



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IG
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DE OCORRÊNCIAS DE
TERRAS RARAS NO MACIÇO GRANÍTICO SERRA DOURADA,
GOIÁS/TOCANTINS, BRASIL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº318

Igor Vasconcelos Santana

Brasília, DF, Outubro de 2013



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IG
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DE OCORRÊNCIAS DE
TERRAS RARAS NO MACIÇO GRANÍTICO SERRA DOURADA,
GOIÁS/TOCANTINS, BRASIL**

Igor Vasconcelos Santana

Orientador:

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho - (UnB)

Dra. Lucy Takehara Chemale - Serviço Geológico do Brasil (CPRM)

Prof. Dr. Roberto Ventura Santos - (UnB)

Brasília, DF, Outubro de 2013

“These elements [the rare earths] perplex us in our researches, baffle us in our speculations and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us, mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities.”

Sir William Crookes (1887)

RESUMO

Vasconcelos Santana, Igor. **Caracterização mineralógica e geoquímica de ocorrências de terras raras no maciço granítico Serra Dourada, Goiás/Tocantins, Brasil.** 82 folhas. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 2013.

O Maciço Granítico Serra Dourada (MGSD) é um granito tipo-A localizado no norte do Estado de Goiás e sul do Estado do Tocantins. Este trabalho aborda as várias formas de ocorrência de Elementos de Terras Raras (ETR) no MGSD, com ênfase especial para os depósitos de *placer*, tratados em um capítulo próprio. O trabalho teve por objetivo entender como as formas de ocorrência se correlacionam entre si, descrever as principais características de cada uma e avaliar o potencial do MGSD de ser explorado economicamente. Particularmente com relação aos depósitos de *placer*, é abordada a questão da estabilidade dos principais minerais de TR nas condições em que eles ocorrem, avaliando o grau da alteração supergênica a que eles são submetidos. Os métodos utilizados envolveram a amostragem em campo dos diferentes materiais onde as TR ocorrem, como no granito não alterado, granito parcialmente alterado ou saprolitizado, concentrações de minerais pesados em depósitos de *placer* e zonas de alteração avançada compostas essencialmente por argilominerais. O material amostrado foi analisado quimicamente e lâminas de rocha e seções delgadas com minerais detríticos recuperados dos depósitos de *placer* foram confeccionadas para serem analisadas em microsonda eletrônica. Os resultados mostram que, tanto no granito não alterado quanto nas áreas onde o mesmo se encontra saprolitizado, os principais minerais portadores de TR são monazita, xenotima e allanita na forma de minerais acessórios. Ainda na rocha sã, observa-se a formação de minerais de TR secundários (minerais do grupo da bastnaesita) substituindo allanita, como resultado da interação do granito com fluidos hidrotermais ricos em flúor e carbonato. Nos depósitos de *placer*, viu-se que monazita e xenotima detríticas são os principais reservatórios de ETR, representando cerca de 1% e 0,5% respectivamente da variabilidade mineralógica dos sedimentos aluvionares. No saprolito, monazita e xenotima residuais são os principais reservatórios de ETR, além de outros minerais de TR secundários/autigênicos. Nos horizontes argilosos, resultado de estágios avançados da alteração química do granito, os ETR estão presentes na forma de íons adsorvidos na superfície de argilominerais, principalmente illita e caolinita. Os teores médios de ETR são de 0,07 wt% no granito não alterado, 0,21 wt% no saprolito, 0,11 wt% nos horizontes argilosos, 0,4-1,2 wt% nos sedimentos aluvionares e até 22 wt% no concentrado de

minerais pesados recuperados dos sedimentos aluvionares. As principais conclusões são que sucessivos eventos de intemperismo químico e físico no Maciço levaram a um enriquecimento relativo nas quantidades de TR em direção aos produtos de alteração. A alteração supergênica destes minerais está relacionada à presença de ácidos orgânicos e outros complexantes associados aos depósitos de *placer* e o enriquecimento em TR pesadas à presença de argilominerais presentes nos horizontes argilosos. Os depósitos de *placer* podem ser aproveitados economicamente, mas sua ocorrência é mais restrita. Já o saprolito e os horizontes argilosos têm como vantagens sua ocorrência em amplas áreas com boa distribuição sobre todo o granito, sendo alvos preferenciais. Em ambos os casos, a vantagem é de que o processo de mineração e beneficiamento é mais simples e menos oneroso quando comparado ao aproveitamento da rocha sã.

Palavras-chave: Maciço Granítico Serra Dourada; monazita; xenotima; depósitos de *placer*; saprolito; depósitos de adsorção iônica.

ABSTRACT

Vasconcelos Santana, Igor. **Caracterização mineralógica e geoquímica de ocorrências de terras raras no maciço granítico Serra Dourada, Goiás/Tocantins, Brasil.** 82 pages. Thesis (MSc) – Institute of Geosciences, University of Brasília, Brasília, 2013.

The Serra Dourada Granitic Massif (SDGM) is an A-type granite located in northern Goiás State and southern Tocantins State, Brazil. It is part of a series of A-type granites belonging to a group called Goiás Tin Province. This work approaches the several forms of REE occurrences in the SDGM, focusing in placer deposits in a separate and more detailed chapter. This study aimed to understand how the different forms of REE occurrence correlate with each other; it also describes the main features of each type and evaluate the SDGM potential to be economically exploited. Particularly regarding the placer deposits, it is addressed the stability issue of the main REE detrital minerals under the specific conditions in which they occur, evaluating the degree of supergenic alteration they underwent. The methods used involved sampling of the materials in which the REE occur, such as the fresh granite, partially altered granite or saprolite, heavy mineral concentrates in placer deposits and clayish horizons. The sampled material was chemically analyzed. Thin and polished sections with detrital heavy minerals recovered from placer deposits were made and submitted to electron probe microanalysis. The results yield that either in the fresh and in the saprolitic granite the main REE carriers are monazite, xenotime and allanite as accessory minerals. Still in the fresh granite, secondary/hydrothermal minerals (bastnaesite group minerals) replace allanite, as a result of the interaction between the granite with F,CO₂-rich hydrothermal fluids. In placer deposits, detrital monazite and xenotime are the main REE carriers, representing around 1% and 0.5% respectively of the mineralogy of the alluvial sediments. The weathered granite (saprolite) contain both resistant monazite and xenotime as well as secondary authigenic REE-bearing minerals. In Clayish horizons, ultimate products of chemical weathering of the granite, REE occur as ions adsorbed on the surface of clay minerals, primarily illite and kaolinite, forming the so called ion-adsorption type deposits. Average REE contents are 0.07 wt% in fresh granite, 0.21 wt% in saprolite, 0.11 wt% in clayish horizon, 0.4 - 1.2 wt% in alluvial sediments and up to 22 wt% in the heavy mineral concentrate obtained from the alluvial sediments. The main conclusions are that successive events of physical and chemical weathering caused a relative enrichment in REE within the granite towards the more altered domains, especially in heavy REE in the clayish horizons. Supergene alteration of monazite

and xenotime is related to organic acids and other ligands present in the sampled sites, and the enrichment in heavy REE to clay minerals present in the more altered domains. Placer deposits could be exploited, but its occurrence is more restricted. The saprolite and the clayish horizons have the advantage of covering wide areas so that it would be preferable targets. In both cases though, the advantage is that the mining process as well as the dressing mineral techniques are cheaper and simpler when compared with fresh rock mining.

Keywords: Serra Dourada Granitic Massif; monazite; xenotime; placer deposits; saprolite; ion-adsorption deposits.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIAGRÁFICOS	3
	2.1 Geomorfologia	3
	2.2 Solos	5
	2.3 Clima e Vegetação	5
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	7
4.	CONTEXTO GEOLÓGICO	9
	4.1 Província Estanífera de Goiás	9
	4.1.1 Maciço Granítico Serra Dourada (MGSD)	10
	4.1.2 Grupo Serra da Mesa	12
5.	FORMAS DE OCORRÊNCIA DE TERRAS RARAS NO MGSD	14
	5.1 Minerais de TR primários: granito não alterado	14
	5.2 Minerais de TR secundários/hidrotermais	18
	5.3 Granito saprolitizado	21
	5.4 Terras raras adsorvidas em argilas	24
6.	ARTIGO	29
	6.1 Introduction	30
	6.2 Geological Setting	31
	6.2.1 Goiás Tin Province	32
	6.2.2 Serra Dourada Granitic Massif	32
	6.2.3 Serra da Mesa Group	34
	6.3 Materials and Methods	34
	6.4 Mode of occurrence of detrital monazite and xenotime	35
	6.4.1 Sediments chemistry	38
	6.4.2 Heavy minerals assemblage	39

6.5	Texture and composition of monazite	43
6.6	Texture and composition of xenotime	50
6.7	Discussion.....	55
6.8	Conclusions.....	60
7.	DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	62
8.	REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Localização da área estudada e principais acessos.....	3
Figura 2	– Mapa geomorfológico da área estudada. Fonte: Sistema Estadual de Estatística e Informações Geográficas do Estado de Goiás – Superintendência de Geologia e Mineração.	4
Figura 3	– Mapa litológico do norte da PEG. Dentro do destaque em vermelho estão o MGSD e Serra do Encosto. Modificado de Alvarenga <i>et al.</i> (2000).....	10
Figura 4	– (a) Mapa litológico da área estudada. Fonte: Sistema Estadual de Estatística e de Informações Geográficas do Estado de Goiás. (b) Detalhe da região do Córrego Martiniano. (c) Detalhe da região do Córrego São Bento. Os pontos em verde são locais de amostragem de sedimentos de corrente.	13
Figura 5	– Padrão de TR com valores médios do biotita granito normalizados ao condrito.	17
Figura 6	– (a) Fotomicrografia do biotita granito do MGSD exibindo grãos de monazita e torita, ambos circundados por uma borda de óxido de ferro. (b) Detalhe do centro da imagem em “a”, em imagem de elétrons retro-espalhados. Destaque para a inclusão de torita na monazita (área mais branca) e para a borda de óxido de ferro. Aumento de 200x. (c) Exemplo de associação entre xenotima e monazita no biotita granito, 100x de aumento. d) Detalhe do centro da foto em “c” mostrando o contato nítido entre os dois minerais de TR. .	18

Figura 7 – Imagens obtidas por elétrons retro-espalhados mostrando formas de ocorrência de minerais secundários de TR. (a) Allanita zonada e pouco alterada sendo substituída por bastnaesita em pontos isolados. (b) Allanita parcialmente alterada exibindo pequenos veios e aglomerados preenchidos por minerais do grupo da bastnaesita e chamosita. (c) Allanita bastante alterada com auréola de bastnaesita. (d) Estágio avançado de substituição da allanita. Hábito acicular da bastnaesita e chamosita associada.21

Figura 8 – Saproilito formado a partir do intemperismo do biotita granito.....22

Figura 9 – Padrão de TR do horizonte saprolitizado normalizado ao biotita granito parental.24

Figura 10 – (a) Região do Córrego Martiniano, topograficamente inferior ao seu entorno (morrotes) propícia à acumulação dos horizontes argilosos. (b) Forma de ocorrência do horizonte argiloso ao longo do mesmo córrego.....26

Figura 11 – Padrão de TR da camada argilosa normalizado com os NASC.....27

Figura 12 – Padrão de TR do horizonte argiloso da região do Córrego Martiniano normalizado com o valores do biotita granito.27

Figura 13 – Difratoograma de raios-X das argilas com TR adsorvidas.28

Figure 14 – Lithological overview map of the studied area and sampled sites.....33

Figure 15 –Examples of mode of occurrence (ii) of the heavy mineral assemblage. (a) Overview of the São Bento Creek. The stream has a rectilinear channel, with wide open meanders; low-slope terrain. (b) Detail of the margin, showing from where monazite and xenotime were recovered. Sampled sites n° 18 and 19. (c) View of the São Martiniano Creek. Monazite and xenotime-bearing sediments lie at the bottom of the profile, with a gray clayish layer overlying it. In the middle of the channel its possible to see the discontinuous bars made up of quartz cobble/pebble and filled with sand and silt sediments. (d)Sketch of the São Martiniano Creek representing the local stratigraphy. “A” depicts the upper soil horizon. “B” is the clayish layer made up by illite, kaolinite, quartz and calcite.“C” is the saprolit and the fresh granite. “D” depicts the alluvial coarse sediments in which the heavy-minerals are laying with.38

Figure 16 – Images of the recovered heavy minerals under binocular lens. (a) General aspect of the concentrate, composed mainly by monazite, zircon and magnetite. (b) Examples of monazite sampled from a moderately weathered biotite granite, point 16. (c) Detrital monazite sampled from stream sediments; point 17. (d) Detrital xenotime recovered from heavy mineral sands deposited by streams; point 18. (e) Detrital xenotime samples under the

same conditions of the previous item. (f) Set of minerals from assorted streams showing some of the variability. Znc = zircon; Grt = garnet; Tur = tourmaline; Fl = fluorite; Ttn = titanite; Mnz = monazite; Xnt = xenotime; St = staurolite.41

Figure 17 – SDGM-normalized REE pattern of the heavy minerals concentrate.42

Figure 18 - (a) Subhedral to rounded detrital monazite, exhibiting homogeneous aspect; represents the majority of the grains. (b) Compositionally zoned crystal, with parallel brighter ribbon-like zones mainly caused by differences in Th content. Zoned crystals are preferentially euhedral, with the development of cusped edges. (c) Association between monazite and xenotime (darker spots). It is mostly included in monazite in a patchy-like texture, in irregular amoeboid shapes. (d) Sharp boundary between a monazite crystal formed right next to zircon.....44

Figure 19 – Monazite discrimination diagrams, correlating LREE and HREE totals of monazite sampled in different situations.48

Figure 20 – Chondrite-normalized REE pattern for detrital, saprolitic and unweathered monazite.49

Figure 21 – Backscattered electron images of detrital xenotime; brightness relate to average atomic numbers in what the heavier the element the brighter it appears. (a) Euhedral pyramidal specimen, homogeneous, some pitting of thorite inclusions and parallel grooves. (b) Overgrowth of xenotime on monazite, high porosity and fractures. (c) Detrital xenotime exhibiting dissolution-reprecipitation pattern, some porosity and white dots of thorite/coffinite inclusions. (d) Detail of the same grain. Intermediate gray zones (001) depict more or less REE isomorphous substitutions and the white dots are huttonite and/or coffinite substitutions.51

Figure 22 – Contents of Y_2O_3 vs. P_2O_5 from detrital xenotime in comparison with literature data.52

Figure 23 – Chondrite-normalized REE patterns for detrital xenotime.....55

Figure 24 – Stability constants for REE hydrolysis complexes. After Klungness and Byrne (2000); *In* Aide and Aide (2012).58

Figure 25 – REE stability constants for HCO_3^- and $2 HCO_3^-$. From Luo and Byrne (2004). *In* Aide and Aide (2012).59

Figure 26 – Padrão de TR dos materiais estudados normalizados ao condrito.63

Figure 27 – Padrão de TR dos produtos de alteração normalizados com o biotita granito parental.64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análises de rocha total do biotita granito.	16
Tabela 2 – Análise representativa do biotita granito saprolitizado.....	23
Tabela 3 – Análises químicas de rocha total representativa do horizonte argiloso	26
Table 4 – Total rock analyses of monazite, xenotime-bearing alluvial sediments.	39
Table 5 – Total rock analysis of the heavy mineral concentrate.....	42
Table 6 – EPMA analysis of detrital monazite.	45
Table 7 – EPMA analysis of detrital xenotime.....	53

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, a drástica diminuição da oferta juntamente com a alta na demanda fez com que a atenção mundial se voltasse para os chamados Elementos de Terras Raras (ETR), na medida em que estes se tornaram “críticos”. A corrida mundial na busca por novas fontes de TR é refletida nos preços históricos alcançados, devido à sua crescente utilização como matéria prima para a indústria de alta tecnologia, desenvolvimento de novas fontes energéticas ambientalmente amigáveis, e diversas aplicações na indústria de ponta. Sua importância econômica juntamente com a baixa oferta fez com que os países dependentes e não produtores iniciassem campanhas de prospecção visando estes elementos, como forma de garantir o suprimento de suas indústrias e se manterem independentes de políticas externas ditadas pelos países que dominam a produção.

Afim de contribuir para a identificação e estudo de depósitos de TR no Brasil, este trabalho estuda as ocorrências e a potencialidade em TR no Maciço Granítico Serra Dourada (MGSD). Trata-se de um granito tipo-A localizado no extremo norte do Estado de Goiás, já conhecido por apresentar elevados teores de TR associadas às fases minerais acessórias monazita e xenotima. As primeiras descrições mais detalhadas deste granito foram feitas Macambira (1983) e Marini e Botelho (1986), quando estes estudaram uma série de vinte corpos graníticos estaníferos distribuídos pelo Estado de Goiás. O termo “Província Estanífera de Goiás” foi cunhado por estes autores, sendo o MGSD pertencente a esta Província.

Além de estudar os minerais de TR hospedados no granito não alterado, este estudo aborda outras formas de ocorrência associadas aos fácies mais alterados do granito (zonas saprolitizadas), acumulações de minerais pesados em drenagens (depósitos de *placer*) e TR adsorvidas em horizontes argilosos desenvolvidos sobre o granito (depósitos de adsorção iônica).

O estudo dos ETR em depósitos aluvionares e adsorvidos em argilas é importante porque tais ocorrências podem se tornar viáveis ao aproveitamento de TR, além de fornecer informações sobre a mobilidade e comportamento destes elementos durante processos de alteração. Outra vantagem é o fato de que a exploração de minerais de TR em depósitos aluvionares é relativamente mais simples e menos onerosa quando comparada com mineração em rocha-sã. Os minerais de interesse podem ser rapidamente separados *in situ* por processos mecânicos, e ainda há a possibilidade de aproveitamento de outros minerais pesados

associados, como zircão, titanita, granada, turmalinas, cianita, estauroлита, etc (Long *et al.* 2010).

Neste contexto, foi dada ênfase ao estudo mais detalhado de monazita (Ce, La, Nd, Th)PO₄ e xenotima (Y, Yb)PO₄ concentradas em acumulações de minerais pesados em drenagens. Estes são minerais conhecidos por serem importantes fontes de elementos de terras raras (ETR), sendo ainda relativamente comuns como acessórios em granitos peraluminosos, sienitos, granitos pegmatíticos, veios de quartzo, carbonatitos, charnockitos, migmatitos e paragneisses (Rapp e Watson, 1986). Frequentemente estes minerais formam depósitos aluvionares (também chamados de *placer*) na forma de acumulações de minerais pesados, por serem resistentes aos intemperismos físico e químico e por terem densidade elevada. São ainda comumente transportados por vários quilômetros pelas drenagens, formando depósitos de praia (*beach sand deposits*) (Lalomov and Bochneva, 2008).

A identificação e estudo de quantas anomalias de TR forem possíveis é válida e importante. As previsões para os próximos anos são de aumento na demanda, na medida em que novas tecnologias que dependam dos ETR vão sendo desenvolvidas e tornando-se cada vez mais essenciais na sociedade.

2. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIOGRAFICOS

A região estudada localiza-se na mesorregião do Norte Goiano e sul do Tocantins, aproximadamente 20 km a leste do município de Trombas-GO. Partindo de Brasília, o acesso pode ser feito pela BR-080, passando pelas cidades de Padre Bernardo-GO e Barro Alto-GO até a confluência com a BR-153 (Rodovia Belém-Brasília). A partir daí segue-se no sentido norte até Santa Tereza de Goiás-GO onde tem início a rodovia estadual GO-142, que passa pela cidade de Trombas (Figura 1).

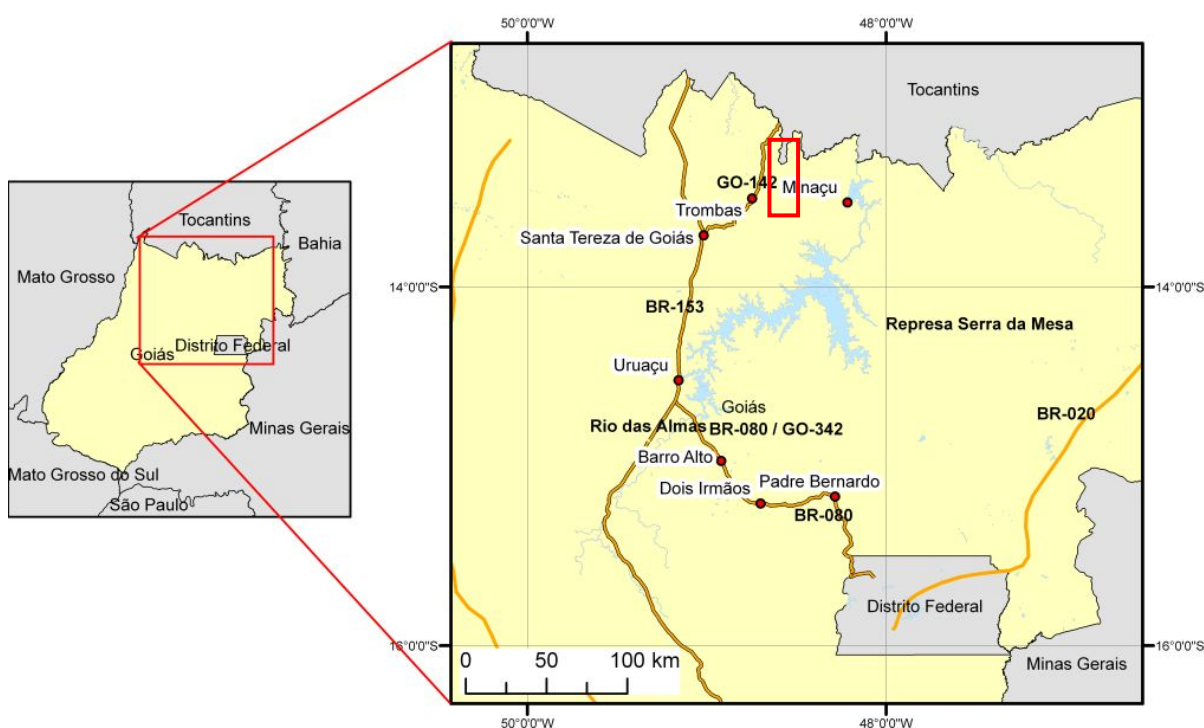


Figura 1 – Localização da área estudada e principais acessos.

2.1 GEOMORFOLOGIA

A região é marcada por áreas relativamente aplainadas e altos topográficos formados por corpos graníticos intrusivos e suas rochas encaixantes imediatas, além de morros, colinas e estruturas de *hogbacks*. Segundo Latrubesse e Carvalho (2006), de maneira geral, a região pode ser subdividida em três compartimentos geomorfológicos (Figura 2).

O primeiro diz respeito à Superfície regional de aplainamento – SRA – representada pelo Grupo Serra da Mesa. “Uma SRA é uma unidade denudacional gerada pelo arrasamento

de uma superfície de terreno dentro de um determinado intervalo de cotas e este aplainamento se dá de forma relativamente independente dos controles geológicos regionais (litologias e estruturas). Uma SRA, na sua distribuição espacial, pode seccionar/aplainar sobre limites litológicos e estilos estruturais erodindo diversas unidades geológicas” (Latrubesse e Carvalho, 2006).

Um segundo domínio é representado por estruturas dobradas do tipo braquianticlinais formados por corpos graníticos intrusivos (Maciços Graníticos Serra Dourada e Serra do Encosto);

Finalmente, morros, colinas e *hogbacks* formam o terceiro domínio geomorfológico local. Estas formas são resultado de erosão diferencial, ou seja, correspondentes a rochas que apresentaram resistência durante processos de erosão/denudação e se sobressaem ao relevo circundante.

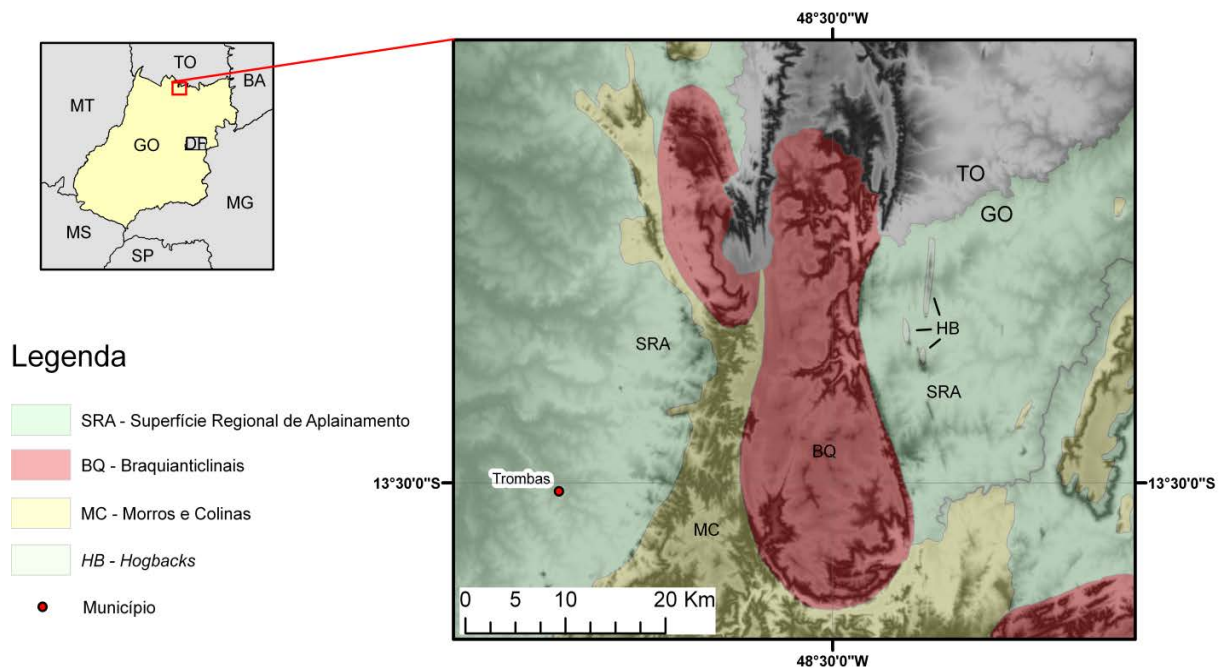


Figura 2 - Mapa geomorfológico da área estudada. Fonte: Sistema Estadual de Estatística e Informações Geográficas do Estado de Goiás – Superintendência de Geologia e Mineração.

