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio (≈ 2) was suitable for generating aluminous clay minerals with 1:1 structures, such as kaolinite. Greater losses of SiO_2 occurred and gibbsite formed at the top of the weathering profiles.

Despite the high rainfall index in the Amazon region, kaolinite remained in the weathering mantle because the intercrystalline solutions had significant amounts of silica that were released from silicate hydrolysis and the partial solubilization of quartz.

Hematite formed as the main ferric mineral (hemate line) because the medium was alkaline with a high OH^-/Fe ratio (> 2). Intense hydrolysis released large amounts of OH^- for the intercrystalline solutions. This OH^- accumulation relative to Fe resulted in high OH^-/Fe ratios and produced hematite rather than goethite. Thus, the genesis of hematite instead of goethite was related to the local weather and dehydration at the top of the lateritic profiles.

The leaching of alkaline elements led to relative enrichment in some economically important elements, such as Sn, Nb, and REEs, in the lateritic profiles. However, the distribution of some of the metals in the soil that formed from the AEG was very unusual and could be explained by some special characteristics of the paragenesis and the high activity of F in the solutions, which greatly influenced the weathering processes in two different ways. This halogen was responsible for the intense corrosion of even very resistant minerals and formed stable complexes, especially with hard cations such as REEs.

REFERENCES

- Alderton, D. H. M, Pearce, J. A. and Potts, J. A. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from south-west England. *Earth and Planetary Science Letters*. 49, 49-165.
- Almeida, F.F.M.; Hasui, Y.; Brito, Neves B.B.; Fuck, R.A. 1981. Brazilian structural Provinces. An introduction: *Earth Science. Rev.*, 17:1-29.
- Atencio, Daniel; Neto, Artur Bastos C.; Pereira, Vitor P.; Ferron, Jose T. M. M.; Hoshino, M.; Moriyama, T.; Watanabe, Y. ; Miyawaki, R.; Coutinho, Jose M. V.; Andrade, Marcelo B.; Domanik, Kenneth; Chukanov, Nikita V.; Momma, K. ; Hirano, H.; Tsunematsu, M.. 2015. Waimirite-(Y), orthorhombic YF_3 , a new mineral from the Pitinga mine, Presidente Figueiredo, Amazonas, Brazil and from Jabal Tawlah, Saudi Arabia: description and crystal structure. *Mineralogical Magazine (Print)*, v. 79, p. 767-780, 2015.
- Balashov, Y. A., Ronov, A. B., Migdisov, A. A. and Turanskaya N. V. 1964. The effects of climate and facies environment on the fractionation of rare earths during sedimentation. *Geochemistry International*, 10, 951-969.
- Banfield, J. F. and Eggleton, R. A. 1989. Apatite replacement and Rare Earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays and Clay Minerals*. 37(2), 113-127.
- Bastos Neto, A. C.; Pereira, V. P.; Minuzzi, O. R. R.; Ferron, J. M.; Prado, M.; Ronchi, L. H.; Lima, E. F.; Frantz, J. C.; Hoff, R.; Rolim, S. B. A.; Umann, L.; Rocha, F. N.; Flores, J. A. A.; Oliveira, D. G; Pierosan, R. 2004. O depósito Criolítico de Pitinga (Amazonas): Resultados Preliminares. In: *I Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral*, CD-ROM. Ouro Preto. 2004.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P., Ronchi, L.H., Lima, E.F. and 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, 329-1357.
- Bastos Neto, A. C., Pereira, V. P., Pires, A. C., Barbanson, L., Chauvet, A. 2012. Fluorine-rich xenotime from the world-class Madeira Nb-Ta-Sn deposit associated with the albite-enriched granite at Pitinga, Amazonia, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 50, 1453-1466.
- Bastos Neto; A.C., Ferron, T.M.M., Chauvet, A., Chemale, Lima, E.F.De , et al.. 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. *Precambrian Research*, Sevier, 2014, 243, pp.181 – 196.
- Bayer, G., Erlank, A. J., Smith, H. S., Marchant, J. W., Cardoso, M. P. and Ahrens, L. H. 1978a. Zirconium. In: Wedepohl, K.H.W. (ed.), *Handbook of Geochemistry*, vol. II/4. Springer-Verlag. Heidelberg, 40-A1.
- Bayer, G., Erlank, A. J., Smith, H. S., Marchant, J. W., Cardoso, M. P. and Ahrens, L. H. 1978b. Hafnium In: Wedepohl, K.H.W. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, vol. II/5. Springer-Verlag. Heidelberg, 72-D1.
- Bergerhoff, G., Hamaguchi, H., Kuroda, R. and Wedepohl, K. H. 1978. Tin. In: Wedepohl, K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, vol. II/4, Springer-Verlag. Heidelberg.
- Burnham, C.W. 1993. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters. LCLSQ version 8.5, Cambridge: Harvard University, MA 02138.

