

## Minerais de metais e elementos raros associados ao Granito Desemborque, São Paulo

*Ronaldo Mello Pereira<sup>1</sup>, Cassiano Castro<sup>2</sup>, Reiner Neumann<sup>3</sup> & Ciro Alexandre Ávila<sup>4</sup>*

**Resumo** O granito Desemborque um corpo do tipo-A, situado no sudeste do Estado de São Paulo, apresenta uma série de minerais de metais e elementos raros na associação mineralógica acessória. Estudos em MEV-EDS da columbita, zircão rico em háfnio e cassiterita permitiram caracterizar duas fases evolutivas para a geração de alguns desses minerais: uma francamente magmática (com subfases granítica e pegmatítica) e outra hidrotermal. A columbita é gerada na subfase magmática granítica. O zircão rico em háfnio ocorre nas duas subfases magmáticas, sendo que na granítica ele teria caráter tardio. A cassiterita, os minerais radioativos e de ETR associados ao granito foram formados na fase hidrotermal, bem como foi nessa fase que se processou o enriquecimento em Hf do zircão.

*Palavras-chave:* metais e elementos raros, columbita, zircão rico em háfnio, cassiterita, São Paulo, granito Desemborque.

**Abstract** *Rare metal and elements associated with the Desemborque Granite, São Paulo.* The Desemborque granite an A-type body, from the southeastern of São Paulo State, has a series of minerals of rare metals and rare elements in the accessory mineralogy. Analyses of columbite, rich hafnion zircon and cassiterite by SEM-EDS characterized two evolution phases: one magmatic (with sub-phases granitic and pegmatitic) and other hidrotermal. Columbite crystallized in the granitic magmatic sub-phase. The rich hafnion zircon occurs in both magmatic sub-phases, with a later character in the granitic sub-phase. Cassiterite, the radioactive minerals and the REE associated with the granite were formed in the hidrotermal phase and were in this phase that processes the Hf enrichment in the zircon.

*Keywords:* metals and rare elements, columbite, rich Hf zircon, cassiterite, São Paulo, Desemborque granite.

**INTRODUÇÃO** O granito Desemborque, um corpo circunscrito de forma aproximadamente circular, tem área aflorante de 50 km<sup>2</sup> e encontra-se situado no vale do Ribeira, Município de Cajati, sudeste do Estado de São Paulo. Ele corresponde a um sienogranito, com caráter peraluminoso, teores significativos de K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O que juntamente com o baixo conteúdo de CaO, altas razões Fe/Mg, elevados valores de SiO<sub>2</sub>, e de elementos traços como Zr, Nb e Y, atestam a afinidade alcalina do corpo que pode ser classificado como do tipo A (Pereira *et al.* 2007). Dentre os minerais que tomam parte na sua mineralogia acessória encontram-se a columbita, a cassiterita e o zircão rico em Hf. Os estudos efetuados procuraram estabelecer as relações entre esses minerais e o granito de modo a entender melhor a evolução dos processos mineralizadores associados a esse corpo.

**MÉTODOS ANALÍTICOS** As análises dos minerais interessantes, do ponto de vista econômico ou metalogênico, associados ao Granito Desemborque foram efetuadas em MEV-EDS. As seções e lâminas polidas contendo esses minerais foram recobertas com carbono e

analisadas por microscopia eletrônica de varredura, com microanálise pontual por dispersão de energia (EDS).

O equipamento utilizado (LEO S440) possui acoplado um sistema de microanálise EDS Link ISIS L300, detector de SiLi Link Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 128 eV a 5,9 keV. A quantificação dos elementos foi realizada pelo programa SEM-QUANT, da suíte Oxford ISIS L300. As análises semi-quantitativas 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. As curvas para todos os elementos analisados foram adquiridas de padrões certificados, em condições idênticas às das análises.

A tensão de aceleração de elétrons de todas as análises foi 20 kV, o tempo de aquisição de espectro para os padrões e para cada análise foi de 100 segundos e o limite de detecção varia entre 0,1 e 0,5%. Oxigênio (como O<sup>-2</sup>) foi calculado por estequiometria.

As imagens MEV foram geradas por detector de elétrons retro-espalhados (*backscatter electrons detector - BSD*), no qual os níveis de cinza são proporcio-

1 - Faculdade de Geologia, Departamento de Geologia Aplicada, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), Brasil. E-mails: ronaldo.mello@pq.cnpq.br, rmellouerj@hotmail.com

2 - Serviço Geológico do Brasil, CPRM, Porto Velho (RO), Brasil. E-mail: ccastro@pv.cprm.gov.br

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

4 - Departamento de Geologia e Paleontologia, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), Brasil. E-mail: avila@mn.ufrj.br

nais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura. Nas imagens composicionais os tons mais claros e escuros representam, respectivamente, as fases de pesos atômicos médios mais e menos elevados. A resolução da análise por EDS é da ordem de 1,0 µm de raio em superfície e 1,5 a 5,0 µm em profundidade, dependendo da densidade do material no ponto analisado. Todas as análises em MEV/EDS apresentam-se em porcentagem em peso.