Dentro do próprio MGSD, é comum a ocorrência de áreas relativamente mais aplainadas formando regiões topograficamente inferiores. Nestas regiões observa-se a formação de “micro-bacias”, nas quais os perfis de solo melhor se desenvolvem devido à diminuição da declividade do terreno e menor taxa de transporte dos sedimentos, que ali tendem a se acumular.

2.2 SOLOS

O uso do solo na região é diretamente influenciado pela geomorfologia local. Nas regiões de morros, colinas e altos topográficos, a utilização do solo é prejudicada pela dificuldade de acesso e declividade do terreno, ocorrendo somente vegetação nativa. Nas regiões aplainadas o solo é utilizado principalmente como pastagem para o gado.

De acordo com o Manual Técnico de Solos publicado pelo IBGE em 2007, o norte de Goiás apresenta três tipos pedológicos principais: argissolo vermelho-amarelo, latossolo vermelho-amarelo e neossolo litólico. O primeiro tipo diz respeito ao tipo de solo mais comum no Brasil, juntamente com os latossolos. Sua característica principal é um aumento dos níveis de argila do horizonte A para o B (horizonte B textural – Bt) com boa distinção de cores, que variam de cinza a tons de avermelhado no horizonte B e cores mais escuras no horizonte A.

Os latossolos são bastante comuns e amplamente distribuídos no Brasil. Em geral mostram relativa homogeneidade das suas características ao longo do perfil e se distinguem entre si em quatro subgrupos, de acordo com o estado de oxidação do ferro presente na forma de óxidos. Têm em comum granulometria na fração argila predominante e ausência de minerais primários. A depender da textura que apresentam podem ser utilizados em pastagens (textura média) ou em lavouras (textura argilosa), mas geralmente têm baixa fertilidade natural. Mostram-se profundos na maioria das ocorrências.

Os neossolos litólicos são marcadamente rasos e pouco desenvolvidos, com ausência de horizonte B distinguível e presença de material mineral/regolítico imediatamente abaixo do horizonte orgânico. Embora bem distribuídos pelo Brasil, não apresentam expressivo volume, sendo encontrados principalmente em regiões de morrarias e serras.

2.3 CLIMA E VEGETAÇÃO

Pela classificação de Köppen o clima local é marcadamente tropical quente (Aw) com duas estações bem definidas: verões quentes e chuvosos entre os meses de outubro a abril e invernos quentes e secos, entre os meses de maio a setembro.

A vegetação típica e predominante é o cerrado *stricto sensu*, com árvores de médio porte, troncos e galhos retorcidos e folhas grossas. É comum a ocorrência de Buritis (*Mauritia flexuosa*) em locais de vereda onde o lençol freático é aflorante, além de matas ciliares

acompanhando drenagens. Ocorre com frequência vegetação arbustiva como, por exemplo, *Vellozias quamata* (Canela de Ema) e o bambu *Guaduaweber baueri* (Taboquinha).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Saídas de campo foram feitas com o objetivo de reconhecimento geológico, amostragem de rochas, de concentrados de minerais pesados em drenagens e descrição de um perfil de solo no Córrego São Martiniano. No caso da amostragem de drenagens foi utilizado um gamaespectrômetro para auxiliar na identificação dos locais com maiores concentrações dos minerais de interesse, já que monazita e xenotima incorporam U e Th em suas estruturas cristalinas. Além disso, os locais de amostragem foram escolhidos com base na magnitude da drenagem, inclinação do canal e informações obtidas com moradores locais acerca da existência de antigos garimpos na região.

A partir das amostras de rocha coletadas foram confeccionadas seções delgadas, e uma fração de cada amostra foi moída em panela de ágata e enviada para análise de rocha total. Os sedimentos de corrente foram secados em estufa a 50°C e posteriormente peneirados. Parte deste sedimento foi moído também em panela de ágata e enviada para análises químicas de rocha total. Outra parte foi bateada visando à concentração dos minerais pesados que então, foram separados em duas metades. Uma metade foi pulverizada em panela de ágata e enviada para análise química de rocha total; a outra foi separada para observação em maior detalhe em microscópios de luz transmitida e lupa binocular. Deste concentrado, alguns minerais foram recuperados com pinças e montados em suportes com resina de epóxi, polidos em disco rotativo com pasta diamantada e revestidos com película de carbono para serem examinados na microsonda eletrônica.

Análises de rocha total e elementos traço foram feitas em laboratório particular, onde elementos maiores, menores e traço foram detectados por ICP-ES e ICP-MS, seguida de fusão de borato de lítio, diluição e digestão em ácido de 0,2g de amostra.

As análises em microsonda eletrônica foram feitas na Universidade de Brasília utilizando-se uma JEOL JXA-8230 equipada com cinco espectrômetros verticais para análises quantitativas e um de análises qualitativas. As condições de análise para monazita e xenotima foram as mesmas utilizadas por Scherrer *et al.* (2000). A vantagem deste método é que não há a necessidade do emprego de correções, de modo que as linhas espectrais e os locais de background são posicionados de forma já a evitar erros de interferências de picos. As condições analíticas foram: ângulo de *take-off* de 40°, 25kV a aceleração da voltagem, 50nA de corrente e diâmetro do feixe de elétrons de 3µm. Para os elementos P, Al, Si, Ca e Fe, foi utilizada a linha K α . A linha L α foi considerada para Y, La, Ce, Er, Yb. Já para os elementos

Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho foi utilizada a linha $L\beta$. Para os actínídeos U, Th e mais o Pb foram empregadas as linhas $M\beta$, $M\alpha$ e $M\beta$ respectivamente. Os padrões utilizados para terras raras foram essencialmente vidros sintéticos, além de óxido sintético para Y, óxidos naturais para U e Th e galena para Pb. Para os elementos Ca e Si foi utilizado como padrão o mineral wollastonita; o P foi padronizado com apatita. Para mais detalhes como as posições de *background* dos elementos refira-se Scherrer *et al.* (2002).

Para a difratometria de raios-X utilizou-se a amostra pulverizada e compactada a seco sobre lâmina de vidro. A fração argila foi obtida a partir do sobrenadante resultante da dispersão da amostra pulverizada em água destilada seguida de centrifugação em 750 rpm por 7 minutos. Após a decantação em centrífuga por 30 minutos a 3000 rpm, para a decantação menor do que $2\mu\text{m}$, foram preparadas as lâminas orientadas pela técnica de esfregaço e secas ao ar. As análises foram realizadas no equipamento da marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV, operando com tudo de cobre com filtro de níquel em 35kV e 15mA, com velocidade de varredura de $5^\circ/\text{minuto}$, com passos de $0,05^\circ$, no intervalo de $2\theta = 3^\circ$ a 80° e 3° a 50° , para as lâminas de rocha total e fração argila, respectivamente. A identificação dos minerais foi feita com o auxílio do programa JADE 9.0, base WINDOWS, com banco de dados PC-PDF produzido pelo International Center for Diffraction Data-ICDD.

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

O centro-norte do Estado de Goiás é alvo de vários trabalhos geológicos por se tratar de um ambiente complexo cujo entendimento é essencial para interpretar e reconstruir a evolução geológica do Brasil Central. Além disso, trata-se de uma região com potencial econômico para TR, Sn, Au, Cu, Zn, Ni, amianto, rochas ornamentais e turmalinas de qualidade gemológica. Devido a estes fatores, vários mapeamentos geológicos e pesquisas com objetivos diversos vêm sendo desenvolvidos na área desde a década de 70, culminando em um grande volume de produção científica. Os resultados reportam uma vasta gama de litologias representadas por rochas do embasamento Paleoproterozóico até coberturas sedimentares recentes, atravessando períodos de intenso magmatismo, e metamorfismo desde fácies xisto-verde até granulito.

O arcabouço geológico regional compreende a Província Tocantins, um orógeno localizado na região central do Brasil formado durante o Ciclo Brasileiro (Neoproterozóico) durante a amalgamação do supercontinente Gondwana. Na região norte desta província encontra-se a Faixa Brasília, uma das faixas de dobramento formadas durante a constituição da Província Tocantins. Para mais detalhes sobre estas unidades refira-se a Dardenne (2000). O Maciço Granítico Serra Dourada (MGSD) é um dos corpos graníticos do tipo-A mineralizados em estanho, de idades do Paleoproterozóico ao Mesoproterozóico, primeiramente descritos por Marini e Botelho (1986) como parte de um grupo denominado Província Estanífera de Goiás. Estes granitos são os representantes plutônicos de uma suíte de rochas vulcânicas relacionadas ao Grupo Araí, que é uma unidade composta de sedimentos e rochas vulcânicas formadas durante o desenvolvimento de um *rift* continental. Para mais detalhes sobre este Grupo refira-se a Alvarenga et al (2000). O MGSD é circundado pelas rochas metassedimentares do Grupo Serra da Mesa.

4.1 PROVÍNCIA ESTANÍFERA DE GOIÁS

Granitos tipo-A mineralizados em Sn são conhecidos e distribuídos no Estado de Goiás formando parte da chamada Província Estanífera de Goiás (PEG) (Marini e Botelho, 1986). Esta província é formada por cerca de vinte corpos graníticos e veios pegmatíticos, de idades Paleoproterozóica a Neoproterozóica, subdivididos de acordo com sua localização. No

norte do Estado, ocorrem as subprovíncias Rio Tocantins (RTS) e Rio Paranã (RPS). Segundo Marini e Botelho (1986), os granitos da RTS e RPS possuem características em comum que os definem como sendo tipicamente do tipo-A, como o ambiente tectônico onde eles ocorrem e alto teores em álcalis, Sn, Rb, Th, Y, Nb, Ga e ETR. Alguns exemplares exibem feições de processos tardios de alteração pós-magmática como microclinização, albitização e greisenização.

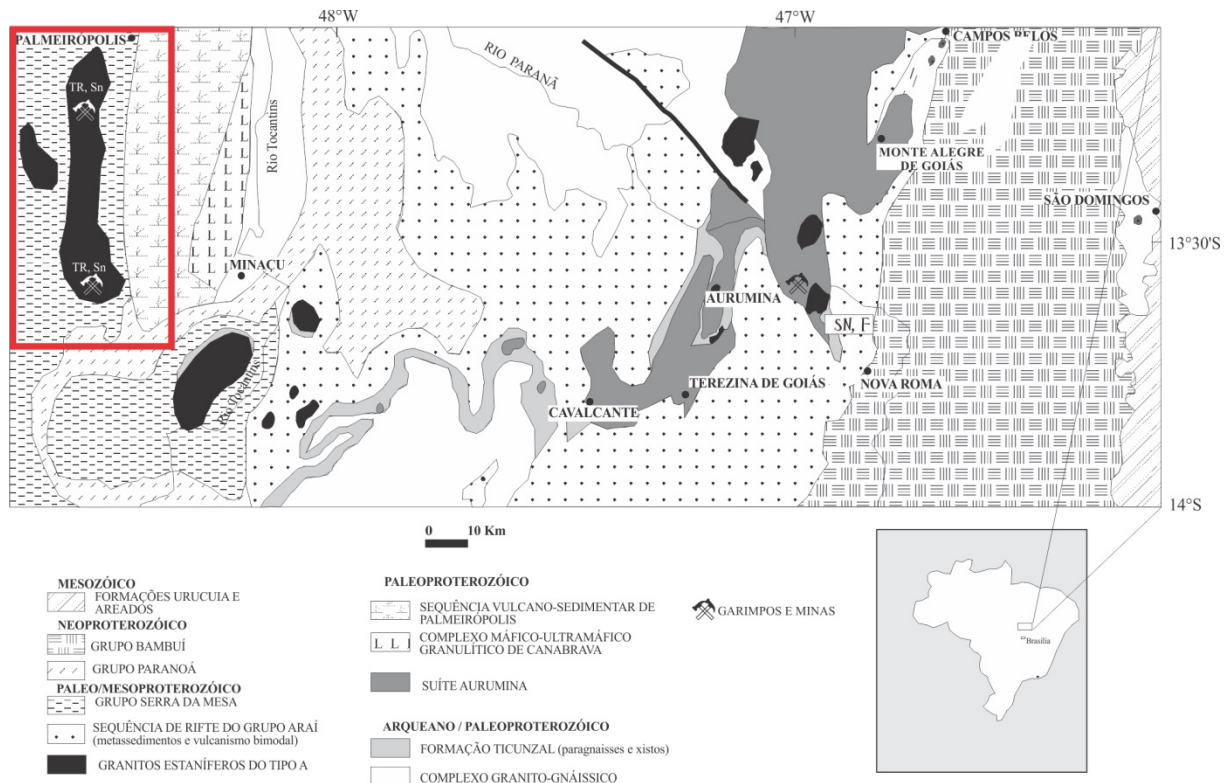


Figura 3 – Mapa litológico do norte da PEG. Dentro do destaque em vermelho estão o MGSD e Serra do Encosto. Modificado de Alvarenga *et al.* (2000).

4.1.1 Maciço Granítico Serra Dourada

O Maciço Serra Dourada constitui o maior corpo da PEG, com cerca de 45 km de comprimento de até 14 km de largura. Está localizado no norte do Estado de Goiás e sul do Estado do Tocantins, e distribui-se pelos municípios de Minaçu-GO, Trombas-GO e Palmeiropolis-TO (Figura 4).

O MGSD já vem sendo alvo de interesse por parte de garimpeiros desde a década de 70, principalmente devido às ocorrências de cassiterita. Vários garimpos e uma mina já

funcionaram na região, com destaque para os garimpos do Cruzeiro, localizado na borda NNW, Pela Ema e Mina do Buriti, localizados na borda sul do Maciço e hospedados em zonas hidrotermalizadas. Outras ocorrências incluem turmalinas e berilo hospedados em fácies pegmatíticas, além de minerais de terras raras (monazita e xenotima) acumulados em drenagens juntamente com outros constituintes pesados como ilmenita, titanita, zircão, magnetita, granada, entre outros. Mais recentemente empresas têm iniciado trabalhos sistemáticos de pesquisa e avaliação das reservas de terras raras, com foco nos produtos de alteração do granito como as zonas saprolitizadas.

Bilal *et al.* (1997) definiram a fácies principal como sendo formada principalmente por quartzo, microclínio perítico, oligoclásio e biotita, sendo os acessórios representados por apatita, zircão, fluorita, ilmenita, pirita, calcopirita e monazita. Ainda de acordo com estes autores, esta fácies principal é por vezes interceptada por veios de granito porfirítico (fácies porfirítica) formado por plagioclásio, quartzo, biotita, allanita e fenocristais tardios decimétricos de microclínio. Ocasionalmente, uma fácies leucocrática ocorre entre a fácies principal, diferindo desta por conter maior quantidade de muscovita e menos biotita.

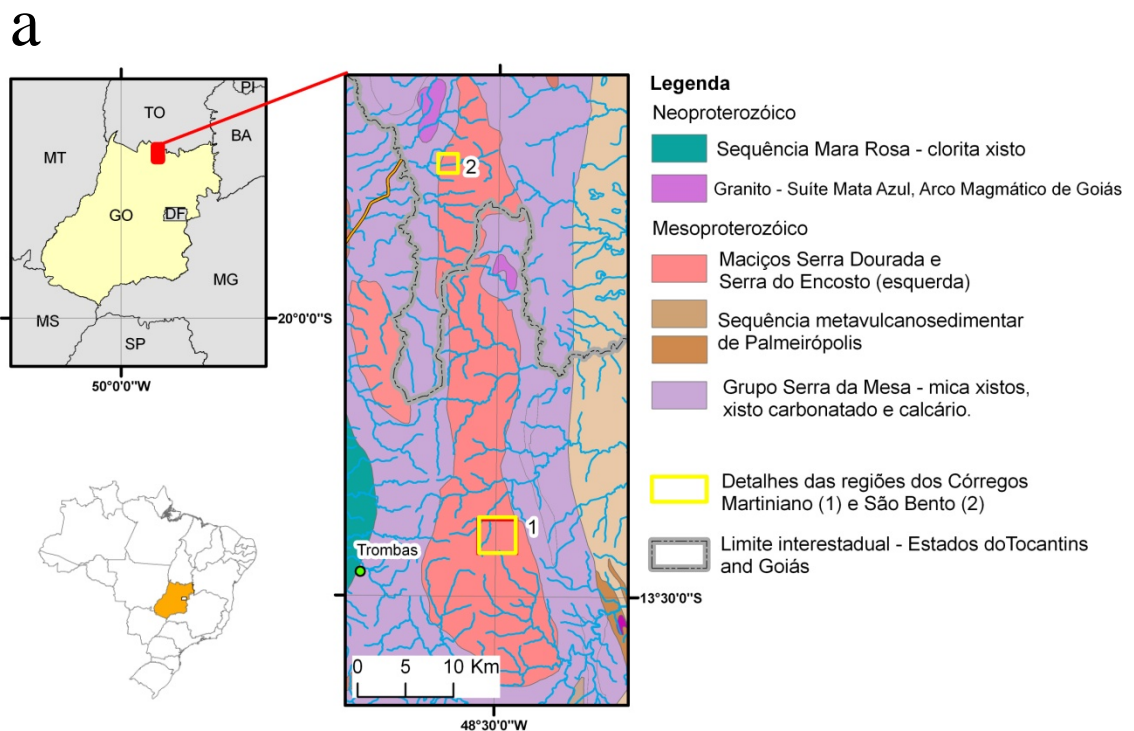
Segundo Macambira (1983) e Bilal (1991), processos de alteração hidrotermal geraram as fácies mais evoluídas dentro do Maciço, com a formação de albitos, muscovita-quartzo greisens e biotititos. Um importante albitito na borda sul do maciço foi intensamente explorado para cassiterita nas décadas de 70 e 80, na Mina do Buriti situada na região conhecida como Pela Ema.

Estudos de datação através do método U/Pb e Pb/Pb feitos por Pimentel *et al.* (1991) resultaram em idades situadas entre 1.57 e 1.61 Ga. Posteriormente, Teixeira (2002) calculou idades através de análises químicas feitas em monazitas coletadas do biotita granito e do albitito. O sistema U-Th-Pb das monazitas resultou em idades para o albitito de 613 ± 17 Ma, enquanto que no biotita granito as idades obtidas foram de 571 ± 24 Ma. Estas idades foram interpretadas como sendo o período de formação de monazitas metamórficas durante o Evento Brasiliano, não representando, portanto as idades de cristalização de monazitas primárias.

4.1.2 Grupo Serra da Mesa

O Grupo Serra da Mesa circunda o MGSD, sendo a principal unidade encaixante. Esta unidade foi primeiramente descrita por Marini *et al.* (1977) como sendo uma seqüência de quartzitos e mica xisto com aproximadamente 1850m de espessura. Posteriormente, a descrição desta Unidade foi sendo gradativamente mais detalhada por Marini *et al.*, (1986) até o estudo de Araújo Filho *et al.*(2007). Estes autores definiram o grupo como uma seqüência psamo-pelito-carbonatada composta, da base para o topo de: silimanita-xisto e muscovita-xisto com lentes de carbonato e mármore impuro, seguido por quartzito com textura sacaroidal e intercalado com espessas lamelas de muscovita. No topo da seqüência ocorrem muscovita-xistos intercalados com rochas calcosilicatadas, mármore impuro e quartzito.

Dardenne (2000) afirma que a idade de deposição das rochas metassedimentares desta unidade situa-se entre 1.7 a 1.5 Ga.



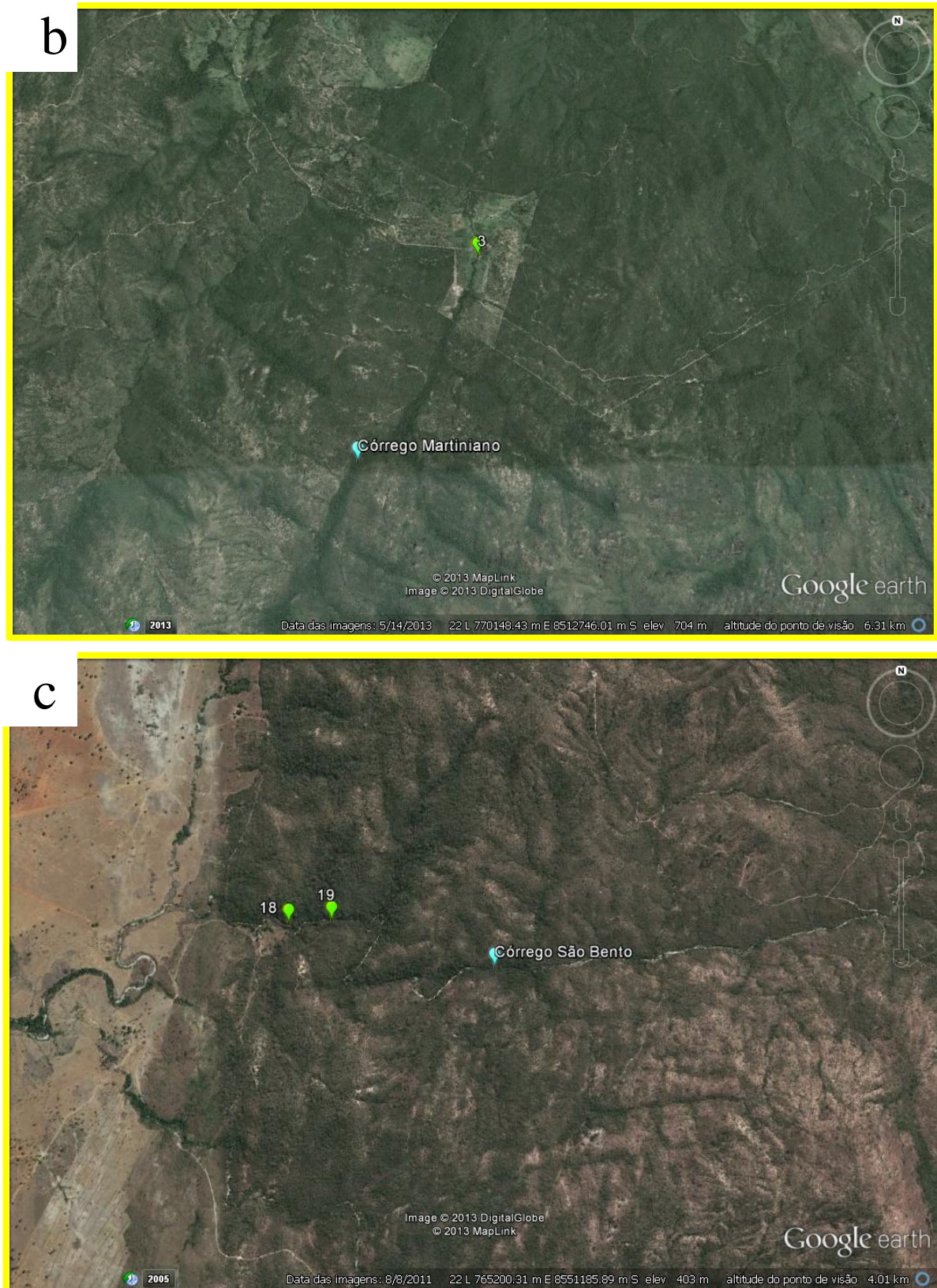


Figura 4 – (a) Mapa litológico da área estudada. Fonte: Sistema Estadual de Estatística e de Informações Geográficas do Estado de Goiás. (b) Detalhe da região do Córrego Martiniano. (c) Detalhe da região do Córrego São Bento. Os pontos em verde são locais de amostragem de sedimentos de corrente.

5. FORMAS DE OCORRÊNCIA DE TERRAS RARAS NO MGSD

As TR ocorrem no MGSD em diferentes formas de ocorrência. Na forma mais comum, minerais de TR, principalmente monazita e xenotima, encontram-se hospedados no biotita granito não alterado, apresentando-se como minerais acessórios, mas em concentrações já consideradas anômalas como assinalado por Marini *et al.* (1992). Ainda na rocha não alterada, ocorrem outros minerais de TR secundários como resultado de alteração hidrotermal e interação do granito com fluidos ricos em F e CO₂, discutido em mais detalhes adiante. Outra forma de ocorrência observada foi em zonas onde o granito encontra-se saprolitizado, no qual monazita e xenotima se comportam como minerais resistentes permanecendo na rocha alterada entre minerais argilosos como caolinita e ilita. A alteração contínua do granito por agentes intempéricos físicos e químicos resulta na total lixiviação dos minerais menos resistentes, com posterior concentração dos mais resistentes e densos na forma de depósitos de *placer*, o que constitui em mais uma forma de ocorrência observada. Finalmente, em estágios avançados da alteração do granito e concomitantes à pedogênese, observa-se a formação de camadas argilosas que incorporam TR na forma de adsorção iônica. Cada forma de ocorrência acima descrita será melhor detalhada nas subseções adiante. Particularmente os depósitos de *placer* serão mais detalhados em um capítulo próprio, como parte de um artigo a ser publicado em periódico científico (Capítulo 6)

5.1 MINERAIS DE TR PRIMÁRIOS: GRANITO NÃO ALTERADO

O biotita granito da fácies principal foi estudada em maior detalhe porque em termos de volume é a rocha mais abundante no Maciço. Monazita, xenotima e allanita são os principais minerais de TR observados no MGSD, hospedados principalmente no biotita granito representante da fácies principal. Este granito é formado por quantidades aproximadamente iguais de quartzo, microclínio e plagioclásio. A granulação é majoritariamente média, mas variações para texturas mais finas e mais grossas são observadas na medida em que zonas milonitizadas e porfiríticas ocorrem.

De modo geral, os constituintes félsicos não apresentam orientação preferencial e se mostram distribuídos aleatoriamente, o que difere da forma de ocorrência dos constituintes máficos, os quais exibem direções preferenciais. Quartzo é predominantemente anhedral,

exibindo extinção ondulada incipiente. Plagioclásio e KF têm dimensões similares da ordem de 1-2 mm, grãos anedrais e subedrais. A biotita é constituinte micáceo predominante, ocasionalmente muscovitas associadas em pequenas quantidades também ocorre na rocha. Os minerais acessórios, incluindo os portadores de TR, quase sempre ocorrem inclusos ou próximos à biotita, freqüentemente desenvolvendo halos pleocróicos. Os exemplos mais comuns incluem zircão, monazita, xenotima, titanita, apatita, allanita, torita e magnetita.

Análises de rocha total (Tabela 1) revelam que o granito é essencialmente peraluminoso, sendo os índices de alumina-saturação das amostras AR03, AR10 e ARSD02 de 1,12 ; 1,07 e 1,04 respectivamente. Altos teores de SiO₂ (74 – 78 wt%), álcali total (Na₂O + K₂O ~ 7.35) e baixas quantidades de CaO (0.57 to 1.07 wt%), TiO₂ (0.09 to 0.29 wt%) and P₂O₅ (0,02 to 0,05 wt%) são outras características principais do granito.

