

Plúton Desemborque: exemplo de corpo a metais raros (Nb, Zr, Hf) e estanho no estado de São Paulo

*Ronaldo Mello Pereira¹, Ciro Alexandre Ávila², Julio Cezar Mendes³,
Reinner Neumann⁴ & Cassiano Castro⁵*

Resumo O Plúton Desemborque, um corpo circunscrito, de forma aproximadamente circular, situado no sul do Estado de São Paulo, tem área aflorante de 50 km² e é representado por um biotita sienogranito, provavelmente, relacionado ao evento Neoproterozóico III. Teores significativos de K₂O e Na₂O, juntamente com o baixo conteúdo de CaO, altas razões Fe/Mg, altos valores de SiO₂ e de elementos traços como Zr, Nb e Y, atestam a afinidade alcalina do granito que pode ser classificado como do tipo A. Os teores elevados de Y refletem a presença de fases acessórias como allanita, columbita e, talvez, xenotímio. Processos de alteração tardi a pós-magmáticos do tipo metassomatismo sódico, greisenização, epidotização, sulfetização e martitização afetaram partes do corpo. Columbita, zircão com alto conteúdo em háfnio e cassiterita da associação de minerais acessórios do Plúton Desemborque foram analisados semiquantitativamente (teores em peso) por MEV-EDS. O Nb₂O₅ da columbita varia de 75,4% a 58,9% e o Ta₂O₅ de 2,1% a 13,7%. A principal inclusão mineral presente corresponde a mica (biotita?). O zircão, com HfO₂ entre 12,6% e 15,6% (~ 15 mol. % HfSiO₄), foi classificado como um zircão hafnífero. A torita e a uraninita são as principais exsoluções presentes, sendo as inclusões de: magnetita, quartzo, mica, tremolita, monazita, xenotímio e bastnäsita (?). Teores mais altos de HfO₂ (21,7%) só foram encontrados em zircão hospedado na cassiterita. A cassiterita tem teores de SnO₂ entre 98,3% e 99,5%, Ta₂O₅ de 0,4% a 0,6% e Nb₂O₅ entre 0,0% e 0,3%. As principais inclusões minerais são de: columbita, magnetita, ilmenita, wolframita, ilmenorutilo, zircão hafnífero e ítrio-columbita. Preliminarmente, o Plúton Desemborque se aproximaria do modelo dos granitos peralcalinos mineralizados a metais raros com tendência a formar depósitos ou ocorrências de Nb e ETR. Os empecilhos para essa classificação seriam as ausências de quimismo peralcalino apresentado pelo corpo e dos típicos minerais de Y (xenotímio) e terras raras (monazita) associadas ao granito. Estes minerais (xenotímio, ítrio-columbita, monazita e bastnäsita) somente ocorrem inclusos nos cristais de cassiterita e de zircão.

Palavras-chave: Plúton Desemborque, granito com metais raros, columbita, zircão hafnífero, cassiterita.

Abstract *Plúton Desemborque: exemple of a rare metal (Nb, Zr, Hf) and tin body in São Paulo State.* The Desemborque pluton shows a biotite sienogranite composition and crops out in the southernmost part of the São Paulo State, in an area of ca. 50 km². It has a circular shape and is probably correlated to the Neoproterozoic III orogenic event. High SiO₂, K₂O, Na₂O and trace elements (Nb and Y) values, low CaO contents and high Fe/Mg ratios point to the alkalic affinity of this singular A-type body. High Zr and Y concentrations are associated with the occurrence of important accessory minerals like zircon, allanite, columbite and possibly xenotime. The Desemborque pluton accessory phases (columbite, cassiterite and hafnian zircon) were analyzed by SEM-EDS. The columbite Nb₂O₅ and Ta₂O₅ contents range from 75.4 to 58.9 wt% and 2.1 to 13.7 wt%, respectively. This mineral presents mica (biotite?) as solid inclusion phase. The hafnian zircon HfO₂ values vary from 12.6% to 15.6 wt% (~ 15 mol. %) HfSiO₄. Thorite, uraninite, magnetite, quartz, mica, tremolite, monazite, xenotime and bastnäsite (?) were found as exsolutions and inclusions into the hafnian zircon. Zircon inclusions hosted in cassiterite crystals present the highest HfO₂ values of 21.7 wt%. The analyzed cassiterite grain shows 98.32% to 99.46 wt% SnO₂, 0.40% to 0.60 wt% Ta₂O₅ and 0.0% - 0.30 wt% Nb₂O₅ and columbite, magnetite, ilmenite, wolframite, ilmenorutile, hafnian zircon and yttrio-columbite were the solid inclusions detected in this mineral. The Desemborque pluton resembles rare metals peralkaline granites mineralized in Nb and REE. Meanwhile, Y and REE enriched minerals, as xenotime and monazite, were not ostensibly found in the focused granite.

Keywords: Plúton Desemborque, rare metal granite, columbite, hafniferous zircon, cassiterite.

INTRODUÇÃO O Maciço Granítico Guaraú foi pesquisado pelo IPT do Estado de São Paulo nos anos 80 (Oliveira *et al.* 1987, Silva 1989), objetivando caracterizar o seu potencial em metais base. Posteriormente,

1 - Faculdade de Geologia, UERJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mails: rmello@uerj.br, rmellouerj@hotmail.com

2 - Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: avila@mn.ufrj.br

3 - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: julio@geologia.ufrj.br

4 - Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT). Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: rneumann@cetem.gov.br

5 - Pós-Graduação em Análises de Bacias e Faixas Móveis FGEL/UERJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: castrogeol@hotmail.com

as folhas topográficas (IBGE 1:50.000) Jacupiranga e Rio Guaraú foram estudadas pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Vasconcelos *et al.* 1999a, b) sendo efetuado nas mesmas um amplo programa de reconhecimento geológico, centrado no mapeamento e amostragem por concentrados de bateia e sedimentos de corrente (Lopes Jr. *et al.* 1999). Em 2003, em continuação ao programa exploratório voltado para a avaliação do potencial em metais raros de granitos intrusivos na Faixa Ribeira, que vem sendo desenvolvido pelo Departamento de Geologia Aplicada da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FGEL/UERJ), resolveu-se reavaliar o Maciço Granítico Guaraú, um dos diversos corpos de composição alcalina encontrados na porção sul do Estado de São Paulo. A partir desse estudo, novos dados prospectivos foram obtidos, sendo acrescentados à sùmula mineralógica da área dois minerais não reportados anteriormente e que correspondem a columbita e ao zircão hafnífero (Pereira *et al.* 2003a).

Este trabalho objetiva caracterizar sob os aspectos geoquímico e mineralógico o Plúton Desemborque, um corpo com metais raros (Nb, Zr, Hf) e estanho, de forma a possibilitar uma nova abordagem sobre o potencial metalogênico dos granitos tipo A distribuídos pela região sul-sudeste brasileira.

CONTEXTO GEOLÓGICO A região estudada está localizada na porção sul do Estado de São Paulo e encontra-se inserida no que foi definido como Região de Dobramentos Sudeste (Almeida *et al.* 1976), Província Estrutural Mantiqueira (Hasui & Oliveira 1984) ou Bloco Tectônico Iguape (Passareli 2001). Ela é formada pelos domínios tectônicos da Faixa Ribeira e Costeiro, limitados entre si pela zona de cisalhamento dextral Lancinha-Cubatão (Vasconcelos *et al.* 1999a). A Faixa Ribeira, que se dispõe a norte desta zona de cisalhamento, é constituída por rochas metavulcano-sedimentares do Grupo Açungui e do Complexo Embu. O Domínio Costeiro aflora, por sua vez, a sul da zona de cisalhamento e compreende as rochas vulcano-sedimentares da Formação Capiru, da Sequência Turvo-Cajati, da Formação Setuva e da Sequência Cachoeira (considerada como do tipo *greenstone belt*), os metagabros e metanortositos do Complexo Serra Negra e os gnaisses do Complexo Gnáissico-Migmatítico (Vasconcelos *et al.* 1999a). Neste contexto está inserido o plúton Desemborque, um dos numerosos corpos pertencentes à Suíte Intrusiva Serra do Mar de Kaul & Cordani (1994) cuja idade (U/Pb) de magmatismo, próxima de 580 ± 20 Ma (Kaul 1997), permitiria o enquadramento desses corpos no Neoproterozóico III.