Costa, J.B.S. e Hasui, Y. Evolução Geológica da Amazônia. In: M. L. Costa, R. S. Angélica (eds.). (1997). Contribuições à Geologia da Amazônia. Belém, SBG., 1997, p.15-90.

Costi, H. T.; Horbe, A. M. C.; Borges, R. M.; Dall'agnoL, R.; Siginolfi, G.P. (2000). Mineral chemistry of cassiterite from the Pitinga Province, Amazonian Craton. *Revista Brasileira de Geociências*, 2000. 30:775-782.

Costi, H.T. (2000). Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará. 2000. 345p.

Costi, H.T.; Dall'agnol, R.; Moura, C.A.V. (2000). Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.*, 42:832-849.

Costi, H.T.; Dall'agnol, R.; Moura, C.A.V. (2000b). Geology and Pb-Pb geochronology of volcanic and granitic Paleoproterozoic rocks of the Pitinga province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.* 42, 832-849.

Costi H.T., Dall'Agnol R., Pichavant, M, Ramo, O.T. 2009. The peralkaline tin-mineralized madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian craton, Brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes. *The Canadian Mineralogist*, 47:1301-1327.

Delvigne, J. E. 1998. *Atlas Microphormology of Mineral Alteration And Weathering*. Special publication no 3. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 494.

Duddy, I. R. 1980. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology* 30, 363-381.

Evensen, N.M., Hamilton, P.J. and Onions, R.K. 1978. Rare-Earth Abundances in Chondritic Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42(8): 1,199-1,212.

Ferron, J. M. T. M.; Bastos Neto, A. C.; Lima, E. F.; Costi, H. T.; Moura, C.; Prado, M. and Galarza, M. 2006. Geology and Pb-Pb geochronology of granitic and volcanic acid to intermediate Paleoproterozoic rocks from the Pitinga province, Amazonian craton. *Revista Brasileira de Geociências*. 36 (3), 499-512 (in Port.), 2006.

Ferron, J. M. T. M.; Bastos Neto, A. C.; Lima, E.F.; Nardi, L. V. S.; Costi, H. T.; Pierosan, R. and Prado, M. 2009. Petrology, geochemistry, and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks (1.89 to 1.88 Ga) of the Pitinga province, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 29:483-497

Formoso, M. L. L., Melfi, A. J. e Kronenberg, B. I. 1989a. Comportamento dos elementos terras raras no intemperismo tropical. In: Formoso, M. L. L., Nardi, L.V.S. e Hartmann, L.A (Eds), *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*, Porto Alegre, CPRM/DNPM, 109-120.

Formoso, M. L. L.; Nardi, L. V. S.; Hartmann, L. A. 1989b. *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. Porto Alegre: CPRM/DNPM.

Gottardi, G., Burton, J. D. and Culkin, F. 1978. Gallium. In: Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, vol. II/3. Springer-Verlag, Heidelberg.

Gresens, R. L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology* 2, 47-65.