**CONTEXTO GEOLÓGICO-GEOTECTÔNICO** A área insere-se no que foi definido como Região de Dobramentos Sudeste, Província Estrutural Mantiqueira ou Bloco Tectônico Iguape (Almeida *et al.* 1976, Hasui & Oliveira 1984, Passarelli 2001).

Na região estudada ocorrem duas grandes unidades geotectônicas, limitadas entre si pela Zona de Cisalhamento de Cubatão-Lancinha, representadas pelo Cinturão Ribeira, constituído por rochas metavulcano-sedimentares de baixo a alto grau metamórfico e Domínio Costeiro, composto por rochas supracrustais de baixo grau metamórfico. Neste último, aflora o granito Desemborque (Fig. 1), um sienogranito de textura de média a fina, equigranular hipidiomórfica a xenomórfica, pertencente à Suíte Intrusiva Serra do Mar (Kaul *et al.* 1984). De forma subordinada ocorrem associados ao granito: biotita verde a parda (zinnwaldita?), moscovita, magnetita, zircão, fluorita, columbita, molibdenita, pirita, cassiterita além de fluoretos de terras raras e monazita.

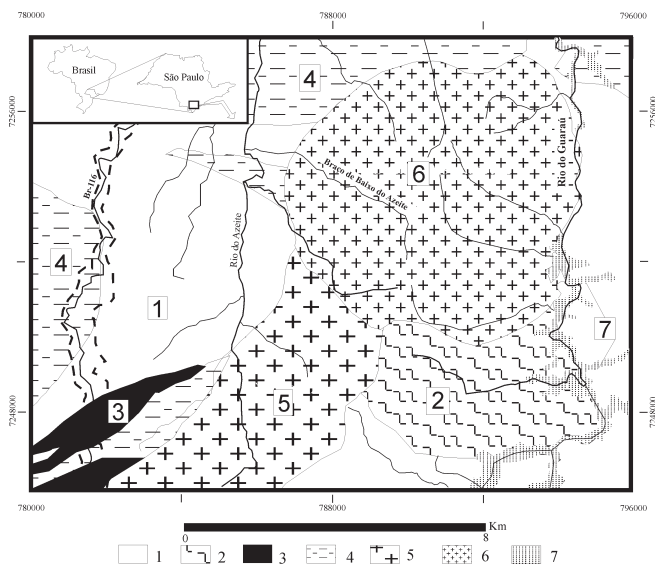


Figura 1 - Mapa geológico simplificado da área de entorno do Granito Desemborque. 1 = hornblenda biotita gnaisses tonalíticos a graníticos; 2 = biotita gnaisses ortoderivado; 3 = migmatito ocelar; 4 = gnaisses e migmatitos paraderivados com rochas calciossilicáticas e dolomitos; 5 = biotita-quartzo xisto e biotita gnaisses com tremolititos e diopsiditos (Seqüência Turvo-Cajati); 6 = biotita monzogranito; 7 = biotita álcaligranito (Granito Azeite); 8 = biotita sienogranito (Granito Desemborque); 9 = aluviões. Modificado de Vasconcelos *et al.* (1999).

Finos ( $\leq 3$  centímetros) veios de quartzo (estéreis) e pegmatitos, estes mineralizados, cortam o corpo granítico e estão restritos, respectivamente, às vertentes oeste e leste do corpo.

Mais detalhes sobre a geologia da região e sobre o granito Desemborque podem ser obtidos em Oliveira *et al.* (1987) e Pereira *et al.* (2007).

**RESULTADOS** Doravante, são apresentados os resultados alcançados com o estudo da columbita e demais minerais de interesse para a pesquisa.

**Columbita** A columbita ocorre associada ao Granito Desemborque e aos pegmatitos que cortam esse corpo bem como na forma de inclusões em cristais de cassiterita e zircão provenientes tanto do granito quanto dos pegmatitos.

Os cristais provenientes do granito, em função dos teores elevados de nióbio (até 71, % de  $Nb_2O_5$ ) e baixos de tântalo foram considerados como sendo columbita (Tab. 1). Ela ocorre no *fabric* da rocha bem como inclusa em cristais de feldspato potássico e de quartzo (Fig. 2). Apresenta-se com cor cinza aço, metálica, hábito eudral / subeudral e tamanho milimétrico (máximo de 1,3 mm) a submilimétrico e está, de forma geral, destituída de inclusões sólidas. Os registros nas imagens MEV-BSD se dão em tom monocromático de cinza (Fig. 3) ou em diversos tons dessa cor onde as partes mais escuras correspondem as porções mais niobíferas e as mais claras mais tantalíferas. No geral, apresenta-se não zonada sendo observado apenas um grão de columbita com zoneamento normal (Fig. 4). A columbita que ocorre inclusa na cassiterita e zircão provenientes do granito e