De maneira mais localizada, afloram na área de entorno do Plúton Desemborque os seguintes litotipos: biotita gnaisses de composição granítica com porfiroclastos oclares de feldspato potássico róseo e hornblenda biotita gnaisses tonalíticos a graníticos, mesocráticos a leucocráticos com freqüentes *boudins* de rochas ultramáficas, ambos pertencentes ao Complexo Gnáissico-Migmatítico; biotita-quartzo xisto cinza

escuro, cortado por veios e bolsões de quartzo e biotita gnaisse, com enclaves de rochas calciossilicáticas (tremolitos e diopsiditos), da Sequência Turvo-Cajati. Encontram-se, subordinadamente, diques de diabásio, riolito e de lamprófiro, bem como depósitos cenozóicos representados por sedimentos de planícies aluvionares e depósitos coluvionares.

PLÚTON DESEMBORQUE

Aspectos de campo e petrográficos O Maciço Granítico Guaraú é constituído por duas unidades faciológicas: um biotita sienogranito, de cor cinza clara, situado na parte norte do maciço (Unidade Desemborque) e um biotita álcali-feldspato granito, de cor rósea, localizado na parte central e sul (Unidade Azeite). O maciço tem aproximadamente 115 km² de área aflorante, forma alongada e irregular e apresenta-se disposto segundo a direção NE-SW. Interpretações de imagens de satélite efetuadas no presente trabalho acusaram uma série de estruturas circulares que, provavelmente, correspondem a *plugs* e *stocks* de um ou mais corpos graníticos situados dentro do âmbito do maciço. Blocos dos dois principais litotipos constituintes encontrados nas drenagens locais associados a outros, de granitos equigranulares, finos e de cores diversificadas (cinza médio, esbranquiçada e avermelhada), reforçaria a inferência da presença de outros corpos ou fácies na constituição do maciço.

O Plúton Desemborque (Fig. 1), que corresponde ao que foi definido anteriormente por Oliveira *et al.* (1987) como Unidade Desemborque, perfaz cerca de 50 km² de área e é formado por biotita sienogranitos equigranulares, de granulação média a fina, localizada com a presença de grãos maiores de quartzo e, raramente, de mesopertita e plagioclásio. A forma do corpo é aproximadamente circular, fato que também pode ser observado no mapa gamaespectrométrico, fruto do levantamento aerogeofísico realizado na região (Vasconcelos *et al.* 1999). Há a quase total ausência de enclaves xenolíticos das rochas encaixantes no Plúton Desemborque.

As rochas do Plúton Desemborque foram afetadas de forma incipiente por metassomatismo sódico e por greisenização (Oliveira *et al.* 1987). Petrograficamente, suas rochas apresentam-se constituídas por mesopertita e ortoclásio peritítico, quartzo, e plagioclásio, este último demonstrando efeitos de saussuritização. A mica verde escura (biotita?), sempre em teores inferiores a 5%, corresponde ao principal mineral máfico. Dentre os minerais acessórios destacam-se a magnetita, allanita, zircão, fluorita e minerais opacos. Em alguns locais (e.g. na borda oeste) há certo enriquecimento em allanita (?) que faz com que se considere a possibilidade da presença de uma fácies específica do granito.

A esse corpo relacionam-se alguns poucos greisens que, no geral, apresentam granulação milimétrica a submilimétrica, tons acinzentados e constituídos por quartzo, biotita verde e castanha, mica verde clara e branca, com zircão, fluorita, topázio, esfalerita e cassiterita como os principais minerais acessórios (Oliveira

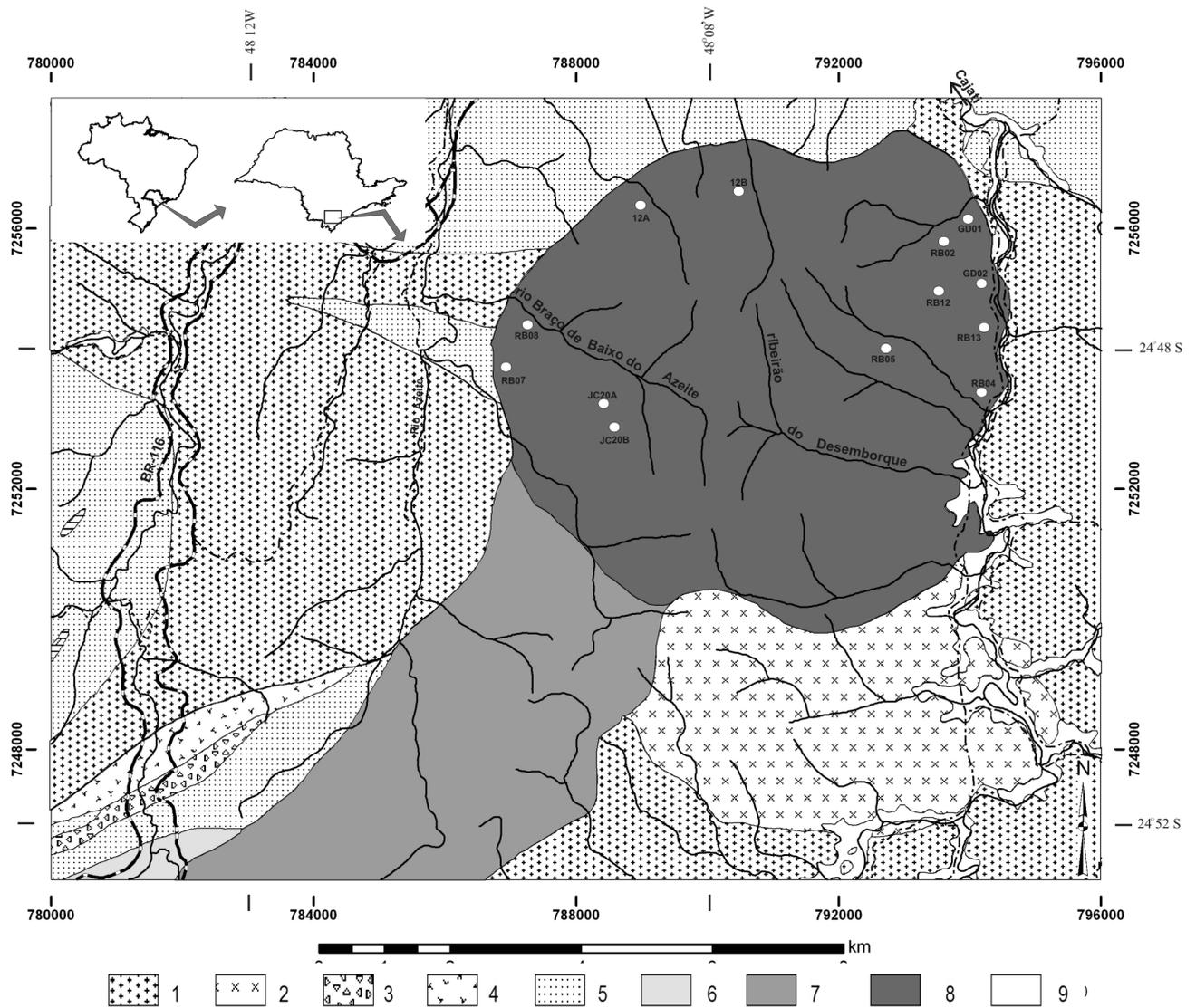


Figura 1 - Mapa de localização e geológico do Plúton Desembarque. 1 = hornblenda biotita gnaisses tonalíticos a graníticos; 2 = biotita gnaisses de composição granítica; 3 = migmatito ocelar; 4 = gnaisses e migmatitos paraderivados com calciossilicáticas e dolomitos; 5 = biotita-quartzo xisto, cinza escuro e biotita gnaisses, contendo tremolitos e diopsiditos (Seqüência Turvo-Cajati); 6 = biotita monzogranito; 7 = biotita álcaligranito róseo (Unidade Azeite); 8 = biotita sienogranito cinza (Plúton Desembarque); 9 = depósitos sedimentares aluviais; O GD01 = ponto com análise química. Adaptado de Vasconcelos et al. 1999.

et al. 1987).