- Hanson, G. N. 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Annals Review. Earth and Planetary Science Letters.*, 8, 71-406.
- Henderson, P. 1984. Rare earth element geochemistry. London Department of Mineralogy, British Museum (Natural History), 369.
- Horbe, M. A.; Horbe, A. C.; Teixeira, J. T. & Costi, H. T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 2, Belém. Anais. p. 284-320.
- Horbe, M.A., Horbe,A.C., Costi, H.T. and Teixeira, J.T., 1991. Geochemical characteristics of Cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga Mine, northwestern Brazil - A review. In: A.W. Rose and P.M. Taufen (Editors), *Geochemical Exploration 1989. Journal Geochem. Exploration.*, 40: 227-242.
- Horbe, A. M. C. and Costa, M.L. Da. 1999. Geochemical evolution of a lateritic Sn-Zr-Th-Nb-Y-REE-bearing ore body derived from apogranite: The case of Pitinga, Amazonas-Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 66:339-351.
- Horbe, A. M. C. e Costa, M. L. Da. 1997. Perfil laterítico mineralizado em Sn, Zr, Th, Nb, Y e ETR (Serra do Madeira – Pitinga, AM): Características mineralógicas e evolução geoquímica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 69 (2):193-210.
- Kupcik, V; Ahrens, L. H.; Erlank, L. H. and Wedepohl, K. H. 1978. Bismuth. In: Wedepohl, K.H. (ed.): *Handbook of Geochemistry, Vol.II/5. Springer-Verlag. Heidelberg.*
- Lenharo, S. L. R. 1998. Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese de Doutorado, Curso de Pós-graduação da Universidade de São Paulo, 290p. 1998.
- Lottermann, B. G. 1990. Rare-earth element mineralization within the Mt. Weld Carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, 24: 151-167.
- Luo Y-R., Byrne R. H. 2001. Yttrium and rare earth element complexation by chloride ions at 25°C. *Journal of Solution Chemistry* 30:837-845.
- Mathieu, D.; Bernat, M. and Nahon, D. 1995. Short-lived U and Th isotope distribution in a laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonas, Brazil): Application to assessment of weathering rate. *Earth and Planetary Science Letters*, 136:703-714.
- Melfi, A. J., Pedro, G. 1977. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1 – caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. *Revista Brasileira de Geociências*, 7:271-286.
- Melfi, A. J. e Pedro, G. 1978. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 2 – considerações sobre os mecanismos geoquímicos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 8:11-12.
- Melfi, A. J., Pedro, G., Volkokk, B. 1970. Camossão V - Gnese, morfologia e classificação dos solos. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do solo* 3:47-54.
- Millot, G., Bonifas, M. 1955. Transformations isovolumetriques dans les phenomènes de latérisation et de bauxitization. *Bulletin de Service Géologique d'Asace et Lorraine*, 8:3-10.

- Minuzzi, O. R. R., Bastos Neto, A. C.; Pereira, V. P. e Flores, J. A. A. 2006. Minuzzi O.R.R.2006 O depósito criolítico maciço e o minério disseminado de Criolita da mina Pitinga (Amazonas, Brasil). *Revista Brasileira de Geociências*, 36:104-123, 2006.
- Minuzzi, O.R.R., Bastos Neto, A.C., Pereira, V.P. and Nunes, L. 2006b: Pyrochlore columbitization in the albite-enriched granite from the Pitinga mine (Amazonas State): relationship with the cryolite mineralization. *Revista Brasileira de Geociências*, 36, 124-137.
- Ogunleye P. O.; Garba, I. and Ike E. C. 2006. Factors contributing to enrichment and crystallization of niobium in pyrochlore in the Karoo albite arfvedsonite granite, Ririwai Complex, Younger Granites province of Nigeria. *Journal African Earth Sciences* 44, 372-382.
- Nance, W. B. and Taylor, S. R. 1977. Rare earth element patterns and crustal evolution. 2- Archean sedimentary rocks from Lalgoorlie, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41:225-231.
- Nardi, L. V. S.; Formoso, M. L. L.; Jarvis, K.; Oliveira, L.; Bastos Neto, A.C.; Fontana, E. 2011. REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-Rare Metal - Cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 33(1), p. 34-42.
- Nardi, L. V. S., Formoso, M. L. L., Jarvis, K., Oliveira, L., Bastos Neto, A. C., Fontana, E. (2012). Geochemistry of zircons in the magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-Nb- cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine region, Amazonia, Brazil. *Journal of South America Earth Science*, 33(1), 34-42.
- Nesbitt, H. W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279:206-210.
- Pearson, R. G. 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. 85: 3533-3539.
- Pedro, G. and Melfi, A. J. 1964. Contribution á l' Etude Experimentale de l' lateration Géochimique des Roches Cristallines. PhD. Thesis, University of Paris (also *Annales. Agronomie.*, 15:85-191). (In Fench).
- Pedro, G. and Melfi, A. J., 1983. The superficial alteration in tropical region and the lateritisation phenomena. In: A.J. Melfi and A. Carvalho (Editors), *Lateritisation processes*, 3-13.
- Pertlik, F.; Rogers, J. J. W.; Adams, J. A. S. and Haack, U. K. 1978a. Uranium. In: Wedepohl, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/5. Springer-Verlag. Heidelberg.
- Pertlik, F.; Rogers, J. J. W.; Adams, J. A. S. and Haack, U. K. 1978b. Thorium. In: Wedepohl, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/5. Springer-Verlag. Heidelberg.
- Pierosan, R.; Lima E.F.; Ferron, J.M.T M., Bastos Neto, A.C., Prado, M., Alexandre, F.M. (2005). Faciologia dos depósitos piroclásticos do Grupo Iricoumé na região de Pitinga, AM. In: *Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Anais, p.339-244.
- Pierosan, R.; Lima, E. F.; Nardi, L. V. S.; Bastos Neto, A. C.; Campos, C. P.; Jarvis, K.; Ferron, J. M. T. M.; Prado, M. 2011a. Geochemistry of Palaeoproterozoic volcanic rocks of the Iricoumé Group, Pitinga Mining District, Amazonian craton, Brazil. *International Geology Review*, v. 53, p. 946-979.
- Pierosan, R.; Lima, E. F.; Nardi, L. V. S.; Campos, C. P.; Bastos Neto, A. C.; Ferron, J. M. T. M.; Prado, M. 2011b. Paleoproterozoic (~1.88Ga) felsic volcanism of the Iricoumé Group in the Pitinga Mining District area, Amazonian Craton, Brazil: insights in ancient volcanic processes from field and petrologic data. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 83, n. 3, p. 921-937.

