COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS PESADAS EM ZIRCÃO, XENOTIMA E TORITA DE GRANITOS E GREISENS DA SUBPROVÍNCIA ESTANÍFERA PARANÃ, GOIÁS

LUCIANA MIYAHARA TEIXEIRA & NILSON FRANCISQUINI BOTELHO

ABSTRACT *THE BEHAVIOR OF HEAVY RARE EARTH IN ZIRCON, XENOTIME AND THORITE OF GRANITES AND GREISENS OF THE PARANÁ TIN SUBPROVINCE, GOIÁS* Two groups of granitic rocks are present in the Paraná Tin Subprovince, g1 and g2. Rocks of g1 group are older and display an alkalic affinity. g2 granites are metaluminous to peraluminous. Both groups are formed by A-type granites with anomalous REE concentrations, sometimes 10³ greater than the observed in chondrites. In the studied granitic massifs, the main HREE-bearing minerals are zircon, xenotime and thorite. Zircons from g1 and g2 granites show an increase in U, Th, Y and REE during the magmatic evolution. Distinct trends of enrichment in yttrium and REE are observed in zircons from both groups, with a lower REE/Y ratio in g1 zircons. During greisenization zircon is reequilibrated, with enrichment in REE. The metamictization degree is stronger in zircons from later granite facies and greisenized rocks.

Xenotime is a clearly hydrothermal mineral only found in g1 greisens. Electron-microprobe data indicate the existence of two groups of xenotime with different range of HREE concentration, 8-13% and 16-18%.

Thorite is an accessory mineral in granites (group I) and greisens (group II). Group I have lower Y₂O₃ (1-5%) and REE₂O₃ (2-6%) contents than group II. Group II thorite is probably a hydrothermally reequilibrated magmatic mineral with an enrichment in yttrium (4-7% Y₂O₃) and REE (7-13% REE₂O₃).

Solid solution between zircon and xenotime was absent in analyzed samples, and the entrance of trivalent cations in zircon is allowed by the substitution: (REE,Y)³⁺ + (SiO₃OH)⁻ ⇌ Zr⁴⁺ + (SiO₄)⁴⁻. Zircon-thorite and zircon-uraninite solid solutions are present in zircons with higher U and Th contents. Xenotime-zircon and xenotime-thorite solid solutions are absent in studied xenotimes, the only identified substitution being Y³⁺ ⇌ REE³⁺. High Zr, U, P, Y and HREE contents in thorite indicate the presence of thorite-zircon, thorite-uraninite and thorite-xenotime solid solutions.

Keywords: Heavy rare earth elements, zircon, xenotime, thorite, granite, greisen

RESUMO A Subprovincia Estanífera Paranã é constituída por dois grupos de granitos: um mais antigo (g1) de tendência alcalina, e outro mais jovem (g2) de caráter metaluminoso a peraluminoso. Ambos apresentam teores anômalos de ETR, em concentrações que ultrapassam 10³ vezes as observadas em condritos. Nos maciços estudados os principais concentradores de ETRP são zircão, xenotima e torita. Os cristais de zircão das *suites* g1 e g2 mostram aumento progressivo em U, Th, Y e ETR durante a evolução magmática. Foram observados diferentes *trends* de enriquecimento em Y e ETR em zircão de ambas as *suites*, com os dos granitos g1 apresentando menor razão ETR/Y. O zircão dos granitos g1 e g2 foi reequilibrado durante a greisenização com o seu enriquecimento em ETR. O grau de metamictização é maior no zircão das fácies mais evoluídas e de rochas greisenizadas de ambas as *suites*. A xenotima é claramente hidrotermal e encontrada apenas nos greisens desenvolvidos sobre os granitos g1. Dados de microsonda eletrônica mostraram a existência de dois grupos de xenotima que diferem nos conteúdos de ETRP, 8 a 13% e 16 a 18%. A torita é mineral acessório em granitos (grupo I) e greisens (grupo II). A torita do grupo I é mais pobre em Y₂O₃ (1 a 5%) e ETR₂O₃ (2 a 6%) em relação à torita do grupo II. Provavelmente a torita do grupo II foi reequilibrada hidrotermalmente, com seu enriquecimento em Y (4 a 7% Y₂O₃) e ETR (7 a 13% ETR₂O₃). Não foi constatada a solução sólida entre zircão e xenotima nas amostras analisadas, de modo que a entrada de cátions trivalentes no zircão se faz pela substituição: (ETR, Y)³⁺ + (SiO₃OH)⁻ ⇌ Zr⁴⁺ + (SiO₄)⁴⁻. As soluções sólidas zircão - torita e zircão - uraninita ocorrem em zircão com elevados conteúdos em U e Th. As soluções sólidas xenotima - zircão e xenotima - torita não foram constatadas na xenotima estudada, onde a única substituição observada é Y³⁺ ⇌ ETR³⁺. Os altos conteúdos em Zr, U, P, Y e ETRP da torita indicam a presença das soluções sólidas torita - zircão, torita - uraninita e torita - xenotima.

Palavras - chave: Elementos terras raras pesadas. zircão. xenotima. torita. erantio. ereisen

INTRODUÇÃO Os maciços graníticos da Província Estanífera de Goiás, Subprovincia Paranã, caracterizam-se por apresentarem teores anômalos de Elementos Terras Raras (ETR), com concentrações de até 0,2% de Y + ETR em rocha total, e conteúdos em ETR que ultrapassam 10 vezes os observados em condritos (Marini & Botelho 1986, Botelho 1992, Marini *et al* 1992). A apatita magmática pode conter até 9% de ETR e Y, concentrações que podem atingir 16% quando é reequilibrada hidrotermalmente, apresentando então substituição por britholita - (Ca, ETR, Y)₃(Si, P)O₄(OH, F) (Botelho 1992, Botelho & Teixeira 1996, Teixeira 1998). Os aluviões com cassiterita são ricos em zircão e, na fração inferior a 200 mesh, são mais ricos em zircão do que em cassiterita.

O estudo dos ETR em minerais permitiu caracterizar aspectos importantes da mineralogia desses granitos, como, por exemplo, a determinação das principais fases acessórias portadoras de ETR e a compreensão do comportamento dessas fases durante, a evolução magmática e a greisenização.

Nos maciços estudados (Soledade, Pedra Branca, Mocambo e Serra do Mendes), os minerais acessórios portadores de ETR são zircão, xenotima, torita, apatita, monazita, allanita, fluorcerita e fluorcarbonatos de ETR. Dentre os minerais acessórios zircão, xenotima e torita são os principais concentradores de Elementos Terras Raras Pesadas (ETRP), com conteúdos de até 17% (Teixeira 1998).

GEOLOGIA LOCAL A Subprovincia Paranã, pertencente à Província Estanífera de Goiás (Marini e Botelho 1986), localiza-se na porção nordeste do estado de Goiás, próximo à cidade de Teresina de Goiás (Fig. 1). É constituída por oito corpos graníticos, dentre os quais os mais importantes são Soledade, Sucuri, Pedra Branca, Mangabeira, Mocambo e Serra do Mendes.

Os granitos são intrusivos nas rochas do Complexo Granito-Gnáissico (migmatitos e ortognaisses granodioríticos a tonalíticos) e Formação Ticunzal (paragnaisses e micaxistos), sendo recobertos pelas rochas do Grupo Arai (metavulcânicas, quartzitos e metapelitos). De modo geral, seus contatos com as encaixantes são zonas de encaixamento (Fig. 1).

Famílias de granitos da Subprovincia Paranã Inicialmente, os maciços graníticos da Subprovincia Paranã foram considerados como homogêneos, constituídos de um biotita granito porfirítico com importantes zonas de alteração metassomática (granitos greisenizados, greisens e albititos) (Padilha & Laguna 1984, Botelho 1984, Marini & Botelho 1986). Estudos petrográficos e geoquímicos de detalhe realizados por Botelho (1992) permitiram individualizar duas *suites* de granitos, denominadas de g1 e g2, que se distribuem de forma heterogênea nos diversos maciços da região e cujas idades são, respectivamente, 1,7 Ga e 1,6 Ga (Pimentel *et al* 1991, Botelho e Pimentel 1993). A individualização foi feita com base em parâmetros químicos como as razões MgO/TiO₂ em rocha e ETR/Y em apatita. Ambas são ≤ 1 nos granitos g1 e > 1 nos granitos g2. As *suites* g1 e g2 são constituídas de granitos do tipo A (Botelho 1992).