Os elementos-traço detectados em maiores quantidades foram Ba, Zr, Rb e Sr com valores médios de 444, 270, 190 e 142 ppm respectivamente. A amostra ARSD02 mostra maior enriquecimento em Ba e Sr que a demais, com valores de 815 e 325 respectivamente. Nas demais amostras a média observada para os mesmos elementos são da ordem de 259 e 50 ppm respectivamente. Th está presente sempre em maiores quantidade que U, com valores médios de 52 e 7 ppm respectivamente.

O MGSD exhibe teores elevados de TRL e Y, principalmente controlados por monazita para o primeiro e xenotima para o segundo. Valores médios de La, Ce e Y são de, respectivamente, 176, 219 e 62 ppm; Nd também foi detectado em quantidades consideráveis, variando de 86 a 147 ppm. Quanto às terras raras pesadas (TRP), além do Y, o Gd foi o representante com teores mais elevados, com valores médios em torno de 17 ppm.

Quando normalizado aos valores condriticos de Boynton (1984), o padrão de TR do granito exhibe um fracionamento que reflete enriquecimento em TRL e empobrecimento em TRP (Figura 5). Outras características são a alta razão do fracionamento geral [(La/Lu)_{CN} = 25] e anomalia negativa moderada a forte de Eu [(Eu/Eu*)_{CN} = 0,14]. As TRP mostram-se cerca de 20x mais enriquecidas que o condrito; exibem fracionamento menos acentuado que as TRL, com razão [(Gd/Lu)_{CN} = 3], menor do que a apresentada pelas TRL [(La/Sm)_{CN} = 5].

Tabela 1 – Análises de rocha total do biotita granito.

	Amostra				Continuação				
	AR03	AR10	ARSD02	Média	AR03	AR10	ARSD02	Média	
%					PPM				
SiO ₂	78,29	74,57	76,69	76,52	La	193,4	217,6	118,3	176,4
TiO ₂	0,14	0,29	0,09	0,17	Ce	121,4	322,8	214,7	219,6
Al ₂ O ₃	11,22	12,11	12,49	11,94	Pr	44,81	40,72	24,72	36,8
Fe ₂ O ₃	1,15	2,36	1,32	1,61	Nd	147,6	135,0	86,5	123,0
MnO	0,02	0,02	0,05	0,03	Sm	24,92	22,98	17,02	21,6
MgO	1,03	0,21	0,07	0,44	Eu	0,98	0,96	0,71	0,9
CaO	0,57	0,69	1,07	0,78	Gd	18,58	17,62	15,84	17,3
Na ₂ O	3,27	2,17	3,64	3,03	Tb	2,33	2,11	2,40	2,3
K ₂ O	3,29	5,97	3,72	4,33	Dy	12,31	10,49	14,97	12,6
P ₂ O ₅	0,02	0,05	0,02	0,03	Ho	1,67	1,50	2,55	1,9
P,F,	0,80	1,30	0,60	0,90	Er	4,27	3,58	7,57	5,1
TOTAL	99,84	99,78	99,74	99,79	Tm	0,61	0,41	1,22	0,7
PPM					Yb	4,17	2,64	8,42	5,08
Be	2,00	1,00	1,00	1,33	Lu	0,56	0,32	1,25	0,71
Rb	190,70	238,10	143,80	190,87	ΣTR	577,61	778,73	516,17	624,17
Cs	1,20	1,20	0,60	1,00	ΣTR + Y	619,21	826,73	613,07	686,34
Ba	100,00	418,00	815,00	444,33	ΣTRL	533,11	740,06	461,95	578,37
Sr	21,50	79,20	325,30	142,00	ΣTRP + Y	86,10	86,67	151,12	108,0
Ga	14,80	19,60	30,70	21,70	Cu	1,00	0,50	15,30	5,60
V	<8	9,00	<8	9,00	Cd	<0,1	<0,1	0,10	0,10
Sn	5,00	<1	<1	5,00	Zn	36,00	64,00	10,00	36,67
W	1,30	1,20	0,60	1,03	Pb	3,80	6,30	8,00	6,03
Ta	0,90	0,80	5,90	2,53	Mo	0,10	0,30	3,40	1,27
Nb	9,30	19,30	68,00	32,20	PPB				
Th	51,10	72,00	33,80	52,30	Au	<0,5	<0,5	<0,5	-
U	10,00	6,20	6,10	7,43	Ag	<0,1	<0,1	<0,1	-
Zr	279,80	315,70	214,70	270,07	As	<0,5	<0,5	<0,5	-
Hf	10,70	10,90	9,30	10,30	Sb	<0,1	<0,1	<0,1	-
Y	41,60	48,00	96,90	62,17	Bi	<0,1	<0,1	<0,1	-
Sc	1,00	3,00	<1	2,00	Se	<0,5	<0,5	<0,5	-
Ni	0,80	0,70	0,20	0,57	Hg	<0,01	<0,01	<0,01	-
Cr ₂ O ₃	13,68	20,52	<0,002	17,10	Tl	0,5	0,5	0,2	0,4
Co	1,50	3,20	2,20	2,30					

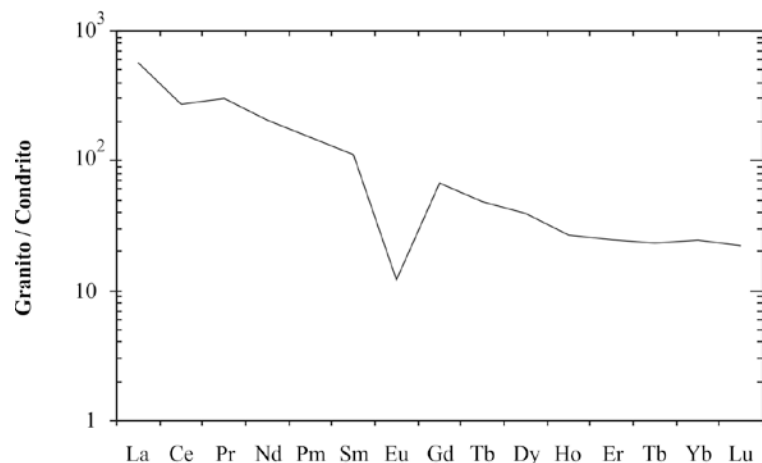


Figura 5 – Padrão de TR com valores médios do biotita granito normalizados ao condrito.

Monazita e xenotima ocorrem como cristais incolores anédricos a subedricos, freqüentemente associados ao zircão, torita e biotita. Nas lâminas estudadas, as dimensões dos cristais de monazita e xenotima variam de 10 a 100 μm , mas sabe-se que ocorrem grãos maiores de até 1,5 mm, que foram recuperados através do bateamento dos sedimentos de drenagem. Monazita pode ser erroneamente tomada como xenotima por apresentar algumas feições similares como tamanho, relevo e cor. Entretanto, a primeira apresenta birrefringência de terceira ordem ($\sim 0,05$) enquanto a segunda exibe cores esverdeadas e rosadas de mais alta ordem ($\sim 0,09$) parecidas com as cores de interferência dos carbonatos. Sob luz plano-polarizada nem sempre é possível fazer a distinção entre monazita e xenotima, na maioria das vezes só sendo possível com o auxílio de imageamento através de elétrons retro-espalhados (Figura 6). A monazita tende a ser levemente mais amarelada que a xenotima e é uniaxial positivo ao contrário de xenotima e zircão, ambos uniaxiais.

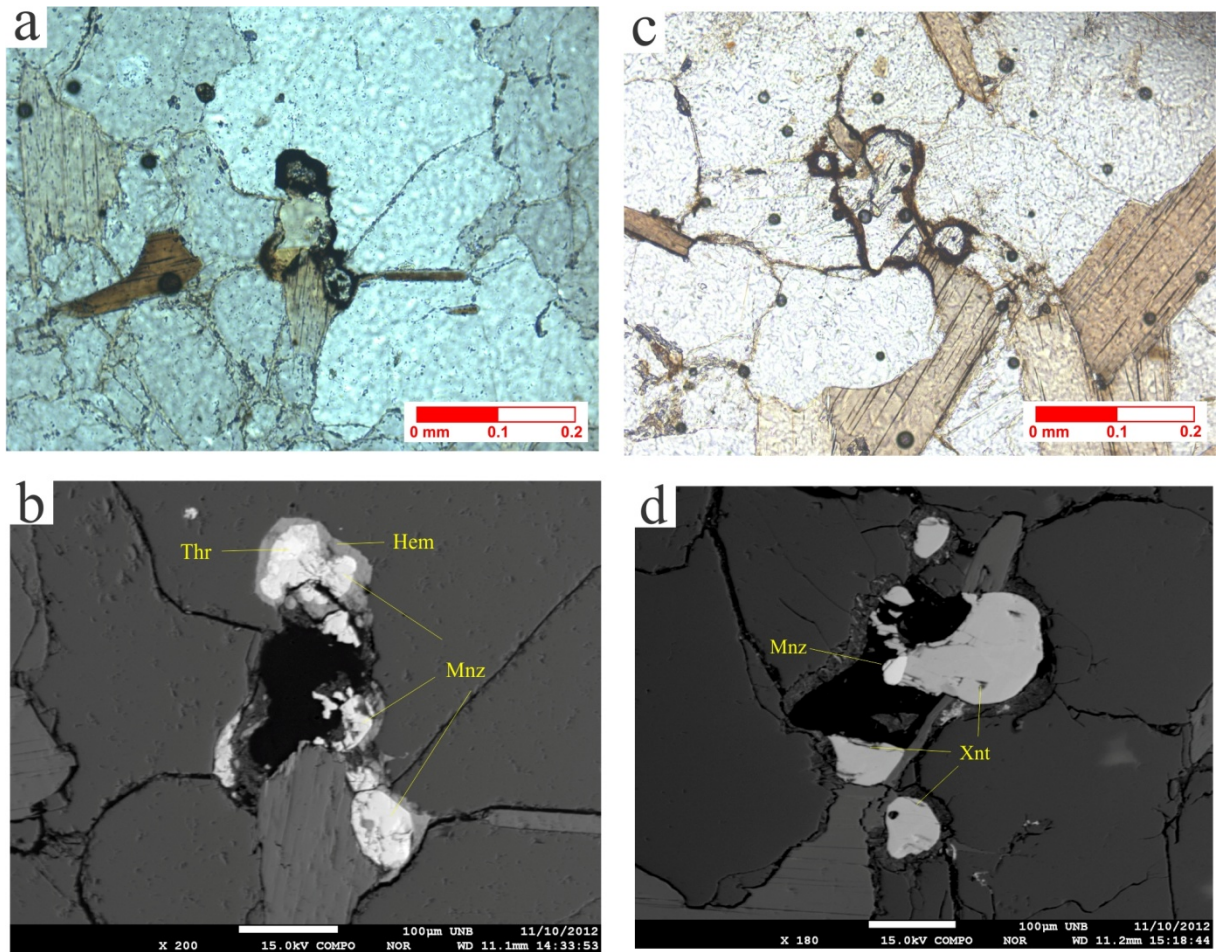


Figura 6 – (a) Fotomicrografia do biotita granito do MGSD exibindo grãos de monazita e torita, ambos circundados por uma borda de óxido de ferro. (b) Detalhe do centro da imagem em “a”, em imagem de elétrons retro-espalhados. Destaque para a inclusão de torita na monazita (área mais branca) e para a borda de óxido de ferro. Aumento de 200x. (c) Exemplo de associação entre xenotima e monazita no biotita granito, 100x de aumento. (d) Detalhe do centro da foto em “c” mostrando o contato nítido entre os dois minerais de TR.

5.2 MINERAIS DE TR SECUNDÁRIOS/HIDROTERMAIS

A existência de fluidos hidrotermais contendo TR e sua interação com a rocha é indiretamente evidenciada pela presença de minerais de TR considerados tipicamente hidrotermais, neste caso allanita e bastnaesita. Além de monazita e xenotima, estes dois são os minerais de TR mais comumente observados nas lâminas estudadas.

A allanita nesta situação é magmática, mas, por estar intimamente relacionada com outros minerais secundários de TR foi considerada neste subcapítulo. Apresenta-se como um importante componente acessório com quantidades consideráveis de TRL, U e Th, podendo ainda incorporar algumas quantidades menores de TRP. Este mineral foi anteriormente estudado no MGSD por Teixeira (2002) na fácies menos evoluídas, progressivamente

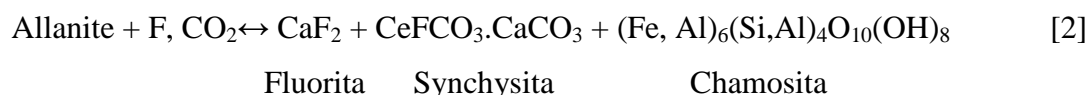
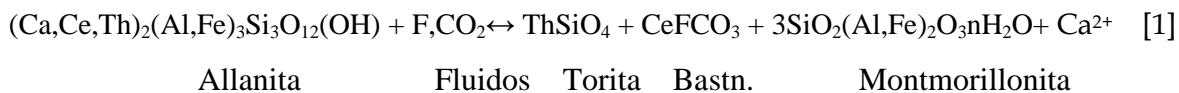
tornando-se mais escasso nas fácies mais evoluídas. A allanita é relativamente comum nos biotita granitos estudados neste trabalho, ocorrendo como cristais euhédricos a anédricos com dimensões consideráveis, da ordem de 2 mm. Seus cristais apresentam-se mais comumente em elevado estado de alteração do que não alterados, exibindo aspecto fraturado e cores marrons e avermelhadas provavelmente devido ao Fe contido nos produtos de alteração. Grãos não alterados são maiores podendo atingir até 4 mm de comprimento, possuem hábito predominantemente euhedral, alto relevo e tons amarelados. A aparência das allanitas não alteradas é mais homogênea; substituições ocorrem em menor escala quando comparado com allanitas alteradas e tomam a forma de preenchimento de fraturas dentro do grão por bastnaesita (Figura 7a). Quando intensamente alterada, allanita exibe formas anédricas, dimensões <1 mm, cor marrom a avermelhada e baixo relevo. A alteração é favorecida tanto pelo caráter metamórfico do mineral quanto pela interação com fluidos hidrotermais.

A identificação dos produtos de alteração da allanita, assim como as relações desta com outros minerais secundários só foi possível através da observação de imagens geradas por elétrons retro-espalhados e análises qualitativas em microsonda eletrônica. Estas ferramentas permitiram constatar que os minerais secundários decorrentes da alteração da allanita são compostos por minerais do grupo da bastnaesita que a substituem em maior ou menor grau, além de fluorita e chamosita. Os domínios alterados estão intimamente relacionados a estes fluorcarbonatos de TR que, ao contrário do observado nas allanitas não alteradas, intensamente substituem esta preenchendo fraturas/fissuras formando veios micrométricos. Eventualmente estes espaços preenchidos de combinam, gerando aglomerados de fluorcarbonatos de TR (Figura 7b e c).

A alteração da allanita e posterior substituição desta por minerais fluorcarbonatados sugere interação e percolação de um fluido rico em F e CO₂. Estudando o mesmo granito, Bilal (1991) relata que a alteração hidrotermal da allanita é causada por fluidos ricos nos elementos F e no anion carbonato que percolaram a rocha através de fraturas, localmente mudando a composição de minerais.

A alteração da allanita por uma conjunção de fatores como corrosão, dissolução e/ou transformação parece ser comum no MGSD. Outros trabalhos relatam uma interação similar. Por exemplo Littlejohn (1981) estudando allanitas alteradas no Escudo Canadense, realizou análises com difratometria de raios-X e constatou que a mineralogia resultante era composta de uma mistura de bastnaesita, argilas, torita, fluorita e magnetita. Segundo este autor as reações químicas que podem descrever a formação de minerais de TR hidrotermais a partir de

allanita envolve deslocamento de cátions do sítio A(1) e A(2) seguido de uma reorganização dos cátions do sítio M, de acordo com as equações [1] e [2]:



Segundo Wyllie et al (1996) os minerais formados que pertencem ao grupo da bastnaesita são representados pela fórmula geral $nXYCO_3.mCaCO_3$, onde X=TRL, Y=(F,OH) e m = 0 (bastnaesita) ou m = 1 [synchysita(Y), parisita ou röntgenita]. As linhas espectrais obtidas através das análises qualitativas na microsonda eletrônica indicam que uma mistura destes minerais forma os produtos de alteração da allanita, na medida em que há variação nos picos relativos aos elementos que caracterizam o grupo como C, F, Ca e TR. A composição exata destes minerais não foi verificada, mas as variações nos picos dos espectros permitem considerar que estes ocorrem em variáveis quantidades na forma de solução sólida. Com exceção dos membros-finais ricos em Ba (não detectado), o grupo é representado pelos seguintes minerais:

Bastnäsite-(Ce)	(Ce,La)(CO ₃)F
Hydroxylbastnäsite	(Ce,La)CO ₃ (OH,F)
Bastnäsite-(Y)	(Y,Ce)(CO ₃)F
Parisita-(Ce)	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂
Röntgenita-(Ce)	Ca ₂ (Ce,La) ₃ (CO ₃) ₅ F ₃
Synchysita-(Ce)	Ca(Ce,La)(CO ₃) ₂ F
Synchysita-(Y)	Ca(Y,Ce)(CO ₃) ₂ F

A ausência de C em alguns espectros feitos nos produtos de alteração da allanita podem ser entendidos pela presença do mineral ¹ytrocerita [CaF₂ + (Y,Ce)F₃] ocorrendo juntamente com os fluorcarbonatos listados acima, além de fluorita.

O modo de ocorrência destes minerais secundários de TR é similar ao descrito nos parágrafos anteriores referentes o modo de ocorrência dos minerais que substituem a allanita, isto é, na forma de pequenos veios preenchendo fraturas dentro do mineral. Foi ainda

¹ Até a data de publicação deste trabalho a ytrocerita não havia sido oficialmente reconhecida como espécie mineral válida pela IMA – International Mineralogical Association.

verificado que quando a substituição da allanita é quase completa, a bastnaesita ocorre em aspecto fibroso e acicular (Figura 7d).

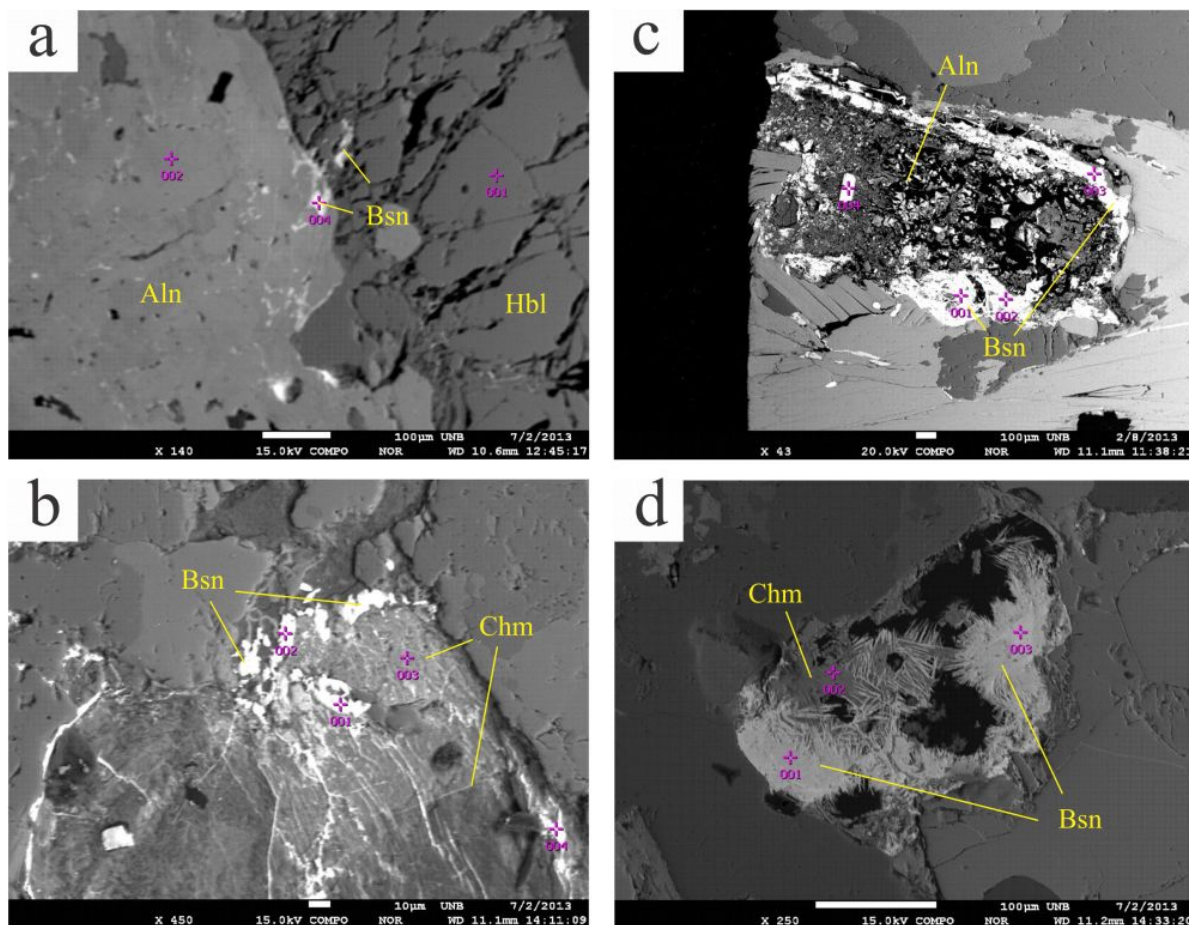


Figura 7 – Imagens obtidas por elétrons retro-espalhados mostrando formas de ocorrência de minerais secundários de TR. (a) Allanita zonada e pouco alterada sendo substituída por bastnaesita em pontos isolados. (b) Allanita parcialmente alterada exibindo pequenos veios e aglomerados preenchidos por minerais do grupo da bastnaesita e chamosita. (c) Allanita bastante alterada com auréola de bastnaesita. (d) Estágio avançado de substituição da allanita. Hábito acicular da bastnaesita e chamosita associada.

5.3 GRANITO SAPROLITIZADO

Em diversas áreas distribuídas pelo MGSD, principalmente nas regiões de maior declividade observa-se o desenvolvimento de perfis de alteração química onde o granito encontra-se saprolitizado, formando um perfil típico de neossolo litólico. O perfil de alteração é composto por basicamente três horizontes, A, B e C, todos sobrepostos à rocha não alterada. O horizonte A é representado por solo rico em matéria orgânica e argilominerais, com espessura média de 20-30 cm. O horizonte B é uma mistura entre a rocha em grau avançado

de alteração e solo incipiente, coloração variando entre tons de cinza e marrom. Alguma biotita e quartzo ainda podem ser reconhecidos, mas a mineralogia predominante é composta dos produtos de alteração dos feldspatos. O horizonte B é pouco espesso, por vezes quase inexistente, de modo que frequentemente logo abaixo do horizonte A já se encontra o regolito, ou horizonte C. A transição entre os horizontes B (quando existente) e C é gradual, sendo difícil reconhecer o limite exato entre eles. No horizonte C (Figura 8), no entanto, pode-se reconhecer alguma estrutura do granito original, mesmo que o grau de saprolitização seja considerável. A composição mineralógica do saprolito principal é similar à do granito parental, mas há maior presença de argilominerais e minerais acessórios. Monazita e xenotima permanecem no saprolito como minerais-resistato, o que causa um enriquecimento relativo nos teores de TR nestes horizontes.



Figura 8 – Saprolito formado a partir do intemperismo do biotita granito.

As análises química de rocha total do saprolito (Tabela 2) revelam baixos teores em SiO_2 da ordem de 52% e relativamente alta quantidade de Al_2O_3 , cerca de 26,92%. Estes valores, juntamente com alta perda ao fogo detectada (9,6%) sugerem a presença de quantidades consideráveis de argilominerais hidratados, que podem estar atuando como agente de adsorção de TR. O grau de alteração do saprolito, ou saprolitização (CIA) foi medido com base no coeficiente proposto por Nesbitt & Young (1982) que leva em

consideração as proporções moleculares dos óxidos em minerais: $CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100\%$. Segundo Sanematsu et al (2009) feldspatos não alterados como anortita, albita e ortoclásio geram valores CIA em torno de 50%; biotita e muscovita geralmente resultam em CIA variando de 65-75%; e argilominerais como illita e caolinita geram percentagens de 75-85 e 100% respectivamente. Os cálculos de CIA feitos com as proporções moleculares do saprolito analisado resultam em valores ao redor de 85%, indicando a presença de illita e caolinita como produtos da alteração dos feldspatos e sugerindo grau de saprolitização/argilização da rocha considerável.

Tabela 2 – Análise representativa do biotita granito saprolitizado.

Amostra		Continuação		Continuação		Continuação	
SAPROLITO							
%		PPM		PPM		PPM	
SiO ₂	53,63	Sr	31,60	La	544,2	Zn	43,00
TiO ₂	0,45	Ga	40,60	Ce	877,6	Pb	47,30
Al ₂ O ₃	26,92	V	9,00	Pr	108,76	Mo	2,10
Fe ₂ O ₃	3,62	Sn	2,00	Nd	354,6		
MnO	0,02	W	<0,5	Sm	55,51	PPB	
MgO	0,17	Ta	1,70	Eu	1,91	Au	<0,5
CaO	0,02	Nb	33,90	Gd	40,44	Ag	<0,1
Na ₂ O	0,18	Th	191,20	Tb	5,01	As	<0,5
K ₂ O	4,87	U	16,60	Dy	27,28	Sb	<0,1
P ₂ O ₅	0,07	Zr	533,90	Ho	4,15	Bi	<0,1
P.F.	9,60	Hf	17,00	Er	10,54	Se	<0,5
TOTAL	99,59	Y	122,90	Tm	1,35	Hg	<0,01
		Sc	5,00	Yb	7,7	Tl	0,7
PPM		Ni	0,50	Lu	0,83		
Be	<1	Cr	<0,002	Σ TR	2039,88		
Rb	240,10	Co	3,10	Σ TR + Y	2162,78		
Cs	2,10	Cu	2,50	Σ TRL	1942,58		
Ba	408,00	Cd	0,50	Σ TRP + Y	220,20		

As quantidades de TR + Y detectadas no saprolito são da ordem de 2171 ppm, com 1941 ppm de TRL e o restante de TRP, o que reflete a composição do granito original, onde monazita é mais abundante que xenotima. O padrão de TR do saprolito normalizado ao biotita granito exibe fracionamento descendente na direção das TRP, indicando enriquecimento em geral nas TR, mais pronunciado nas TRL e menos nas TRP (Figura 9). A anomalia positiva de Ce no horizonte saprolitizado pode ser resultado da formação da forma tetravalente deste elemento em condições oxidantes da superfície (Henderson, 1984).