- Pires, A. C., Bastos Neto, A. C., Pereira, V. P., Botelho, N. F. and Minuzzi, O. R. R. 2006: Gagarinita-(Y) with fluocerite polymorphous: probable case of formation of a new mineral by LREE exsolution from HREE fluoride (Pitinga mine, Amazonas State). *Revista Brasileira de Geociências* 36, 155-164 (in Port.).
- Sahl, K.; Doe, B. R. and Wedepohl, K. H. (1978). Lead. In: Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/2. Springer-Verlag. Heidelberg.
- Saxena, S. K. 1966. Evolution of zircons in sedimentary and metamorphic rocks. *Sedimentology*, 6: p.1.
- Schiff J., Byrne R. H. 1999. Determination of stability constants for the mono and difluor complexes of Y and the REE, using a cation-exchange resin and ICP-MS. *Polyhedron*, 18:2839-2844.
- Schuck, C. 2015. Contribuição à mineralogia e petrologia do albita granito madeira (mina pitinga, amazonas): estudo do anfibólio, biotita e polilitonta. Trabalho de Conclusão de curso do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2015.102pp.
- Schwertmann, U. and Murad, vE. 1983. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clay and Clay Minerals*, 31 (4):277-284.
- Vlasov, K. A. 1966. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits* [translated from Russian by Z. Lerman and Y. Brenner, Israel Program for Scientific Translations]: Jerusalem, Israel, 1966, 1633pp.
- Williams-Jones, A. E.; Migdisov, A. A. and Samson, I. M. 2012. Hydrothermal mobilization of the rare earth elements – a tale of “Ceria” and “Ytria”. *Elements*, 8:355-360.
- Wittmann, A.; Linn Jr.; Wakita, M and Schitt, R. A. 1978. Indium. In: Wedepohl, K.H. (ed.): *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/4. Springer-Verlag. Heidelberg. 49-A-1-49-A-8.