Os granitos g1 têm tendência alcalina a subalcalina, incompatibilidade de Nb e Th durante a evolução magmática e alto conteúdo de Zr, Y e ETR. São constituídos, segundo uma evolução magmática crescente, pelas fácies gl a, glb e gl c. Os granitos g2 possuem caráter metaluminoso a peraluminoso, menor razão K/Na e Fe₂O₃/MgO e conteúdos em SiO₂, Al₂O₃, Li, Sr e Ta mais elevados que os observados nos granitos g1. São constituídos pelas fácies g2b, g2c e g2d (em caráter crescente de evolução magmática) (Botelho 1992).

MÉTODOS ANALÍTICOS Foram confeccionadas aproximadamente 100 lâminas delgadas polidas, procurando abranger o maior

* Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia - Campus Universitário Darcy Ribeiro - Asa Norte - Brasília - Distrito Federal - CEP 70910-900 - e-mail - miyahara@unb.br - nilsonfb@unb.br

Figura 1 – Mapa de localização e geológico da Subprovincia Paraná no estado de Goiás. Maciços graníticos: 1 – Serra do Mendes, 2 – Mangabeira, 3 – Mocambo, 4 – Pedra Branca, 5 – Sucuri, 6 – Soledade.

espectro possível de rochas das *suites* g1 e g2 dos maciços Pedra Branca, Mocambo, Serra do Mendes e Soledade. Durante a petrografia de detalhe deu-se ênfase à identificação das fases acessórias portadoras de ETR, e às mudanças texturais nas mesmas durante a evolução magmática das *suites* e a atuação de processos tardi/pós magmáticos. Os minerais assim selecionados foram analisados na Microsonda Eletrônica CAMECA CAMEBAX SX-50, do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, equipada com um sistema de dispersão de *wave length*, ângulo de *take off* de 40° e aplicando o procedimento de correção PAP.

As condições de análise variaram de acordo com o elemento. Usou-se voltagem de aceleração de 20KV, corrente de 40nA e tempo de contagem de 1 Os para Si, Zr, P, U, Hf e Th e 25KV, corrente de 200nA e tempo de contagem de 20 segundos para Nb, Y e ETR. O tempo de contagem no *background* foi metade do medido no pico. As linhas utilizadas foram K α para Si e P, L α para Zr, Hf, Nb, La, Ce, Er e Yb; L β para Pr, Nd, Sm, Gd e Dy e M α para U e Th. Apesar de as linhas utilizadas serem as que apresentam menor interferência, foram necessárias algumas correções utilizando-se os parâmetros propostos por Amlí & Griffin (1975). Os padrões utilizados foram óxidos sintéticos de ETR, metais puros de U, Th e Nb, minerais naturais e óxidos sintéticos para os demais elementos. A calibração foi testada por meio da análises nos próprios padrões.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA Zircão

O zircão (ZrSiO₄) é o mineral acessório mais comum nos granitos estudados, e ocorre em todas as fácies, tanto no granito inalterado quanto nos greisens.

A composição química dos cristais de zircão estudados distancia-se da do mineral ideal devido ao seu enriquecimento progressivo em U, Th, Y e ETR (Fig. 2 e 3 e Tabela 1). O zircão dos granitos menos

Figura 2 – Variação nos conteúdos em U e Th em zircão das suites g1 (A) e g2 (B).

Figura 3 – Conteúdos de Y₂O₃ e ETR₂O₃ em zircão das suites g1 (A) e g2 (B) mostrando o enriquecimento nesses elementos com a evolução magmática.

evoluídos (g1 a e g2b) apresenta apenas traços desses elementos, enquanto que o das fácies mais evoluídas (g1 c e g2d) apresenta conteúdo bem mais elevado nesses elementos (Tabela 1), com concentrações de até 1,4% UO₂, 6,5% ThO₂, 13% Y₂O₃ e 7% ETR₂O₃. Dentre os ETR, o zircão é mais enriquecido em ETRP, com concentrações em Yb₂O₃ e Er₂O₃ (os ETRP mais abundantes) de até 3% e 2% respectivamente (Tabela 1). Entre os ETRL, nenhum dos elementos analisados (La₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ e Sm₂O₃) apresenta teores significativos. Suas concentrações variam entre 0 e 0,5% e o somatório raramente ultrapassa 1%.

Zircão de rochas graníticas apresenta razão Th/U < 1, com média de 0,5 (Ahrens *et al* 1967). Nos granitos g1 e g2, a razão Th/U no

la 1 – Dados analíticos mais representativos de zircão das suítes g1 e g2.

Fácies g1a			Fácies g1b							Fácies g1c								
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
SiO ₂	32,17	32,32	32,38	32,29	30,61	25,66	26,43	24,74	29,46	17,87	22,15	32,10	17,49	56,42	25,01	23,89	18,07	
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,35	4,11	5,72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,00	2,08	1,51	
UO ₂	0,03	n.d.	n.d.	0,17	0,13	0,09	0,11	0,19	0,31	1,15	1,34	n.d.	0,81	0,42	0,25	0,31	1,33	
HfO ₂	1,41	1,23	0,98	1,63	2,5	1,17	2,50	2,82	1,94	1,60	2,06	1,71	1,17	1,93	2,80	1,68	2,03	
ZrO ₂	65,98	66,27	66,8	65,61	58,41	48,41	48,87	44,36	48,78	32,37	43,31	66,62	32,42	55,15	49,58	46,31	43,72	
ThO ₂	n.d.	n.d.	0,12	0,08	0,11	1,38	0,18	0,28	0,73	6,43	3,26	0,02	5,36	1,70	0,20	0,50	1,01	
Y ₂ O ₃	0,05	0,08	0,07	0,12	0,71	2,31	6,97	7,52	2,82	3,09	3,60	0,04	2,6	0,47	2,08	2,72	1,96	
La ₂ O ₃	n.d.	0,02	n.d.	0,03	0,01	0,09	n.d.	n.a.	n.d.	n.a.	0,01	0,02	0,06	0,01	n.d.	n.d.	0,01	
Ce ₂ O ₃	0,02	n.d.	n.d.	0,01	0,01	1,99	0,01	n.a.	0,11	n.a.	0,27	n.d.	0,25	0,10	0,13	0,13	0,16	
Pr ₂ O ₃	0,07	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,01	0,04	n.a.	0,03	n.a.	0,08	n.d.	0,12	0,01	n.d.	n.d.	0,13	
Nd ₂ O ₃	n.d.	0,02	0,02	n.d.	0,06	0,19	0,03	n.a.	0,11	n.a.	0,05	n.d.	0,04	0,04	n.d.	n.d.	0,08	
Sm ₂ O ₃	0,02	0,06	n.d.	n.d.	0,02	0,16	0,03	n.a.	0,03	n.a.	0,09	0,03	0,04	0,08	0,03	0,06	0,10	
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,64	0,74	n.a.	0,32	n.a.	0,66	n.d.	0,50	0,11	0,35	0,41	0,66	
Dy ₂ O ₃	n.d.	0,04	0,06	0,04	0,14	1,09	1,15	n.a.	0,49	n.a.	1,05	0,01	0,89	0,21	0,51	0,72	1,06	
Er ₂ O ₃	0,04	n.d.	0,05	0,07	0,29	0,89	1,74	1,93	0,97	1,36	1,56	n.d.	1,28	0,31	1,03	1,06	1,09	
Yb ₂ O ₃	0,01	0,11	n.d.	0,11	0,44	0,91	2,62	2,84	3,18	2,62	3,16	0,04	1,99	0,46	2,52	2,46	1,62	
TOTAL	99,81	100,15	100,48	100,19	93,54	86,33	95,55	90,4	89,28	66,48	82,65	100,60	65,03	87,42	85,47	82,32	74,54	
Concentração Atômica																		
Si	0,535	0,538	0,539	0,537	0,509	0,427	0,440	0,412	0,490	0,297	0,369	0,534	0,291	0,440	0,416	0,398	0,301	
P	0	0	0	0	0	0,01	0,029	0,040	0	0	0	0	0	0	0,007	0,015	0,011	
U	0	0	0	0,001	0	0	0	0,001	0,001	0,004	0,005	0	0,003	0,002	0,001	0,001	0,005	
Hf	0,007	0,006	0,005	0,008	0,012	0,006	0,012	0,013	0,009	0,008	0,010	0,008	0,006	0,009	0,013	0,008	0,010	
Zr	0,535	0,538	0,542	0,532	0,474	0,393	0,397	0,360	0,396	0,263	0,351	0,541	0,263	0,448	0,402	0,376	0,355	
Th	0	0	0	0	0	0,005	0,001	0,001	0,003	0,024	0,012	0	0,020	0,006	0,001	0,002	0,004	
Y	0	0,001	0,001	0,001	0,006	0,020	0,062	0,067	0,025	0,027	0,032	0	0,023	0,004	0,018	0,024	0,017	
Gd	0	0	0	0	0	0,004	0,004	0	0,002	0	0,004	0	0,003	0,001	0,002	0,002	0,004	
Dy	0	0	0	0	0,001	0,006	0,006	0	0,003	0	0,006	0	0,005	0,001	0,003	0,004	0,006	
Er	0	0	0	0	0,002	0,003	0,009	0,010	0,005	0,007	0,008	0	0,007	0,002	0,005	0,006	0,006	
Yb	0	0,001	0	0,00	0,002	0,005	0,013	0,014	0,016	0,013	0,016	0	0,010	0,002	0,013	0,012	0,008	
n.a. – não analisado; n.d. – abaixo do limite de detecção.																		