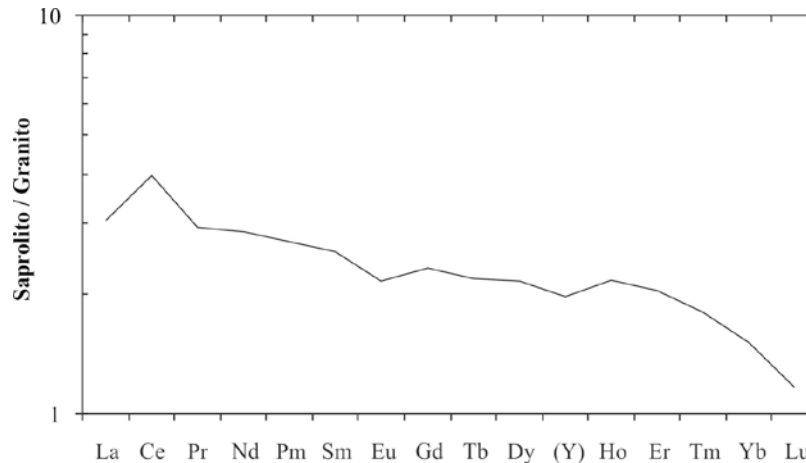


Figura 9 – Padrão de TR do horizonte saprolitizado normalizado ao biotita granito parental.

5.4 TERRAS RARAS ADSORVIDAS EM ARGILAS

Além dos casos descritos anteriormente, foi observado que camadas de material essencialmente argiloso desenvolvidas acima da zona saprolitizada atuam como importantes reservatórios para os ETR, formando os chamados depósitos de adsorção iônica. De acordo com Wu *et al.* (1990) estes depósitos são caracterizados por apresentarem enriquecimento de até 5x em relação à rocha-fonte, podendo variar dependendo da mineralogia da rocha parental.

Uma associação de fatores como clima, mineralogia do granito original e topografia favoreceram a formação de zonas argilizadas enriquecidas em TR dentro de algumas regiões do Maciço. O clima tropical quente com alternância entre estações secas e úmidas constituiu fator preponderante na formação de tais depósitos, no sentido de facilitar o intemperismo químico do granito, alterando os feldspatos em argilominerais. A morfologia local também é um importante fator controlador no desenvolvimento das camadas argilizadas no sentido de que estas melhor se desenvolvem em locais onde a declividade é baixa e a erosão por processos gravitacionais é menor, possibilitando o acúmulo das argilas formadas como produtos de estágios avançados da alteração do granito. A Figura 10a mostra uma área dentro no Maciço propícia à formação e acumulação das argilas ricas em TR. Trata-se de uma região topograficamente inferior em relação ao seu entorno (morrotes de granito), comportando-se como uma “micro-bacia” dentro do próprio Maciço.

O horizonte argiloso desenvolve-se abaixo dos horizontes A e B de solo e acima do saprolito, tem espessura relativamente constante da ordem de um metro e ocorre ao longo do canal do Córrego São Martiniano (Figura 10b). A transição entre a argila e o horizonte B do solo imediatamente acima é gradual, ficando cada vez menos argiloso e adquirindo coloração mais marrom. Devido à estas características entende-se que a o horizonte argiloso é autóctone, formado a partir da saprolitização do granito parental e deposição no local. A sucessão pedológica descrita acima representa um perfil típico de argissolo vermelho-amarelo, comumente descrito na região estudada.

A composição química total do horizonte argiloso pode ser visto na Tabela 3. A própria alteração incipiente da monazita e xenotima, juntamente com outros minerais que são mais susceptíveis ao intemperismo químico com os fluorcarbonatos de TR (minerais do grupo da bastnaesita) favoreceu ainda mais o enriquecimento em TR nos níveis argilosos. Segundo Bau (1991), as TR liberadas destes minerais são adsorvidas nos argilominerais através de troca catiônica na superfície das argilas. Este mecanismo gera fracionamento e enriquecimento em TR durante processos de adsorção-desadsorção, onde as TRP tendem a ser mais adsorvidas porque cátions com razão carga/raio iônico maior são preferencialmente incorporados nas argilas.



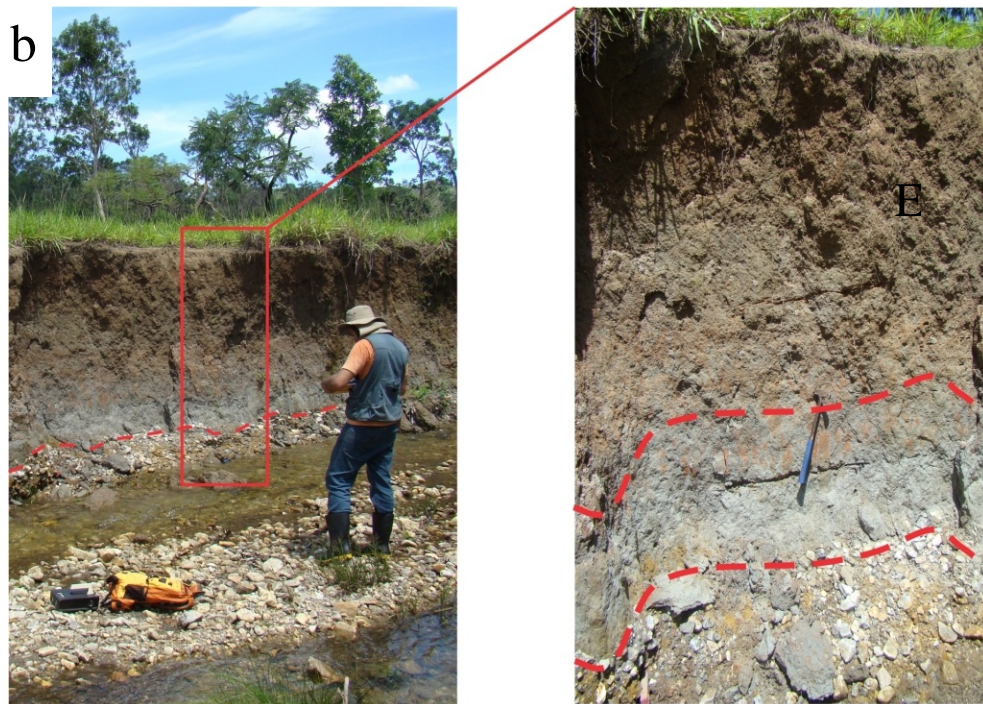


Figura 10 – (a) Região do Córrego Martiniano, topograficamente inferior ao seu entorno (morrotes) propícia à acumulação dos horizontes argilosos. (b) Forma de ocorrência do horizonte argiloso ao longo do mesmo córrego.

Tabela 3 – Análises químicas de rocha total representativa do horizonte argiloso

Amostra		Continuação		Continuação		Continuação	
Horizonte Argiloso							
%		PPM		PPM		PPM	
SiO ₂	63,78	Sr	26,5	La	257,50	Zn	31
TiO ₂	0,37	Ga	36,0	Ce	327,10	Pb	21,3
Al ₂ O ₃	20,58	V	17,0	Pr	56,34	Mo	<0.1
Fe ₂ O ₃	1,31	Sn	11,0	Nd	191,60		
MnO	0,01	W	1,5	Sm	33,43	PPB	
MgO	0,26	Ta	4,3	Eu	1,08	Au	3,5
CaO	0,08	Nb	64,8	Gd	28,76	Ag	<0.1
Na ₂ O	0,52	Th	70,2	Tb	4,20	As	<0.5
K ₂ O	5,69	U	8,8	Dy	29,18	Sb	<0.1
P ₂ O ₅	0,02	Zr	690,0	Ho	5,33	Bi	<0.1
P.F.	7,10	Hf	24,7	Er	15,91	Se	0,0
TOTAL	99,70	Y	156,1	Tm	2,33	Hg	0,01
		Sc	5,0	Yb	15,52	Tl	0,6
PPM		Ni	1,3	Lu	2,08		
Be	2,0	Cr	27,4	ΣTR	970,36		
Rb	305,9	Co	1,7	ΣTR + Y	1126,46		
Cs	2,9	Cu	2,8	ΣTRL	867,05		
Ba	284,0	Cd	<0.1	ΣTRP + Y	259,41		

O padrão de TR das argilas exibe enriquecimento de modo geral quando normalizado com os valores dos North American Shale Composite (NASC) de Haskin *et al.* (1971). Pela Figura 11 é possível observar que há uma leve anomalia negativa de Ce e uma forte anomalia negativa de Eu. O padrão não exibe fracionamento expressivo, o que se observa é que quase todas as TR têm distribuição relativamente igual ao dos sedimentos, diferindo apenas no enriquecimento proporcional de cada elemento.

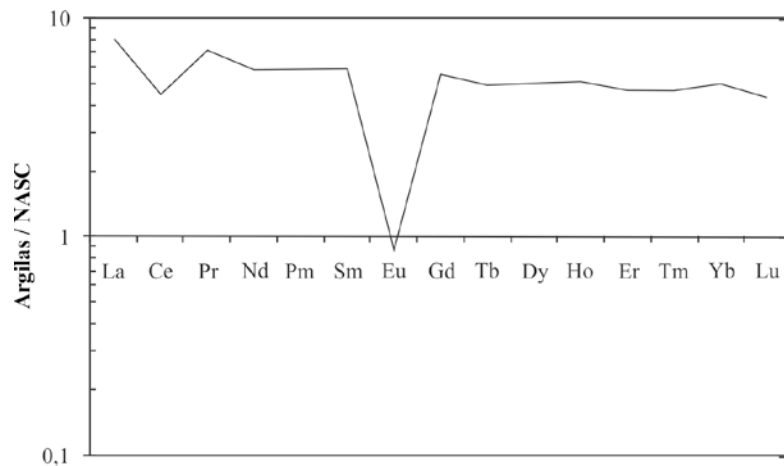


Figura 11 – Padrão de TR da camada argilosa normalizado com os NASC.

Já o padrão de TR das argilas normalizado com o próprio granito do qual elas são provenientes revela um fracionamento ascendente em direção às TRP (Figura 12). Nestas, o enriquecimento observado é considerável, chegando a ser de até 3x o biotita granito parental.

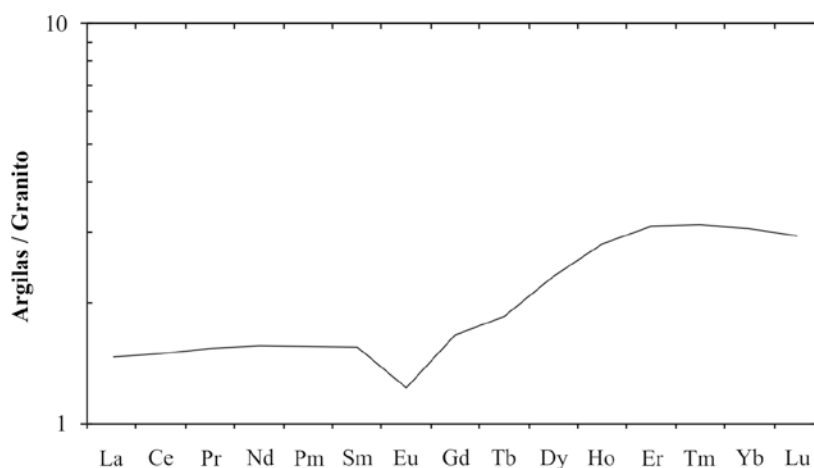


Figura 12 – Padrão de TR do horizonte argiloso da região do Córrego Martiniano normalizado com o valores do biotita granito.

A Figura 13 mostra a análise de difratometria de raios-X feita nas argilas com TR adsorvidas. O difratograma revela que estas são constituídas principalmente de illita e kaolinita, com menores quantidades de quartzo, microclínio e calcita. A presença de calcita se deve à evaporação de água meteórica que percola os horizontes pedológicos, restando precipitados de carbonatos de cálcio.

É importante ressaltar que não foi constatada a presença de minerais de TR na camada argilosa, o que indica que os ETR detectados nas análises químicas encontram-se unicamente adsorvidos nas argilas.

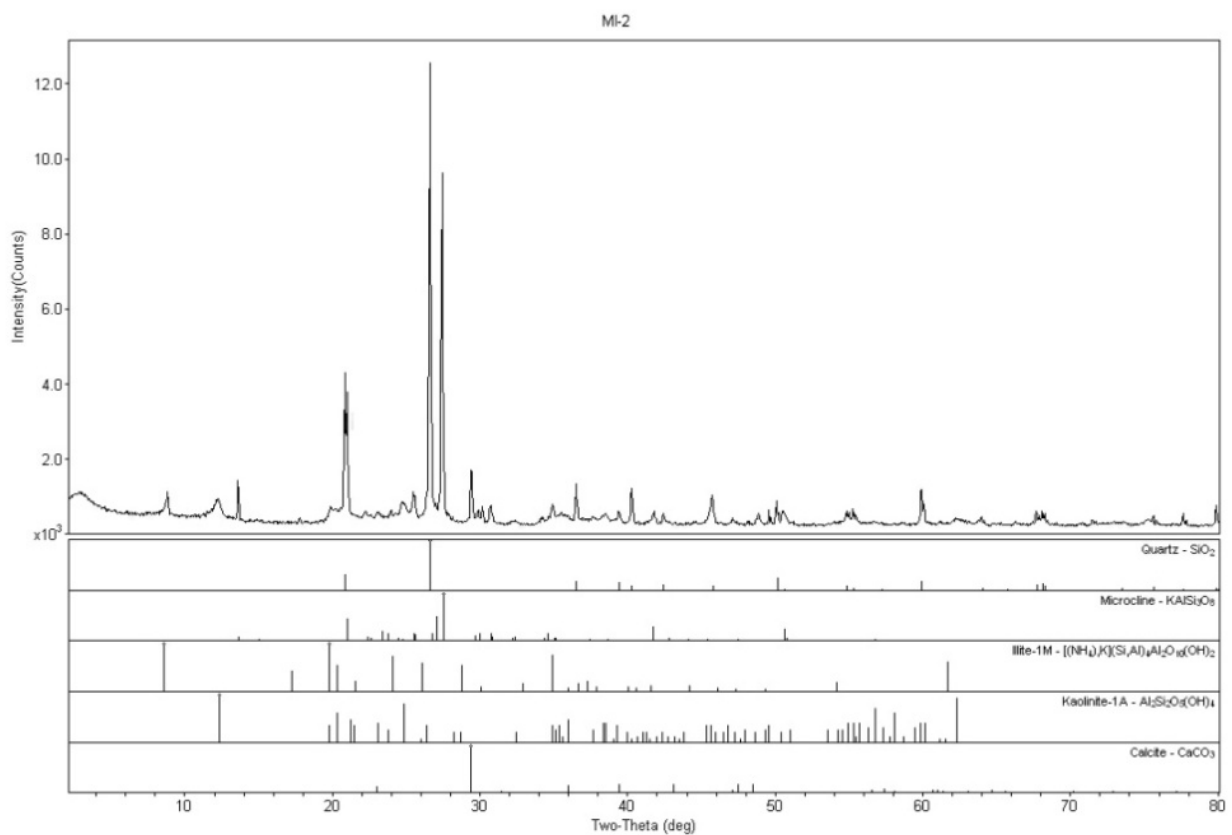


Figura 13 – Difratograma de raios-X das argilas com TR adsorvidas.

6. ARTIGO A SER SUBMETIDO

OCURRENCE AND BEHAVIOR OF MONAZITE AND XENOTIME IN
DETRITAL AND SAPROLITIC ENVIRONMENT IN AN A-TYPE GRANITE,
GOIÁS/TOCANTINS, BRAZIL: POTENTIAL FOR REE DEPOSIT.

I.V. SANTANA¹, N.F. BOTELHO¹

¹Institute of Geosciences, University of Brasilia, Asa Norte, Brasilia, DF, 70900-910
(Correspondence:igorunesp@gmail.com, nilsonfb@unb.br)

ABSTRACT

This paper reports a potential source of rare earth elements (REE) by studying an assembly of heavy minerals concentrated either in saprolite horizons and in placer deposits. The placers were formed by streams incised in the Serra Dourada Granitic Massif (SDGM), an A-type granitic body located in northern Goiás State, Brazil. The sediments contain up to 1% of monazite and 0.3% of xenotime. In the panned concentrate, monazite and xenotime represent about 20% and 7% respectively of the heavy minerals variability, being the most important REE carriers. These minerals are also present in saprolitic domains of the granite, which has been undergoing physical and chemical weathering. Both qualitative and quantitative electron probe microanalysis were carried out in detrital monazite and xenotime in order to assess their main features and composition. Monazite occurs as rounded to euhedral detrital grains, with total REE content around 59 wt%. Xenotime occurs as subhedral to euhedral grains, with mean total REE+Y contents of 52 wt%. The REE contents of monazite and xenotime attained in this study are below the mean values for these minerals found in literature data. The low-totals are ascribed to the alteration of the minerals, related with the presence of organic material and fluoro, carbonate ligands in placer deposits. Xenotime microanalysis yielded even lower totals than monazite due to the stronger character of the heavy REE to complex with the aforementioned ligands and to be more readily adsorbed on the surface of clay minerals present in the saprolite. Sites where placer deposits occur are characterized by low-slope areas within the Massif, where deposition and accumulation is

more favorable. The placer deposits could be exploited, but its occurrence is more restricted and punctual. The saprolite has the advantage of covering wide areas with good distribution, and it would be preferable targets. In both cases though, the advantage is that the mining processes are cheaper and simpler when compared with fresh rock mining.

Keywords: A-type granite; heavy minerals; monazite; xenotime; electron probe microanalysis.

6.1 INTRODUCTION

In recent years, the shortage in rare earth elements (REE) supply along with its increasing demand caused the global attention to turn to these elements, as they became more “critical”. The international rush in finding new targets is reflected in the highest historical prices achieved, its increasing usefulness in high-technology devices, development of green energy sources and in several applications in cutting-edge industry. For instance, the most common uses of the REE are in high-performance permanent magnets, fotovoltaic cells, hybrid electric cars, superconductors, catalysts, tablets, displays, etc.

Monazite (Ce, La, Nd, Th)PO₄ and xenotime (Y, Yb)PO₄ are two minerals known for being major REE-ore minerals. They are relatively common as accessory phases in peraluminous granites, sienites, pegmatitic granites, quartz veins and carbonatites, in addition to charnockites, migmatites and paragneisses (Rapp e Watson, 1986). Also, they frequently form alluvial (placer) deposits deposited in streams, rivers and beaches, due to its resistance against both physical and chemical weathering and its high specific gravity (Long *et al.* 2010).

This study approaches a potential source of REE’s by studying an assembly of heavy minerals concentrated by streams that drain a granitic body in central region of Brazil. The Serra Dourada Granitic Massif (SDGM) is an A-type granitic body located in northern Goiás State, known for having high REE contents. The lanthanide contents within the granite are mostly controlled by the phosphate phases monazite, xenotime and, to a lesser extent, by other accessory or secondary minerals such as zircon, thorite, allanite, apatite, bastnäsite, fluocerite and REE oxyfluorides. The first description and characterization of the massif was carried out by Marini and Botelho (1986), who studied a series of twenty granitic bodies

throughout Goiás State that share common features concerning its chemical composition and potentiality as Sn sources. The term “Goiás Tin Province” was then coined by those authors, the SDGM being part of it.

Progressive chemical and physical weathering of the granite under a tropical climate with alternating dry-wet seasons resulted in leaching of the least resistant phases and ulterior concentration of a heavy mineral assemblage that includes monazite and xenotime among its constituents. The degree of weathering is considerable, so what it is valuable to study the accumulations of heavy minerals along the streams in order to characterize it as a potential source of REE’s. Moreover, the chemical study of detrital monazite and xenotime, as well as the assessment of its mode of occurrence and association with other minerals, gives light to a better understanding on the fractionation and mobility of REE’s in this specific environment. Several studies regarding granite weathering, pedogenesis, REE behavior and monazite chemistry (Nesbitt, 1979; Wu, Huang and Guo, 1990; Föster, 1998; Aubert *et al.* 2001; Bao and Zhao, 2008; Murakami and Ishihara, 2008; Sanematsu *et al.* 2009) ascribe the climatic weathering and the stability of the REE-bearing minerals as the major controls on the lanthanide mobility in the sedimentary system. Few studies address microprobe microanalysis on those minerals in a phase previous to diagenesis processes, still as detrital components in a soil system, in an interval between its release from the source rock and the beginning of pedogenesis processes.

The favorable economic moment for the REE’s makes this study important since such occurrence could be feasible of exploitation in a short term, in addition to contribute in the understanding of the migration of REE’s in the mineral-solution-soil systems. Another advantage is the fact that mining heavy minerals from alluvial deposits is relatively simpler than hard-rock mining. The minerals of interest could be readily separated *in situ*, and there is always the possibility to obtain co-products that occur with monazite and xenotime, such as zircon, titanite, garnet, tourmaline, kyanite, staurolite, cassiterite, etc (Long *et al.* 2010).

6.2 GEOLOGICAL SETTING

The central northern region of Goiás State have been target of several studies due to its complex geological setting, of which a better understanding is essential to reconstruct the geological evolution of central Brazil. Besides, the region is economically important because

of its REE, Sn, Au, Cu, Zn, Ni, asbestos, decoration stones and gem-quality tourmalines. Because of this features, several geological mappings and academic researches with various objectives have been carried out in the region since the 70's, resulting in a large amount of data.

The geologic framework is comprised by the Tocantins Province, a large orogen of the central Brazilian terrains, developed in the Brazilian Cycle (Neoproterozoic) during the merging of the Gondwana Supercontinent. In the northern limits of this Province lies the Brasilia Fold Belt, which is one of the fold belts formed due to the Gondwana amalgamation. For more detail refer to Dardenne (2000). The Massif is one out of twenty A-type stanniferous granitic bodies and pegmatite veins, Paleoproterozoic to Neoproterozoic ages, firstly described by Marini and Botelho (1986) as part of a group called "Goiás Tin Province". These granites are the plutonic counterparts of a volcanic suit related to the Araí Group, a unit located in the northern part of the Brasilia Fold Belt made up by sedimentary and volcanic rocks formed during a continental rifting. For more detail on the rift and its associated units refer to Alvarenga (2000). The granite is surrounded by the Serra da Mesa Group.

6.2.1 Goiás Tin Province

Several A-type intrusions are known in Goiás State, forming part of the so-called Goiás Tin Province (GTP). It is made up by about twenty granitic bodies and pegmatitic veins of Paleoproterozoic to Neoproterozoic ages, subdivided into four groups according to their localities. In the northern region of the Province occur the Rio Tocantins (RTS), Rio Paranã (RPS) subprovinces (Marini and Botelho, 1986). The same authors postulated that all granites in the RPS and RTS exhibit petrographic and geochemical signatures which are similar to those attributed to A-type granites. They are also alkali-rich and have high F, Sn, Rb, Th, Y, Nb, Ga and REE contents. Several granites exhibit late to post-magmatic alteration processes such as microclinization, albitization and gresenization, inclusion the SDGM.

6.2.2 Serra Dourada Granitic Massif

The SDGM was exploited by hand picking miners during the 80's because of its cassiterite mineralization. Several artisanal mines were developed in the region, specially the

Cruzeiro, Pela Ema and Buriti mines, located in the southern border of the granite in hydrothermal facies. Other occurrences include tourmalines and beryl-hosted pegmatites, in addition to monazite and xenotime in accumulation of heavy minerals in placer deposits. More recently, a private company initiated evaluation studies focusing on the residual products resulted from the granite weathering.

The SDGM is the largest body of the GTP, with dimensions of 45 km length. It is located in northern of Goiás State right on the boundary with Tocantins State, next to the Montividiu do Norte and Palmeirópolis Municipalities (Figure 14). It consists mainly of a biotite granite, with more evolved facies such as pegmatites, greisens and albitites taking place punctually. Some creeks and streams that drain the massif are known for hosting heavy mineral sands that includes rare earth specimens in its constituents, primarily monazite and xenotime, already exploited by hand-picking miners (Teixeira, 2000).

Dating studies, using U/Pb and Pb/Pb methods, carried out by Pimentel *et al.* (1991) in the SDGM as well as in correlate granites yielded ages between 1.57 and 1.61 Ma.

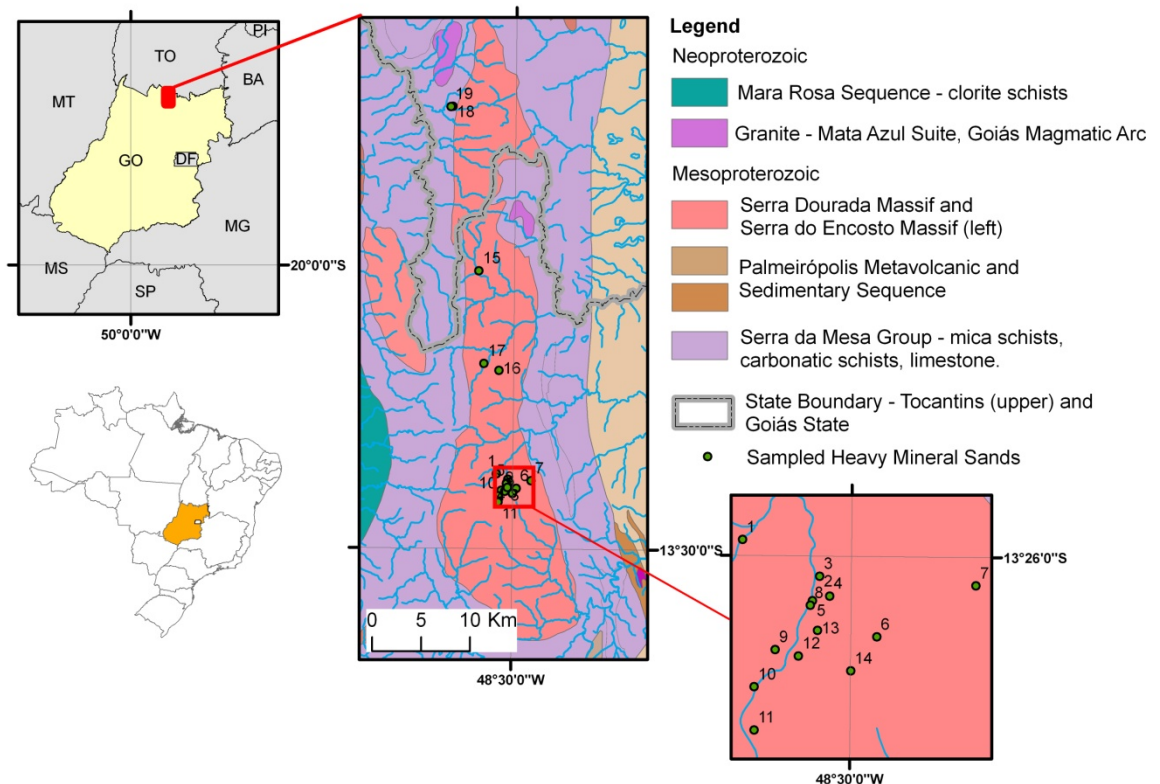


Figure 14 – Lithological overview map of the studied area and sampled sites.