4 REFERÊNCIAS

- Almeida, M. E.; Fraga, L. M. B.; Macambira, M. J. B. (1997). New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil. In: South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, Abstrac. 1:34-35.
- Araujo Neto, H. & Moreira, H.L. (1976). Projeto Estanho Abonari. Relatório Final. Manaus. DNPM/CPRM. 2 vol.
- Bailey, J.C. (1980). Formation of cryolite and other aluminofluorides: a petrologic review. Bull. Geol. Soc. Den. 29:1-45.
- Bau, M. and Dulski, P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. Contributions to Mineralogy and Petrology 119, 213-223.
- Blaxland, A.B. (1976). Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite and associated cryolite body, South Greenland. Econ. Geol., 1976. 71:864-869.
- Bondam, J. (1991). The Ivigtut Cryolite Deposit in South Greenland. Open File Ser. GGU No. 91/4.
- Burnham, C.W. (1993). Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters. LCLSQ version 8.5, Cambridge: Harvard University, MA 02138.
- Brehler, B. and Wedepohl, K.H. 1978. Zinc. In: Wedepohl, K. H (ed.), Handbook of Geochemistry, vol. II/3, Springer-Verlag, Berlin, 125.
- Burkov, V. V. and Podporina, Y. K. 1965. First data on rare earths in kimberlite. Dokl. Akad. Nauk., Society for the Scientific Study of Reading, Earth Science. Section., 171, 215-19.
- Costi, H. T.; Horbe, A. M. C.; Borges, R. M.; Dall'agnoL, R.; Siginolfi, G.P. (2000). Mineral chemistry of cassiterite from the Pitinga Province, Amazonian Craton. Revista Brasileira de Geociências, 2000. 30:775-782.
- Costi, H. T.; Santiago, A.F.; Pinheiro, S. Das. (1984). Projeto Uatumã – Jatapu. Manaus, CPRM-SUREG-MA. Relatório Final. 133p. Análises Petrográficas e mapas.
- Costi, H.T. (2000). Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará. 2000. 345p.
- Costi, H.T.; Borges, R.M.K.; Dall'Agnol, R.D. (2005). Tin ore deposits of the Pitinga mine, State of Amazonas. In Ore Deposits in Amazonian Mining Districts (J.O. Marini, E. Queiroz & B.W. Ramos, eds.). DNPM-ADIMB, Brazilia, Brazil, 391-475 (in Port.).
- Costi, H.T.; Borges, R.M.K.; Dall'agnol, R. (1997). Primary mineralization of the Pitinga tin province, Amazonian craton, North Brazil. 1997. International Symposium on granites and Associated Mineralizations, 2, p. 44-45.
- Costi, H.T.; Dall'agnol, R.; Moura, C.A.V. (2000). Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granite rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. Int. Geol. Rev., 42:832-849.

Costi, H.T.; Dall'agnol, R.; Moura, C.A.V. (2000b). Geology and Pb-Pb geochronology of volcanic and granitic Paleoproterozoic rocks of the Pitinga province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Int. Geol. Rev.* 42, 832-849.

Dall'agnol, R., Costi H. T.; Borges, R. M. K. (2003). Estudos e projetos direcionados a depósitos minerais e distritos mineiros: "Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia", subprojeto: Pitinga-Estanho. Belém: UFPA, Relatório de compilação e integração de dados/Nota Explicativa ao Mapa Geológico. 1:25.000, 11-23p.

Daoud, W. K. e Antonietto, J.R. A. (1985). Geologia do granito estanífero Água Boa, Pitinga, AM. In: SBG/NN, Simpósio de Geologia da Amazônia, 2, 1985. Belém, Anais, , v.3:17-33.

Derby, O. A. (1877). Contribuições para a geologia da região do Baixo Amazonas. *Arch. Mus. Nac. Rio de Janeiro.* 3:77-104.

Evans Jr. & Krauskopf, K.B. (1978). Tungsten (Wolfram). In: Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/5. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg.

Faria, M. S. G.; Luzardo, R.; Pinheiro, S. S.; Reis, N. J.; Oliveira, M. J. R.; Riker, S. R. L. (2000). Programa de Levantamentos geológicos básicos do Brasil: Projeto Caracará. CPRM Caracará, Folhas NA.20-Z-B e NA.20-Z-D inteiras e parte das folhas NA.20-Z-A, NA.20-Z-C, NA.21-Y-C e NA.21-Y-A. Estado de Roraima. Brasília. Relatório Final (em CD-ROM). Escala 1:500.000.

Felsche, J. & Herrmann, A.G. (1978). Yttrium and Lanthanides. In: Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, Vol.II/5. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg.