Fácies g2b					Fácies g2c					Fácies g2d									
Amostra	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
SiO ₂	32,29	32,27	28,79	27,02	26,75	29,12	25,25	31,37	31,33	28,90	31,82	26,99	23,48	20,72	24,87	27,09	31,55	30,30	29,67
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	0,69	0,72	0,75	0,59	n.d.	n.d.	n.d.
UO ₂	n.d.	n.d.	0,43	0,08	0,03	0,39	0,64	0,10	n.d.	0,57	n.d.	n.d.	0,27	0,36	0,18	0,70	0,11	1,23	0,45
HfO ₂	1,17	1,73	1,27	0,84	1,03	2,11	1,85	2,08	2,04	1,89	1,46	2,23	2,96	2,28	2,59	2,00	1,63	5,05	2,14
ZrO ₂	66,55	66,78	52,25	40,05	44,97	55,32	49,42	61,50	62,34	54,14	64,19	51,69	36,27	30,00	35,17	32,61	63,22	56,31	54,95
ThO ₂	0,07	n.d.	0,32	1,11	n.d.	0,23	0,32	0,21	0,12	0,29	0,17	0,26	1,24	1,09	1,49	1,48	0,11	0,35	0,37
Y ₂ O ₃	0,10	0,01	1,17	2,31	0,49	0,56	1,13	0,40	1,46	0,21	1,13	3,90	11,80	9,97	12,10	3,62	0,17	0,36	0,32
La ₂ O ₃	0,04	0,02	0,06	0,47	0,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,03	0,01	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,01	n.d.	0,26	0,88	0,22	0,04	0,03	0,02	n.d.	0,02	n.d.	0,02	0,06	0,12	0,04	0,34	0,02	0,01	n.d.
Pr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,02	0,15	0,13	0,03	0,05	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,03	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	0,07	n.d.	0,20	0,34	0,40	0,09	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,09	0,05	0,01	0,03	0,05	0,05	0,02
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,09	0,08	0,10	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	0,03	0,05	0,06	0,07	0,12	0,02	0,03	0,04
Gd ₂ O ₃	n.d.	0,04	0,25	0,43	0,20	0,06	0,11	0,06	n.d.	n.d.	0,02	0,27	0,60	0,54	0,69	0,38	0,05	0,17	0,10
Dy ₂ O ₃	0,05	n.d.	0,37	0,45	0,12	0,10	0,19	0,06	n.d.	n.d.	0,04	0,46	0,96	0,87	0,95	0,901	n.d.	0,13	0,08
Er ₂ O ₃	0,03	n.d.	0,40	0,64	0,13	0,21	0,38	0,16	0,40	0,11	0,12	0,63	1,57	1,31	1,62	1,27	0,12	0,29	0,15
Yb ₂ O ₃	0,02	0,02	0,56	0,94	0,16	0,43	1,05	0,38	0,73	0,19	0,15	0,80	2,09	1,71	2,29	2,50	0,16	0,63	0,42
TOTAL	100,42	100,86	86,44	75,80	82,84	88,68	80,46	96,33	99,06	86,40	89,10	87,62	82,59	69,80	82,80	73,62	97,26	94,91	88,68
Concentração Atômica																			
Si	0,537	0,537	0,479	0,450	0,445	0,485	0,420	0,522	0,521	0,481	0,530	0,449	0,391	0,345	0,414	0,451	0,525	0,504	0,494
P	0	0	0	0	0,054	0	0	0	0	0	0	0,002	0,005	0,005	0,005	0,004	0	0	0
U	0	0	0,002	0	0	0,001	0,002	0	0	0,002	0	0	0,001	0,001	0,001	0,003	0	0,005	0,002
Hf	0,006	0,008	0,006	0,004	0,005	0,010	0,009	0,010	0,010	0,009	0,007	0,011	0,014	0,011	0,012	0,010	0,008	0,024	0,010
Zr	0,540	0,542	0,424	0,325	0,365	0,449	0,401	0,499	0,506	0,439	0,521	0,419	0,294	0,243	0,285	0,265	0,513	0,457	0,446
Th	0	0	0,001	0,004	0	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,005	0,004	0,006	0,006	0	0,001	0,001
Y	0,001	0	0,010	0,020	0,004	0,005	0,010	0,004	0,013	0,002	0,010	0,035	0,105	0,088	0,107	0,032	0,002	0,003	0,003
Gd	0	0	0,001	0,002	0,001	0	0,001	0	0,001	0	0	0,002	0,003	0,003	0,004	0,002	0	0,001	0,001
Dy	0	0	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0	0,002	0	0	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0	0,001	0
Er	0	0	0,002	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003	0,008	0,007	0,008	0,007	0,001	0,001	0,001
Yb	0	0	0,003	0,005	0,001	0,002	0,005	0,002	0,004	0,001	0,001	0,004	0,011	0,009	0,012	0,013	0,001	0,003	0,002
n.a. – não analisado; n.d. – abaixo do limite de detecção.																			

zircão varia entre <1 até próximo de 10, geralmente nas fácies mais evoluídas (Fig. 2), o que não se explica unicamente pela diferença de comportamento isotópico entre U e Th. Na sua forma hexavalente, U pode ser mobilizado dos seus sítios originais e transportado na forma de carbonatos, fluoretos e fosfatos (McLennan e Taylor 1979, Kamini 1986, Cathelineau 1987), enquanto Th é considerado como um elemento pouco móvel. Durante a greisenização e a metamictização, U do zircão deve ter sido lixiviado dos seus sítios originais, aumentando a sua razão Th/U.

O zircão da *suite* g1 se distingue do mineral da *suite* g2 pelos teores em Y₂O₃ e ETR₂O₃. Na *suite* g1 observam-se dois *trenas*, um com razão Y₂O₃/ETR₂O₃ >1 e outro com esta razão <1 (Fig. 3a). Na *suite* g2 o zircão tende a apresentar razão Y₂O₃/ETR₂O₃ >1 (Fig. 3b).