Tabela 1 - Médias das análises semiquantitativas em MEV-EDS da columbita.

| Óxidos    | A (20) | B (6) | C (7) | D (7) | E (2) | F (2) |
|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $Nb_2O_5$ | 65,9   | 57,2  | 65,5  | 47,0  | 75,5  | 59,4  |
| $Ta_2O_5$ | 4,4    | 4,9   | 8,5   | 27,7  | 1,8   | 10,8  |
| FeO       | 19,1   | 26,8  | 16,6  | 13,1  | 16,5  | 2,0   |
| MnO       | 6,5    | 4,9   | 6,2   | 9,3   | 6,1   | 27,8  |
| $TiO_2$   | 2,8    | 1,5   | 1,2   | 2,3   | -     | -     |
| $WO_3$    | 1,0    | 2,5   | -     | -     | -     | -     |
| $Gd_2O_3$ | -      | 0,1   | -     | -     | -     | -     |
| $Dy_2O_3$ | -      | 0,7   | -     | -     | -     | -     |
| $Er_2O_3$ | -      | 0,5   | -     | -     | -     | -     |
| $Yb_2O_3$ | -      | 0,8   | -     | -     | -     | -     |
| $SnO_2$   | --     | 0     | 1,9   | 0,6   | -     | -     |
| Total     | 99,7   | 99,9  | 100,0 | 100,0 | 99,9  | 100,0 |

(7) números de cristais analisados. As amostras são derivadas do: A = granito; B = pegmatito; C e D = inclusão na cassiterita do granito; E = inclusão no zircão do granito; F = inclusão no zircão do pegmatito.

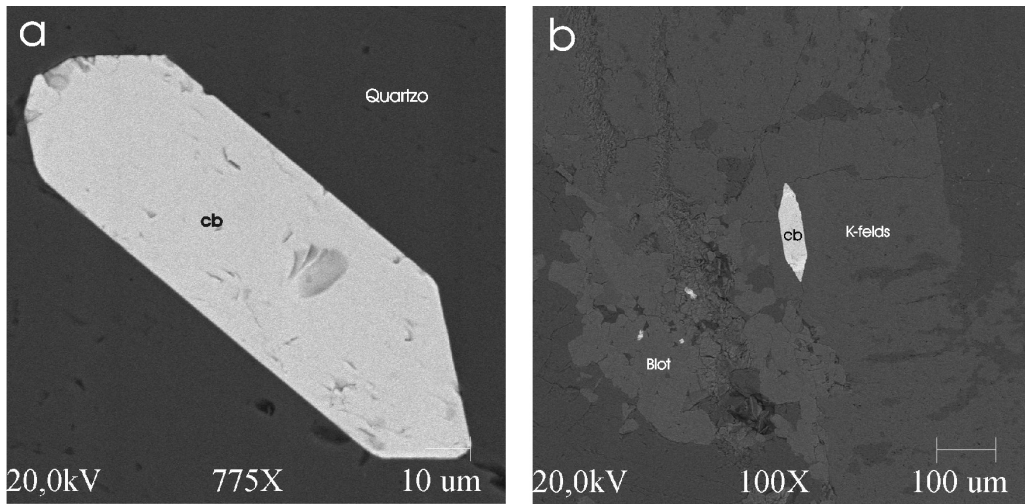


Figura 2 - Imagem BSD de cristal de columbita com hábito euédrico. 2a = incluída em K-feldspato; 2b = incluída em quartzo.

do pegmatito apresenta-se com aspecto homogêneo, i.e., sem variações nos tons de cinza.

**Zircão rico em Hf** O zircão enriquecido em Hf ocorre no granito, no pegmatito e como inclusão em cristais de cassiterita e columbita associada ao pegmatito. Os cristais derivados do granito são menos enriquecidos em Hf (e U) do que os do pegmatito (Tab. 2).

Os cristais provenientes da borda oeste e leste do granito mostram diferenças nas suas composições químicas (Tab. 3) sendo as dos primeiros, mais complexas e menos hafníferas (3,3% de  $\text{HfO}_2$ ) do que as do zircão da porção leste do corpo (4,7% de  $\text{HfO}_2$ ). Além disso, eles também contêm conjuntos de inclusões sólidas notadamente distintas. Nos cristais da borda oeste só a biotita ocorre incluída, já nos da vertente oposta elas

são representadas por: columbita, torita, torogumita e itrofluorita.

As inclusões contidas nos cristais derivados dos pegmatitos correspondem à: torianita, columbita-tantalita, torogumita, itrofluorita e uraninita.