Epidotização, sulfetização e os outros processos de alteração hidrotermal já citados anteriormente são comuns nessa unidade. Os estudos mineralógicos em amostras de concentrados de bateia permitiram inferir, através da identificação de cristais de magnetita transformados em martita, que na borda leste do corpo houve a atuação de um outro processo de alteração hidrotermal que corresponde a martitização.

Evidências de processos deformacionais pouco intensos atuando sobre o corpo granítico são mostradas pelo quartzo e feldspatos, que mostram bordos serrilhados e extinção ondulante.

Aspectos geoquímicos Treze análises químicas de

rocha total são apresentadas no presente trabalho, tendo sido quatro delas selecionadas e dosadas para elementos terras raras (Tab. 1).

Elementos maiores e traços foram dosados no Laboratório de Fluorescência de raios X do Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, através de espectrômetro de fluorescência de raios X Philips PW2400, com tubo de Rh. A perda ao fogo foi obtida através da obtenção do peso da amostra antes e depois da mesma ser aquecida a 950°C por meia hora. Os elementos maiores foram detectados a partir da fusão de 1,2g de pó do material com tetraborato de lítio. Os elementos traços foram determinados em 7g do pó da amostra, prensada com 1g de aglutinante wax. Elementos terras raras foram analisados no labo-

Tabela 1 - Análises químicas de elementos maiores (% em peso) e elementos traços (incluindo ETR), em ppm, para amostras do Plúton Desembarque.

	12A	12B	GD01	GD02	JC20A	JC20B	RB02	RB04	RB05	RB07	RB08	RB12	RB13
SiO ₂	76,17	76,25	77,15	76,96	78,27	76,84	76,45	77,24	76,50	77,90	77,16	77,10	76,12
TiO ₂	0,04	0,04	0,01	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07	0,06	0,04	0,04
Al ₂ O ₃	12,74	12,65	13,17	12,90	12,55	12,54	13,14	12,71	12,95	12,46	12,17	12,94	13,12
Fe ₂ O ₃ t	1,35	1,54	1,39	1,44	1,34	1,22	1,06	1,00	1,30	1,10	1,27	0,72	1,05
MnO	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
MgO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
CaO	0,43	0,45	0,41	0,39	0,29	0,37	0,41	0,07	0,49	0,03	0,30	0,45	0,46
Na ₂ O	4,13	4,24	4,27	4,09	4,06	4,28	4,24	4,08	4,25	4,09	4,12	4,12	4,29
K ₂ O	4,44	4,46	4,38	4,58	4,46	4,50	4,63	4,49	4,47	4,30	4,35	4,67	4,70
P ₂ O ₅	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
LOI	0,42	0,50	0,25	0,32	0,22	0,38	0,73	0,60	0,56	0,50	0,64	0,65	0,60
Total	99,75	100,16	101,0	100,74	101,2	100,1	100,73	100,26	100,61	100,48	100,10	100,71	100,40
Rb	434	391	416	403	318	323	520	496	479	357	392	432	447
Ba	290	298	321	276	299	315	278	255	285	277	282	269	248
Sr	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Nb	67	62	61	58	55	48	62	66	75	44	66	67	70
Zr	104	104	117	97	130	142	144	174	187	207	240	160	174
Y	186	155	156	139	178	216	206	98	217	70	152	181	214
Ga	21	20	20	20	20	20	28	31	29	31	34	30	33
La	-	-	23,60	21,10	93,60	83,60	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	59,90	50,70	106,20	107,10	-	-	-	-	-	-	-
Pr	-	-	7,61	6,32	18,01	17,37	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	28,40	24,80	62,20	62,70	-	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	8,80	7,40	15,30	15,90	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	0,05	0,05	0,14	0,11	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	9,78	8,47	14,23	15,72	-	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	2,43	2,01	3,09	3,64	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	15,75	13,21	18,33	19,98	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	3,52	2,66	3,63	3,83	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	12,19	9,47	11,54	11,60	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	2,06	1,64	1,87	1,90	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	14,91	11,17	12,09	11,93	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	2,35	1,72	1,77	1,84	-	-	-	-	-	-	-
ETRt TR	-	-	191,30	160,67	362,00	357,22	-	-	-	-	-	-	-

Amostras analisadas na UFRJ para este trabalho.

ratório Acme (Analítica Laboratórios Ltda, Vancouver, Canadá) por meio de equipamento ICP-MS, onde os teores de ETR foram obtidos a partir da fusão de 0,5g de amostra com LiBO₂.

Os dados apontam que as amostras estudadas são ácidas, com pequena variação nos teores de SiO₂, de 75,4% a 78,3%. Tal homogeneidade na composição está também evidenciada pelas concentrações dos outros elementos maiores. A classificação química das rochas

indica que se trata de granitos com pequena variação composicional. Os altos teores de K₂O e Na₂O caracterizam o granito como alcalino e caráter peraluminoso, conforme pode ser visto na figura 2. Teores significativos de K₂O e Na₂O juntamente com baixo conteúdo de CaO, altas razões Fe/Mg, altos conteúdos de elementos traços como Nb e Y atestam a afinidade alcalina do granito estudado, que pode, desta maneira, ser classificado como sendo tipo A (Whalen *et al.* 1987).

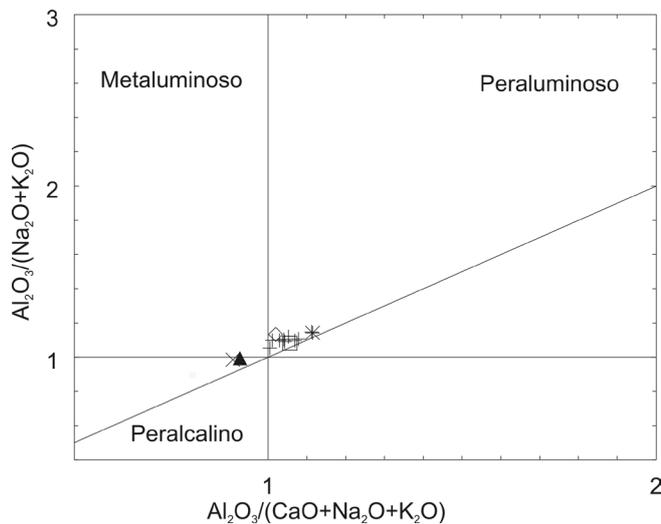


Figura 2 - Diagrama de Shand para o Plúton Desemborque. (+) - amostras do Plúton Desemborque; Média das análises do: (*) - Granito alcalino Fawwarah, Arábia Saudita (Kamili & Criss 1996); (▲) - Granitos Rondonianos (Bettencourt et al. 1987); (x) - Granito Correias, São Paulo (Goraieb & Oliveira, 1990); (✱) - Granito alcalino Suzhou, China (Wang et al. 1996); (□) - Albita granito da Namíbia (Pirajno & Jacob 1987). Análises por FRX efetuadas na UFRJ.

A figura 3 apresenta diagramas de variação para alguns dos elementos analisados. O Fe_2O_3t foi escolhido como índice de diferenciação por proporcionar melhor distribuição das amostras nos gráficos. Elementos traços importantes na evolução de magma de tendência alcalina, como Zr, Y, Nb e Rb, têm suas variações de concentração realçadas, mas somente o Rb e Zr apontam uma clara correlação com o Fe_2O_3t , aumentando seus teores com a diminuição deste último. A título de ilustração e comparação com granitos alcalinos de outras regiões, estão também posicionadas nos diagramas médias de análises de albita granitos da Nigéria, da Arábia Saudita, da China, de Rondônia e do Granito Correias, de São Paulo.