Os padrões de ETR normalizados ao condrito (fatores de normalização SUN do programa NEWPET) de zircão das *suites* g1 e g2 são semelhantes entre si. Em ambos casos, as curvas são ascendentes com razão (La/Yb)_N sempre inferior a 0,5 e apresentam anomalias negativas em Nd. Não foram constatadas variações significativas nas formas dos padrões de zircão de uma mesma fácies (Fig. 4a e b). Os padrões do zircão da *suite* g2 são semelhantes, caracterizados por uma grande variação nas concentrações dos ETRL, fato para o qual ainda não há uma explicação (Fig. 4b). Os padrões normalizados ao condrito do zircão de ambas *suites* são anômalos em relação aos padrões encontrados na literatura (Heaman *et al.* 1990), diferindo na anomalia negativas em Nd e no padrão anômalo na região dos ETRL (g2).

Xenotima A xenotima (YPO-O) é claramente hidrotermal, pois ocorre exclusivamente nos greisens desenvolvidos sobre a fácies g1b

dos Maciços Pedra Branca e Mocambo. Relativamente aos seus conteúdos em ETRP, a xenotima divide-se em dois grupos (Fig. 5), onde o grupo I apresenta teores em ETRPiOs entre 16 e 18% e o grupo II entre 8 e 13%.

Exceto o Gd, os demais ETRP ocorrem em concentrações, em geral, entre 4 e 5% no grupo I e entre 2,5 e 3,5% no grupo II (Tabela 2). Os conteúdos em ETRL são muito baixos, com somatório sempre inferior a 1% (Fig. 5). La₂O₃, Ce₂O₃ e Pr₂O₃ apresentam conteúdos inferiores a 0,1%, e Nd₂O₃ e Sm₂O₃ atingem concentrações de até 0,5% (tabela 2).

A xenotima do grupo I apresenta teores de ETRP muito semelhantes aos observados em xenotima do pegmatito Gloscherheia, Noruega (Åmli 1975), e em xenotima de pegmatitos e fissuras dos Alpes (Demartin *et al.* 1991). A xenotima do grupo II apresenta conteúdos de ETRP inferiores ao observado na literatura. Em ambos grupos, as variações do ETRL são semelhantes às observadas por Åmli (1975) e Franz *et al.* (1996) (Fig. 5).

Os padrões de ETR normal

Torita A torita (ThSiO_4) foi encontrada nas fácies mais evoluídas de ambas as *suites* (glc e g2d), embora seja mais comum nos granitos gl. Encontra-se em um avançado estado de metamictização, o que provoca a diminuição do seu relevo e cor de interferência.

Textural e quimicamente foi possível individualizar dois grupos de torita (Fig. 7), onde o grupo I é representado pela torita de granitos inalterados, cujos conteúdos em Y_2O_3 e ETR_2O_3 variam de 1% a 5% e 2% a 6% respectivamente, e o grupo II que ocorre em granitos greisenizados e greisens, com conteúdos em Y_2O_3 e ETR_2O_3 mais elevados que no grupo I (4 - 7% e 7 - 13% respectivamente) (Tabela 3).

Em ambos grupos, os ETRL tendem a ocorrer em concentrações inferiores a 0,5%. Dentre os ETRP, a torita é mais rica em Yb_2O_3 (até 5%), seguido por Er_2O_3 , Dy_2O_3 e Gd_2O_3 , em ordem decrescente (Tabela 3).

A torita do grupo I é mais pobre em Y_2O_3 e ETR_2O_3 que a do pegmatito granítico de Seerie, Colorado (Staatz et al. 1976), enquanto que a do grupo II apresenta composição semelhante à daquele pegmatito (Fig. 7). A torita encontrada no pegmatito com tendência alcalina de Harding, Novo México (Lumpkin & Chakoumakos 1988) é muito pobre em Y_2O_3 e ETR_2O_3 , com concentrações inferiores à da torita do grupo I (Fig. 7).

A torita estudada possui P_2O_5 , ZrO_2 e UO_2 em concentrações de até 4,10 e 12,5%, respectivamente (Tabela 3). A torita com os mais altos conteúdos em UO_2 foi encontrada em rochas que não apresentam evidências de alteração hidrotermal supondo-se, portanto, que o mineral não sofreu mudanças na sua composição química em decorrência da greisenização. Assim, é provável que a torita original dos granitos estudados era rica em UO_2 .

Os padrões de ETR da torita dos grupos I e II, normalizados ao condrito, são contrastantes (Fig. 8). A torita do grupo I é mais rica em ETRL e mais pobre em ETRP, com distribuição plana (La/Gd)_N = 0,2),

Figura 4 – Padrões de ETR normalizados a condrito de zircão das *suites* gl (A) e g2 (B).

comparativamente à do grupo II, mais pobre em ETRL e mais rica em ETRP, com aumento gradual do Nd ao Yb ($(\text{La}/\text{Gd})_N = 0,06 - 0,08$).

CRISTALOQUÍMICA E SOLUÇÕES SÓLIDAS O zircão é um mineral tetragonal com grupo I4₁/amd. O mineral apresenta dois sítios principais na sua estrutura, cuja fórmula geral pode ser escrita como ABO_4 : sítio A = Zr, Hf, Y, ETR, U, Th e Fe e sítio B = Si, P, OH (Mumpton & Roy 1961, Speer 1982). A xenotima e a torita são isoestruturais com o zircão.

Zircão Os dados analíticos de zircão foram dispostos em uma diagrama ZR x SI (ZR = concentração atômica de Zr + Hf + U + Y + ETR; SI = concentração atômica de Si + P) (Fig. 9). No diagrama, os dados localizam-se preferencialmente ao longo de uma linha ZR/SI = 1, mostrando que as análises estão completas, mesmo apresentando baixos totais, pois a razão descrita acima aproxima-se da observada em zircão normal (ZR/SI = 1). Os pontos que se afastam muito da linha, principalmente das fácies glc e g2d, resultam de cristais metamicticos ricos em água.

Os baixos totais observados em algumas análises (Tabela 1) e a ausência de elementos não analisados (Fig. 9) indicam a existência de elevados conteúdos de água no zircão. O conteúdo de H_2O foi calculado por diferença de 100% e os dados dispostos no diagrama $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ em base molecular (Mumpton & Roy 1961) (Fig. 10). Ainda que se observe uma dispersão dos dados, as análises dispõem-se preferencialmente ao longo da linha $\text{ZrSiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, indicando que, na estrutura do zircão, a água ocorre essencialmente na forma molecular.

Espectros de Infravermelho obtidos em amostras de zircão das fácies mais evoluídas (glc e g2d) apresentam uma forte absorção na região de 3455 cm^{-1} , interpretada como decorrente da presença de água como H_2O (Marel & Beutelspacher 1976). Uma pequena absorção a 1630 cm^{-1} foi interpretada como devido à presença de OH, ainda que em pequenas quantidades, confirmando observações anteriores.

Figura 5 – Variação nos conteúdos de ETRP e ETRL na xenotima analisada e comparação com dados da literatura.

Figura 6 – Padrões de ETR normalizados ao condrito de xenotima dos grupos I e II.

Tabela 2 – Dados analíticos mais representativos de xenotima dos grupos I e II. A fórmula estrutural foi calculada com base em quatro oxigênios.