**Cassiterita** A cassiterita derivada do granito possui concentrações médias de  $\text{SnO}_2$  de 98,7% e, normalmente, encontra-se destituída de inclusões sólidas. Quando elas ocorrem são sempre de columbita-tantalita. Na cassiterita dos pegmatitos os teores de  $\text{SnO}_2$  são um pouco mais baixos (94,1%), os de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  são superiores e as inclusões contidas em maior número e mais diversificadas do que aquelas referentes aos cristais derivados do granito (Tab. 4). Elas são representadas pela columbita-tantalita, pelo zircão e por um mineral não determinado de estanho

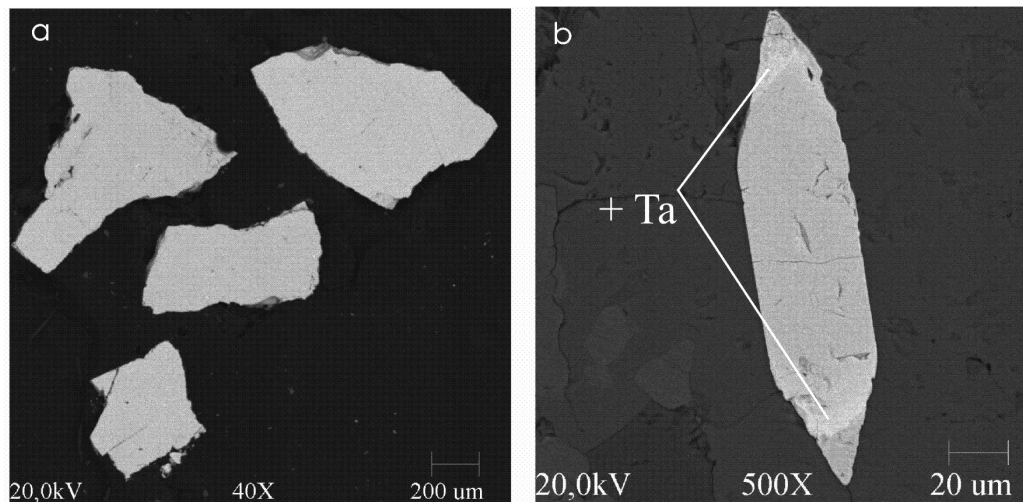


Figura 3 - Imagem BSD de cristais de columbita. 3a = homogênea e destituída de inclusões sólidas; 3b = com variações nos tons de cinza. Partes claras:  $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 18,2\%$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 57,5\%$ . Partes escuras:  $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 4,4\%$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 69,0\%$ .

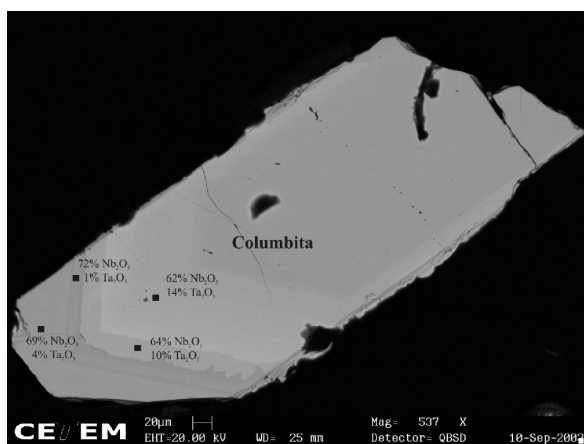


Figura 4 - Imagem BSD de cristais de columbita com zoneamento normal.

Tabela 2 - Média das análises semiquantitativas em MEV-EDS do zircão.

| Óxido            | A (4) | B (4) | C (2) | D (2) |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| ZrO <sub>2</sub> | 59,4  | 47,1  | 24,4  | 58,2  |
| SiO <sub>2</sub> | 29,2  | 29,1  | 39,9  | 30,2  |
| HfO <sub>2</sub> | 4,0   | 9,3   | 1,2   | 8,2   |
| ThO <sub>2</sub> | 5,4   | 4,8   | 6,1   | 1,0   |
| UO <sub>3</sub>  | 1,4   | 4,4   | 21,7  | 0,3   |

Proveniência: A = granito; B = pegmatito; C = Inclusão em cassiterita do pegmatito; D = Inclusão em columbita do pegmatito; (2) = número de cristais analisados

Tabela 3 - Médias das análises semiquantitativas em MEV-EDS de cristais de zircão das bordas oeste e leste do granito Desemborque.

| cristais                       | A (4) | B (4) | C (4) |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Óxido                          | Média | Média | Média |
| ZrO <sub>2</sub>               | 54,4  | 64,4  | 47,2  |
| SiO <sub>2</sub>               | 28,3  | 30,1  | 29,0  |
| HfO <sub>2</sub>               | 3,3   | 4,7   | 8,2   |
| ThO <sub>2</sub>               | 5,4   | -     | 5,3   |
| UO <sub>3</sub>                | 2,5   | 0,2   | 4,7   |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,0   | -     | 3,9   |
| FeO                            | -     | 0,6   | 0,6   |
| MnO                            | 4,0   | -     | 47,2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       |       | 0,8   |
| Total                          | 100   | 100   | 99,7  |

A = Granito da borda W; B = granito da borda E; C = pegmatito; (2) = número de cristais analisados; (-) não detectado

e chumbo. Fraturas nos cristais estão, às vezes, preenchidas por óxidos de ferro (magnetita/hematita?).