Os teores de Y são elevados refletindo a presença de fases acessórias importantes como allanita, columbita e, talvez, xenotímio. A participação desses minerais acessórios na composição modal do granito também é sugerida pelas expressivas concentrações de ETR particularmente nas amostras JAC20A e JAC20B, nas quais os teores de elementos terras raras leves são bastante altos. A distribuição desses elementos para o Plúton Desemborque está mostrada na figura 4, onde se observa um padrão pouco fracionado, quase horizontalizado, com forte anomalia negativa de Eu. Este comportamento sugere um possível controle de fases acessórias como allanita, monazita e zircão na distribuição dos ETR. Pode-se interpretar que, dentro do intervalo composicional considerado, esses minerais acessórios não foram submetidos a fracionamento expressivo e, desta maneira, o teor total de ETR não foi muito modificado. A conspícua anomalia negativa de Eu revela a

importância do fracionamento de feldspatos para a geração dessas rochas.

Fazendo-se uso dos diagramas de discriminação tectônica de Pearce *et al.* (1984), as amostras analisadas se situam preferencialmente no campo dos granitos intra-placas (WPG), o que está coerente com a composição mineralógica e química do Plúton Desemborque (Fig. 5). No diagrama discriminante $R_1 \times R_2$ (Batchelor & Bowden 1985), as amostras do Plúton Desemborque se dispõem segundo um *trend* que se estende do campo 7 (granitos pós-orogênicos) ao campo 5 (granitos anorogênicos), em consonância com o resultado obtido nos diagramas anteriores (Fig. 6).

Aspectos mineralógicos A sùmula dos minerais acessórios, obtida após a lavagem e concentração em bateia de diversas amostras do Plúton Desemborque (rocha sã e saprólitos), é representada por: magnetita, allanita, columbita, zircão hafnífero, zircão, pirita, molibdenita, cassiterita, epidoto e fluorita. A ubíqua presença de columbita, em relação a alguns dos minerais acessórios do granito, permitiria considerar esse corpo como um tipo a columbita e indicar uma origem magmática para este mineral.

Com relação aos principais minerais de metais raros caracterizados verifica-se que a columbita é geralmente encontrada como cristais prismáticos de cor cinza aço de brilho metálico e tamanho submilimétrico, podendo, entretanto, chegar a até 1,3 mm de comprimento. Cristais encurvados ou falhados-e-soldados de columbita verificados nos concentrados de minerais pesados reforçam a inferência da atuação de esforços pós-cristalização magmática no corpo granítico.

O zircão hafnífero, raramente ultrapassando 1 mm de comprimento, ocorre em cristais prismáticos cujas principais formas assemelham-se à do tipo G1 (Fig. 7a) da classificação de Puppín (1980), passando por tipos com as formas ligeiramente mais curtas como o que pode ser observado na figura 7b. As cores dos cristais são variadas, destacando-se os tipos castanhos e creme claro.

A cassiterita, de modo geral, apresenta-se em pequenos cristais com tamanhos de até 1 mm, às vezes com formas bipiramidais ou com a característica geminação do tipo bico de estanho e cor variando de preta (com sobretons avermelhados) ao castanho escuro.

QUÍMICA MINERAL: MÉTODO ANALÍTICO E RESULTADOS Os grãos selecionados para química mineral foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em seções polidas recobertas com carbono. O equipamento utilizado (LEO S440) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT) possui acoplado um sistema de micro análise EDS Link ISIS L300, detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV até 5,9 keV. Todas as análises foram executadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons e a quantificação dos elementos foi realizada pelo programa SEMQUANT, da suíte Oxford ISIS L300, onde o limite de detecção varia entre 0,1

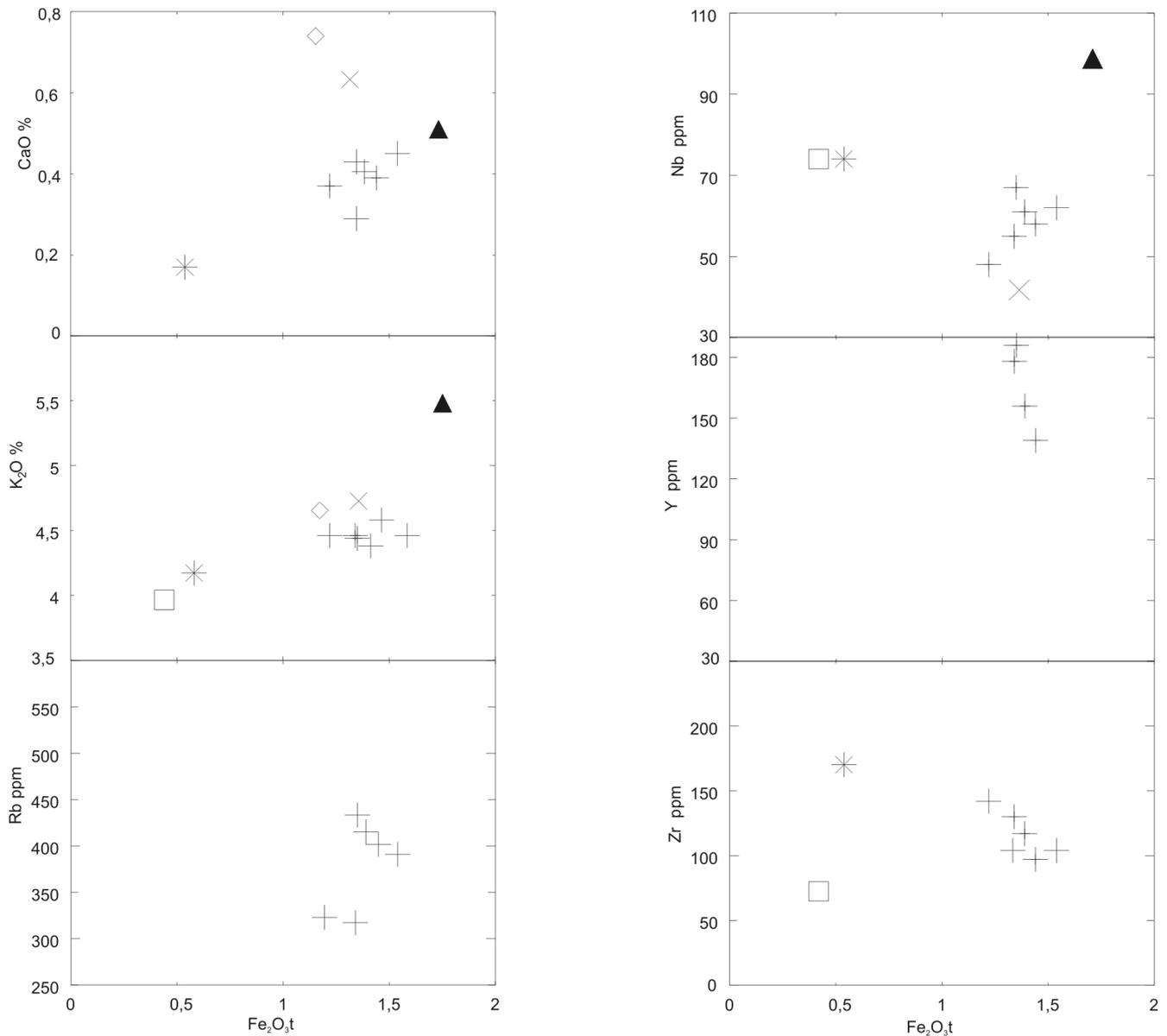


Figura 3 - Diagramas de variação para as rochas estudadas. Símbolos como na figura 2.