Flörke, O.W., Gebert, W. and Wedepohl, K. H. 1978. Tantalum. In: Wedepohl, K. H. W. (Ed.) *Handbook of Geochemistry* Vol.II/5. Springer-Verlag, Heidelberg.

Flörke, O. W., Gebert, W. and Wedepohl, K. H. and Heinrich, E.W. 1978. Niobium. In: Wedepohl, K.H.W. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, vol. II/4. Springer-Verlag, Heidelberg, 73-A-1 -73-A-4.

Grogan, R.M. & Bradbury, J.C. (1968). Fluorite-zinc-lead deposits of the Illinois-Kentucky mining district. In Ridge, J. D., ed., *Ore Deposits of the United States, 1933-1967. Graton Sales Volume*: New York. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, vol. 1, p. 370-399.

Gibbs, A. K. & Barron, C. N. (1983). The Guiana Shield Reviewed. *Episodes*, 6: 7-14.

Goldschmidt, V.M. (1954). *Geochemistry* (ed.: Alex Muir). Clarendon Press, Oxford. 730pp.

Goodenough, K.M.; Upton, B.G.J.; Ellam, R.M. (2000). Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, 51:205–221.

Gramaccioli, C. M.; Diella, V.; Demartin, F. (1999). The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. *European Journal Mineral*, 11: 983-992.

Grimaldi, F. S. and Berger, I. A. 1961. Niobium contents of soils from West Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25, 71-80.

Horbe, M. A.; Horbe, A. C.; Teixeira, J. T. & Costi, H. T. (1985). Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 2, Belém. Anais. p. 284-320.

- Jorge João, X. S.; Santos, C. A.; Provost, A. (1985). Magmatismo adamelítico Água Branca (Folha Rio Mapuera, NW do Estado do Pará). In: Simpósio de Geologia Da Amazônia, 2. Belém, Anais... Belém: SBG, 1985. 2: 93-109.
- Kinnaird, J. A. (1985). Hydrothermal Alteration and mineralization of the alkaline anorogenic ring complexes of Nigeria. *J. African Earth Sciences* 3, 229-251.
- Kinnaird, J. A.; Bowden, P.; Iver, R. A. e Odling, N, W, A. (1985). Mineralogy, geochemistry and mineralization and the Ririway complex, northern Nigeria. *Journal Afr. Earth Sci*, 3:185-22.
- Kupcik, V; Ahrens, L.H.; Erlank, L.H. & Wedepohl, K.H. (1978). Bismuth. In: Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry, Vol.II/5. Springer-Verlag. Heidelberg.*
- Mandetta, P.; Veiga Jr., J. P.; Oliveira, J. R. (1974). Reconhecimento geológico ao longo do rio Pitinga, afluente do rio Uatumã. CPRM/Manaus, p. 31.
- Menegotto, E. & Gasparetto, N.V.L. (1987). Intemperização de rochas vulcânicas básicas e ácidas na região de Santa Maria, RS. 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica. Anais 2:69-84.
- Menegotto, E. & Formoso, M. L. L. (1997). Aspectos geoquímicos da alteração intempérica do Carbonatito da Fazenda Varela, região de Lages, SC, Brasil. VI Congresso Brasileiro de Geoquímica e IV congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, Salvador. Anais, II: 538-542.
- Menegotto, E. & Formoso, M. L. L. (1996). Weathering of the Fazenda Varela Carbonatite - Mineralogical Aspects. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 68(2):293-294.
- Menegotto, E. & Formoso, M.L.L. (1998). Intemperização do carbonatito da Fazenda Varela. Região de Lages, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* 12(1/2): 93-112.
- Oliveira, M. J. R.; Luzardo, R.; Faria, M. S. G.; Pinheiro, S. S. (1996). A Suíte Intrusiva Água Branca no sudeste do Estado de Roraima. In: Simpósio De Geologia Da Amazônia, 5.. Belém, Boletim de Resumos Expandidos e Guia de Excursões, Belém: SBG-Núcleo Norte, 2:86-89.
- Pauly, H. & Bailey, J.C. (1999). Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Medelelser om groenland, Geoscience* 37, 1-60.
- Pachadzhyanov, D. N. 1963. Geochemistry of niobium and tantalum in clays. *Geochemistry*, 10:963-976.
- Pachadzhyanov, D. N. 1964. Geochemical relation of tantalum, niobium and titanium in bauxites. *Geochemistry International*, 5:889-896.
- Pitcher, W.S. Granite type and tectonic environment. K. J. Hsü (Ed.): *Mountain Building Processes*. London: Academic Press, pp.: 19-40.
- Pollard, J.P. (1983). Mineralization and alteration with rare – metal granitic systems. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 37. São Paulo. Short Course. 52 p. ,1992.
- Pliler, R. and Adams, J. A. S. 1962. The distribution of thorium and uranium in Pensykvanian weathering profile. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 26:1137.
- Rollinson, H. R. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Prentice Hall. England: Edinburgh. 352 p.
- Ronov, A. B. and Migdisov, A. A. 1965. Principal features of the geochemistry of hydrolyzate elements in weathering and sedimentation. *Geochemistry International.*, 2: 92.