**Minerais de ETR** Os minerais portadores de elementos terras raras identificados foram a itrofluorita, parisita, monazita e óxido de cério (Tab. 5).

A itrofluorita (até 5,3 % de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) encontra-se preenchendo uma fratura em um cristal de quartzo do granito e contém inclusões de parisita de Ce (Fig. 5a, b) e monazita com Ce. A itrofluorita também foi observada incluída em cristais de zircão tanto do granito quanto do pegmatito.

**Minerais de Th e U** Torita, torianita, torogumita, uraninita e um mineral de Th e U com Pb são os principais minerais de tório e urânio presentes. Eles ocorrem na forma de inclusões sólidas e exsoluções nos cristais de zircão do granito e do pegmatito (Fig. 6), bem como preenchem fraturas nos grãos de zircão desse último mineral.

**DISCUSSÃO** Nos granitos alcalinos o mineral do grupo da columbita é freqüentemente a ferrocolumbita (Rucheng *et al.* 2000). Isso é fato, por exemplo, no granito Suzhou, na China, que possui esse mineral como o principal representante do grupo da columbita na sua fácies à biotita (Wang *et al.* 1997). A ferrocolumbita é definida através das razões iônicas Ta/(Ta+Nb) e Mn/(Mn+Fe) mas, para Gaines *et al.* (1997), columbita com teor de FeO acima de 21,28 % pode ser classificada como tal. A partir desse critério, FeO abaixo do patamar citado, e em função dos teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> expressivamente superiores aos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (~10 x) o nióbio-tantalato do granito Desemborque foi classificado como columbita. Já o mineral derivado dos pegmatitos em função dos teores de FeO acima de 22 % foram classificados como ferrocolumbita.

Com relação ao caráter magmático da columbita associada ao granito verifica-se que, no geral, minerais acessórios com formas relativamente euedrais são formados normalmente nos estágios magmático iniciais. No corpo em questão, a columbita ocorre com hábito euédrico, tamanho milimétrico, além de incluída (em cristais diminutos com 170 µm e 125 µm) em minerais magmáticos, como feldspato potássico e quartzo, o que corrobora o fato de que ela se formou no estágio inicial da cristalização magmática. Essa proposição se coaduna com a presença ubíqua e o caráter disseminado desse mineral no Granito Desemborque.

Cristais de columbita hospedados em minerais de origem magmática são comumente encontrados em exemplos mundiais de granitos a metais raros. Segundo Cuney *et al.* (1992), no granito Beauvoir (França), a columbita ocorre hospedada na lepidolita, apatita e no núcleo do topázio com um tamanho de 10 a 20 µm indicando, assim, um estágio inicial da cristalização magmática. No granito Suzhou (China), a columbita ocorre incluída na biotita.

As imagens de elétrons retroespalhados da columbita derivada do granito Desemborque apresentam-se com tons de cinza homogêneos denotando uma composição química estável. Somente um grão apresentou zoneamento. Belkamsi *et al.* (2000), propõem que o *emplacement* de sucessivos pulsos magmáticos causariam um forte enriquecimento da razão Ta/(Ta+Nb)

Tabela 4 - Média das análises semiquantitativas em MEV-EDS da cassiterita.

| Óxido                          | A (12) | B (4) |
|--------------------------------|--------|-------|
| SnO <sub>2</sub>               | 98,7   | 94,1  |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,2    | 2,5   |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | -      | 2,1   |
| FeO                            | -      | 1,2   |
| Total                          | 99,9   | 100,0 |

A = do granito; B = do pegmatito; (4) = número de cristais analisados.

Tabela 5 - Média das análises semiquantitativas em MEV-EDS de minerais de ETR.

| Óxido                          | Parasita (4) | Monazita Ce (5) |
|--------------------------------|--------------|-----------------|
| CeO <sub>2</sub>               | 48,6         | 39,8            |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,2         | 8,3             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -            | 34,5            |
| F                              | 13,9         | -               |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,6          | 14,9            |
| CaO                            | 4,6          | -               |
| ThO <sub>2</sub>               | 3,9          | 2,0             |
| UO <sub>2</sub>                | 0,7          | 0,5             |
| PbO                            | 0,4          | -               |
| Total                          | 100,0        | 100,0           |

(4) cristais analisados

com moderada variação da razão Mn/(Mn+Fe) durante o crescimento dos cristais zonados. Desse modo, a quase ausência de cristais zonados de columbita sugere que o Granito Desemborque desenvolveu-se através de um único pulso magmático.