6.2.3 Serra da Mesa Group

The SDGM is primarily confined by the Serra da Mesa metasedimentary units, in which the granite is emplaced. Araújo Filho *et al.* (2007) define the Group as a psammopelite-carbonate sequence composed, from bottom to top by: sillimanite-schist and muscovite-schist with carbonate lens and impure marble, followed by sacaroid quartzite interbedded with thick muscovite lamellae. On top occur muscovite-schists, interbedded with decimetric calc-silicate rocks, impure marble and quartzite. The metamorphism and deformation observed in such Units is related with the Brazilian Orogeny, which generates schistosity and radial bedding concentric with the granitic intrusions (Serra Dourada e Serra do Encosto granites).

6.3 MATERIALS AND METHODS

Field trips were made to the massif for geologic reconnaissance, sampling rocks and alluvial heavy-mineral sands deposited by streams located within the massif. To pinpoint the best spots for sampling we counted on the aid of a gamaspectrometer, since the assemblage of heavy minerals include Th-U-bearing specimens such as monazite, xenotime and zircon. Also, the sampling sites were chosen based on the magnitude of the streams, the slope of the terrain and on information obtained from locals about exploitation activities.

EPMA analysis were carried out in the Institute of Geosciences of the University of Brasilia using a JEOL JXA-8230 equipped with five vertical wavelength-dispersive spectrometers (WDS), one energy-dispersive spectrometer (EDS) and ZAF matrix correction. Both monazite and xenotime were analyzed following the protocol of Scherrer *et al.* (2000). The advantage of this method is that no pre-measured correction factors are needed, the spectral lines and background positions are already set in order avoid it. Analytical conditions were: take-off angle of 40°, 25kV acceleration voltage; 50nA electron current and 3µm the diameter of the beam. Counting times were 20s for the REE's and 10s for the other elements. K α -lines were used for P, Al, Si, Ca and Fe. L α -lines were considered for Y, La, Ce, Er, Yb. L β -lines were used for Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho. For U, Th, and Pb we used M β , M α and M β respectively. Standards were the same as those employed for monazite analysis. The standards for the REE's were synthetic glasses; for Y a synthetic oxide of Fe and Y; natural oxides for the elements U and Th and the mineral galena for Pb. The elements Ca and Si were

standardized with wollastonite; P with apatite. For supplementary detailed information on the background positions and integration times refer to Scherrer *et al.* (2000).

6.4 MODE OF OCCURRENCE OF DETRITAL MONAZITE AND XENOTIME

The SDGM consists in a higher relief domain when compared to the surrounding units. It is drained by several streams ranging from first order headwaters to small rivers mostly formed by fluvial downcutting. All sampled creeks feed larger water bodies which in turn flows outwards the granite, entering in the surrounding units such as the schists of the Serra da Mesa Group. The running water weathered and leached the upper domains of the massif, depositing the more resistant/denser minerals in areas where the terrain becomes flatter, or where the slope decreases enough. Stream sediments were collected in both high and low-slope terrains, but rare earth minerals were found only in the latter case, chiefly accumulated by means of alluvial and gravitational processes. The term “alluvial” is used in this work according to Gary *et al.* (1977), who describe it as unconsolidated detrital material deposited by streams or other bodies of running water as semi sorted sediments in the bed of a stream or as cone or fan at the base of a mountain slope. In this study, the heavy minerals were found to take place in two situations: (i) laying on the inside margins of small meanders concentrated as alluvial sediments or (ii) accumulated downstream along with poorly-sorted sediments derived from the weathered granite, transported downwards by gravitational processes in high-energy flows during rain seasons.

Situation (i) occurs to a lesser extent, restricted to first and second-order streams. The minerals take place in limited spots at the inner margin of meanders, as pinpointed by the gamaspectrometer. Garnett and Bassett (2005) listed a series of the most likely spots for trapping heavy minerals, the most common ones in this case being logs, potholes, cobbles and pebbles, i.e. whatever can change the hydraulic energy and concentrate minerals with higher specific gravity, occurring preferentially near to the surface. Moreover, differences in bedrock morphology may play a role in trapping minerals, as it forms depressions and potholes that act as a pitfall for heavy minerals.

The second case (ii) (Figure 15a,b,c and d) is more significant in terms of volume and would be a preferable target if a prospect campaign is considered. In this situation the heavy-minerals are deposited along with coarse sediments (mostly quartz cobble and pebbles) on the

side margins of medium-sized water bodies such as Martiniano and São Bento Creek (Figure 4b,c). The sediments are loose, unconsolidated and poorly-sorted, being composed by several different heavy-minerals, quartz, silt, clays and soil.

Similar to the study of Hassan (2005), these streams exhibit a surficial “layer” of poorly-sorted clastic sediments deposited upstream, gradually getting scarcest downstream. During flood seasons, the layer, also called “diffuse gravel sheet” by Smith (1974), is more active and mobile due to high-energy water flow, whereas during dry seasons the energy is not high enough to transport the constituents, which are left behind forming a pavement of poorly-sorted particles. Sand, silt and clay-sized sediments are mostly incorporated during flood seasons, as it is transported by the water, filling the coarse material’s cavities. The resulting fabric is similar to a conglomerate, discounting the fact that it did not undergo any diagenesis processes, hence the sediment easily disintegrates such as a poorly-sorted gravel. Although the granulometry of the sediments is predominantly coarse, millimetric dense monazite and xenotime occur along with low-specific gravity quartz gravels with sizes ranging from 32 mm (pebble and cobble fraction) up to 15cm diameter boulders. Morphologically, the gravels form a homogeneous layer with no distinctive head and tail, extending from one margin to the other. Sometimes it forms disconnected bars, preferentially in the middle of the channel forming an island-like structure. These sediments often end up being incorporated in the adjacent soil profile exposed by the running water; imbricate particles in the soil can be easily observed. Figure 15d is an interpretation based on field observations. The extent of the alluvial sediments could be larger, reaching deeper levels.





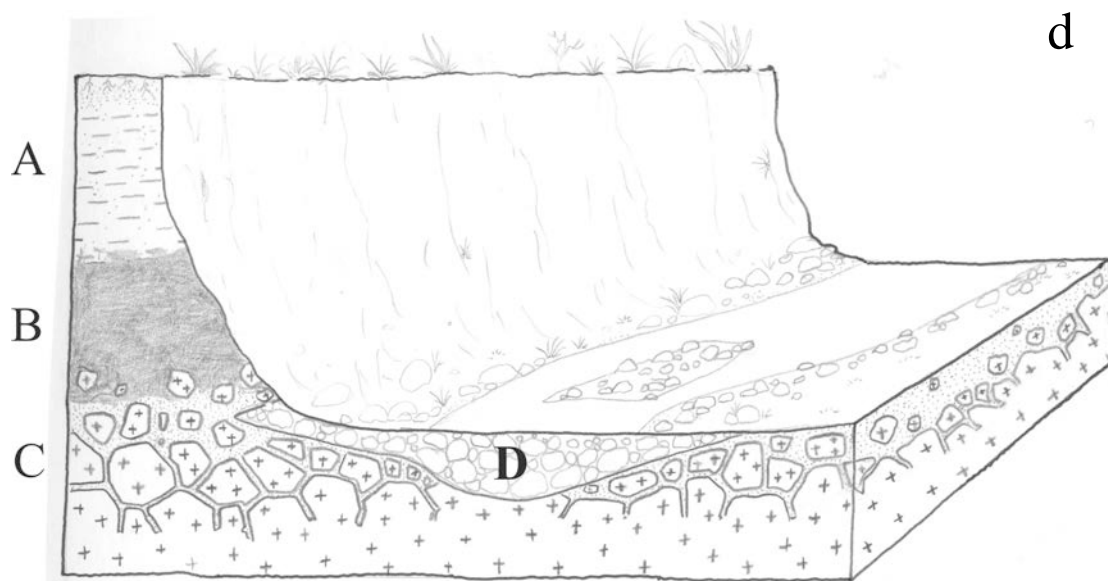


Figure 15 –Examples of mode of occurrence (ii) of the heavy mineral assemblage. (a) Overview of the São Bento Creek. The stream has a rectilinear channel, with wide open meanders; low-slope terrain. (b) Detail of the margin, showing from where monazite and xenotime were recovered. Sampled sites n° 18 and 19. (c) View of the São Martiniano Creek. Monazite and xenotime-bearing sediments lie at the bottom of the profile, with a gray clayish layer overlying it. In the middle of the channel its possible to see the discontinuous bars made up of quartz cobble/pebble and filled with sand and silt sediments. (d) Sketch of the São Martiniano Creek representing the local stratigraphy. “A” depicts the upper soil horizon. “B” is the clayish layer made up by illite, kaolinite, quartz and calcite. “C” is the saprolite and the fresh granite. “D” depicts the alluvial coarse sediments in which the heavy-minerals are laying with.

6.4.1 Sediments chemistry

Total chemical analyses were carried out in the powdered fraction of the alluvial sediments (Table 4). The results yield a predominance of SiO_2 making up the bulk composition of the sediments, mainly controlled by the amounts of quartz. The REE contents depict the original granite composition, in what the LREE contents predominate over the HREE. Assuming that all LREE are incorporated in monazite and that it contains roughly 25 wt% of P_2O_5 , it would represent around 1% of the sediments constitution. Likewise, considering that all HREE+Y are in xenotime and assuming that P_2O_5 is 30 wt% of the mineral chemistry, the sediments contain about 0.4 - 0.5% of xenotime. It is noteworthy that these values are average compositions. Also, it is known that the REE are not exclusively in monazite and xenotime, since other heavy minerals such as thorite, apatite, fergusonite, zircon, etc may also incorporate REE. Nonetheless their occurrence and proportion in the

sediments are negligible, therefore for the present purposes it is acceptable to assume that all REE are in monazite and xenotime.

Table 4 – Total rock analyses of monazite, xenotime-bearing alluvial sediments.

	Alluvial sediments						Continue						
	3	15	17	18	19	Average	3	15	17	18	19	Average	
%							PPM						
SiO ₂	84.50	72.44	85.38	83.33	76.82	80.49	La	665.70	1837.30	1401.00	2193.70	824.20	1384.38
TiO ₂	0.31	1.16	1.21	0.85	0.50	0.81	Ce	1243.80	3476.40	2508.70	4214.70	1419.70	2572.66
Al ₂ O ₃	7.04	9.46	3.65	6.16	9.91	7.24	Pr	147.68	379.20	328.63	456.83	168.41	296.15
Fe ₂ O ₃	1.25	2.15	1.92	1.48	1.20	1.60	Nd	508.60	1279.10	1217.70	1547.20	562.20	1022.96
MnO	0.01	0.05	0.10	0.11	0.04	0.06	Sm	103.32	237.24	303.00	297.99	107.57	209.82
MgO	0.08	0.08	0.02	0.06	0.14	0.08	Eu	1.82	4.85	3.56	3.72	1.74	3.14
CaO	0.04	0.13	0.05	0.27	0.32	0.16	Gd	100.53	210.35	356.39	286.34	98.20	210.36
Na ₂ O	0.25	0.32	0.12	0.62	0.92	0.45	Tb	15.27	29.66	61.75	44.77	14.70	33.23
K ₂ O	2.80	4.62	1.68	3.06	4.36	3.30	Dy	118.13	207.42	489.84	337.42	107.59	252.08
P ₂ O ₅	0.22	0.50	0.48	0.65	0.23	0.42	Ho	23.38	36.76	96.67	67.77	20.56	49.03
LOI	2.50	5.30	2.40	1.50	4.70	3.28	Er	77.24	109.88	296.07	219.08	65.04	153.46
TOTAL	99.05	96.20	97.05	98.08	99.11	97.90	Tm	12.65	17.00	45.27	35.12	10.33	24.07
PPM							Yb	89.20	116.88	295.27	241.03	70.54	162.58
Be	<1	<1	<1	2	3	2.5	Lu	12.52	16.00	39.17	32.42	9.58	21.94
Rb	137.2	176.4	64.1	136	213.6	145.46	ΣTR	3119.84	7958.04	7443.02	9978.09	3480.36	6395.87
Cs	1.2	0.6	0.5	0.7	1.7	0.94	ΣTR + Y	3952.54	9143.24	10387.42	12326.29	4194.76	8000.85
Ba	111	523	64	151	269	223.6	ΣTRL	2670.92	7214.09	5762.59	8714.14	3083.82	5489.11
Sr	10.7	43.6	7.4	28.2	39.2	25.82	ΣTRP + Y	1281.62	1929.15	4624.83	3612.15	1110.94	2511.74
Ga	12	18.2	9.6	9.5	15.3	12.92	Y	832.7	1185.2	2944.4	2348.2	714.4	1604.98
V	19.0	9.0	<8	<8	8.00	12.00	Sc	3	6	5	2	3	3.8
Sn	66	5	797	230	59	231.4	Ni	0.9	0.8	0.1	0.5	1.1	0.68
W	1.4	2.3	40.9	4	1.2	9.96	Cr	34.2	34.2	27.36	20.52	20.52	27.36
Ta	7.5	15	557.1	69.4	8.9	131.58	Co	1	1.7	1.8	1.1	1.2	1.36
Nb	95.7	233.9	4832.5	213.9	57.5	1086.7	Cu	2	5.4	0.7	0.8	1.5	2.08
Th	267.3	757.3	576.7	1147.1	433.8	636.44	Cd	<0.1	<0.1	0.30	<0.1	<0.1	0.30
U	45.2	94.2	237.1	136	56.9	113.88	Zn	11	22	9	8	18	13.6
Zr	3050.2	18751.3	5744.8	1721.4	2100.6	6273.66	Pb	16.9	17.3	38.5	16.4	8.6	19.54
Hf	115.1	581.3	206.6	58.6	71.3	206.58	Mo	0.2	0.5	0.4	0.1	<0.1	0.3

6.4.2. Heavy minerals assemblage

Monazite and xenotime occur along with other heavy minerals, primarily magnetite, zircon and ilmenite, which combined represent around 40-50% of the total variability (Figure 16a,f). The other constituents are represented by garnet, fergusonite, titanite, tourmaline, staurolite, cassiterite and gahnite (zinc and aluminum oxide). Grain size ranges from 0.1 to 2 mm, shape and habits of the grains vary considerably. Perfectly euhedral grains occur amongst rounded ones and fractures are common, either due to physical transport or due to metamictization in Th,U-bearing specimens.

Monazite is the most abundant REE-bearing mineral found in the concentrates. It occurs in size ranging from 0.3 up to 1.2mm, with color varying from reddish brown to light yellow. Its luster is predominantly resinous but some of its brightness is lost during transport

and the grain acquire a mat appearance. The difference between detrital monazite and those sampled from the granite saprolite is remarkable (Figure 16b,c). Saprolitic monazite is cleaner, prevailing euhedral crystals, flattened parallel to (100), translucent and with vitreous luster. Detrital monazite displays wider variance of colors and luster. Occur either as euhedral to anhedral or sub-rounded grains, displaying mat surfaces due to transport and loss of luster. Variation in color of monazite towards darker colors occur in the vast majority of the grains (Figure 16c) taking place preferentially along fractures in the crystal and more developed ingrain more intensely metamictized.

Xenotime is the second REE-bearing mineral in abundance. Occur as subhedral to euhedral crystals, in tetragonal dipyrimal habits, developing short prisms. Grain sizes vary from 0.4 to 1.2mm, with an average of 0.5mm. Since xenotime and zircon are isostructural, it is not always possible to distinguish between them, but the former tends to develop shorter prisms than the latter. Xenotime exhibits more variation of color than monazite, being found as dark yellow to dark brown colors. The luster is resinous to waxy (Figure 16d,e).

The chemical analyses for major, minor and trace elements carried out in the concentrates (Table 5) reveal that major elements are represented by the oxides of Si, Ti, Al, Fe, P, Ce, Zr, Y and Th. The other constituents are present as minor elements (considered to be between 0.1 and 1 wt%) such as the oxides of Mn, Mg, Ca, Na, K, U, Hf, Ta, Sn, Pb, among others. The remainder elements are present as trace constituents.

It is noteworthy that Ce and Nd could not be precisely determined because these elements overcome the upper detection limits, being expressed only as > 50000 ppm and >10000 ppm, respectively. However, La could be precisely detected in amounts around 4892 ppm. Using the average proportion between Ce, La and Nd obtained with EPMA, it was possible to establish the ratios Ce/La and La/Nd of being 1.803 and 1.479 respectively. Ce and Nd contents were then calculated based on the ratios, yielding values of 88,056 ppm for Ce and 33,076 ppm for Nd. Taking these values into account and assuming that nearly all the LREE detected are incorporated in monazite, this mineral would represent about 20% of total mineral variability found in the concentrates. Likewise, assuming that all the HREE are incorporated in xenotime, the share of this mineral is around 7%. P₂O₅ contents considered were around 25 wt% and 30 wt% in monazite and xenotime respectively.

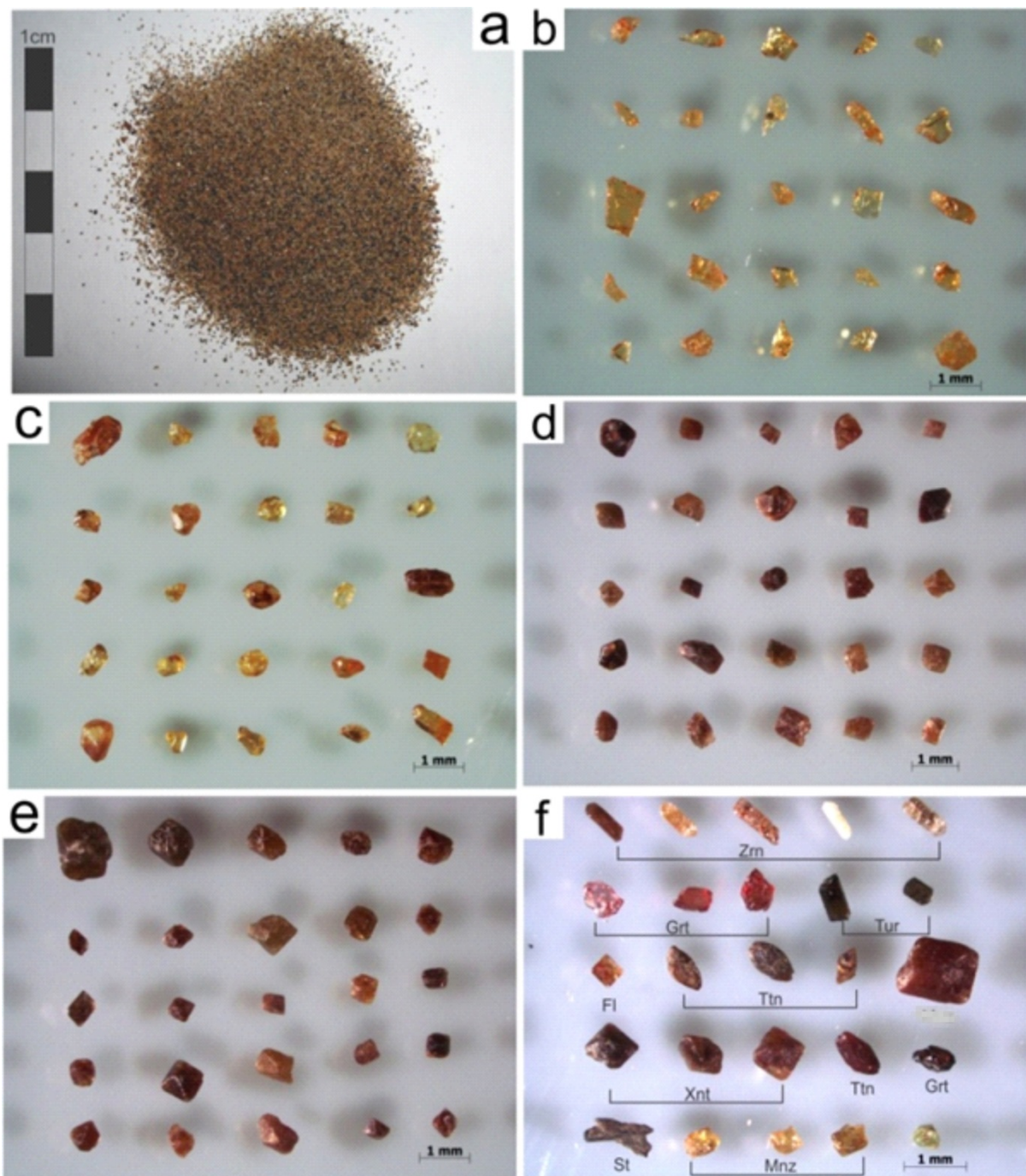


Figure 16 – Images of the recovered heavy minerals under binocular lens. (a) General aspect of the concentrate, composed mainly by monazite, zircon and magnetite. (b) Examples of monazite sampled from a moderately weathered biotite granite, point 16. (c) Detrital monazite sampled from stream sediments; point 17. (d) Detrital xenotime recovered from heavy mineral sands deposited by streams; point 18. (e) Detrital xenotime samples under the same conditions of the previous item. (f) Set of minerals from assorted streams showing some of the variability. Zn = zircon; Grt = garnet; Tur = tourmaline; Fl = fluorite; Ttn = titanite; Mnz = monazite; Xnt = xenotime; St = staurolite.

Table 5 – Total rock analysis of the heavy mineral concentrate.

Heavy mineral concentrate				<i>Continue</i>		<i>Continue</i>	
%	PPM			PPM		PPM	
SiO ₂	13.13	Sr	15.3	La	48920.4	Zn	25
TiO ₂	11.09	Ga	13.7	Ce*	88056	Pb	238.4
Al ₂ O ₃	1.5	V	37	Pr	9992.12	Mo	0,7
Fe ₂ O ₃	13.98	Sn	1444	Nd*	33076	Au	<0.5
MnO	0.71	W	776.1	Sm	5942.22		
MgO	0.04	Ta	227.5	Eu	72.75	PPB	
CaO	0.51	Nb	599.4	Gd	4839.17	Ag	<0.1
Na ₂ O	<0.01	Th	>10000.0	Tb	711.57	As	<0.5
K ₂ O	0.24	U	1915.3	Dy	3889.53	Sb	<0.1
P ₂ O ₅	11.35	Zr	>50000.0	Ho	728.31	Bi	1
LOI	0	Hf	1470.9	Er	2017.36	Se	<0.5
TOTAL	52.6	Y	22101.5	Tm	305.1	Hg	*
		Sc	43	Yb	1899.27	Tl	<0.1
PPM		Ni	0.5	Lu	276.1		
Be	<1	Cr	440	ΣTR	200725.9		
Rb	14	Co	187.9	ΣTR + Y	222827.4		
Cs	<0.1	Cu	1.5	ΣTRL	186059.49		
Ba	29	Cd	0.4	ΣTRP + Y	36767.91		

*Calculated with the proportion obtained from EPMA. See text above.

The granite-normalized REE pattern of the concentrates reveals a relative enrichment of 200 to 300 times. The overall pattern is flat with an Eu anomaly (Figure 17).

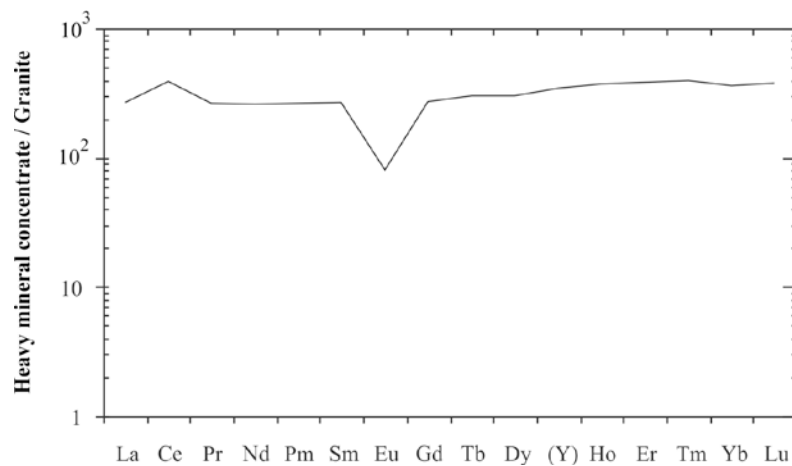


Figure 17–SDGM-normalized REE pattern of the heavy minerals concentrate.

6.5 TEXTURE AND COMPOSITION OF MONAZITE

Detrital monazite grains were observed under back-scattered electron (BSE) imagery along with energy-dispersive spectrometry (EDS). The vast majority of the grains are subhedral and/or rounded, exhibits homogeneous aspect (Figure 18a), but some of them are compositionally zoned, with parallel brighter ribbon-like zones mainly caused by differences in Th content. Zoned crystals are preferentially euhedral, with cusped edges (Figure 18b). Grain size range is the same of those already described in the heavy mineral assemblage session. BSE images reveal that some monazite grains occur associated with xenotime, zircon and thorite (Figure 18c,d). Xenotime is mostly included in monazite in a patchy-like texture, forming random and irregular amoeboid shapes. Zircon was found to take place formed right next to monazite, the latter being the smaller constituent of this association, and developing sharp boundaries. Some fractures and porosity are observed in the studied monazite, the former caused by physical transport and the latter is attributed to chemical weathering triggered by the presence of organic acids. The main consequence of this fact is that analyzes yielding low-totals may occur, as found by Van Emden *et al.* (1997) studying monazite of placer deposits from Western Australia.

The results of this study were compared with the results of Teixeira (2002), who studied monazite still *in situ* in the very same granite, as well as with literature data concerning monazite from Li- rich granites, two-mica granites, aplites, F-rich A-type granites, rhyolites and sandstones (Wagani and Pagel, 2011; Foster, 1998; Chang *et al.*, 1996; Demartin *et al.*, 1991; Della Ventura *et al.*, 1996; Franz *et al.*, 1996). With the exception of Teixeira (2002), the geological settings and host-rocks of monazite in the other studies are completely different from the one in this study, but for simple comparison we believe that it is suitable.