- Ronov, A.B.; Balashov, Y.A. and Mgdisov, A. A. 1967. Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochemistry International*, 4:1-17.
- Santos, J. O. S.; Reis Neto, J. M. (1982). Algumas idades de rochas graníticas do Cráton Amazônico. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Salvador. Anais..., Salvador: SBG,1982. 1: 339-348.
- Santos, J.O.; Hartmann, L.A.; Gaudette, H.E.; Groves, D.I.; Mcnaughton, N.J; Fletcher, I.R. (2000). A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gond. Research*, Japão, 3(4):453-488.
- Schobbenhaus, C.; Campos, D. A.; Derze, G. R.; Asmus, H. E. (coords.). (1984). *Geologia do Brasil. Texto explicativo do Mapa Geológico do Brasil e da Área Oceânica adjacente incluindo Depósitos Minerais*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). 501 p. Escala 1:2.500.000
- Schobbenhaus, C.; Hoppe, A.; Lork, A. & Baumann, A. (1994). Idade do magmatismo Uatumã no norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil) – primeiros resultados. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 38. Camboriú. Anais...SBG, 2:395-397.
- Tassinari, C. C. G.; Bettencourt, J. S.; Geraldés, M. C.; Macambira, M. J. B.; Lafon, J. M. (2000). The Amazonian Craton. In: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomas Filho, A. & Campos, D. A. (eds.). *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro: SBG, p. 41-95.
- Tassinari, C. C. G.; Cordani, U. G.; Nutman, A. P.; Van Schmus, W. R.; Bettencourt, J. S.; Taylor, P. N. (1996). Geochronological systematics on basement rocks from the Rio Negro-Juruena Province (Amazonian Craton), and tectonic implications. *Intern. Geol. Rev*, 38(2):1161-1175.
- Tassinari, C. C. G. e Teixeira, W. (1976). Projeto RADAMBRASIL. Geocronologia da parte oriental da Folha SC.19. Rio Branco. Relatório Interno Belém:, 12 p.
- Teixeira, J.T.; Costi, H.T.; Minuzzi, O.R.R.; Soares, E.A.A. (1992). Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito – mina do Pitinga (AM). In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia,37, São Paulo, Anais, 1:212-213.
- Teixeira, J.T.; Ferron, J.M.T.M.; Silvio, E.; Costa, L.A. Da. (1992). Relatório Final Avaliação Depósito Criolítico da Mina Pitinga. Mineração Taboca S. A. Ministério das Minas e Energia, DNPM, Manaus-AM.
- Veiga Jr., J. P.; Nunes, A. C. B.; Fernandes, A. S.; Amaral, J. E.; Pessoa, M. R.; Cruz, S. A. S. (1979). Projeto Sulfetos de Uatumã. Relatório Final: Manaus, DNPM/CPRM, 7.
- Wamberle, L. Van. (1970). The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences. *Neues Jahrb.Mineral.Abhandl.* 112. p. 117.
- Watts, J.T.; Tooms, J.S.; Webb, J.S. (1963). Geochemical dispersion of Niobium from pyrochlore-bearing carbonatites in Northern Rhodesia. *Inst. Min. Met. Bull.*, 681. p. 729.