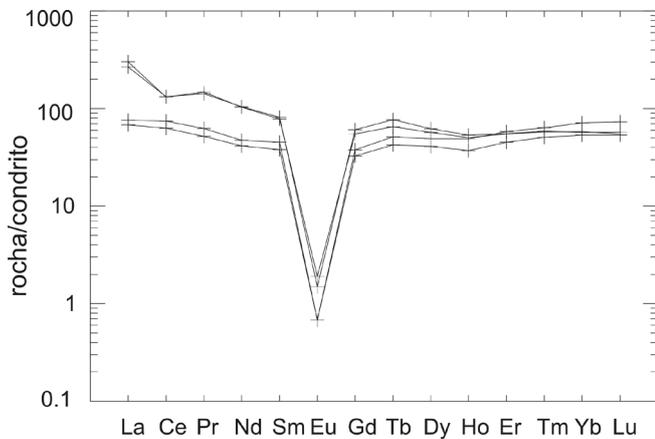


Figura 4 - Padrão de elementos terras raras para o Plúton Desemborque. Valores normalizados pelo condrito de Boynton (1984).

e 0,5%. As análises semiquantitativas por EDS foram calibradas a partir de padrões de cobalto de pureza 99,995% analisadas a cada hora, de forma a eliminar ou minimizar os efeitos de flutuação na intensidade do Feixe. O tempo de aquisição de espectro para o padrão e para cada análise foi de 100 segundos.

As imagens do MEV foram geradas predominantemente por detector de elétrons retro-espalhados (*backscatter electrons detector - BSD*), onde os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, sendo, portanto, imagens composicionais, com os tons mais claros representando as fases de densidades atômicas médias mais elevadas. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 μm de raio em superfície e em uma profundidade da ordem de 1,5 a 5 μm , dependendo da densidade do material, no ponto analisado.

As análises realizadas em cristais de columbita,

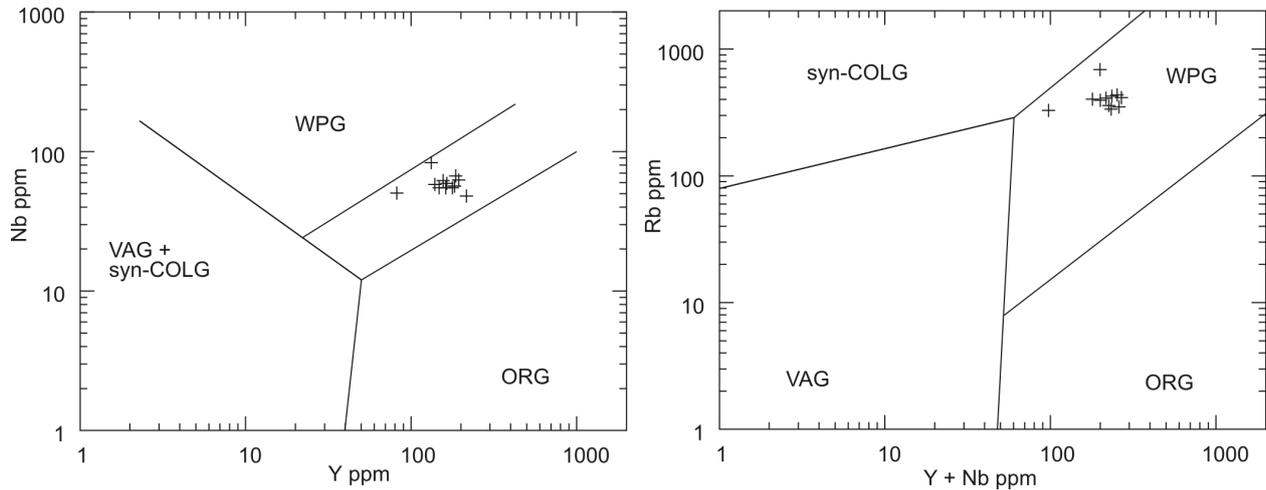


Figura 5 - Diagramas de discriminação tectônica de Pearce et al. (1984) para o Plúton Desemborque. Símbolos como na figura 2. WPG = granito intra-placa; ORG = granito de cadeia-oceânica; VAG = granito de arco vulcânico; Syn-COLG = granito sin-colisional.

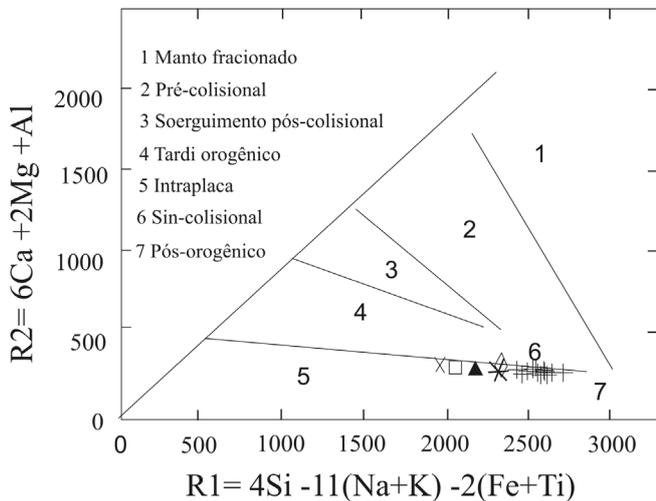


Figura 6 - Diagrama R_1 x R_2 (Batchelor & Bowden 1985) para o Plúton Desemborque. Símbolos como na figura 2.

zircão e cassiterita do Plúton Desemborque permitiram estabelecer as variações composicionais dos mesmos e as fases sólidas nelas incluídas. O nióbio-tantalato, em função dos seus teores (em peso) de Nb_2O_5 , entre 75,4% e 58,9% e de Ta_2O_5 , que variaram de 2,1% a 14,5% (Tab. 2), foi identificado como uma columbita. Os diversos tons de cinza observados em algumas imagens (MEV-BSD) desse mineral também derivam de variações na composição entre as partes mais escuras (predominantes e mais niobíferas) e claras (mais tantalíferas) (Fig. 8a). A columbita encontra-se quase que destituída de inclusões sólidas, sendo a mica (biotita?) o principal mineral determinado.

Com relação aos grãos de zircão, pode-se observar nas imagens geradas em MEV-BSD que há variações nos tons de cinza registrados, mais claros (com

mais HfO_2) nas proximidades das bordas e mais escuros (com menos HfO_2) nas partes mais internas dos grãos (Fig. 8b, c). Os teores de HfO_2 (Tab. 3) variaram entre 12,6% e 15,6%, em peso. As razões atômicas $100.Hf / Hf + Zr$ (Correia Neves et al. 1974) de até 15 mol. % $HfSiO_4$, permitem classificar esse mineral como zircão hafnífero (10-50 mol. % $HfSiO_4$). Cristais com conteúdo um pouco mais elevado de háfnio, de até 21,7% (em peso) de HfO_2 , só foram encontrados como inclusões em grãos de cassiterita. A torita representa a exsolução mais frequente. Há, também, registros de inclusões de óxido de ferro, provavelmente magnetita, além de quartzo, mica, tremolita, monazita, xenotímio, uraninita e possivelmente bastnäsita.

Os grãos de cassiterita foram retirados de amostras de rochas coletadas na borda leste do maciço e de concentrados de bateia (CB) provenientes da borda oeste do corpo e, portanto, neste segundo caso, sem um controle efetivo da fonte. Quimicamente, foram verificadas variações entre as composições da cassiterita derivada de rochas e saprólitos e aquelas provenientes de concentrados de bateia, como que apontando para duas rochas fontes distintas (Tab. 4). As inclusões minerais nela hospedadas são de columbita, óxido de ferro (magnetita), ilmenita, ilmenorutilo, wolframita, zircão hafnífero, columbita e ítricolumbita.