Grupo I						Grupo II													
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	44,45	0,30	0,08	n.d.	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,22	2,51	n.d.	0,60	n.d.	n.d.	0,27
P ₂ O ₅	32,65	36,01	36,16	35,59	33,97	36,33	38,04	36,14	38,03	38,29	38,22	37,91	34,84	32,79	38,44	34,71	37,03	37,82	36,90
ThO ₂	0,35	0,22	0,24	0,26	0,07	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	0,11	0,10	0,13	0,22	0,33	0,05	0,06	n.d.	n.d.	0,20
Nb ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	0,22	0,12	0,05	n.d.	0,05	0,05	0,01	0,07	n.d.	0,22	0,06	0,16	0,11	n.d.	0,11
Y ₂ O ₃	45,93	45,13	45,63	46,09	44,35	43,71	48,23	48,57	48,87	48,91	48,74	50,89	41,38	46,18	50,14	41,79	46,74	50,11	45,98
La ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,05	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,01	n.d.	n.d.	0,04	0,07	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,05	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,05	0,05	n.d.	0,05	0,10	0,04	0,07	0,04	0,03	n.d.	0,02	0,02	0,04
Pr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,04	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	0,08	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,13	n.d.	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	0,06	0,15	n.d.	0,12	0,16	0,10	0,25	0,17	0,13	0,21	0,19	0,23	0,20	0,18	0,15	0,20	0,18	0,24	0,11
Sm ₂ O ₃	0,36	0,35	0,20	0,53	0,52	0,69	0,51	0,53	0,41	0,41	0,36	0,35	0,34	0,39	0,38	0,49	0,52	0,46	0,40
Gd ₂ O ₃	3,90	3,46	3,13	3,55	3,51	3,48	2,75	2,52	2,48	2,29	2,31	2,30	2,07	2,20	2,14	2,84	3,21	2,55	1,97
Dy ₂ O ₃	4,96	4,12	4,42	4,59	4,86	4,25	3,36	3,07	2,75	2,54	3,01	2,87	2,86	2,71	2,60	3,57	4,02	3,18	2,08
Er ₂ O ₃	4,32	4,04	4,38	4,14	4,22	4,15	2,94	2,94	2,72	2,71	2,80	2,84	2,75	2,73	2,77	3,32	3,24	2,91	2,52
Yb ₂ O ₃	5,54	4,54	4,95	3,74	3,97	3,88	3,12	3,08	3,03	3,00	3,16	3,20	3,13	3,17	3,26	3,34	2,97	3,02	2,98
TOTAL	101,62	98,33	99,23	98,83	96,03	96,71	99,37	97,17	98,55	98,60	99,00	100,85	88,09	93,47	100,03	91,21	98,08	100,38	93,56
Fórmula Estrutural Calculada com Base em Quatro Oxigênios																			
Si	0,144	0,010	0,003	0	0,006	0	0	0	0	0	0	0	0,008	0,086	0	0,021	0	0	0,009
P	0,895	1,009	1,009	1,001	0,990	1,026	1,028	1,009	1,029	1,033	1,031	1,013	1,046	0,948	1,026	1,023	1,022	1,016	1,038
Th	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0	0	0	0	0,001
Nb	0	0	0	0,002	0,003	0,002	0,001	0	0,001	0,001	0	0,001	0	0,003	0,001	0,003	0,002	0	0,002
Y	0,791	0,795	0,800	0,815	0,813	0,776	0,819	0,853	0,831	0,829	0,826	0,855	0,781	0,839	0,841	0,774	0,811	0,846	0,813
Nd	0,001	0,002	0	0,001	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001
Sm	0,004	0,004	0,002	0,006	0,006	0,008	0,006	0,006	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,006	0,006	0,005	0,005
Gd	0,042	0,038	0,034	0,039	0,040	0,038	0,029	0,028	0,026	0,024	0,024	0,024	0,024	0,025	0,022	0,033	0,035	0,027	0,022
Dy	0,052	0,044	0,047	0,049	0,054	0,046	0,035	0,033	0,028	0,026	0,031	0,029	0,033	0,030	0,026	0,040	0,042	0,032	0,022
Er	0,044	0,042	0,045	0,043	0,046	0,043	0,029	0,030	0,027	0,027	0,028	0,028	0,031	0,029	0,027	0,036	0,033	0,029	0,026
Yb	0,045	0,046	0,050	0,038	0,042	0,039	0,030	0,031	0,030	0,029	0,031	0,031	0,034	0,033	0,031	0,035	0,030	0,029	0,030
TOTAL	2,018	1,992	1,992	1,996	2,003	1,979	1,980	1,992	1,978	1,976	1,978	1,989	1,966	2,003	1,982	1,973	1,983	1,987	1,969

Figura 7 – Variação nos conteúdos de Y₂O₃ e ETR₂O₃ na torita analisada e comparação com alguns dados da literatura.

Figura 8 – Padrões de ETR normalizados ao condrito da torita dos grupos I e II.

Os elevados conteúdos em UO₂ e ThO₂ nos cristais de zircão estudados devem-se à atuação das soluções sólidas zircão - uraninita e zircão - tonta. Os teores máximos observados correspondem a um máximo de 0,75 %mol de USiO₄ e 4,17%mol de ThSiO₄ em solução sólida no zircão, valores que se localizam dentro dos campos de estabilidade propostos por Mumpton & Roy (1961) para as soluções sólidas limitadas existentes entre zircão - uraninita (máximo de 4 ± 2 %mol de USiO₄ no zircão) e zircão - torita (máximo de 4 ± 2 %mol de ThSiO₄ no zircão).

Uma das principais substituições conhecidas no zircão é a que rege a solução sólida com a xenotima (Speer 1982, Burt 1989, Deer *et al.* 1997):

No caso da Subprovinça Paranã, o conteúdo em P₂O₅ no zircão é, em geral, baixo ou nulo (tabela I), indicando que a substituição (1) não é a única responsável pela entrada de cátions trivalentes na estrutura do mesmo.

Pointer *et al.* (1988a), estudando torita do granito Ririwai, Nigéria, propõem uma substituição do tipo:

que explicaria a entrada de cátions com valência $n < 4$ na estrutura da torita pela substituição do oxigênio por OH no sítio tetraédrico. Como a torita e o zircão são isoestruturais, os elementos envolvidos nesta substituição apresentam a mesma valência e ocupam os mesmos sítios estruturais, propõe-se uma substituição semelhante para explicar a entrada de cátions trivalentes na estrutura do zircão:

que é favorecida pela constatação da existência de pequenas quantidades de OH no zircão.

Xenotima A xenotima e o zircão relacionam-se através da substituição (1) (Speer 1982, Robinson 1987, Deer *et al.* 1997), que governa a solução sólida entre ambos. O baixo conteúdo de ZrO₂ da xenotima estudada (abaixo do limite de detecção) mostra que a substituição (1) não é atuante nas mesmas. As principais substituições na xenotima podem ser observadas na figura 11. Os dados de xenotima estudada situam-se próximos ou sobre o eixo X, mostrando que a diminuição dos conteúdos de ETR, Y e P não se deve às soluções sólidas xenotima - huttonita, xenotima - torita e xenotima - coffinita, pois, neste caso, haveria um maior conteúdo em Si que o observado. Presume-se que a retirada de Y e P da estrutura da xenotima deva-se à metamictização incipiente da mesma, e que os elevados conteúdos de ETR devam-se à substituição de Y por ETR no sítio octaédrico.

Torita Os elevados teores de UO_i em torita dos grupos I e II e ZrO₂ em torita do grupo I correspondem a um conteúdo máximo de 8,8 % mol de USiO₄ e 6,6 % mol de ZrSiO₄ em solução sólida. De modo geral, esses conteúdos caem dentro dos campos de estabilidade propostos por Mumpton & Roy (1961) entre torita - uraninita (máximo de 20%mol USiO₄ na torita) e torita - zircão (máximo de 6 ± 2 %mol ZrSiO₄ na torita). Uma análise de torita do grupo I apresenta teor anômalo de ZrO₂ (10%), que implica na presença de até 14% molar de ZrSiO₄ em solução sólida, o que ultrapassa o limite de estabilidade proposto por Mumpton & Roy (1961). Provavelmente este valor se deve a um intercrescimento entre zircão e torita ou à presença de

Tabela 3 - Dados analíticos mais representativos de tonta dos grupos I e H. A fórmula estrutural foi calculada com base em quatro oxigênios.