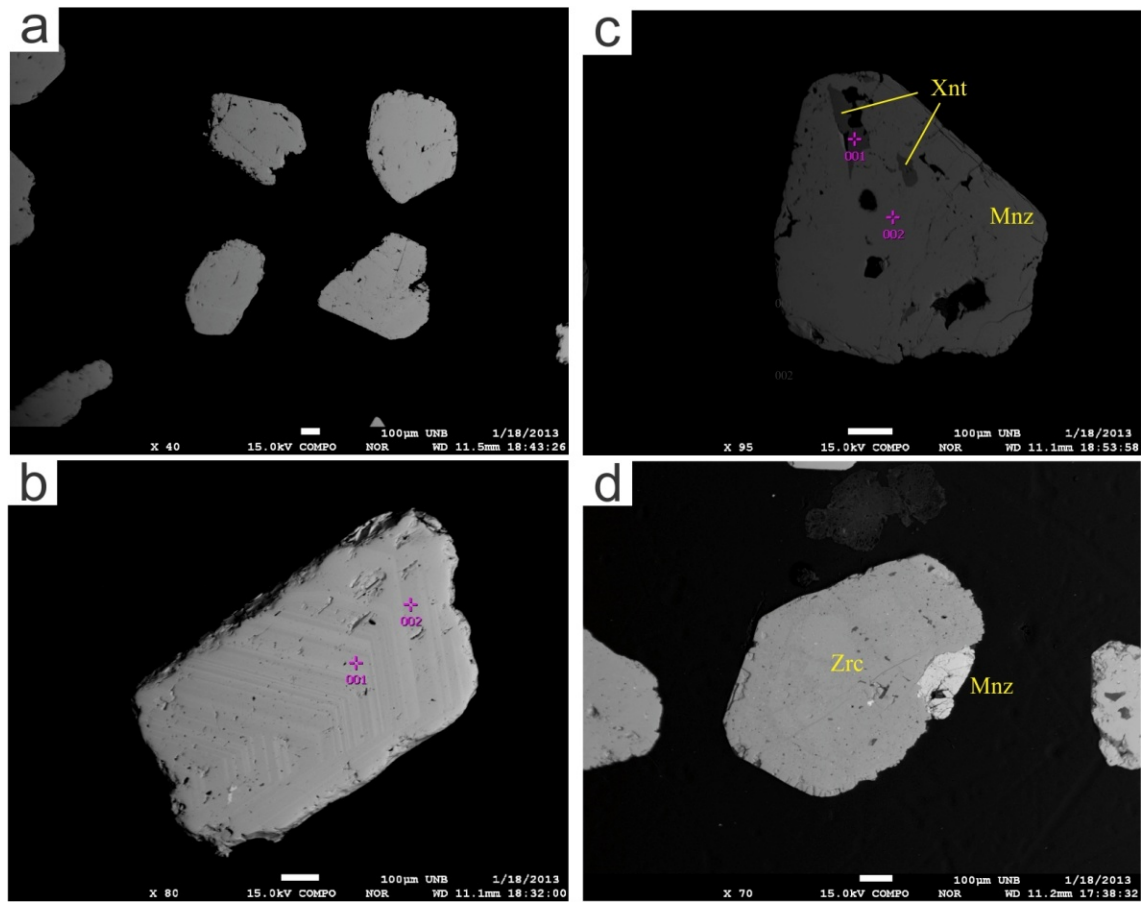


Figure 18 - (a) Subhedral to rounded detrital monazite, exhibiting homogeneous aspect; represents the majority of the grains. (b) Compositionally zoned crystal, with parallel brighter ribbon-like zones mainly caused by differences in Th content. Zoned crystals are preferentially euhedral, with the development of cusped edges. (c) Association between monazite and xenotime (darker spots). It is mostly included in monazite in a patchy-like texture, in irregular amoeboid shapes. (d) Sharp boundary between a monazite crystal formed right next to zircon.

Table 6 reports the EPMA carried out in both detrital and saprolitic monazite. Common major elements such as P do not show considerable variation, being in the same range of other studies, around 26wt%. The main differences lie on the lanthanide content, specially the LREE's La and Ce. With no exception Ce is the dominant REE, ranging from 24.2 up to 31.6 wt% Ce_2O_3 , followed by La exhibiting values from 10.7 to 25.3 wt% La_2O_3 . Concerning the other LREE, Nd was found in levels at the average of 11wt%, which is in agreement with typical reported Nd concentration in monazite, from 8-12wt% (Forster, 1998). HREE+Y contents are up to 4.2 wt%, similar to the contents found by Chang *et al.* (1996), Della Ventura *et al.* (1996), Rosenblun and Fleischer (1996) in monazite from granites and pegmatitic granites. Y and Gd contents are the highest amongst the HREE's, ranging from below the detection limit up to 2.07 wt% and 2.4 wt% respectively.

Table 6 – EPMA analysis of detrital monazite.

Sample Site n° Sample	Detrital monazite								
	3 M_3_31	3 M_3_32	3 M_3_33	3 M_3_34	3 M_3_35	3 M_3_36	3 M_3_38	15 M_15_23	15 M_15_24
Wt%									
SiO2	1.069	0.99	1.029	0.016	1.365	0.144	0.84	0.428	0.489
CaO	0.383	0.668	0.311	0.057	0.237	0.471	0.463	1.391	0.508
P2O5	25.242	25.172	25.194	25.991	25.086	26.485	25.341	25.678	26.548
FeO	0	0.029	0	0	0	0.007	0	0.011	0
PbO	0.11	0.097	0.153	0.005	0.19	0.07	0.112	0.149	0.177
UO2	0.298	0.442	0	0	0	0.264	0.175	0.153	0.185
ThO2	6.474	6.697	6.103	0.013	7.768	2.21	5.86	6.778	4.356
Nb2O5	0.25	0.056	0	0	0.345	0.307	0	0.185	0.353
Y2O3	1.42	1.696	2.022	0.64	2.079	2.022	1.341	1.691	1.598
La2O3	11.212	12.052	12.905	15.924	12.053	13.488	13.185	12.141	13.584
Ce2O3	26.493	24.939	26.221	31.687	25.371	27.564	26.419	24.581	26.923
Pr2O3	2.922	2.475	2.546	2.848	2.604	2.469	2.654	2.541	2.702
Nd2O3	12.097	11.085	10.741	11.933	10.878	11.559	11.271	10.776	11.299
Sm2O3	2.532	1.861	1.839	1.67	1.501	2.244	1.827	2.023	1.881
Eu2O3	0.756	0.707	0.637	0.821	0.696	0.658	0.667	0.643	0.708
Gd2O3	1.043	1.681	1.693	0.857	1.319	1.932	1.294	1.727	1.688
Tb2O3	0.106	0.092	0.127	0.168	0.25	0.195	0.19	0.124	0.309
Dy2O3	0.205	1.097	0.878	0.43	0.67	0.824	0.745	0.74	0.817
Ho2O3	0.174	0.3	0.184	0.134	0.089	0.111	0.085	0.137	0.048
Er2O3	0.104	0.177	0.26	0.062	0.17	0.208	0.161	0.245	0.183
Yb2O3	0.004	0.124	0.053	0.006	0.045	0.069	0.072	0.055	0.046
Lu2O3	0	0.104	0.107	0.046	0.063	0.078	0.081	0.115	0.007
F	1.214	1.241	1.045	1.483	1.242	1.212	1.175	1.231	1.236
LREE	56.012	53.119	54.889	64.883	53.103	57.982	56.023	52.705	57.097
HREE	1.636	3.575	3.302	1.703	2.606	3.417	2.628	3.143	3.098
TOTAL REE	57.648	56.694	58.191	66.586	55.709	61.399	58.651	55.848	60.195
TOTAL	93.315	92.962	93.424	93.729	93.2	93.8	93.204	92.733	94.83
4 oxygens									
Si	0.045	0.042	0.043	0.001	0.057	0.006	0.035	0.018	0.020
Ca	0.017	0.030	0.014	0.003	0.011	0.021	0.021	0.062	0.022
P	0.894	0.894	0.898	0.911	0.886	0.924	0.901	0.909	0.917
Fe	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002
U	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.002
Th	0.062	0.064	0.058	0.000	0.074	0.021	0.056	0.065	0.040
Nb	0.005	0.001	0.000	0.000	0.007	0.006	0.000	0.003	0.007
Y	0.032	0.038	0.045	0.014	0.046	0.044	0.030	0.038	0.035
La	0.173	0.187	0.200	0.243	0.185	0.205	0.204	0.187	0.204
Ce	0.406	0.383	0.404	0.480	0.387	0.416	0.406	0.376	0.402
Pr	0.045	0.038	0.039	0.043	0.040	0.037	0.041	0.039	0.040
Nd	0.181	0.166	0.161	0.176	0.162	0.170	0.169	0.161	0.165
Sm	0.036	0.027	0.027	0.024	0.022	0.032	0.026	0.029	0.026
Eu	0.011	0.010	0.009	0.012	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010
Gd	0.014	0.023	0.024	0.012	0.018	0.026	0.018	0.024	0.023
Tb	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004
Dy	0.003	0.015	0.012	0.006	0.009	0.011	0.010	0.010	0.011
Ho	0.002	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Er	0.001	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002
Yb	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Lu	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
F	0.161	0.165	0.139	0.194	0.164	0.158	0.156	0.163	0.159
Total	2.091	2.099	2.086	2.125	2.087	2.097	2.094	2.106	2.092

Caracterização Mineralógica e Geoquímica de Ocorrências de Terras Raras no Maciço Granítico Serra Dourada, Goiás/Tocantins, Brasil

Table 6 (continued)

Sample Site n° Sample	Detrital monazite								
	15 M_15_26	17 M_17_1	17 M_17_2	17 M_17_3	17 M_17_4	17 M_17_5	17 M_17_6	17 M_17_7	18 X_18_11
Wt%									
SiO ₂	0.746	0.419	0.308	0.604	0.865	0.061	0.36	0.373	0.454
CaO	0.828	0.48	0.681	0.912	0.495	0.515	0.672	1.506	1.616
P ₂ O ₅	25.21	25.943	26.071	25.539	25.459	26.287	26.237	26.381	26.221
FeO	0	0	0.007	0.002	0	0.009	0.014	0	0.043
PbO	0.11	0.042	0.127	0.159	0.073	0.04	0	0.136	0.145
UO ₂	0.383	0.338	0.275	0.258	0.199	0.094	0.184	0.593	0.393
ThO ₂	6.006	3.947	3.867	5.927	5.441	1.889	3.96	6.254	7.799
Nb ₂ O ₅	0	0.049	0.28	0.053	0.004	0.572	0	0	0.336
Y ₂ O ₃	1.492	1.563	1.692	1.358	1.104	1.204	1.183	1.323	1.749
La ₂ O ₃	13.569	12.703	11.582	10.741	13.491	13.876	13.695	11.995	12.182
Ce ₂ O ₃	26.973	26.808	25.156	24.741	26.623	27.479	26.707	24.579	24.27
Pr ₂ O ₃	2.65	2.692	2.751	2.85	2.682	2.838	2.638	2.448	2.469
Nd ₂ O ₃	9.981	11.793	13.38	11.922	10.817	11.809	11.175	10.438	9.875
Sm ₂ O ₃	1.553	2.297	2.776	3.021	2.063	2.229	2.071	2.587	1.749
Eu ₂ O ₃	0.498	0.667	0.695	0.666	0.753	0.711	0.711	0.651	0.552
Gd ₂ O ₃	1.297	1.789	2.408	1.823	1.429	2.044	1.876	1.665	1.387
Tb ₂ O ₃	0.26	0.136	0.257	0.112	0.185	0.18	0.138	0.23	0.192
Dy ₂ O ₃	0.551	0.708	1.02	0.65	0.598	0.921	0.832	0.74	0.44
Ho ₂ O ₃	0.064	0.081	0.213	0	0.168	0.162	0.213	0.081	0.093
Er ₂ O ₃	0.181	0.163	0.157	0.205	0.107	0.101	0.152	0.158	0.235
Yb ₂ O ₃	0.057	0.049	0.032	0.095	0	0.033	0	0.069	0.025
Lu ₂ O ₃	0.037	0.066	0.125	0.098	0.095	0.126	0.128	0.131	0.003
F	0.912	1.132	1.089	1.305	1.221	1.059	1.189	0.992	0.974
LREE	55.224	56.96	56.34	53.941	56.429	58.942	56.997	52.698	51.097
HREE	2.447	2.992	4.212	2.983	2.582	3.567	3.339	3.074	2.375
TOTAL REE	57.671	59.952	60.552	56.924	59.011	62.509	60.336	55.772	53.472
TOTAL	92.867	93.154	94.281	92.157	93.072	93.601	93.367	92.759	92.649
4 oxygens									
Si	0.032	0.018	0.013	0.025	0.036	0.003	0.015	0.016	0.019
Ca	0.038	0.022	0.030	0.041	0.022	0.023	0.030	0.067	0.072
P	0.907	0.919	0.917	0.908	0.902	0.926	0.923	0.933	0.926
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Pb	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002
U	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.006	0.004
Th	0.058	0.038	0.037	0.057	0.052	0.018	0.037	0.059	0.074
Nb	0.000	0.001	0.005	0.001	0.000	0.011	0.000	0.000	0.006
Y	0.034	0.035	0.037	0.030	0.025	0.027	0.026	0.029	0.039
La	0.213	0.196	0.177	0.166	0.208	0.213	0.210	0.185	0.188
Ce	0.420	0.411	0.383	0.381	0.408	0.419	0.406	0.376	0.371
Pr	0.041	0.041	0.042	0.044	0.041	0.043	0.040	0.037	0.038
Nd	0.152	0.176	0.198	0.179	0.162	0.176	0.166	0.156	0.147
Sm	0.023	0.033	0.040	0.044	0.030	0.032	0.030	0.037	0.025
Eu	0.007	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	0.009	0.008
Gd	0.018	0.025	0.033	0.025	0.020	0.028	0.026	0.023	0.019
Tb	0.004	0.002	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003
Dy	0.008	0.010	0.014	0.009	0.008	0.012	0.011	0.010	0.006
Ho	0.001	0.001	0.003	0.000	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001
Er	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003
Yb	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Lu	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000
F	0.123	0.150	0.143	0.173	0.162	0.139	0.156	0.131	0.129
Total	2.085	2.091	2.093	2.104	2.097	2.089	2.096	2.085	2.081

Table 6 (continued)

Sample Site n° Sample	Detrital monazite					Saprolitic monazite				
	18 X_18_12	18 X_18_13	18 X_18_14	18 X_18_15	18 X_18_17	16 M_16_42	16 M_16_39	16 M_16_43	16 M_16_40	16 M_16_41
Wt%										
SiO2	1,385	0,589	0,834	0,737	0,182	0,936	0,682	0,692	0,461	0,282
CaO	0,676	0,657	0,901	0,657	1,549	0,141	0,18	0,192	0,148	0,038
P2O5	25,78	26,127	26,062	25,845	26,557	25,468	26,379	25,681	25,746	26,288
FeO	0	0	0	0,004	0	0	0	0,01	0	0
PbO	0,109	0,128	0,084	0,028	0,172	0,115	0	0,011	0,029	0,041
UO2	0,394	0,105	0,285	0,206	1,408	0	0	0	0	0
ThO2	7,477	4,959	7,093	5,514	4,988	4,567	3,528	3,525	2,551	1,677
Nb2O5	0	0,139	0,37	0,078	0,206	0,096	0	0	0	0,341
Y2O3	1,34	1,393	1,463	1,35	1,609	0	0	0	0	0
La2O3	13,431	13,795	12,891	13,611	13,238	23,06	23,536	23,768	24,834	25,342
Ce2O3	26,358	26,745	25,16	26,089	26,51	29,202	29,617	29,819	30,012	30,409
Pr2O3	2,436	2,548	2,472	2,468	2,517	1,924	1,862	1,965	1,847	1,928
Nd2O3	9,504	10,651	9,695	10,034	9,2	6,262	5,918	6,132	6,311	6,069
Sm2O3	1,474	1,831	1,852	1,694	1,787	0,335	0,293	0,332	0,272	0,212
Eu2O3	0,698	0,628	0,563	0,557	0,655	0,56	0,525	0,578	0,512	0,516
Gd2O3	1,005	1,34	1,569	1,53	1,404	0,037	0,148	0,012	0	0
Tb2O3	0,181	0,082	0,129	0,198	0,076	0	0,103	0,007	0,045	0
Dy2O3	0,662	0,712	0,513	0,935	0,607	0	0	0,041	0	0,037
Ho2O3	0,175	0,179	0,217	0	0,207	0,004	0,006	0,031	0,171	0,053
Er2O3	0,121	0,13	0,187	0,18	0,155	0,01	0	0	0,013	0,006
Yb2O3	0,088	0,035	0,049	0,126	0,038	0,032	0,019	0,016	0	0
Lu2O3	0,255	0,079	0,028	0,151	0,072	0	0,026	0	0,018	0,016
F	0,941	1,068	1,074	1,135	1,204	1,183	1,235	0,965	1,167	1,336
LREE	53,901	56,198	52,633	54,453	53,907	61,343	61,751	62,594	63,788	64,476
HREE	2,487	2,557	2,692	3,12	2,559	0,083	0,302	0,107	0,247	0,112
TOTAL REE	56,388	58,755	55,325	57,573	56,466	61,426	62,053	62,701	64,035	64,588
TOTAL	93,97	93,273	92,838	92,413	93,558	93,17	93,243	93,233	93,391	93,676
4 oxygens										
Si	0,057	0,025	0,035	0,031	0,007	0,039	0,028	0,029	0,019	0,012
Ca	0,030	0,029	0,040	0,029	0,068	0,006	0,008	0,009	0,007	0,002
P	0,906	0,921	0,917	0,916	0,925	0,902	0,921	0,915	0,912	0,917
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,004	0,001	0,003	0,002	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,071	0,047	0,067	0,053	0,047	0,043	0,033	0,034	0,024	0,016
Nb	0,000	0,003	0,007	0,001	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,006
Y	0,030	0,031	0,032	0,030	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
La	0,206	0,212	0,198	0,210	0,201	0,356	0,358	0,369	0,383	0,385
Ce	0,401	0,408	0,383	0,400	0,399	0,447	0,447	0,460	0,460	0,459
Pr	0,037	0,039	0,037	0,038	0,038	0,029	0,028	0,030	0,028	0,029
Nd	0,141	0,158	0,144	0,150	0,135	0,094	0,087	0,092	0,094	0,089
Sm	0,021	0,026	0,027	0,024	0,025	0,005	0,004	0,005	0,004	0,003
Eu	0,010	0,009	0,008	0,008	0,009	0,008	0,007	0,008	0,007	0,007
Gd	0,014	0,018	0,022	0,021	0,019	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000
Tb	0,002	0,001	0,002	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Dy	0,009	0,010	0,007	0,013	0,008	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Ho	0,002	0,002	0,003	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001
Er	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Yb	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Lu	0,003	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
F	0,124	0,141	0,141	0,150	0,157	0,157	0,161	0,128	0,154	0,174
Total	2,070	2,084	2,076	2,086	2,100	2,091	2,088	2,081	2,098	2,101

Monazite sampled from a clayish saprolitic zone developed on the very granite (Point 16) revealed to be an interesting parameter for comparisons. Both LREE and HREE contents of saprolitic and detrital monazite from nearby streams exhibit considerable differences, what can be used to separate them in two distinct pools. Average LREE totals are about 8 wt% higher in saprolitic than in detrital grains, mainly caused by the higher La and Ce contents of the former (Figure 19). Unlike La and Ce, the other LREE in saprolitic monazite are lower than those from detrital ones. The HREE also exhibit differences between the two groups, in what their average sum is about 3 wt% lesser than in the detrital grains. In saprolitic monazite these elements are absent or very few was detected. None of the saprolitic monazite yielded Y, and Gd was barely detected, the latter at maximum values of 0.148 wt%.

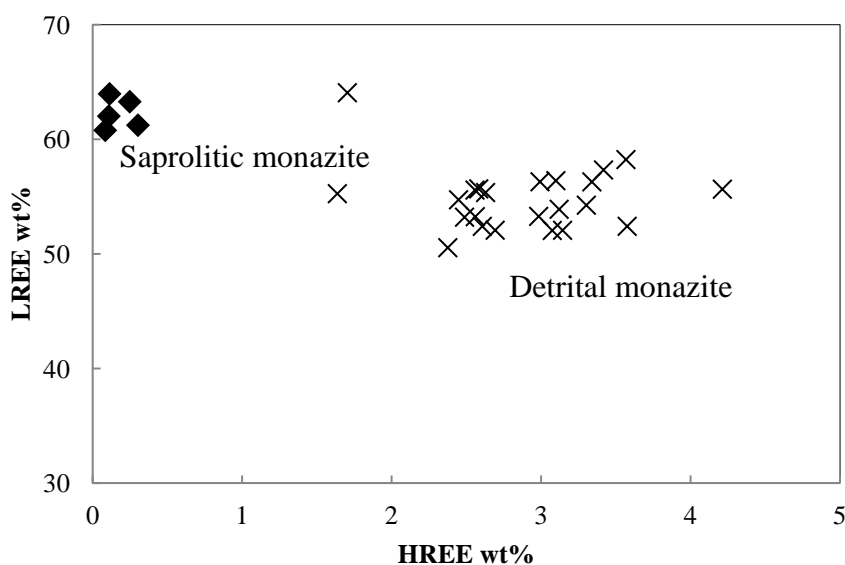


Figure 19 – Monazite discrimination diagrams, correlating LREE and HREE totals of monazite sampled in different situations.

The actinides Th and U are present in average levels of 4 wt% and 0.2 wt% respectively, largely controlled by a combination of cheralite, huttonite and coffinite coupled substitutions with monazite. The level of Th within individual grains varies from below the detection limit up to 7.8 wt%, whereas U is present in contents of 0.2 wt% in average, with a maximum of 1.4 wt%. We found that U contents in saprolitic monazite are considerably lower than those observed in detrital ones, whilst Th level do not show any remarkable difference.

Fluorine was detected in quantities remarkably high and constant for monazite, ranging from 0.9 to 1 wt%. Other monazite analyses reporting similar levels was found in the

studies of Andreoli *et al.* (1994) and Baldwin *et al.* (2006), who reported F contents of up to 0.80 wt%. The SDGM is naturally enriched in F, and the presence of hydrothermal REE-bearing fluorcarbonates suggests interaction with F,CO₂-rich fluids. Concerning fluorine contents no difference between saprolitic and detrital monazite was observed.

The chondrite-normalized REE pattern (Figure 20) reveals that detrital and not altered monazite exhibit similar patterns, in which the LREE are up to 2 orders of magnitude enriched over the HREE. The main difference lies on the behavior of the saprolitic specimens, which exhibit a stronger fractionation concerning the HREE. The overall fractionation ratio for detrital monazite is $[(La/Lu)_{CN} = 15]$ and for saprolitic is $[(La/Lu)_{CN} = 208]$.

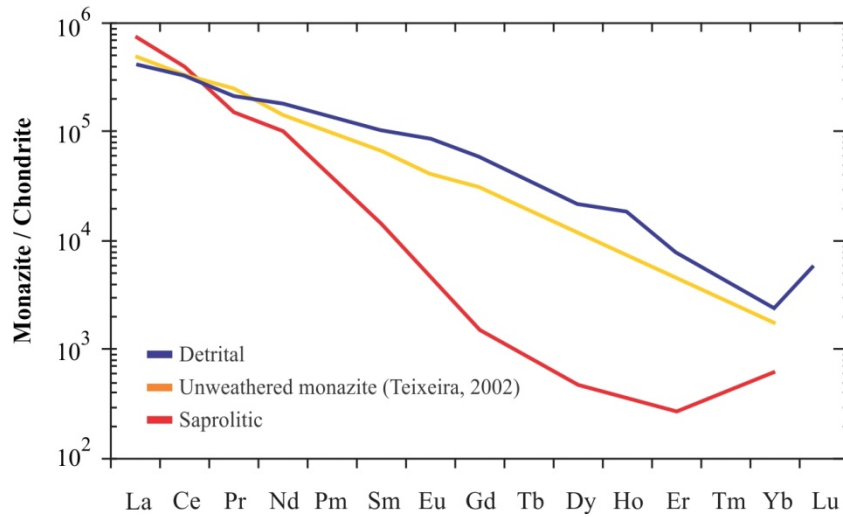


Figure 20 – Chondrite-normalized REE pattern for detrital, saprolitic and unweathered monazite.

6.6 TEXTURE AND COMPOSITION OF XENOTIME

The majority of the detrital xenotime grains exhibit euhedral shapes reflecting pyramidal forms, but sub-rounded grains also occur, with typical dimensions around 400 μm . As for monazite, we ascribe the variability of roundness to the relative time span in which the mineral has undergone sedimentary transport, the degree of physical abrasion and chemical weathering.

The BSE imagery (Figure 21) reveals that the general aspect is homogeneous with no zonation. Occasionally, some grains exhibit an irregular zonation with a patchy and mottled aspect, alternating between darker and brighter domains that, according to Kositcin *et al.* (2003), depict variable degrees of substitution of HREE's, U and Th during the magmatic evolution (Figure 21c). Zonation within the grains is often closely associated with thorite and/or coffinite inclusions, occurring as bright circular white dots with tiny dimensions around 5 μm (Figure 21d). This texture is similar to that observed by Hetherington and Harlov (2008) in xenotime from granitic pegmatites of Norway. These authors found a texture in which thorite and uraninite inclusions occur within xenotime crystals caused by dissolution-reprecipitation processes. This process takes place when a mineral phase undergoes interaction with some reactive fluid, being either replaced by a modified phase of the original mineral or by a complete different one (Putnis, 2002). Wark and Miller (1993) ascribe the formation of Th-rich patchy zones to diffusion-controlled compositional gradients, either in the regions adjacent to major phases or in the accessory mineral itself. Other association frequently observed are intergrowths of xenotime and monazite, but this not recurrent. A remarkable feature of detrital xenotime is the considerable amount of voids/pores spreaded on the surface of the grains. No preferred orientation was noted on the distribution of pores and it takes place mostly in those grains with U,Th-bearing mineral inclusions. In xenotime with no zonation there is a pattern of micrometric parallel grooves, orthogonal to the c-axis, probably caused by preferred dissolution along weaker chemical bonds (Figure 21a,b).