DISCUSSÃO De acordo com Oliveira et al. 1987, os padrões geoquímicos das rochas do Maciço Granítico Guaraú mostraram-se, aproximadamente, em concordância com os do Complexo Ririwai, Nigéria. Pela presença de mineralizações associadas ao próprio corpo granítico, o Plúton Desemborque também pode ser comparado, em parte, ao granito radioativo Lynuo que ocorre em Uganda (Knorring 1960) e que se apresenta mineralizado em columbita, cassiterita, thorgummite e zircão. Pode-se, entretanto, estabelecer duas diferenças entre esses dois corpos. A primeira se dá na medida em que a anomalia de tório do Plúton De-

Tabela 2 - Análises semiquantitativas da columbita.

Grão	1	2	3	4	5
Na ₂ O	0,17	-	-	-	-
CaO	-	-	0,08	-	-
TiO ₂	1,35	0,86	0,51	0,65	0,44
MnO	4,11	4,34	3,44	3,55	3,80
FeO	17,09	15,24	17,28	17,67	15,76
ZrO ₂	-	0,80	0,21	0,39	-
Nb ₂ O ₅	69,85	58,90	75,44	74,44	66,33
SnO ₂	0,13	0,17	-	-	-
Er ₂ O ₃	0,39	0,60	-	0,26	0,28
Yb ₂ O ₃	0,37	-	-	-	-
HfO ₂	-	-	0,14	-	-
Ta ₂ O ₅	3,80	13,71	2,19	2,14	9,77
WO ₃	2,46	3,40	0,67	0,84	1,80
PbO	-	0,38	-	-	-
Bi ₂ O ₃	-	0,23	-	-	0,45
ThO ₂	0,23	0,27	-	0,35	0,35
Y ₂ O ₃	-	0,71	-	-	-
P ₂ O ₅	0,34	-	-	-	0,73
BaO	-	0,36	-	-	0,19
TOTAL	100,29	99,97	99,96	100,29	99,90

(-) não determinado

semborque está, provavelmente, relacionada à presença de allanita. A segunda corresponde ao teor de sódio que, no Granito Lynuo é de cerca de 7% (em peso), fato que permite classificá-lo como um granito sódico (Knorring 1960), o que não é o caso do corpo aqui estudado que apresenta Na₂O com, no máximo, 5% (em peso).

Com restrições em termos de modelo, o Plúton Desemborque poderia se aproximar daquele dos granitos peralcalinos mineralizados a metais raros que formam depósitos ou ocorrências de nióbio, zircônio e terras raras, com um grande conteúdo de lantaníde-

os pesados e ítrio (Kovalenko & Yarmolyuk 1995). De fato, as análises químicas efetuadas indicam certo enriquecimento em Y (até 217 ppm) das amostras do granito. Entretanto, convém mencionar que o mineral de ítrio mais comum, o xenotímio, e um dos principais minerais que contém elementos terras raras, a monazita, só foram registrados como traços nos concentrados de bateia efetuados nos sedimentos retirados das drenagens da área. Excetuando a allanita, presente no granito estudado, os potenciais minerais de Y e ETR ocorrem, particularmente, como inclusões minerais (poucas) hospedadas nos grãos de cassiterita (ítriocolumbita) e de zircão (xenotímio e bastnäsita).

De acordo com Kovalenko & Yarmolyuk (1995), certas partes dos depósitos de metais raros associados a granitos peralcalinos são submetidas a processos de alteração pós-magmáticos com a formação de epidoto e allanita. Apesar da falta de estudos texturais mais detalhados, considera-se que a allanita, presente no Plúton Desemborque, possa estar relacionada a fenômenos de alteração pós-magmáticos que acometeram esse corpo.

A maior parte dos registros disponíveis na literatura indica que o zircão com um maior conteúdo de háfnio encontra-se, geralmente, associado a pegmatitos graníticos. Mais recentemente, entretanto, verificou-se que alguns granitos também são portadores de zircão com háfnio, como, por exemplo, os granitos de Beauvoir (zircão com até 18% de HfO₂), Suzshou (zircão com 1,7% a 35% de HfO₂), Laoshan do tipo-A (zircão com 1,7% a 12% de HfO₂) e Mandira (~10% de HfO₂) (Wang *et al.* 1992, Wang *et al.* 1996, Wang *et al.* 2000, Pereira *et al.* 2005). Dessa forma, o Plúton Desemborque representa mais um corpo granítico portador de zircão hafnífero que vem se somar a essas ocorrências mundiais.

Quanto à presença de Hf nos corpos pegmatíticos, Knorring & Hornung (1961) e Correia Neves *et al.* (1974) propuseram que o conteúdo deste elemento na estrutura cristalina do zircão tenderia a aumentar, conforme os estágios tardios de cristalização do mesmo, preferencialmente naqueles associados às fases pegma-

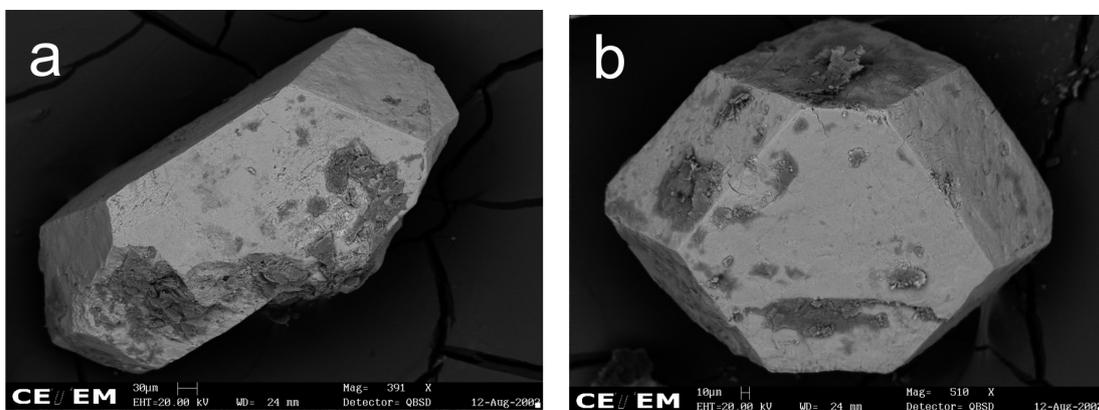


Figura 7 – Tipos de cristais de zircão hafnífero associados ao Plúton Desemborque: a = zircão hafnífero do tipo G1 (Pupin 1980); b = zircão hafnífero com formas ligeiramente mais curtas.