Para Wang *et al.* (2000), o zircão de granitos tipo-I são pobres em elementos traços (HfO<sub>2</sub> <2 %, UO<sub>2</sub> + ThO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <1%), contudo os cristais de zircão de granitos tipo-A são mais enriquecidos em Hf (2,92 % de HfO<sub>2</sub>), U,

Th e Y. Ainda segundo Wang *et al.* (2000) a concentração de Hf no zircão é variável e depende do grau de evolução do magma original. Para Rucheng *et al.* (2000), nos granitos tipo-A o zircão com Hf-Th-U-Y (7,01 %, 4,27 %, 1,26 % e 2,94 %, respectivamente), é um dos mais importantes minerais acessórios da fácies primária, enquanto o zircão da fácies tardia se torna pobre em Th e U, entretanto mais enriquecido em Hf (~ 12,0 % de HfO<sub>2</sub>). Os teores de 4,0 % de HfO<sub>2</sub>, 5,4 % de ThO<sub>2</sub> e 1,3 % de UO<sub>2</sub>, determinados no zircão do Granito Desemborque indicariam, por analogia, que a fácies estudada é a primária.

Zircão que apresenta freqüentemente um núcleo poroso e bordas intactas sugere que o núcleo represente um cristal relicto e que a borda cresceu durante a cristalização do magma granítico (Huang *et al.* 2002). Tal feição também foi registrada no zircão do Granito Desemborque que se apresenta em cristais de forma eudral a subeudral com bordas maciças e núcleo poroso preenchido por inclusões de biotita, itrofluorita, torita, torianita, torogumita e columbita.

A falta de inclusões de zircão em minerais magmáticos (inclusive na columbita) do granito Desemborque corrobora a idéia de que esse mineral cristalizou preferencialmente em uma fase tardia. O fato da inclusão de columbita hospedada em cristal de zircão apresentar uma composição semelhante às registradas para a columbita do granito reforça a idéia de que ele se formou, de fato, tardiamente durante o estágio magmático, sofrendo posteriormente o efeito do processo hidrotermal manifesto pelo enriquecimento em háfnio. Aliás, a maior concentração de Hf e a grande variedade de inclusões de minerais hidrotermais (particularmente os dos ETR) no zircão da borda leste sugerem que esta porção do corpo foi submetida com mais intensidade a esse tipo de processo.

Com relação à etapa em que a cassiterita cristalizou a sua ocorrência nos greisens associados ao corpo granítico (Oliveira *et al.* 1987) já atestaria que ela se deu preferencialmente na fase pós-magmática. Na rocha granítica a ausência de inclusões de cassiterita em minerais magmáticos modais ou acessórios (*e.g.* columbita e zircão) e a sua presença localizada no corpo rochoso,

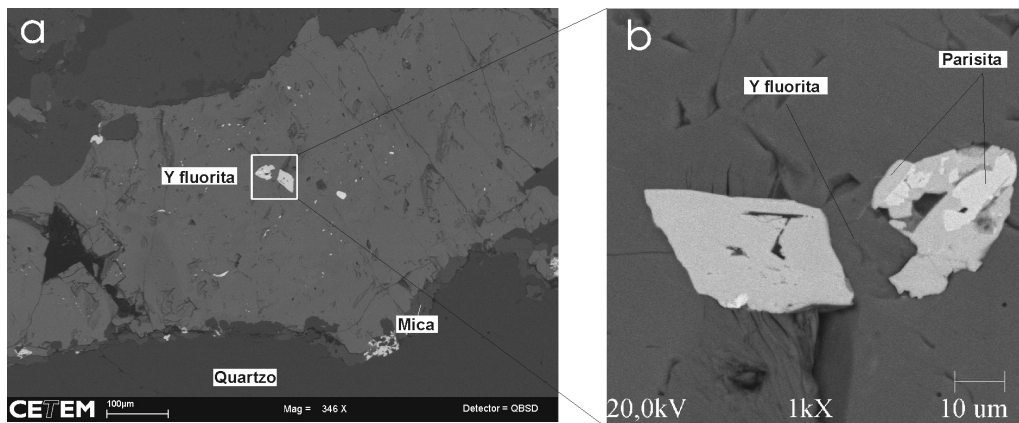


Figura 5 - Imagens BSD de minerais de ETR. 5a = itrofluorita preenchendo fratura no cristal de quartzo; 5b = parasita de Ce inclusa em itrofluorita.