Detrital xenotime analyses in this study yielded closure values lower than those for monazite, at the average of 87 wt%. We believe the reason why that happens is because HREE's are more readily released and/or complexed with organic ligands than LREE's, but it will be better discussed further in the next sessions as we address the stability of such minerals at ambient temperature and interaction with water and other ligands.

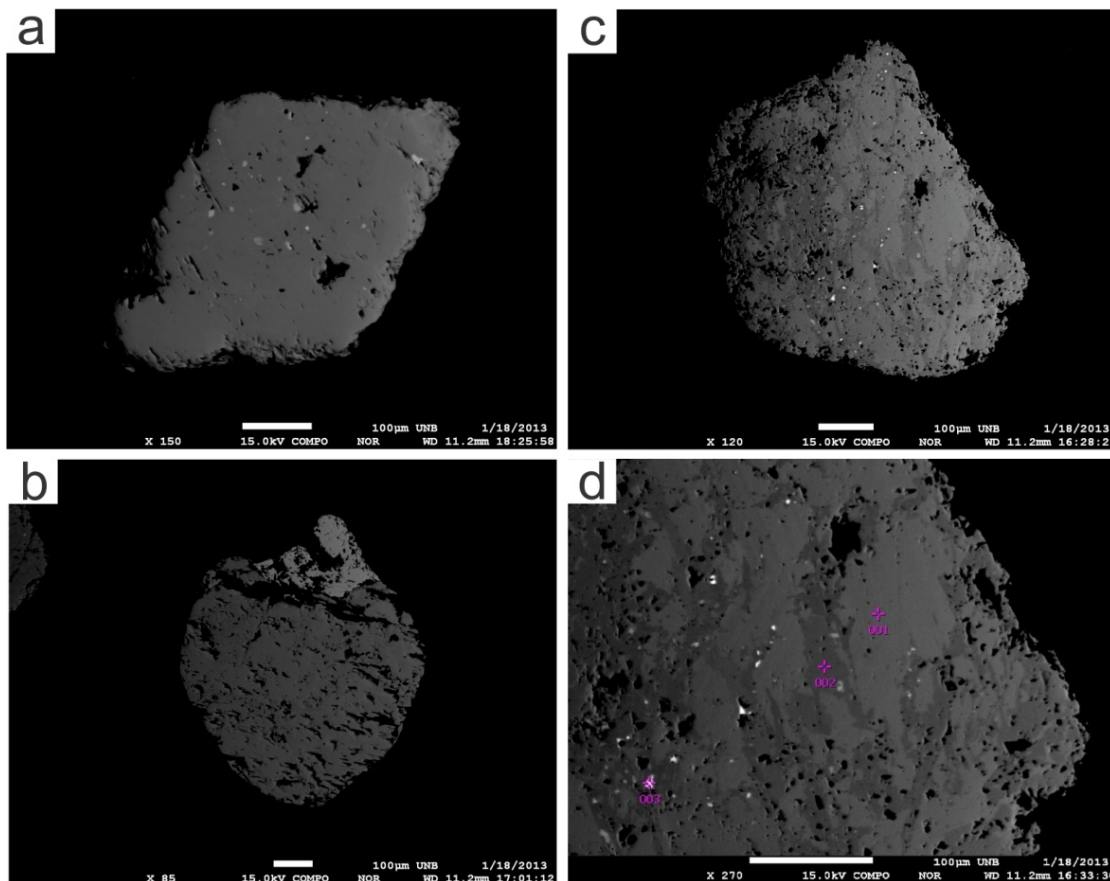


Figure 21 – Backscattered electron images of detrital xenotime; brightness relate to average atomic numbers in what the heavier the element the brighter it appears. (a) Euhedral pyramidal specimen, homogeneous, some pitting of thorite inclusions and parallel grooves. (b) Overgrowth of xenotime on monazite, high porosity and fractures. (c) Detrital xenotime exhibiting dissolution-reprecipitation pattern, some porosity and white dots of thorite/coffinite inclusions. (d) Detail of the same grain. Intermediate gray zones (001) depict more or less REE isomorphous substitutions and the white dots are huttonite and/or coffinite substitutions.

Not so many data is available concerning analyses of detrital xenotime, especially those from fluvial heavy mineral concentrates, hence making comparisons challenging. The majority of literature data relates the mineral hosted in either igneous or metamorphic rocks, for instance Hetherington and Harlov (2008), Teixeira (2002), Kositcin *et al.* (2003), so we took those results as parameters for comparison. Unlike monazite, not enough xenotime could be recovered and concentrated from the saprolitic granites, in what the comparisons were made basically taking detrital specimens. This fact was expected, since we observed that xenotime is a minor REE-bearing accessory of the granite; it also occurs to a lesser extent in the heavy mineral assemblage.

A pure specimen of xenotime is represented by the yttrium phosphate YPO_4 , but there is wide exchange between REE's and Y, whilst the phosphate anion can be replaced by Si

(Mariano, 1989). Xenotime is residence preferentially for HREE's, due to their similar ionic radius with that of Y ($Gd = 1.05\text{\AA}$ to $Lu = 0.98\text{\AA}$ and $Y = 1.02\text{\AA}$) (Ni *et al.* 1995). Making comparisons with results from the aforementioned studies, we found that detrital specimens are somewhat depleted in Y (average of 33 wt %) and slightly depleted in the other HREE's in variable degrees (Figure 22). The phosphate anion was detected in levels around 30-31 wt%, rarely exceeding 33wt%. LREE contents are typically low totalizing 0.3 – 1.3 wt% in average. La, Ce and Pr are in very low concentrations, mean values of 0.01, 0.06 and 0.02 wt% respectively. Nd and Sm are slightly more enriched amongst the LREE's, both at the average of 0.3wt%. Eu was detected in very low levels, often below the microprobe detection limit. HREE + Y are the major constituents and the elements that really contribute to the bulk composition of the mineral. Y is present in values ranging between 30.4 and 37 wt%, which is below mean values reported in other studies carried out on xenotime of igneous origin. Among the other HREE's Dy, Er and Yb show the higher values, ranging from 3.43 – 5.41, 3.38 – 4.14 and 2.65 – 4.65 wt% respectively. No strong correlation of Y with the other REE's was observed, suggesting that substitution between them is variable. Si and Ca were detected in lower values when compared to the monazite but Nb was found to be more enriched in xenotime, exhibiting values up to 1.6 wt%. Unlike monazite, F contents in xenotime are negligible, which is plausible considering that fluorine radius is more similar to that of the LREE's. Also, in opposition to monazite, the actinides levels in xenotime are characterized by the predominance of U over Th. Values of the former are between 0.54 and 3.55 wt% and the latter between 0.31 and 1.5 wt%, both positively correlated with Pb.

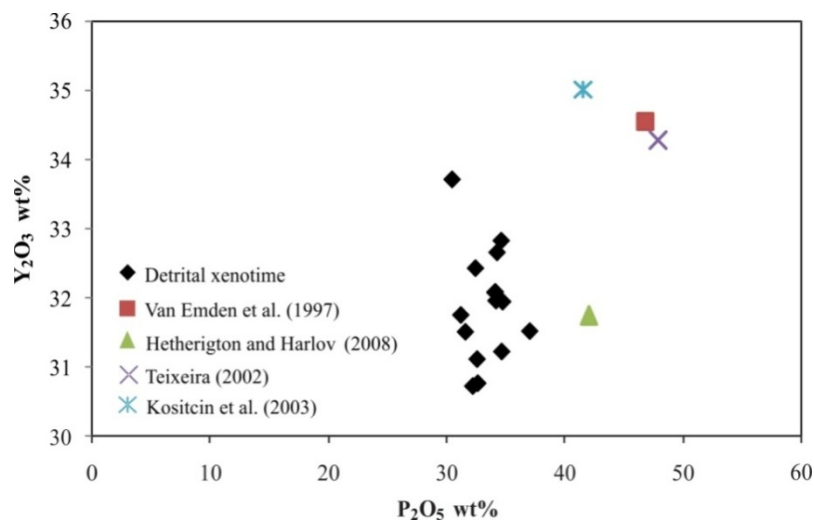


Figure 22 – Contents of Y_2O_3 vs. P_2O_5 from detrital xenotime in comparison with literature data.

Table 7 – EPMA analysis of detrital xenotime.

Sample Site n°	3	15	15	15	15	15	17	17	17
Sample	M_3_37	X_15_25	X_15_27	X_15_28	X_15_29	X_15_30	X_17_8	X_17_9	X_17_10
Wt%									
SiO ₂	0.661	0.039	0	0	0.424	0	0	0	0
CaO	0.063	0.011	0.061	0.016	0.028	0.185	0.036	0.108	0.015
P ₂ O ₅	30.719	31.939	32.423	31.954	30.761	33.705	31.218	32.07	31.747
FeO	0	0	3.761	0	0.057	0	0	0.012	0
PbO	0.587	0.547	0.364	0.37	0.651	0.533	0.602	0.316	0.323
UO ₂	3.553	1.551	0.571	0.538	2.798	1.537	1.569	0.65	1.203
ThO ₂	1.055	1.02	0.496	0.346	1.502	0.626	0.96	0.318	0.467
Nb ₂ O ₅	1.338	0.936	0.966	0.822	1.473	1.152	0.44	0.306	1.256
Y ₂ O ₃	32.188	34.686	32.412	34.127	32.607	30.459	34.604	34.04	31.187
La ₂ O ₃	0	0.028	0.022	0	0.011	0.041	0	0.023	0.003
Ce ₂ O ₃	0.017	0.079	0.086	0.054	0.096	0.017	0.068	0	0.024
Pr ₂ O ₃	0.053	0.008	0	0.057	0	0	0.07	0	0.005
Nd ₂ O ₃	0.22	0.271	0.219	0.313	0.369	0.331	0.181	0.605	0.222
Sm ₂ O ₃	0.398	0.213	0.076	0.37	0.508	0	0.291	0.598	0.555
Eu ₂ O ₃	0	0.005	0	0.032	0	0	0.01	0.086	0
Gd ₂ O ₃	3.035	2.257	2.759	2.905	3.241	1.006	2.686	3.694	3.336
Tb ₂ O ₃	0.85	0.821	0.875	0.952	0.978	0.878	0.759	0.893	1.048
Dy ₂ O ₃	4.471	3.841	4.459	4.606	4.681	4.574	4.138	5.333	5.411
Ho ₂ O ₃	1.092	0.912	1.261	1.11	1.171	1.15	1.026	1.103	1.07
Er ₂ O ₃	3.875	4.173	4.079	4.077	3.979	3.385	4.03	3.667	3.591
Yb ₂ O ₃	3.231	4.204	4.65	3.936	3.589	3.513	3.858	2.654	4.427
Lu ₂ O ₃	0.965	1.017	1.212	1.169	1.081	1.042	1.084	0.903	1.184
F	0	0	0.148	0	0.068	0.026	0	0.221	0
LREE	0.688	0.604	0.403	0.826	0.984	0.389	0.62	1.312	0.809
HREE	17.519	17.225	19.295	18.755	18.72	15.548	17.581	18.247	20.067
TOTAL REE	50.395	52.515	52.11	53.708	52.311	46.396	52.805	53.599	52.063
TOTAL	88.371	88.558	90.838	87.754	90.044	84.149	87.630	87.507	87.074
4 oxygens									
Si	0.025	0.001	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.003	0.000	0.002	0.001	0.001	0.007	0.001	0.004	0.001
P	0.995	1.018	1.004	1.024	0.988	1.078	1.015	1.023	1.030
Fe	0.000	0.000	0.115	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.006	0.005	0.003	0.004	0.006	0.005	0.006	0.003	0.003
U	0.030	0.013	0.005	0.005	0.024	0.013	0.013	0.005	0.010
Th	0.009	0.009	0.004	0.003	0.013	0.005	0.008	0.003	0.004
Nb	0.023	0.016	0.016	0.014	0.025	0.020	0.008	0.005	0.022
Y	0.655	0.695	0.631	0.687	0.658	0.612	0.707	0.683	0.636
La	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ce	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Pr	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Nd	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.004	0.002	0.008	0.003
Sm	0.005	0.003	0.001	0.005	0.007	0.000	0.004	0.008	0.007
Eu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Gd	0.038	0.028	0.033	0.036	0.041	0.013	0.034	0.046	0.042
Tb	0.011	0.010	0.011	0.012	0.012	0.011	0.010	0.011	0.013
Dy	0.055	0.047	0.053	0.056	0.057	0.056	0.051	0.065	0.067
Ho	0.013	0.011	0.015	0.013	0.014	0.014	0.013	0.013	0.013
Er	0.047	0.049	0.047	0.048	0.047	0.040	0.049	0.043	0.043
Yb	0.038	0.048	0.052	0.045	0.042	0.040	0.045	0.030	0.052
Lu	0.011	0.012	0.013	0.013	0.012	0.012	0.013	0.010	0.014
F	0.000	0.000	0.017	0.000	0.008	0.003	0.000	0.026	0.000
Total	1.969	1.971	2.026	1.973	1.980	1.934	1.980	1.990	1.962

Table 7 (continued)

Sample Site n°	18	18	18	18	18	18
Sample	X_18_16	X_18_18	X_18_19	X_18_20	X_18_21	X_18_22
Wt%						
SiO ₂	0.064	0.138	0.418	0	0	0.073
CaO	0.09	0.044	0.044	0.04	0.106	0
P ₂ O ₅	31.503	32.081	31.513	32.651	32.82	31.109
FeO	0.273	0	0	0.013	0	0
PbO	0.402	0.478	0.645	0.363	0.426	0.556
UO ₂	2.459	2.206	2.172	1.538	1.297	2.454
ThO ₂	1.025	1.208	1.311	0.583	0.756	0.863
Nb ₂ O ₅	1.108	1.603	1.149	0	1.603	1.37
Y ₂ O ₃	31.571	34.066	36.955	34.219	34.567	32.549
La ₂ O ₃	0.028	0.004	0.005	0.002	0.018	0
Ce ₂ O ₃	0.15	0.086	0.067	0.025	0.158	0.05
Pr ₂ O ₃	0	0.057	0	0.01	0	0.034
Nd ₂ O ₃	0.327	0.405	0.059	0.231	0.331	0.325
Sm ₂ O ₃	0	0.379	0.121	0.329	0.364	0.416
Eu ₂ O ₃	0.054	0	0.043	0.001	0.002	0
Gd ₂ O ₃	2.992	3.048	2.038	2.345	2.855	3.364
Tb ₂ O ₃	1.089	0.889	0.697	0.887	0.866	0.962
Dy ₂ O ₃	5.166	4.4	3.433	3.735	4.439	5.335
Ho ₂ O ₃	1.128	1.063	0.959	1.059	1.007	1.126
Er ₂ O ₃	3.456	3.786	4.091	3.968	3.747	3.893
Yb ₂ O ₃	2.958	3.054	3.766	4.563	3.136	3.536
Lu ₂ O ₃	1.05	0.947	1.005	1.029	0.925	1.013
F	0.105	0	0.061	0.072	0.063	0.042
LREE	0.559	0.931	0.295	0.598	0.873	0.825
HREE	17.839	17.187	15.989	17.586	16.975	19.229
TOTAL REE	49.969	52.184	53.239	52.403	52.415	52.603
TOTAL	86.954	89.942	90.526	87.633	89.459	89.052
4 oxygens						
Si	0.002	0.005	0.015	0.000	0.000	0.003
Ca	0.004	0.002	0.002	0.002	0.004	0.000
P	1.021	1.010	0.988	1.039	1.022	1.004
Fe	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.004	0.004	0.006	0.003	0.004	0.005
U	0.021	0.018	0.018	0.013	0.011	0.021
Th	0.009	0.010	0.011	0.005	0.006	0.007
Nb	0.019	0.027	0.019	0.000	0.027	0.024
Y	0.643	0.674	0.728	0.685	0.676	0.661
La	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001
Pr	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Nd	0.004	0.005	0.001	0.003	0.004	0.004
Sm	0.000	0.005	0.002	0.004	0.005	0.005
Eu	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Gd	0.038	0.038	0.025	0.029	0.035	0.043
Tb	0.014	0.011	0.008	0.011	0.010	0.012
Dy	0.064	0.053	0.041	0.045	0.053	0.066
Ho	0.014	0.013	0.011	0.013	0.012	0.014
Er	0.042	0.044	0.048	0.047	0.043	0.047
Yb	0.035	0.035	0.043	0.052	0.035	0.041
Lu	0.012	0.011	0.011	0.012	0.010	0.012
F	0.013	0.000	0.007	0.009	0.007	0.005
Total	1.971	1.966	1.985	1.973	1.967	1.974

Figure 23 exhibits the chondrite-normalized REE pattern of detrital xenotime. The pattern was found to be similar of those from literature data, where a constant ascendant trend in the LREE's is observed $[(La/Sm)_{CN} = 0.02]$, until an abrupt change in the trend is caused by a moderate negative Eu anomaly. $[(Eu/Eu^*)_{CN} = 0.05]$. Kositcin *et al.* (2003) states that negative Eu anomaly in xenotime is caused by the Eu-selective plagioclase and/or k-feldspar crystallization in the same melt from which xenotime is derived. The HREE's show a flat and smooth pattern characterized by five to six orders of magnitude enrichment over the original chondrite. The ratio $[(Gd/Lu)_{CN} = 0.33]$.

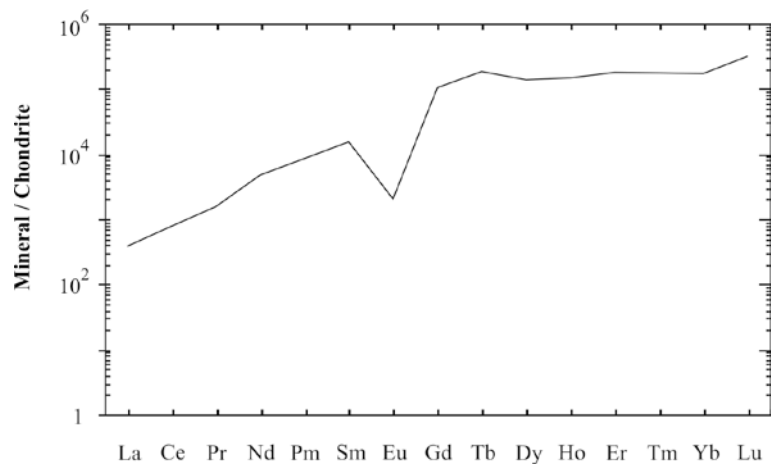


Figure 23– Chondrite-normalized REE patterns for detrital xenotime.

6.7 DISCUSSION

Several authors have studied REE mobility and behavior in sedimentary systems under various climates, as well as the alteration of REE-bearing minerals and REE-bearing rocks (Balashov *et al.* 1964; Nesbitt, 1979; Fleet, 1984; Humphris, 1984; Wood, 1990; De Siena, 1998; Aubert *et al.* 2001; Leyborne and Johansson, 2008; Goyne *et al.* 2010; Aide and Aide, 2012). Each study has its singularities, leading the authors to different conclusions but overlapping in one point: the lanthanides indeed are mobile at ambient temperature conditions. Balashov (1964) stated that “in continental systems, percolation of rain water through the rocks will result in low-temperature chemical weathering reactions that will

slowly break down the primary minerals, possibly resulting in mobility of the REE". He also noted that the dissolved lanthanides are most likely transported in the fluid phase in the form of carbonate, and perhaps organic complexes. Herrmann (1978), affirmed that "the stability of complexes with alkali carbonates and organic compounds increases from La to Lu. Therefore, a higher content of HCO₃ in natural waters will cause a higher solubility of the HREE compared with the LREE".

Humphris, (1984) postulated that no predictable trustful behavior can be outlined. It still seems to be true, as similar alteration processes produce different trends in REE mobility. The same author listed the main controls that should be given attention in order to decipher the REE behavior such as the type of material being weathered, the nature of the active alteration process, fluid composition, temperature, etc. These controls are also related to the abundances of REE in the unaltered rock, their relative stability with fluids, partitioning ratios of REE between minerals phases and fluid, the ability of the fluid to carry the lanthanide ions and the ability of secondary authigenic minerals to accommodate REE's released from primary REE-minerals.

Pearson's Rule is considered to be an important control on aqueous REE stability (Williams-Jones et al, 2012). The rule states that hard cations will bond preferentially with hard anions by means of ionic bond whereas soft, or polarizable, cations will bond with soft anions by means of covalent bonds. The definition of whether a cation is hard or soft is based on the ratio charge/ionic radio. The REE's occur mostly as trivalent cations and their ionic radii are relatively small (from La ~11.6 to Lu ~9.7 nm in eight-fold coordination) which characterize them as hard cations. The range of charge/radius ratio goes from La³⁺ = 2.56 to Lu³⁺ = 3.00. i.e., the bigger the atomic number the harder the cation is. Therefore HREE are more stable with hard anions than the LREE. Considering monovalent inorganic ligands that could be found in the system such as F⁻ and OH⁻, as well as divalent ligands CO₃²⁻ and P₂O₅²⁻, Pearson (1963) states that REE's would form the most stable complexes with F⁻ > OH⁻ and CO₃²⁻ > P₂O₅²⁻, all of them considered hard anions. Hence, the stability of complexes between REE's and the ligands aforementioned go higher along with the lanthanide contraction.

As reaffirmed by Fleet (1984) and De Siena (1998) the exact behavior of the REE's under weathering conditions is not fully understood and the idea that they are immobile has been changing as more and more authors verify that REE's indeed exhibit some mobility at ambient temperatures. For example, the pioneer study of Balashov *et al.* (1964) showed that the elements are not as stable as previously believed. They compared two groups of

sediments, one formed under arid and the other formed under humid conditions, and observed that the ones formed under humid conditions are remarkably more fractionated in terms of REE. They also observed that HREE's were more fractionated, suggesting that those form more stable bicarbonate and organic complexes than the LREE. Nesbitt (1979) carried out pioneer studies concerning granite chemical weathering and REE mobility by means of a systematic study of a granodiorite weathering profile. He found that the REE were progressively more enriched as the parental granite was more altered, specially the HREE which were 100 to 200% more enriched. Aubert *et al.* (2001) studying granite weathering and REE removal by waters and suspended loads also found that these elements were fractionated when considering soil, suspended loads and weathered granite. The HREE were found to be enriched preferably in the suspended loads rather than in the soil sampled from different depths.

The mobility and release of REE from its primary minerals seem to be directly correlated with a series of factors such as the composition of the meteoric waters, the presence or not of dissolved complexing anions (F, Cl, OH, CO₂), time span of sedimentary transport and physical abrasion, local climate, soil development, presence of organic matter, pH, etc. In this study we observe that the lowest totals, either of monazite or xenotime, were sampled from sites with abundant organic matter (mostly plant detritus and roots), and constant percolation by meteoric waters. A series of authors have investigated the influence of organic acids and other anions in mobilizing the REE's (Wood 1990; Leyborne and Johansson, 2008; Goyne *et al.* 2010; Aide and Aide, 2012) reporting that a number of complexing anions plus organic matter exert strong influence in the REE fractionation in sedimentary system. Wood (1990) stated that the REE in their trivalent form are classified as hard ions and they preferentially complex with hard ligands with highly electronegative trend to donate electrons such as F⁻, SO₄²⁻, CO⁻, PO₄³⁻ and OH⁻. Based on the original REE mineralogy of the SDGM, which contains easily-leachable REE minerals such as apatite, allanite and bastnäsite, it is suggested that the main ligands are F and CO₃, in addition to those that can be naturally found in surficial waters under oxic conditions such as CO⁻, HCO₃⁻ and OH⁻. The hydrolysis and ulterior complexation of REE³⁺ species with inorganic ligands takes place with all the REE's in a similar manner according to the following mechanism (Aide and Aide, 2012):



where Ln^{3+} is an REE^{3+} species and L^{n-} is an inorganic ligand with n ionic charge and γ is the stoichiometric coefficient. The inorganic complexes considered here are primarily F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} and OH^- due to the mineralogical reasons previously explained.

When hydrolysis and complexing with OH^- ligands is concerned, the Figure 24 exhibits that the various species are more stable as the atomic number increases along the lanthanide series, which is in agreement with our data in which the HREE-selective xenotime is more depleted than monazite, yielding low-totals under EPMA. It is also assumed that the prevailing pH conditions in this study case is circumneutral to slightly acidic due to the strong presence of organic matter and because the streams are formed by fluvial processes on a granitic massif.

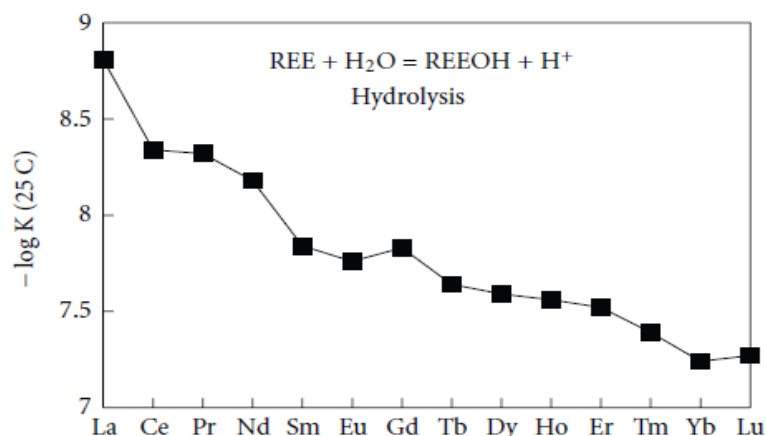


Figure 24 – Stability constants for REE hydrolysis complexes. After Klungness and Byrne (2000); In Aide and Aide (2012).

The other ligand we consider to be influent in monazite and xenotime weathering is fluorine, which has its source in the dissolved F-bearing minerals present in the granite such as fluorite, apatite and bastnaesite. The importance of fluorine complexes and REE was extensively investigated by Gramaciolli *et al.* (1999). According to these authors, the stability constants of the REE with fluorine complexes exhibit ionic radii dependence, in what it increases with decreasing ionic radius. For Y, the F-complexes are even more stable, even though its ionic radius is placed between Dy and Ho.

The other possible ligands are carbonate ions and carbonic acids. As can be seen in Figure 25 the stability constants for REE complexing with carbonate anions and carbonic acid at ambient temperature slightly increase with increasing atomic numbers.