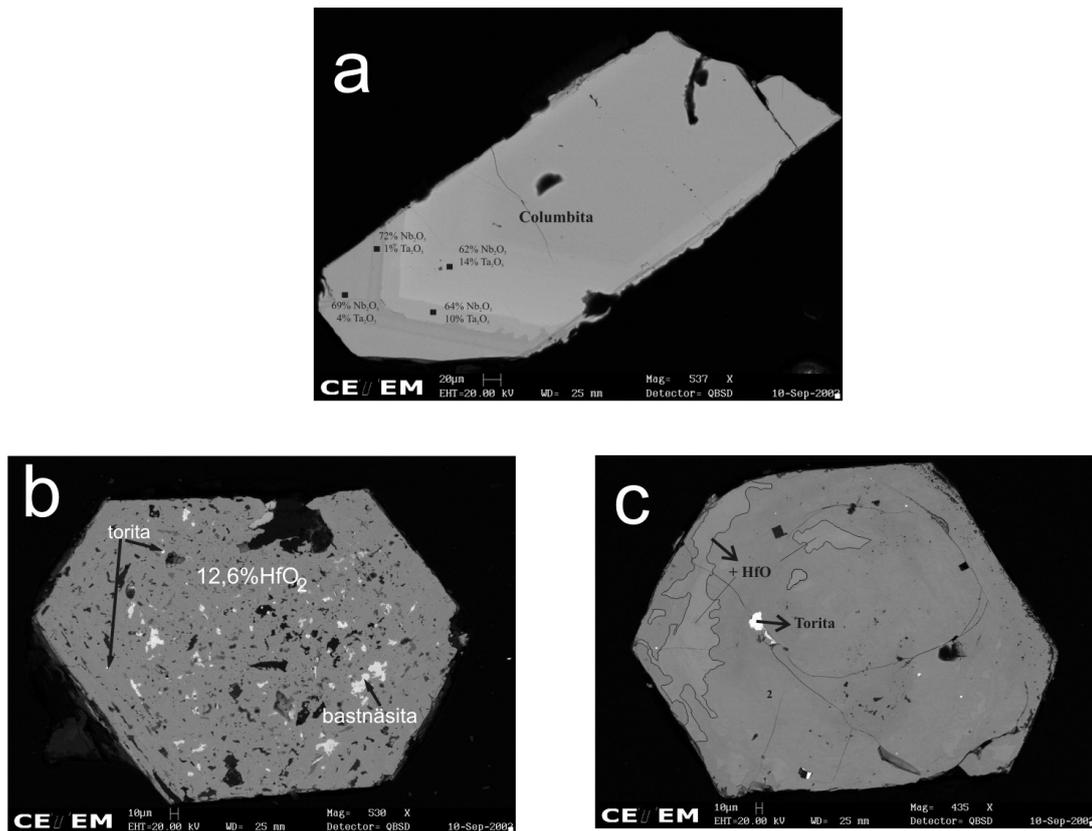


Figura 8 - Variações composicionais em cristais de columbita e zircão rico em háfnio associados ao Plúton Desemborque: a = Cristal zonado de columbita, onde as partes mais escuras representam teores mais elevados de nióbio; b = Cristal de zircão hafnífero com exsoluções e inclusões de torita e bastnäsita; c = Cristal de zircão hafnífero com as bordas mais claras mais enriquecidas em Hf.

títicas enriquecidas em tântalo e lítio. A estreita afinidade entre o háfnio e o tântalo também foi comprovada pelos estudos efetuados por vários autores (Wang *et al.* 1992, Cerny & Silvola 1980, Wang *et al.* 1996). É, então, digno de atenção o fato de que o zircão hafnífero esteja associado a um corpo granítico onde o niobotantalato, em virtude do seu teor de até 70%, em peso, de Nb₂O₅, corresponderia a columbita. Essa maior concentração em nióbio do corpo estudado, em detrimento do tântalo, manifesta-se até mesmo na composição química de alguns grãos de cassiterita analisados onde grãos retirados de concentrados de bateia apresentaram teores de até 1,6% de Nb₂O₅.

Para Wang *et al.* (2000) o enriquecimento em háfnio do zircão e sua associação com elementos do tipo HFS (Sn, Nb, etc.) está, provavelmente, relacionada à atividade hidrotermal sugerindo que, durante o último estágio de cristalização do magma do tipo A, fluidos enriquecidos nesses e em outros elementos (e.g., ETR, F⁻, etc.) foram liberados. De forma semelhante ao que foi registrado na área de São João del Rei (Pereira *et al.* 2003), considera-se que a inclusão de zircão hafnífero hospedada na cassiterita derivada do Plúton Desemborque também poderia apontar para a geração desta em um estágio hidrotermal.

Segundo Oliveira *et al.* (1987), as zonas greise-

nizadas e albitizadas no Maciço Granítico Guaraú são bem restritas, o que, de acordo com esses autores justificaria, em parte, a escassez em zonas mineralizadas deste corpo. Para Raimbault *et al.* (1995), a profundidade de colocação do Granito Beauvoir, em torno de três quilômetros, teria sido suficiente para restringir a presença de mineralizações apicais (greisens) e periféricas (filões) associados a esse corpo. Nessa profundidade já ocorreria uma limitação no desenvolvimento do fraturamento hidráulico o que, conseqüentemente impediria a plena circulação dos fluidos hidrotermais, dificultando a formação das zonas mineralizadas. Analogamente, portanto, pode-se considerar para o Plúton Desemborque uma profundidade de posicionamento semelhante à do Granito Beauvoir. Entretanto, em adição, blocos de riolitos encontrados no leito de alguns córregos (e.g. ribeirão da Onça Parada) que drenam o maciço, e que podem estar geneticamente associados ao Plúton Desemborque, apontariam para um nível crustal não tão profundo para o posicionamento do mesmo. Neste caso, então, a quase total ausência de concentrações minerais econômicas associadas ao corpo poderia ser imputada ao caráter anidro do magma (tipo A) que, por si só, não teria condições de disponibilizar, em um volume adequado, os fluidos necessários para, em um estágio pós-magmático, favorecer os processos de alte-

Tabela 3 - Resultados de análise semiquantitativa em MEV-EDS do zircão hafnífero associado ao granito.

Grão	1A	2A	3A	4A	5A
SiO ₂	28,3	27,8	27,8	28,0	28,2
ZrO ₂	53,0	49,3	54,2	53,1	52,5
HfO ₂	12,9	15,6	12,6	13,1	14,4
P ₂ O ₅	5,1	4,0	4,6	5,1	4,5
FeO	-	1,9	0,1	0,1	0,1
SnO ₂	-	-	-	-	-
UO ₃	0,3	0,5	0,2	0,1	-
ThO ₂	-	0,3	0,1	0,3	-
EuO ₃	-	0,1	-	-	-
Gd ₂ O ₃	0,1	-	-	-	-
Dy ₂ O ₃	-	-	-	-	0,1
Yb ₂ O ₃	0,2	0,2	0,1	-	0,1
Er ₂ O ₃	-	-	-	-	-
TOTAL	99,9	99,8	100,0	100,0	100,0

(-) = não determinado

Tabela 4 - Resultados de análises químicas (MEV-EDS) da cassiterita.

Grão	CB1	CB2	RS	SA1	SA2
FeO	0,8	1,2	1,0	0,1	0,1
SnO ₂	97,2	96,8	98,3	98,6	99,5
Nb ₂ O ₅	1,6	1,3	-	0,3	-
Ta ₂ O ₅	0,9	0,6	0,6	0,4	0,4
BiO ₃	0,1	-	-	0,3	-
Total	100,6	99,9	99,9	99,7	100,0

CB = centrado de bateia; RS= rocha sã; SA = saprólito;

(-) = não determinado.

rações hidrotermais capazes de propiciarem a formação de depósitos minerais.

Por outro lado, a hipótese para explicar a possível ausência de concentrações minerais econômicas em virtude da remoção erosiva da zona de cúpula, conforme sugerido por diversos autores para este e outros corpos semelhantes encontrados na região do Vale do Ribeira (Oliveira *et al.* 1987, Boin *et al.* 1982, Martins

et al. 2004), não se coaduna com os resultados encontrados nas diversas amostras de concentrados de bateia coletadas no cerne do corpo granítico, aonde a constante presença da cromita, derivada de boudins ultramáficos do Complexo Gnássico Migmatítico, indicaria a preservação de restos (pendentes de teto?) da rocha encaixante.

Cristais de quartzo (e feldspato) com bordos serrilhados e extinção ondulante, além da presença de cristais encurvados ou falhados-e-soldados de columbita seriam uma evidência da atuação de esforços deformacionais poucos intensos que atuaram em um estágio pós-cristalização magmática. Não há evidências do processo de deformação ter atuado sobre a cassiterita, portanto, acredita-se que tenham ocorrido episódios diferenciados para a formação dos minerais econômicos associados ao granito. Desta forma acredita-se que, dos minerais econômicos intrinsecamente relacionados ao granito, a columbita tenha, provavelmente, origem magmática e que minerais como a cassiterita e o zircão hafnífero (e, possivelmente, a allanita) tenham sido gerados, posteriormente, em estágio pós-magmático (hidrotermal).

CONCLUSÃO O Plúton Desemborque representa um granito com metais raros onde na suíte de minerais acessórios registra-se, além da columbita, topázio, cassiterita, molibdenita, fluorita, allanita, pirita e zircão hafnífero. Em nível mundial, esse corpo representa mais um registro de granito portador de zircão com alto conteúdo em háfnio, juntando-se aos granitos de Beauvoir (França), Laoshan e Suzshou (China) e Mandira (Brasil). A priori, não se pode apresentar ainda um modelo no qual se possa encaixar o Plúton Desemborque.