Grupo I												Grupo II							
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	13,72	12,90	14,18	19,67	14,98	14,55	13,65	15,78	16,53	18,21	18,23	15,22	18,45	16,58	14,77	13,79	12,76	14,51	13,75
ZrO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	10,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,74	3,76	n.d.	n.d.	4,14	3,24	n.d.	0,84
P ₂ O ₅	2,82	4,02	0,93	1,24	1,42	1,22	4,09	3,71	0,65	0,34	0,18	2,13	2,02	2,37	1,98	4,20	2,98	2,51	2,69
UO ₂	1,03	1,00	5,29	1,43	8,93	8,61	0,20	0,78	11,50	10,79	12,43	2,17	1,10	0,67	2,68	2,33	2,44	7,53	6,61
ThO ₂	52,40	46,67	53,24	39,47	48,57	45,39	47,18	38,35	44,48	41,55	44,54	27,26	34,06	38,53	37,68	32,46	25,82	41,19	39,74
Y ₂ O ₃	5,26	5,35	3,55	3,94	3,05	2,81	4,33	3,92	3,40	2,68	1,14	6,56	6,78	7,08	7,30	4,12	4,87	4,57	5,24
La ₂ O ₃	0,07	0,07	0,05	0,06	0,18	0,16	0,14	n.d.	0,15	0,28	0,49	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	0,07	0,40	0,03	0,05
Ce ₂ O ₃	0,10	0,15	0,24	0,15	0,59	0,64	0,25	0,12	0,66	0,79	1,19	0,25	0,19	0,09	0,12	0,05	0,79	0,10	0,09
Pr ₂ O ₃	0,02	0,02	n.d.	0,17	0,11	0,16	0,11	0,03	0,09	0,12	0,29	n.d.	0,16	0,01	n.d.	n.d.	0,23	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	0,17	0,16	0,25	0,14	0,37	0,28	0,13	0,14	0,40	0,66	0,77	0,23	n.d.	0,10	0,18	0,07	0,44	0,06	0,12
Sm ₂ O ₃	0,30	0,17	0,15	0,08	0,41	0,26	0,22	0,18	0,20	0,25	0,25	0,02	0,09	0,09	n.d.	0,04	0,27	0,17	0,16
Gd ₂ O ₃	0,83	0,76	0,83	0,68	0,69	0,58	1,08	0,98	0,71	0,70	0,29	1,03	0,79	0,76	1,01	1,05	1,50	1,16	1,07
Dy ₂ O ₃	1,47	1,47	1,10	1,22	0,79	0,63	1,40	1,53	0,94	0,78	0,22	1,74	1,47	1,50	1,65	2,38	2,72	2,18	2,46
Er ₂ O ₃	1,43	1,74	0,88	1,12	0,60	0,56	1,22	1,18	0,75	0,78	0,20	2,62	2,52	2,52	2,63	2,59	2,73	2,13	2,42
Yb ₂ O ₃	2,15	2,40	0,94	1,35	0,40	0,48	0,94	1,01	0,72	0,58	0,23	5,13	5,16	4,99	5,04	3,69	3,97	2,81	3,09
TOTAL	81,76	76,88	81,48	80,73	81,09	76,33	74,94	67,71	81,18	78,51	80,45	59,10	76,63	75,29	75,04	70,98	65,16	78,95	78,33
Fórmula Estrutural Calculada com Base em Quartzo Oxigênios																			
Si	0,844	0,811	0,914	1,035	0,942	0,964	0,858	1,004	1,019	1,112	1,111	0,959	1,036	0,999	0,939	0,856	0,880	0,904	0,863
Zr	0	0	0	0,258	0	0	0	0	0	0	0	0,146	0,103	0	0	0,125	0,109	0	0,026
P	0,147	0,214	0,051	0,055	0,076	0,069	0,217	0,200	0,034	0,018	0,009	0,113	0,096	0,121	0,107	0,221	0,174	0,133	0,143
U	0,014	0,014	0,076	0,017	0,125	0,127	0,003	0,011	0,158	0,147	0,168	0,030	0,014	0,009	0,038	0,032	0,037	0,104	0,092
Th	0,733	0,668	0,781	0,472	0,695	0,685	0,674	0,556	0,624	0,577	0,617	0,391	0,435	0,528	0,545	0,458	0,405	0,584	0,568
Y	0,172	0,179	0,122	0,110	0,102	0,099	0,145	0,133	0,112	0,087	0,037	0,220	0,203	0,227	0,247	0,136	0,179	0,151	0,175
Ce	0,002	0,003	0,006	0,003	0,014	0,016	0,006	0,003	0,015	0,018	0,027	0,006	0,004	0,002	0,003	0,001	0,020	0,002	0,002
Gd	0,017	0,016	0,018	0,012	0,014	0,013	0,023	0,021	0,015	0,014	0,006	0,021	0,015	0,015	0,021	0,022	0,034	0,024	0,022
Dy	0,029	0,030	0,023	0,021	0,016	0,013	0,028	0,031	0,019	0,015	0,004	0,035	0,027	0,029	0,034	0,047	0,060	0,044	0,050
Er	0,028	0,034	0,018	0,018	0,012	0,012	0,024	0,024	0,014	0,015	0,004	0,052	0,044	0,048	0,053	0,050	0,059	0,042	0,048
Yb	0,040	0,046	0,018	0,022	0,008	0,010	0,018	0,020	0,014	0,011	0,004	0,099	0,088	0,092	0,098	0,070	0,083	0,053	0,059
TOTAL	2,026	2,015	2,027	2,023	2,004	2,008	1,996	2,003	2,024	2,014	1,987	2,072	2,065	2,070	2,085	2,018	2,040	2,041	2,048

n.d. - não detectado.

Figura 9 - Concentrações atômicas de ZR (ZR = Zr + Hf + U + Y + ETR) e SI (SI = Si + P) nos cristais de zircão estudados.

microinclusiones de zircão. Contudo, não deve ser descartada a hipótese de parte desse ZrSiO₄ estar metaestável na estrutura da torita (Mumpton & Roy 1961, Pointer *et al.* 1988a).

As correlações negativas entre (ETR + P) e (Th + Si) (Fig. 12) e positiva entre Y e ETR (Fig. 13) indicam a atuação da substituição:

que representa a solução sólida existente entre xenotima e torita (Lumpkin & Chakoumakos 1988, Pointer *et al.* 1988a, Kamineni & Lemire 1991). Entretanto, quando as análises são dispostas em um diagrama (Y + ETR) x P (em termos de átomos por fórmula unitária) (Fig. 14) constata-se que, mesmo havendo uma correlação positiva entre esses elementos, os pontos não se dispõem ao longo de uma linha (Y + ETR)/P = 1, de modo que a equação (4) não deve ser a única responsável pela entrada de Y, ETR e P na estrutura da torita.

Pointer *et al.* (1988a), estudando torita do Granito Ririwai, Nigéria, propuseram a existência de uma substituição do tipo:

o que explicaria o excesso de Y e ETR em relação ao P pela entrada de água no sítio tetraédrico. Segundo esses autores a equação (2), semelhante à (5), explicaria a entrada de cátions Rⁿ⁺ com n < 4 na estrutura da torita.

Os baixos totais e a intensa metamictização dos cristais de torita indicam a presença de uma grande quantidade de água neste mineral. O conteúdo, calculado por diferença de 100%, varia entre 15 e 45%, que é significativamente maior que os conteúdos apresentados por Speer (1982) como sendo os mais elevados da literatura (15%). Isto

Figura 10 - Diagrama SiO₂ - ZrO₂ - H₂O em base molecular (Mumpton & Roy 1961) no qual estão dispostos os dados de zircão, que se dispõem preferencialmente ao longo da linha ZrSiO₄ - H₂O.

sugere que a torita analisada é mais metamítica que a torita da literatura ou trata-se de torogumita -Th(SiO₄)_{1-x}(OH)_x. A disposição das análises em um diagrama SiO₂ - ThO₂ - H₂O em base molecular (Mumpton & Roy 1961, Speer 1982) (Fig. 15) mostra que, além da torita estudada ser anormalmente rica em água, ela vai estar essencialmente na forma molecular, inviabilizando a hipótese de que se trata de torogumita. Entretanto, assim como para o zircão, uma porção desta água deve estar na forma de hidroxila, favorecendo a substituição (5).