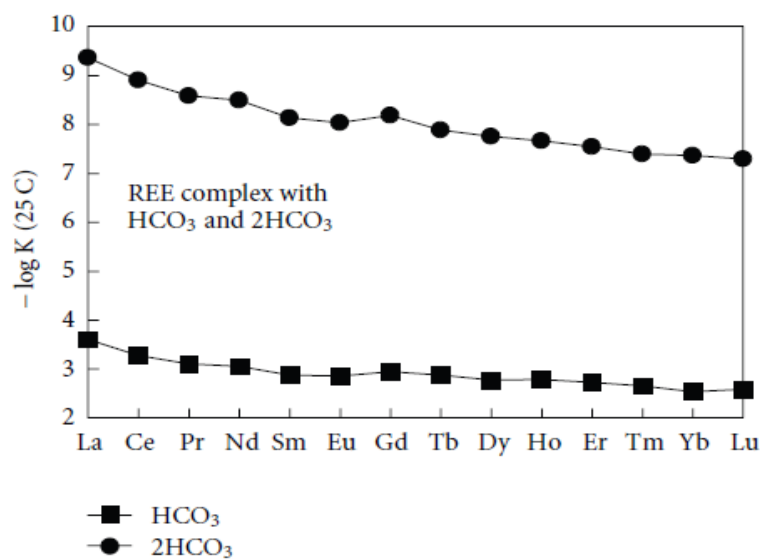


Figura 25 – REE stability constants for HCO_3 and 2HCO_3 . From Luo and Byrne (2004). In Aide and Aide (2012).

Sulfates and sulfides were not considered as potential ligands due to the absence of sulfide in the original mineralogy. Bilal *et al.* (1997) have reported pyrite and chalcopyrite as accessory minerals in the parental granite, but we consider these to be of minor importance due to its scarcity in the granite when compared with other accessories such as apatite, allanite, bastnaesite, monazite and xenotime.

Organic matter has been increasingly considered to be of major importance in the weathering of REE-bearing minerals and as complexing agents of REE ions. For example, the study of Stille *et al.* (2006) investigated the REE fractionation in river waters of a catchment in eastern France and noted that REE contents of streamlet waters originate from preferential dissolution of apatite. But the apatite-normalized stream water was still depleted indicating that another factor was depleting the system in REE and therefore controlling its fractionation. They found that the vegetation was acting as a sink for REE, especially for the LREE.

Primarily low-molecular weight organic acids (LMWOAs) can form stable complexes with lithogenic metals, acting as an important vector in mineral dissolution by: (i) donating H^+ to proton-promoted dissolution processes; (ii) forming inner-sphere surface complexes dislodging structural metals from the mineral surface; and (iii) forming aqueous metal-ligand complexes that reduce the relative solution saturation of the minerals undergoing dissolution (Furrer and Stumm, 1986; Drever and Stillings, 1997). Goyne *et al.* (2010) investigated the release of REE from apatite and monazite in the presence of both aliphatic and aromatic organic acids under oxic and anoxic conditions, in a lab-controlled environment. They found that citrates (a type of aliphatic organic acid) enhance mineral dissolution to the greatest

extent, reaching 40-fold or greater increase relative to ligand-free samples. Another example, carried out in more realistic conditions, is the study case of Tung and Johannesson (2010) who monitored the REE extraction from natural sandy sediments in the presence of unpurified organic compounds. They verified that REE complexing is more effective in the absence of other metal cations (Fe and Al) that out-compete REE's for strong binding sites on organic matter. MREE-enriched patterns are more frequent because the most frequent organic ligands in natural terrestrial waters are high-molecular weight dissolved organic carbon (humid acids) which preferentially bond with MREE's relative to HREE and LREE.

6.8 CONCLUSIONS

A number of factors favored the occurrence of monazite and xenotime as constituents of placers. The humid climate and the original mineralogy caused the SDGM to be potential for concentrating the aforementioned minerals, in what the weathering of the parental granite led to the accumulation of a heavy mineral assemblage enriched in monazite and xenotime. The study also revealed that the heavy mineral accumulations are strongly controlled by the local geomorphology. The most favorable sites to concentrate monazite and xenotime are related with low-slope regions within the Massif, in which quartz pebbles and cobbles are deposited along with millimetric heavy minerals by small rivers that drain the granite, forming placer deposits. The monazite/xenotime-bearing sediments are unconsolidated and easily disintegrates, which would be an advantage in the case of a mining operation. The assemblage includes other specimens that could be mined as co-products, specially zircon, magnetite, ilmenite, titanite and fergusonite.

The chemical analyses revealed that monazite is the most abundant REE-bearing mineral comprising around 1% of the sediments constitution, followed by xenotime representing around 0.4 - 0.5%. The total rock analyses carried out on the concentrates yielded LREE in higher amounts than HREE, reflecting the original accessory mineralogy of the granite. In these, monazite represents about 20% of the heavy minerals assemblage, whereas xenotime shares roughly 7%.

EPMA analisys revealed that both monazite and xenotime are more or less depleted in their REE contents, to a greater or lower extent dependent on the presence of clay minerals

and other ligands. Saprolite monazite is more enriched in REE than the detrital ones. The former possess an average of LREE contents of 62 wt% and the latter is slightly lower, around 54%. This difference is ascribed to the greater weathering of detrital monazite by organic acids and other complexing ligands with F and carbonates that are present in the sampled sites. Concerning the HREE contents, the situation is the opposite. Saprolitic monazite is depleted when compared with detrital ones, i.e., the HREE contents detected are up to 3% lower in monazite from saprolite zones, in which clay minerals are present as products of alteration. This difference is ascribed to the stronger willing of HREE to adsorb on the surface of clay minerals, explained by the Pearsons's Rule. The lower closure values for xenotime when compared with monazite (87% against 94%) is related with the greatest alteration of xenotime.

The results suggest that organic ligands do exert some influence in the alteration of detrital specimens. Xenotime sampled under the same conditions yielded even lower closure values than those from literature data and from monazite analyzed in this study. This is ascribed to the greater stability of fluorine, carbonate and organic complexes with MREE and HREE, major constituents in xenotime. The higher amount of porosity and fractures in xenotime crystals is also an evidence of the greater alteration of this mineral when compared with monazite. Assuming that monazite and xenotime are coeval and were released from the granite roughly at the same time, the chemical analyzes and physical aspect of the grains led to the conclusion that xenotime is being more readily weathered than monazite. Since monazite and xenotime possess considerable amounts of Th and U respectively, the issue of the alteration of the grains at ambient temperature is relevant and should be given attention, since these elements could be released to the supergene system.

In terms of composition, the placer deposits within the SDGM are potential for REE's. The total REE₂O₃ contents of the sediments range from 0.4 – 1.2 wt%. The LREE are about 4000-fold enriched over the chondrite, whereas the HREE are about 1000-fold enriched. In terms of distribution we noted that the most potential placers are restrict to the larger rivers that drain the Massif. The continuity of the heavy mineral accumulation along the rivers merits a more comprehensive investigation in order to establish the spatial distribution and occurrence of the placers. The Massif is large (45 km length) and extensively drained, so that the likelihood of finding more monazite, xenotime-bearing placers is high.

7. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O MGSD revelou ser interessante quanto às ocorrências de TR principalmente devido à sua variabilidade e teores significativos. Observou-se que vários processos, desde puramente ígneos, hidrotermais e até sedimentares, possibilitou o progressivo enriquecimento nos teores de TR dentro dos domínios do granito. Ressalta-se que o clima tropical úmido desempenhou papel fundamental na alteração química da rocha, proporcionando a acumulação dos minerais de TR nas zonas saprolitizadas da rocha, em depósitos de placer e nos horizontes argilosos.

Na fácies menos evoluídas do granito (biotita granito), a presença de uma mineralogia acessória rica em minerais de TR como monazita, xenotima e allanita, é evidência de que a composição do magma parental já apresentava teores consideráveis em ETR, que se fez presente na formação de tais minerais. Posteriormente, a interação da rocha com fluidos hidrotermais possibilitou a remobilização e reprecipitação dos ETR na forma de minerais secundários, os mais comumente observados sendo representados por fluorcarbonatos de TR como minerais do Grupo da Bastnaesita.

O clima tropical com alternância de estações secas e chuvosas favorece a atuação de processos de saprolitização que mostraram ser fator fundamental para a concentração de TR no MGSD. A alteração de minerais mais suscetíveis ao intemperismo como plagioclásio e feldspato resultam na formação de argilominerais que tem a capacidade de adsorver ETR, principalmente as pesadas. O horizonte essencialmente argiloso descrito no Córrego São Martiniano é autóctone, como resultado final dos processos de saprolitização da rocha em estágios avançados. O horizonte de solo imediatamente acima é algo argiloso, sendo que esta característica vai se perdendo na direção da superfície. A transição entre o horizonte argiloso rico em TR e o horizonte de solo acima é difuso e gradual, sendo difícil distinguir o limite exato. Somente nos locais onde o terreno torna-se menos íngreme é possível a acumulação dos horizontes argilosos, caso contrário, onde o terreno apresenta declividade acentuada, processos erosivos impedem a acumulação dos horizontes. As TR adsorvidas nos argilominerais são provenientes de minerais que facilmente se alteram e que têm altos teores de TR como allanita e bastnaesita, além de alguma alteração incipiente da própria monazita e xenotima. Estes argilominerais se depositam em regiões dentro do maciço onde o terreno torna-se mais aplainado e a energia hidráulica das drenagens diminui, de modo que possa haver sucessiva deposição das argilas ricas em TR.

O processo de alteração juntamente com processos de lixiviação tem como consequência final a acumulação de minerais resistentes como monazita e xenotima. Quando o são, juntamente com outros minerais pesados, formam os depósitos de *placer* concentrados através da atuação de processos aluvionares. A composição dos concentrados de minerais pesados detríticos é variável, sendo monazita o principal mineral TR seguido pela xenotima. Os demais constituintes são principalmente ilmenita, magnetita e zircão.

Figura 26 representa os padrões de TR dos materiais analisados, todos normalizados ao condrito. Vê-se que quanto mais alterado o material maior é o enriquecimento em TR, especialmente em TRP no caso do horizonte argilizado. O enriquecimento do saprolito quando comparado com o granito não alterado é mais pronunciado nas TRL, fato que pode ser explicado pela presença de minerais autigênicos de TR formados durante o processo de saprolitização, pela quantidade relativamente maior de monazita e xenotima que se comportam como resistentes. Quanto mais argilizado o material analisado vê-se que a quantidade em TRP é gradativamente maior, devido à tendência destes serem mais prontamente adsorvidos nas argilas.

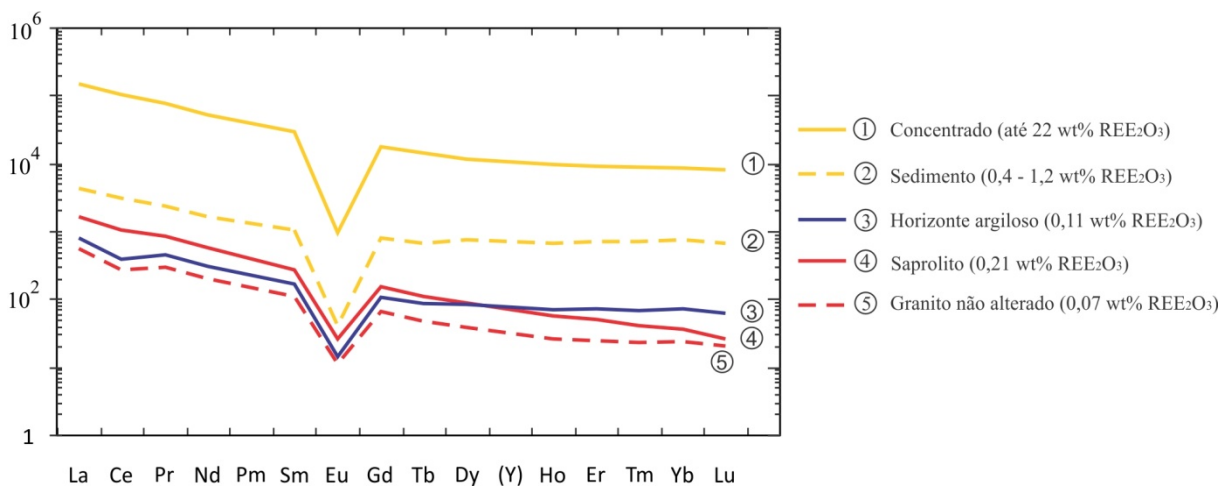


Figura 26 – Padrão de TR dos materiais estudados normalizados ao condrito.

Os concentrados de minerais pesados naturalmente contêm os maiores teores em TR, atingindo até 22wt%. O sedimento de drenagem vem logo após com teores de TR totais de até 1,2wt%. O saprolito apresenta teores médios consideráveis de até 0,21wt% sendo seguido pelo horizonte argiloso com 0,11wt% de REE₂O₃ em média. Apesar de o horizonte argiloso ser menos enriquecido que o saprolito, nas argilas há maior enriquecimento em TRP.

A Figura 27 faz uma comparação entre os teores de TR do saprolito e do horizonte argiloso com o biotita granito. No saprolito o enriquecimento em TRL é de até 3 vezes, com gradual diminuição em direção às TRP. No horizonte argilizado a situação se inverte, ou seja, as TRP estão mais enriquecidas, também em até 3 vezes.

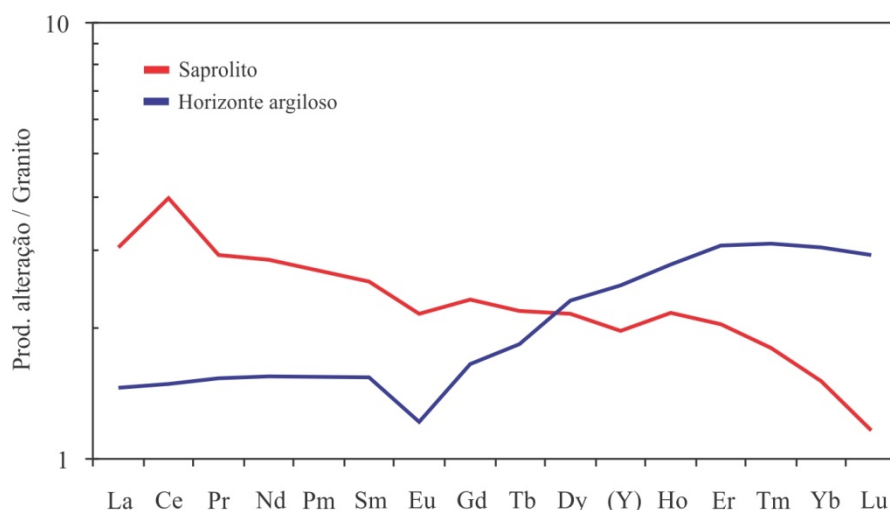


Figura 27 – Padrão de TR dos produtos de alteração normalizados com o biotita granito parental.

Os teores detectados colocam o MGSD em posição de equivalência com outros depósitos importantes já em exploração. Por exemplo, os teores de TR dos depósitos residuais da China são da ordem de 0,05 – 0,2 wt% (Kynicky *et al.* 2012), e estes são atualmente a principal fonte mundial de TRP. Como dito anteriormente, os teores detectados no saprolito e nos horizontes argilosos são de 0,21 e 0,11 wt% respectivamente, o que coloca o MGSD em posição privilegiada em se tratando de teores.

O aproveitamento dos depósitos de *placer* é relativamente simples, mas estes ocorrem em menor extensão, de forma mais restrita que as zonas saprolitizadas e os depósitos de adsorção iônica. Já o saprolito abrange uma área consideravelmente maior que os demais, por se desenvolver diretamente sobre todo o maciço. A situação mais propícia para um potencial aproveitamento econômico dos depósitos seria a exploração conjunta das zonas saprolitizadas e das zonas totalmente argilizadas depositadas pelas drenagens, pois estas selecionam mais TRP, tem maior distribuição espacial e os processos de beneficiamento são mais simples e menos onerosos quando comparados com mineração em rocha sã.

Pelas características do granito, como dimensões, teores, ocorrência de produtos de alteração ricos em TR e sua ampla distribuição, entende-se que o MGSD é potencial para ser aproveitado como fonte de TR.

8. REFERÊNCIAS

- Aide, M.T. & Aide, C. **2012** Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. ISRN Soil Science. 11p.
- Alvarenga, C.J.S.; Botelho, N.F.; Dardenne, M.A.; Campos, J.E.G.; Martins, F.A.L.; Menezes, P.R. & Moura, M.A. **2000** Magmatic and stratigraphic evolution of a Paleo/Mesoproterozoic syn-rift to post-rift basin: example of the Araí Basin. Brazil. In: Intern Geol Congress 2000. Rio de Janeiro. Abstracts – CDROM.
- Andreoli, M.A.G. *et al.* **1994**. The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa: implications for REE-Th-Cu mineralization in charnockite-granulite terrances. *Econ.Geol.* 89, 994–1016.
- Araújo Filho, J.O.; Elton, L.D.; Moura, M.A.; Bühn, G. & Matteini, M. **2007** Trabalho final de graduação, Projeto Jaú-Peixe. Mapeamento geológico 1:50.000 das folhas Jaú e São Salvador. Universidade de Brasília.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A. **2001** REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 65, Issue 3, 387–406.
- Balashov, Yu. A., Ronov, A.B., Migdisov, A.A. and Turanskaya, N.V. **1964**. The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. *Geochemistry (U.S.S.R.)*, 5, 951-969.
- Baldwin, J.A.; Bowring, S.A.; Williams, M.L.; Mahan, K.H. **2006** Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos*, 88,173–200.
- Bao, Z. & Zhao, Z. **2008** Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geol. Rev.*, 33, 519-535.
- Bau, M. **1991** Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93: 219-230.
- Boynton, W.V. **1984** Geochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*. p. 63-114.
- Bilal, E. **1991** Étude de Deux Massifs de La Province de Granitique Stannifère de l'Etat de Goiás – Brésil – et des Formations Métasomatiques Associées aux Minéralisations en Sn et Be. École des Mines de Saint-Etienne. Tese (Doutorado). 382 p.
- Bilal, E.; Moute, J.; Botelho, N.F.; Marini, O.J.; Andrade, G.F. **1997** Geochemistry of two Proterozoic A-type Granites of Goiás State. Brazil: possible links with rapakivi series. *Anuário da Acad. Bras. Ciênc.* 69: 349-365.

- Chang, L.; Howie, R.A. & Zussman, J. **1996** Rock forming minerals – volume 5B – Non silicates – sulphates, carbonates, phosphates and halides (2 Ed.). London, Longman Group Limited. 383p.
- Dardenne, M.A. **2000** The Brasilia Fold Belt. *In*: Cordani, U.G.; Milani, E.J.; Thomas Filho, A. & Campos, D.A. (Eds). Tectonic Evolution of South America. 31 Int. Geol. Cong.. Rio de Janeiro. 231-263.
- De Siena, C. *et al.* **1998** Quantitative assessment of REE mobility during weathering of granite under continental Mediterrean climate. 16^o World Congress of Soil Science, Italy.
- Della Ventura, G. *et al.* **1996** Monazite-huttonite solid solution from the Vico Volcanic Complex, Latium, Italy. *Mineralogical Magazine*, 751-758.
- Drever, J.I.; Stillings, L.L. **1997** The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 167-181.
- Fleet, A.J. **1984** Aqueous and sedimentary geochemistry of the Rare earth elements. *In* Henderson. P. (ed.) *Rare Earth Elements Geochemistry. Developments in Geochemistry 2.* Elsevier. Amsterdam. 343-369.
- Föster, H.J. **1998** The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series. *American Mineralogist*, 83, 259-272.
- Franz, H.J.; Andrehs, G. & Rhede, D. **1996** Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *European Journal of Mineralogy*, 8, 1097-1118.
- Furrer, G.; Stumm, W. **1986** The coordination chemistry of weathering. I. Dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 50, 1847-1860.
- Garnett, R.H.T. & Bassett, N.C. **2005** Placer Deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*: 813-843.
- Gary, M.; McAfee Jr, R.; Wolf, C.L. **1977** Glossary of Geology. American Geological Institute, Washington D.C. 805 p.
- Goyne, K.W.; Brantley, S.L.; Chorover, J. **2010** Rare Earth element release from phosphate minerals in the presence of organic acids. *Chemical Geology*, 278, 1-14.
- 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. *Eur J Mineral* December v. 11 no. 6, 983-992.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A. and Wildeman, T.R., **1968** Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. *In*: Henderson. P. (ed.) *Rare Earth Elements Geochemistry. Developments in Geochemistry 2.* Elsevier. Amsterdam, p. 10.

- Hassan, M.A. **2005** Characteristics of gravel bars in ephemeral streams. *Journal of Sedimentary Research* 75. 29–42.
- Hetherington, C.J.; Harlov, D.E. **2008** Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hydra anorthosite massif, southwestern Norway: mechanics and fluid chemistry. *American Mineralogist* 93, 806–820.
- Humpfriss, S.A. **1984** The Mobility of the Rare Earth Elements in the Crust. In: Henderson, P. (ed.) *Rare Earth Elements Geochemistry. Developments in Geochemistry* 2. Elsevier. Amsterdam. 317-342.
- Klungness, G.D.; & Byrne, R.H. **2000** Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*. vol. 19. no. 1 99–107.
- Kositcin, N. *et al.* **2003** Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (67)4. 709-731.
- Lalomov, A.; Bochneva, A. **2008**. Heavy mineral placers of fluvial-lacustrine Oligocene paleosystem of West Siberia plain MRD-12 Fluvial palaeo-systems: evolution and mineral deposits. *International Geological Congress*. Oslo.
- Latrubesse, E. & Carvalho, T. **2006**. *Geomorfologia do Estado de Goiás e Distrito Federal*. Goiânia: Secretaria de Indústria e Comércio. 127 p.
- Littlejohn, A.L. **1981** Alteration products of accessory allanite in radioactive granites from the Canadian Shield. *Geological Survey of Canada Professional Paper – Current Research*. Part B. Paper 81-1B. p. 95-104.
- Long, K.R.; Van Gosen, B.S.; Foley, N.K. & Cordier, Daniel. **2010**. The principal rare earth elements deposits of the United States – A summary of domestic deposits and a global perspective: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5220. 96 p.
- Luo, Y.R. & Byrne, R.H. **2004** Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 68. no. 4 691–699.
- Macambira, M.J.B. **1983** Ambiente geológico e mineralizações associadas ao Granito Serra Dourada (extremidade meridional) - Goiás. *Dissertação (mestrado)*. Universidade Federal do Pará. Belém. Brazil. 132p.
- Mariano, A.N. **1989** Economic Geology of Rare Earth Minerals. In: Lippin, B.R. & McKay GA (Eds.). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy*, Vol 21, Washington. Mineralogical Society of America, 309-337.
- Marini, O.J.; Dardenne, M.A.; Faria, A. **1977** Contribuição à geologia do Pré-Cambriano na porção central de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*. São Paulo. V.7 (4):304-324.

- Marini, O.J.; & Botelho, N.F. **1986** A Província de Granitos Estaníferos de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*. v. 16. 119-131.
- Marini, O.J.; Botelho, N.F. & Rossi, Ph. **1992** Elementos terras raras em granitóides da província estanífera de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 22, 61-72.
- Marini, O.J.; Fuck, R.A.; Dardenne, M.A.; Danni, J.C.M. **1984** Província Tocantins: setores central e sudeste. In: ALMEIDA, F.F.M & HASUY, Y. coord. *O Precambriano do Brasil*. São Paulo. Edgard Blücher. 205-264.
- Murakami, H., & Ishihara, S. **2008** REE mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the Sanyo belt, SW Japan and southern Jiangxi province, China. *Resource Geol.*, 58, 373-401.
- Nesbitt, H.W. **1979** Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206-210.
- Nesbitt, H.W.; & Young, G.M. **1982** Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element geochemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Ni, Y.; Hughes, J.M.; Mariano, A. N. **1995** Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80, 21-26.
- Pearson, R.G. **1963** Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society* 85: 3533-3539. In: Williams-Jones, A.E.; Migdisov, A.A. & Samson, I.M. *ELEMENTS*, October 2012, v. 8, p(5): 356.
- Pimentel, M.M.; Heaman, L.; Fuck, R.A.; & Marini, O.J. **1991** U-Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing Continental-type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Research* 52: 321-335.
- Putnis, A. **2002** Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 66, 689–708.
- Rapp, R.P.; Watson, E.B.; **1986**. Monazite solubility and dissolution kinetics: Implications for the thorium and light rare earth geochemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 94: 304-316.
- Rosenblum, S. & Fleischer, M. **1996** The distribution of rare-earth elements in minerals of the monazite family. U.S. Geological Survey, Bulletin 2140.
- Sanematsu, K. *et al.* **2009** Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol.60 (11/12), 527-558.
- Scherrer, N.C.; Engi, M.; Gnos, E.; Jakob, V. & Leichti, A. **2000** Monazite analysis: from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 80. 93-105.

- Stille, P. *et al.* **2006** The impact of vegetation on fractionation of rare earth elements(REE) during water–rock interaction. *Journal of Geochemical Exploration*. vol. 88 (n° 1-3). 341-344.
- Teixeira, L.M. **2002** Caracterização de Minerais Portadores de Terras Raras e sua Aplicação à Petrologia e Geocronologia de Granitos das Subprovíncias Tocantins e Paranã – Goiás. Tese (Doutorado). Universidade de Brasília.
- Tang, J.; Johannesson K.H. **2010** Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 6690–6705.
- Van Emden, B.; Thorbener, M.R.; Graham, J. & Lincoln, F.J. **1997** The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in Western Australia. *Can Min.* 35. 95-104.
- Wagani, I. & Pagel, M. **2011** Detrital monazite in the Tim Merso Basin, Niger: Provenance and contribution to the uranium budget in siliciclastic sediments. *The Canadian Mineralogist*, 49, 487-501.
- Wark, D.A. & Miller, C.F. **1993** Accessory mineral behavior during differentiation of a granite suite: Monazite, xenotime and zircon in the Sweetwater wash pluton, southeastern California, USA. *Chemical Geology*, 110, 49-67.
- Williams-Jones, A.E.; Migdisov, A.A. & Samson, I.M. **2012** ELEMENTS, October 2012, v. 8, p(5): 355-360.
- Wood, S.A. **1990** The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82, 159-186.
- Wu, C.; Huang, D. & Guo, Z. **1990** REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan area, Jiangxi province. *Acta Geol. Sinica*, 3, 193-210. In: Goyne, K.W.; Brantley, S.L. & Chorover, J. **2010** Rare earth element release from phosphate minerals in the presence of organic acids. *Chemical Geology*, 278, 1-14.
- Wyllie, P.J.; Jones, A.P.; & Deng, J. **1996** Rare earth elements in carbonate-rich melts from mantle to crust. In: Jones, A.P.; Wall, F. & Williams, C.T. **1996** Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits Mineralogical Society Series 7. Chapman and Hall, London, p.82.