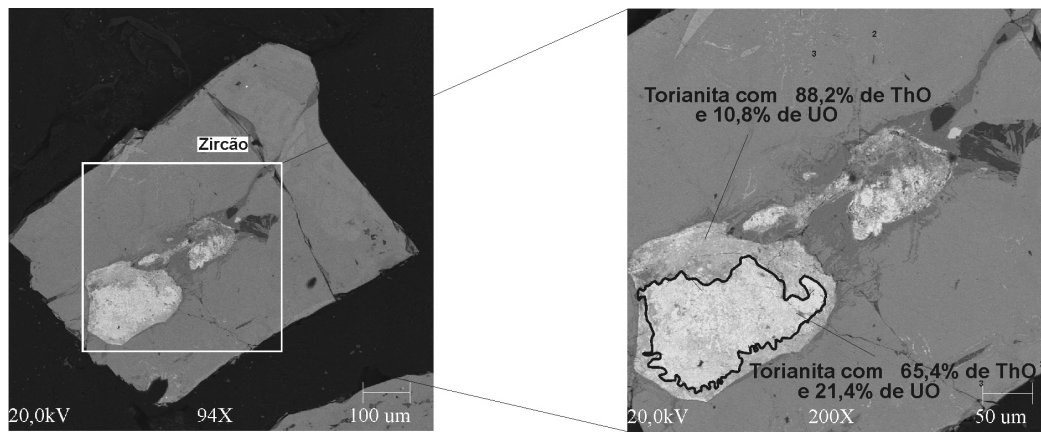


Figura 6 - Imagem BSD de torianita inclusa em zircão do pegmatito mostrando o enriquecimento em Th na borda do grão em relação ao seu núcleo.

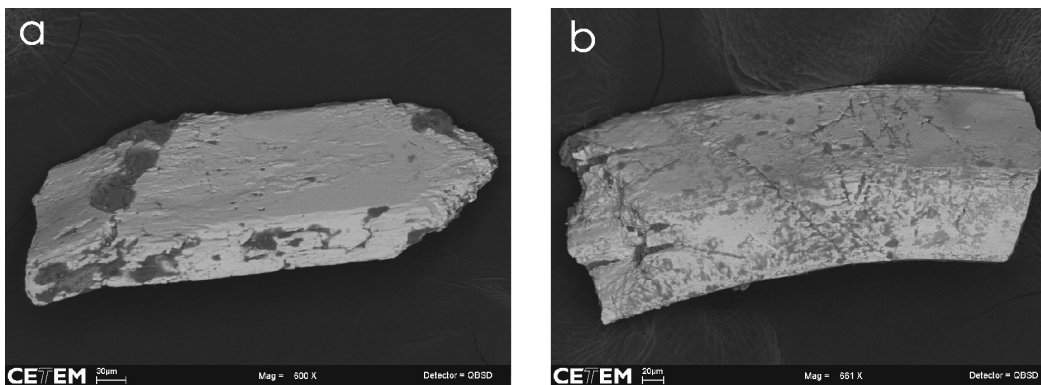


Figura 7 - Imagem BSD de cristal de columbita. 7a = falhado-e-soldado; 7b = encurvado.

em bolsões no granito ou em concentrações apicais (greisens), indicam que ela foi formada nas últimas fases de geração do conjunto de minerais econômicos do corpo, provavelmente em estágio pós-magmático (hidrotermal). Uma outra evidência que também parece relacionar a cassiterita do granito a uma etapa hidrotermal seria o fato dela também incluir cristais correspondentes aos membros finais do grupo da columbita, que são normalmente mais enriquecidos em  $Ta_2O_5$  e  $MnO$  (Povarennykh *et al.* 1990). A composição química dessas inclusões, onde se registrou um baixo teor de  $Nb_2O_5$  (47,3 %) e o enriquecimento em  $Ta_2O_5$  (27,5 %) e  $MnO$  (9,6 %), aponta para isso. Além disso, cabe destacar que o teor mais alto de háfnio (21,7 % de  $HfO_2$ ) registrado no presente estudo deu-se em zircão da fase hidrotermal hospedado em um cristal de cassiterita derivado do granito.

A presença de cristais encurvados ou falhados-e-soldados de columbita (Fig. 7a, b) e de cristais de quartzo e feldspato com bordos serrilhados e extinção ondulante, evidenciarão a ação de esforços deformacionais poucos intensos atuando em um estágio pós-cristalização magmática. Não há, entretanto, evidência desse processo de deformação ter atuado sobre a cassiterita, pois, os cristais

analisados apresentam-se intactos e sem extinção ondulante. Portanto, acredita-se que tenham ocorrido episódios diferenciados para a formação desses dois minerais econômicos associados ao granito, o que reforçaria as inferências de que a columbita teria, provavelmente, uma origem magmática e de que a cassiterita teria sido gerada, posteriormente, em estágio pós-magmático (hidrotermal).

A cassiterita proveniente do pegmatito em relação à derivada do granito tem um menor teor de  $SnO_2$  (94,1 % contra 98,7 %), porém, apresenta um maior teor de  $Ta_2O_5$  (de 1,2 % para 2,5 %). O enriquecimento em Ta na cassiterita do pegmatito é uma tendência natural em virtude de o elemento ficar disponibilizado nas fases finais de cristalização sendo carregado pelo líquido que gera os pegmatitos (Belkasmí *et al.* 2000). Esse maior enriquecimento em  $Ta_2O_5$  inclusive se manifesta nos cristais de columbita-tantalita hospedadas na cassiterita proveniente do pegmatito que, em média, apresentam 33,4 %  $Ta_2O_5$  e 34,4 %  $Nb_2O_5$ .