DISCUSSÃO Comportamento do zircão e da torita durante a evolução magmática. ZIRCÃO O zircão dos granitos gl e g2 apresenta um enriquecimento progressivo em Y₂O₃, ETR₂O₃ (principalmente ETRP), ThO₂ e UO₂ à medida que se processa a evolução magmática (Fig. 2 e 3 e tabela 1), fato que se reflete na diminuição da razão (La/Gd)_N no zircão (0,05 - 0,03 entre gl a e gl c e 0,3 - 0,06 entre g2 b e g2 d) (Fig. 4a e b). O zircão das fácies mais evoluídas possui composição que difere daquela de um zircão ideal, sendo mais suscetíveis à ação de processos tardi/pós-magmáticos, e apresenta um maior grau de metamictização que aquele das fácies menos evoluídas.

Botelho (1992) constatou que Y, U, Th e ETRP apresentam um caráter incompatível durante a evolução dos granitos gl. Na suíte g2 U e ETRP possuem um caráter incompatível enquanto Y e Th não apresentam comportamento muito evidente durante a evolução magmática, constatações favorecidas pelo fato do zircão se tornar enriquecido nesses elementos entre gl a e gl c e entre g2 b e g2 d.

Figura 11 – Diagrama $(Th + U + Si)$ versus $(ETR + Y + P)$ de Franz et al. (1996). Os dados, em átomos por fórmula unitária, foram multiplicados por quatro, em acordo com o apresentado pelo autor.

Figura 12 – Variação nos conteúdos de $(Th + Si)$ versus $(ETR + P)$ em termos de átomos por fórmula unitária na torita estudada mostrando a substituição: $Th^{4+}_A + Si^{4+}_B \leftrightarrow ETR^{3+}_A + P^{5+}_B$.

Figura 13 – Correlação positiva entre Y e ETR (em termos de átomos por fórmula unitária) mostrando a entrada conjunta desses elementos na estrutura da torita.

TORITA A torita foi encontrada apenas nas fácies mais evoluídas das *suites* gl e g2 (Teixeira 1998), sendo mais comum nos granitos gl, confirmando observações de Botelho (1992) de que os granitos gl são mais enriquecidos em Th que os granitos g2 e que este elemento apresentou um caráter incompatível durante a evolução magmática, tornando-se compatível apenas ao final da mesma, quando ocorre a precipitação da torita.

Comportamento dos minerais durante a greisenização

ZIRCÃO Segundo Botelho (1992), o enriquecimento do zircão das fácies mais evoluídas em Y e ETR deve-se à evolução magmática e não a processos tardi/pós-magmáticos. Entretanto, quando se compara os dados de zircão dos granitos, granitos greisenizados e greisens coletados em um mesmo ponto observa-se que os cristais encontrados em granitos greisenizados e greisens tendem a ser mais ricos em Y e ETR que os dos granitos (Fig. 16). Isto mostra que, embora a evolução magmática tenha influenciado na variação de Y e ETR no zircão (Fig. 3), houve reequilíbrio parcial do mesmo durante o evento hidrotermal. O zircão é comumente considerado um mineral resistado e imune à alteração. Entretanto, sob determinadas condições hidrotermais, mineral pode ser destruído ou ter sua composição química alterada. Alderton et al. (1980), estudando granitos alterados do sudeste da Inglaterra,

Figura 14 – Variação nos conteúdos de $(Y + ETR)$ e P (em termos de átomos por fórmula unitária) na torita estudada.

Figura 15 – Diagrama $SiO_2 - ThO_2 - H_2O$ em base molecular (Mumpton & Roy 1961) onde estão dispostos os dados analíticos de torita dos grupos I e II.

Figura 16 – Relação entre os conteúdos de Y_2O_3 e ETR_2O_3 em zircão de granitos e de granitos greisenizados e greisens relacionados.

observaram que, durante o processo de turmalinização, há uma diminuição significativa no conteúdo de zircônio no zircão. Entretanto, esses autores não observaram a influência de processos como greisenização, cloritização e argilização sobre os cristais estudados.

O zircão do Granito Ririwai, Nigéria, foi afetado de várias maneiras pelos eventos hidrotermais atuantes nessas rochas (Pointer et al. 1988b). Estes autores observaram que o zircão de rochas metassomáticas estão corroídos ou apresentam "manchas escuras" nas quais o zircônio foi substituído por Y, U e Th. Bilal (1991), estudando as rochas graníticas do Maciço Sucuri, observou que o zircão de albitos e granitos greisenizados é mais rico U, Th, Y, P, Ca e Fe. Segundo esses autores, o transporte de Zr, Y, U e Th pelo fluido hidrotermal requer a complexação desses elementos com ânions ou grupos aniônicos do tipo CO_3 , HPO_4^{2-} , Cl , F , de modo que a composição do fluido hidrotermal é fundamental para promover a quebra do zircão e a lixiviação dos elementos.

O ácido fluorídrico (HF) é o único ácido capaz de dissolver o zircão, ainda que com dificuldade (Dietrich 1968, Krogh 1973, ambos *apud* Rubin et al. 1989), de modo que a dissolução do zircão e lixiviação de zircônio envolvem a presença de F⁻ no fluido hidrotermal. A presença de uma grande quantidade de fluorita nos greisens estudados e a íntima associação deste mineral com o zircão (o zircão é comumente encon-

trado como inclusões na fluorita) mostram que o fluido hidrotermal era enriquecido em F⁻ e que a presença deste ânion no mesmo foi responsável pela alteração química do zircão durante a greisenização, com o seu enriquecimento em Y e ETR.

XENOTIMA Foi constatada a presença de xenotima apenas nos greisens desenvolvidos sobre a fácies gl b. Nos granitos glb foram observados numerosos minerais magmáticos portadores de ETR, YEP como apatita, allanita, monazita e zircão (Teixeira 1998). Entretanto, apatita e allanita não foram encontradas nos greisens, sugerindo a destruição destes minerais durante o evento hidrotermal. Deste modo, a greisenização provocou a liberação de elementos como Y³⁺, P³⁺ e ETR³⁺ pela destruição de minerais preexistentes, criando condições para a precipitação de xenotima secundária nos greisens desenvolvidos sobre os granitos glb.

TORITA - A torita torna-se enriquecida em Y₂O₃ e ETR₂O₃ com a greisenização (Fig. 7 e 8), fato que é acompanhado por uma diminuição no conteúdo de Th, e no tamanho e quantidade de torita até o seu desaparecimento quase total nos greisens (Teixeira 1998).

Y, Th e ETR são comumente considerados como elementos imóveis, entretanto, sob determinadas composições do fluido hidrotermal, Y e Th podem ser mobilizados dos seus sítios originais (ver discussão sobre o zircão). Um comportamento semelhante foi constatado em relação aos ETR. Para que haja o transporte desses elementos, o fluido hidrotermal deve ser enriquecido em HCO₃⁻, CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻, HSO₄⁻ ou SO₄²⁻. Entretanto para que possam ser transportados a longas distâncias, os ETR devem estar na forma de compostos altamente solúveis e de difícil dissociação (Kosterin 1959, McLennan & Taylor 1979, Alderton *et al.* 1980, Baker 1985). A presença de fluorita e fluorcarbonatos nos greisens sugere que F⁻ e CO₃²⁻ eram compostos comuns nos fluidos greisenizantes, capazes portanto de provocar a lixiviação/mobilização do Y, Th e ETR e, conseqüentemente, o enriquecimento da torita em Y e ETR e seu empobrecimento em Th durante a greisenização.

CONCLUSÕES - Nos maciços estudados os principais minerais acessórios concentradores de ETRP são zircão, xenotima e torita.

Destes, apenas o zircão foi encontrado em todas as fácies, tanto em granitos quanto em greisens.