Cristais encurvados ou falhados-e-soldados de columbita, além de quartzo e feldspatos com bordos crenulados e extinção ondulante, evidenciam a atuação de esforços deformacionais pouco intensos que atuaram após a cristalização magmática. Os cristais de cassiterita sem evidências de deformação permitiram que se inferisse uma formação em estágio pós-magmático para a mesma.

Agradecimentos À FAPERJ (Processo E:26/171.016) pelo apoio financeiro. Aos revisores da RBG pelas sugestões apresentadas.

Referências

- Almeida F.F.M. de, Hasui Y., Brito Neves B.B. 1976. The Upper Precambrian of South America. *Bol. IG-USP* 7:45-80.
- Batchelor R.A., Bowden P. 1985. Petrogenetic interpretation of granitoid rocks series using multicationic parameters. *Chem. Geol.*, **48**(1)43-55.
- Bettencourt J.S., Dall' Agnol R., Ykoi O.Y., Viglio E. P., Pinho O.G., Silva R.F., Carneiro Filho L. 1987. The rondonian tin-bearing anorogenic granites and associated mineralization. In: International Symposium of Granites and Associated Mineralization, Salvador, *Excursion Guide*, p. 49-87.
- Boynton W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth element: meteorite studies. In: P. Henderson (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 63-114.

- Boin M.N., Silva J.R.B., Silva R.B., Mello I.S.C. 1982. Mineralizações polimetálicas hidrotermais, associadas aos granitóides alcalinos de Mandira, SP. *In: SBG, Cong. Bras. Geol.*, 22. *Anais*, v.3, p. 945-955.
- Cerný P. & Silvola J. 1980. Extreme Fractionation in Rare-Element Pegmatites Selected Examples of data and Mechanisms. *Canad. Mineral.*, **18**:313-321.
- Correia Neves J.M., Lopes Nunes J.E., Sahama G. 1974. High hafnium of the zircon-hafnion series from the granite pegmatites of Zambézia, Mozambique. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**(1):73-80.
- Goraieb C.L. & Oliveira M.C.B. 1990. Aspectos da geologia e prospecção da área do Granito Correias e mineralizações estano-tungsteníferas associadas. *Rev. Esc. Min.*, **43**(2):57-69.
- Hasui Y & Oliveira M.A.F. 1984. Províncias Mantiqueira setor central. *In: F.F.M. de Almeida & Y. Hasui (eds.) O Pré-cambriano do Brasil*. São Paulo, Edgard Blücher, p. 308-344.
- Kamilli R.J. & Criss R.E. 1996. Genesis Of The Silsilah Tin Deposit, Kingdom Of Saudi Arabia. *Econ. Geol.*, **91**:1414-1434.
- Kaul P.F.T. 1997. *O magmatismo na Serra do Mar e adjacências (sul do Brasil) no final do Neoproterozóico e seus condicionantes tectônicos*. São Paulo, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 293 p.
- Kaul P.F.T. & Cordani U.G. 1994. Aspectos petrográficos, geoquímicos e geocronológicos dos maciços graníticos da Serra do Marnó leste do Paraná e vizinhanças. *In: SBG, Cong. Bras. Geol.*, 38, *Boletim de Resumos Expandidos*, v.2, p. 371-372.
- Knorring O. 1960. Some geochemical aspects of a columbite-bearing soda granite from south-east Uganda. *Nature*, **188**:204-206.
- Knorring O. & Hornung G. 1961. Hafnium zircons. *Nature*, **190**(17):1098-1099.
- Kovalenko V.I. & Yarmolyuk V.V. 1995. Endogenous rare metal ore formations and rare metal metallogeny of Mongolia. *Econ. Geol.*, **90**:520-529.
- LOPES Jr., I, VASCONCELOS, C.S., WILDNER, W., SILVA, L.A.C. 1999. Geoquímica das folhas Jacupiranga e Rio Guaraú (1:50 000). *In: SBG, Simp. Geol. Sudeste*, 6, *Boletim de Resumos Expandidos*, p. 37.
- Martins F.A.G., Silva A.C.G. de A., Oliveira M.C.B. 2004. Petrografia, petroquímica e metalogenia do Granito Serra do Paratiú, Cananéia, Estado de São Paulo. *Bol. Paranaense de Geociências*, **54**:19-39.
- Oliveira M.C.B, Rodrigues E.P., Coutinho J.M.V., Martins F.A.G., Figueiredo M.C.H., Zapparoli L.H., 1987. Petrologia de parte do maciço granítico Guaraú - SP. *In: SBG, Simp. Sul-Brasileiro Geol.*, *Atas*, v. 2, p. 571-594.
- Passareli C.R. 2001. *Caracterização estrutural e geocronológica dos domínios tectônicos da porção sul-oriental do Estado de São Paulo*. São Paulo, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, da Univ. de São Paulo, 254 p.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Jour. Petrol.*, **25**(4):956-983.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R., Atencio D., Netto A.M. 2003. Borda de zircão hafnífero em hafnã zirconífero do pegmatito da área da mina do Volta Grande, Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais. *Bol. Museu Nacional Série Geologia*, **69**:1-14.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R. 2003. Zircão hafnífero e columbita-tantalita associados ao Granito Guaraú, região de Jacupiranga, Vale do Ribeira, SP. *In: SBG, Simp. de Geol. Sudeste*, 8, *Boletim de Resumos*, p.135.
- Pereira R.M., Bastos R.S., Rezende M.F., Ávila C.A., Neumann R. 2005. Potencial para Placeres Mineralizados em Zircão Hafnífero na Região de Cananéia, Estado de São Paulo. *Rev.Bras. Geoc.* **35**(4):585-590.
- Pirajno F. & Jacob R.E. 1987. Sn-W metallogeny in the Damara orogen, South West Africa/Namibia. *S. Afr. J. Geol.*, **90**(3):239-255.
- Puppín J.P. 1980. Zircon and granite petrology. *Contrib. Mineral. Petrol*, **73**:207-220.
- Raimbault L., Cuney M., Azencotte C., Duthou J.L., Joron J.L. 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li meralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. *Econ. Geol.*, **90**:548-576.
- Silva R.B. 1989. Exploração mineral no Estado de São Paulo. *Brasil Mineral*, **67**:64-74.
- Vasconcelos C.S., Dehler N.M., Yamato L.A., Lopes Jr. I, Obata O.R., Sintoni A. 1999a. *Projeto Jacupiranga-Rio Guaraú*. São Paulo, Convênio Secretaria de Estado de Energia/CPRM - Serviço Geológico do Brasil.
- Vasconcelos C.S., Dehler N.M., Yamato L.A., Lopes Jr. I, Obata O.R., Sintoni A. 1999b. Geologia, geoquímica, processamento aerogeofísico e metalogenia das folhas Jacupiranga (SG.22-X-B-VI-2) e Rio Guaraú (SG.22-X-B-VI-4), sul do Estado de São Paulo. *In: SBG, Simp. Geol. Sudeste*, 6, *Bol. de Resumos Expandidos*, p. 38.
- Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol*, **95**:407-419.
- Wang R.C., Fontan F., Xu S.J., Chen X.M., Monchoux P. 1996. Hafnian zircon from the apical part of the Suzhou granite, China. *Canad. Mineral.*, **34**:1001-1010.
- Wang R.C., Zhao G.T., Lu J.J., Chen X.M., Xu S.J., Wang D.Z. 2000. Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, eastern China. *Mineral. Mag.*, **64**(5):867-877.
- Wang R.C., Fontan F., Monchoux P. 1992. Minéraux disséminés comme indicateurs du caractère pegmatitique du granite de Beauvoir, Massif d' Echassières, Allier, France. *Canad. Mineral.*, **30**:763-770.

Manuscrito AE-049/2006
Submetido em 24 de janeiro de 2006
Aceito em 13 de junho de 2007