No granito Desemboque os minerais de REE relacionados à atividade hidrotermal, itrofluorita, parasita de Ce, monazita de Ce e óxido de cério, sugerem que nesse estágio, fluidos enriquecidos  $F^-$ ,  $CO_3$  e  $PO_4$  foram

ativos. Esses minerais ocorrem diretamente associados ao granito e indiretamente como inclusões em minerais do granito (zircão) e do pegmatito (zircão e columbita). As diferentes maneiras com que esses minerais se apresentam (hábito anédrico e preenchendo fraturas nos cristais) evidenciam geração na etapa hidrotermal.

Os minerais de Th e U (torita, torianita, torogumita e uraninita) aparecem como inclusões e/ou exsoluções e preenchendo fraturas no zircão do granito e do pegmatito. Nessa última forma esses minerais, evidentemente, têm caráter secundário relacionando-se à fase hidrotermal.

**CONCLUSÃO** Através da química mineral por MEV-EDS discriminou-se duas fases evolutivas para a geração dos principais minerais de metais raros encontrados associados ao granito Desemborque: uma francamente magmática (granítica e pegmatítica) e outra hidrotermal.

O hábito euédrico / subédrico, tamanho diminuído e por estar inclusa em minerais magmáticos (quartzo e feldspato) aponta para a formação da columbita no estágio inicial da cristalização magmática.

A falta de inclusões de zircão nos minerais magmáticos (inclusive na columbita) corrobora a idéia

de que ele cristalizou ainda na fase magmática, em uma etapa um pouco mais tardia do que a columbita. As evidências para a sua formação também na fase hidrotermal são relacionadas ao enriquecimento em Hf e na presença de uma grande variedade de inclusões de minerais hidrotermais (particularmente as dos elementos terras raras).

A ausência de inclusões de cassiterita em minerais magmáticos modais (quartzo, feldspato) ou acessórios (columbita, zircão) do granito e a sua presença restrita a certas porções (em bolsões e greisens) do granito Desemborque apontam para a sua formação nas últimas fases da cristalização, já em um estágio pós-magmático. Essa origem hidrotermal da cassiterita associada ao granito também seria evidenciada pelo fato dela incluir cristais correspondentes aos membros finais (mais tardios) do grupo da columbita.

A fase hidrotermal é a responsável pela formação de uma associação de minerais de REE (itrofluorita, parasita de Ce, monazita de Ce e óxido de cério) e de Th e U (torita, torianita, torogumita e uraninita).

**Agradecimentos** AFAPERJ (processo E-26/170.636/2005) e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

## 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.
- Belkasmí M., Cuney M., Pollard P.J., Bastoul A. 2000. Chemistry of Ta-Nb-Sn-W oxide minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples. *Min. Mag.*, **64**(3): 507-523.
- Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. 1992. The Beauvoir Topaz-Lepidolite Albite Granite (Massif Central, France): The disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Econ. Geol.*, **87**(3):1766-1794.
- Gaines R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason B. 1997. Dana's New Mineralogy. 8ª ed., New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Hu H., Liu C.S. 2002. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun Topaz-lepidolite Granite, Jiangxi Province, southern China. *Can. Mineral.*, **40**:1047-1068.
- Hasui Y & Oliveira M.A.F. 1984. Províncias Mantiqueira setor central. In: Almeida F.F.M. de & Hasui Y. (eds.) *O Pré-cambriano do Brasil*. São Paulo, Edgard Blücher, p. 308-344.
- Kaul P.F.T., Issler R.S., Fernandes E., Bonow C.W., Coutinho J.B.L. 1984. Suíte Intrusiva Serra do Mar. *Rev. Min. e Metalurgia*, **51**:31-37.
- 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*, **2**:571-594.
- Passarelli C.R. 2001. *Caracterização estrutural e geocronológica dos domínios tectônicos da porção sul-oriental do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Inst. Geociências, USP, São Paulo, 254 p.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Mendes J.C., Neumann R., Castro C.C. 2007. Granito Desemborque: exemplo de corpo a metais raros (Nb, Zr, Hf) e estanho no Estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.* **37**(2):257-267.
- Povarennykh M.Y., Kulikova I.M., Dyakin V.I., Pogibel'nyy A.A. 1990. Composition, physical properties, distribution and relationships of tantalite-columbite and wolframite in different fácies of a rare-metal granite pluton. *Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Sciences*, **303**(4):191-195.
- Rucheng W., Guangtao Z., Dezi W., Jianjun L., Shijin X. 2000. Differentiation and accumulation of fluids in A-type granites: Evidence from accessory mineral study. *Chinese Science Bulletin*, **45**(17):1609-1613.
- 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. *Can. Mineral.*, **34**:1001-1010.
- Wang R.C., Fontan F., Xu S.J., Chen X.M., Monchoux P. 1997. the association of columbite, tantalite and tapiolite in the Suzhou Granite, China. *Can. Mineral.*, **35**:699-706.
- 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.*, **5**:867-877.

**Manuscrito ID 10815**

**Submetido em 04 de março de 2008**

**Aceito em 14 de novembro de 2008**

**Sistema eletrônico de submissão**