O zircão apresenta aumento progressivo nos conteúdos de UO₂, ThO₂, Y₂O₃ e ETR₂O₃ com a evolução magmática. Cristais de zircão envolvidos na greisenização também apresentam enriquecimento em Y e ETR, mostrando que mesmo sendo considerado como mineral resistado, ele também foi afetado pelo evento hidrotermal. O zircão da *suite* g l apresenta dois *trenas* de enriquecimento, com razões Y₂O₃/ETR₂O₃ maiores e menores que 1 respectivamente. O zircão de g2 possui razão Y₂O₃/ETR₂O₃ geralmente maior que 1. A entrada de U e Th na estrutura do zircão deve-se à atuação das soluções sólidas zircão - uraninita e zircão - torita respectivamente. A entrada de Y e ETR deve-se em parte à solução sólida zircão - xenotima e em parte à substituição O²⁻ ↔ OH⁻ no tetraedro de sílica.

Existem dois tipos de xenotima diferenciáveis entre si através dos seus conteúdos em ETRP: a xenotima do grupo I é mais rica nesses elementos que a xenotima do grupo II. A principal substituição na xenotima deve-se à entrada de ETR em substituição ao Y no sítio octaédrico.

Existem dois tipos de torita: grupo I - encontrada em granitos, e grupo II - encontrada em granitos greisenizados e greisens. A torita do grupo II é mais rica em Y e ETR que a do grupo I, de modo que há um enriquecimento da torita nesses elementos durante o evento hidrotermal. Os elevados conteúdos em UO₂, ZrO₂ na torita devem-se, respectivamente, à ação das soluções sólidas torita - uraninita, torita - zircão, enquanto os de Y₂O₃ e ETR₂O₃ relacionam-se à solução sólida torita - xenotima, embora parte da entrada de cátions trivalentes na estrutura deste mineral deva-se à substituição de O²⁻ por OH⁻ no tetraedro de sílica.

Agradecimentos Ao CNPq pelo financiamento à pesquisa (processo n° 400620/95), bem como aos professores Silvio Roberto Farias Vlach e José Carlos Gaspar pelas sugestões e correções da Dissertação de Mestrado de L. M. Teixeira, Profa. Márcia Abrahão Moura pela leitura crítica do manuscrito e a dois revisores anônimos da RBG pelas sugestões e críticas.

Referências

- Ahrens L. H., Cherry R. D., Erlank A. J. 1967. Observation on the Th-U relationship in zircons from granitic rocks and from kimberlites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31:2379-2387.
- Alderton D. H.M., Pearce J. A., Potts P. J. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49:149-165.
- Åmli R. 1975. Mineralogy and rare-earth geochemistry of apatite and xenotime from the Glosheira Granite Pegmatite, Froland, southern Norway. *American Mineralogist*, 60:607-620.
- Åmli R. & Griffin W. L. 1975. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *American Mineralogist*, 60:599-606.
- Baker J. H. 1985. Rare earth and other trace element mobility accompanying albitization in a Proterozoic granite, W. Bergslagen, Sweden. *Mineralogical Magazine*, 49:107-115.
- Bilal E. 1991. *Etude de deux massifs de la province granitique stannifère de l'Etat de Goiás (Brasil) et des formations métasomatiques associées aux minéralisations en Sn et Be.* - École Nationale Supérieure des Mines de Saint Étienne et École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, Thèse de Doctorat, 360p.
- Botelho N. F. 1984. *O granito Pedra Branca (Goiás) e as mineralizações de estanho associadas.* Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Tese de Mestrado, 258p.
- Botelho N. F. 1992. *Les ensembles granitiques subcalins a peralumineux mineralisés en Sn et In de la sous-province Paraná, état de Goiás, Brésil.* Université de Paris VI, Paris, Thèse de Doctorat, 344p.
- Botelho N. F. & Pimentel M. M. - 1993 - Geocronologia Rb-Sr das fases intrusivas do Maciço Granítico da Pedra Branca, Província Estanífera de Goiás. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, IV, Brasília, 1993, Boletim de Resumos Expandidos, p. 253-255.
- Botelho N.F. & Teixeira L.M. 1996. Apatita rica em terras raras e ítrio e sua transformação em britholita (Ca, REE, Y)(Si, P) Cu(MOH, F) em granitos da Província Estanífera de Goiás. In: Congresso Brasileiro de Geologia, XXXIX, Salvador, 1996 *Anais...* Salvador, v. 3, p60.
- Burt D. M. 1989. Compositional and fase relations among rare-earth elements minerais. In: Lipin, B. R. & McKay, G. A (ed.) *Reviews in Mineralogy*, vol. 21, New York, The Mineralogical Society of America, 259-308.
- Cathelineau M. 1987. U-Th-REE mobility during albitization and quartz dissolution in granitoids: evidence from southeast French Massif Central. *Bulletin de Mineralogie*, 110:249-259.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. 1997. *Rock Forming Minerals - volume 1a - Orthosilicates*, London, The Geological Society, p. 418-442.
- Demartin F., Pillati T., Diella V., Donzelli S., Genille P., Gramaccioli C. M. 1991. The chemical composition of xenotime from fissures and pegmatites in the Alps. *Canadian Mineralogist*, 29:69-75.
- Franz G., Andrehs G., Rhede D. 1996. Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian melapclites, NE Bavaria, Germany. *European Journal of Mineralogy*, 8:1097-1118.
- Heaman L. M., Bowins R. & Crockett J. 1990. The chemical composition of igneous zircon suites: implications for geochemical tracer studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:1597-1607.
- Kamincni D. C. 1986. Distribution of uranium, thorium and rare-earth elements in the Eye-Dashwa Lakes Pluton - a study of some analogic elements. *Chemical Geology*, 55:361-373.
- Kamincni D. C. & Lemire, R. J. 1991. Thorium in fault zones of a granitic pluton, Atikokan, Canada: implications for nuclear fuel waste disposal. *Chemical Geology*, 90:133-143.
- Kosterin A. V. 1959. The possible modes of transport of the rare earth by hydrothermal solutions. *Geochemistry*, 4:381 - 387.
- Lumpkin G. R. & Chakoumakos, B. C. 1988. Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New México. *American Mineralogist*, 73:1405-1419.
- Marel H.W. & Beutelspacher H. 1976. Atlas of Infrared spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 396p.
- Marini O. J. & Botelho N. F. 1986. A província de granitos estaníferos de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 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.
- McLennan S. M. & Taylor S. R. 1979. Rare-earth element mobility associated with uranium mineralisation. *Nature*, 282:247-250.
- Mumpton F. A. & Roy R. 1961. Hydrothermal stability studies of zircon-thorite group. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21:217-238.
- Padilha J. I. & Laguna A. M. G. 1984. Geologia dos granitos da Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira e Serra do Mendes - Goiás. In: Simpósio de Geologia do Centro Oeste, 1º, Goiânia, 1984, *Anais...*, Goiânia, p. 622-643.
- 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.
- Pointer C. M., Ashworth J. R., Ixer R. A. 1988a. The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigéria, 1 - geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite. *Mineralogy and Petrology*, 38:245-262.
- Pointer C. M., Ashworth J. R., Ixer R. A. 1988b. The zircon-thorite mineral group in melasomalized granite, Ririwai, Nigéria. 2 - Zoning, alteration and exsolution in zircon. *Mineralogy and Petrology*, 39:21-37.
- Robinson G. W. 1987. Zircon-xenotime intergrowths. *Rocks and Minerals*, 62:118.
- Rubin J. N., Henry C. D., Price J. G. 1989. Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra Blanca Peaks, Texas. *American Mineralogist*, 74:865-869.
- Speer J.A. 1982. Zircon: chapter 3, The actinide orthosilicates, chapter 4. In: P. H. Ribbe (ed.), *Orthosilicates*. Reviews in Mineralogy, New York, Mineralogical Society of America, 67-135.
- Staat M. H., Adams J. W., Wahlberg J. S. 1976. Brown, yellow, orange, and greenish-black thorites from the Seerie pegmatite, Colorado. *Journal Research U. S. Geological Survey*, 4:575-582.
- Teixeira L. M. 1998. *Caracterização dos minerais portadores de Terras Raras em granitos da Subprovíncia estanífera Paraná - Goiás.* Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 223p.

Manusrito A-1074

Recebido em 22 de fevereiro de 1999
Revisão dos autores em 25 de outubro de 1999
Revisão aceita em 27 de outubro de 1999