

## Determinação da gênese da cassiterita com base na sua composição química e inclusões minerais: ocorrências no sul e sudeste brasileiro

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

**Resumo** O presente trabalho apresenta os resultados obtidos através do estudo com MEV-EDS de amostras de cassiterita de uma série de ocorrências e/ou depósitos conhecidos na região sudeste e sul do Brasil. As amostras estudadas derivam de pegmatitos (São João Del Rei e Monte Belo-Capivara), granito a metais raros (Bairro Guaraú), greisen (Bairro dos Correias) e filões greisenizados (Itupeva, Inhandjara e Putunã). Foram determinadas as composições químicas da cassiterita de cada uma dessas áreas e as principais inclusões sólidas nelas hospedadas. A cassiterita de origem pegmatítica pode ser caracterizada por  $Ta_2O_5 > 1\%$  e pela predominância de inclusões de niobo-tantalatos. A cassiterita derivada de greisen e dos filões/veios greisenizados é caracterizada, principalmente, pela presença de inclusões de ilmenorutilo. Podem ocorrer, ainda, ilmenita, wolframita e minerais de bismuto. A cassiterita derivada do granito inclui columbita, columbita-tantalita, ítrio-columbita, ilmenorutilo, ilmenita, óxido de ferro (magnetita), zircão hafnífero e wolframita.

*Palavras-chave:* cassiterita, sudeste do Brasil, microinclusões sólidas.

**Abstract** *Determination of the cassiterite genesis on the basis of its chemical composition and mineral inclusions: southern and southeastern brazilian occurrences.* Cassiterite crystals of different deposits from the southeastern and southern Brazil were studied by SEM-EDS techniques. The cassiterite samples are from São João Del Rei and Monte Belo-Capivara (pegmatites), Bairro Guaraú (rare metal granite), Bairro dos Correias (greisen) and Itupeva, Inhandjara and Putunã (greisenized veins). The chemical composition of the crystals and their solid microinclusions were determined. The cassiterite from pegmatites are characterized by  $Ta_2O_5 > 1\%$  and the predominance of niobo-tantalates microinclusions. The cassiterite from greisen and greisenized veins hosts ilmenorutile. Ilmenite, wolframite and bismute microinclusions can occur. The cassiterite from the rare metal granite hosts columbite, columbite-tantalite, yttrio-columbite, ilmenorutile, ilmenite, iron oxide (magnetite), hafnian zircon and wolframite.

*keywords:* cassiterite, southeastern Brazil, solid microinclusions.

**INTRODUÇÃO** Na geoquímica exploratória por concentrados de minerais pesados, a simples determinação química do estanho (e demais elementos raros, fruto de análise química multielementar) ou a identificação da cassiterita (e de outros minerais associados) nas amostras, não é, por si só, suficiente para dar uma idéia sobre a possível gênese da mineralização o que, em se tratando da prospecção mineral, constitui um fato deveras significativo para o planejamento da campanha.

As associações de elementos, ou de minerais pesados, encontrados nos concentrados podem representar ou não as relações das paragêneses minerais (pegmatito, apogranito, filão hidrotermal/pneumatolítico, etc.). Donde se conclui que sempre persistirão dúvidas sobre o real significado das associações (química/mineralógica) vislumbradas nas amostras estudadas. Além disso, um fator que não deve deixar de ser considerado é que, nas situações mais frequentes produzidas por uma campanha de amostragem por minerais pesados - cole-

ta da amostra em locais não apropriados, ou seja, fora dos pontos mais propícios para a acumulação ou muito distanciados das áreas fontes - é grande a probabilidade de serem encontrados poucos grãos de cassiterita no concentrado, fato que pode ocasionar certo desinteresse pela região investigada (i.e., o descarte da área). Na primeira situação o fato é óbvio e na segunda, em virtude da diminuição da cassiterita durante o transporte - ela pode ser transportada, a partir da sua área fonte, por até 10 km de distância, entretanto, nos dois primeiros quilômetros há uma acentuada diminuição no tamanho da partícula - também sobriam poucos grãos visíveis para serem observados em lupa binocular.

Ainda como mais um elemento complicador, não pode deixar de ser ignorado o fato de que, no caso de depósitos ou ocorrências que aflorem de forma incipiente (e.g., zonas de cúpulas graníticas hidrotermalizadas / metassomatizadas subaflorentes), ou que não tenham sido suficientemente erodidas para permitir a

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

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

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

4 - Programa de Pós-Graduação em Análises de Bacias e Faixas Móveis da FGEL, UERJ, Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

liberação e a plena dispersão do mineral na rede de drenagem, o que se espera é que naturalmente o número de grãos na amostra também seja pequeno (a cassiterita aparecendo como traços) o que, mais uma vez, pode ocasionar o descarte da área prospectada. Soma-se a tudo isso, ainda em virtude da escassez de minerais derivados da ocorrência, a dificuldade de se obter nessas situações um conjunto de minerais que possam corresponder a uma determinada associação paragenética. Isso complicaria a identificação tipológica do depósito e, conseqüentemente, também seria mais um elemento para contribuir para a não seleção da área para trabalhos investigativos de maior detalhe.

Propostas para a caracterização genética da cassiterita a partir da sua composição química, ou por intermédio das inclusões minerais contidas, foram levadas a cabo por diversos autores (Moore & Howie 1979, Schneider *et al.* 1978, Foord 1982, Foord & Cook 1989, Murciego *et al.* 1987, 1997) com resultados bas-

tante positivos. Essa proposição foi corroborada pelos estudos aqui efetuados na cassiterita de algumas ocorrências e depósitos (Fig. 1) encontrados em Minas Gerais (2), São Paulo (3) e Paraná (1) onde, conseguiu-se estabelecer conjuntos de microinclusões relacionados aos diferentes ambientes metalogênicos e às diferentes tipologias (greisen/filão greisenizado e pegmatito e granito a metais raros) de cada uma dessas amostras.

Apresentar os resultados alcançados e demonstrar que, a partir do estudo em MEV-EDS de uns poucos grãos de cassiterita, pode-se estabelecer a sua composição química e determinar as suas principais inclusões sólidas e, em função delas, estabelecer associações que indiquem a provável origem do mineral é, portanto, a proposta do presente trabalho.

**MÉTODO ANALÍTICO** Seções polidas contendo cassiterita foram recobertas com carbono em câmara de vácuo e analisadas qualitativa e semiquantitativamente no microscópio eletrônico de varredura equipado com

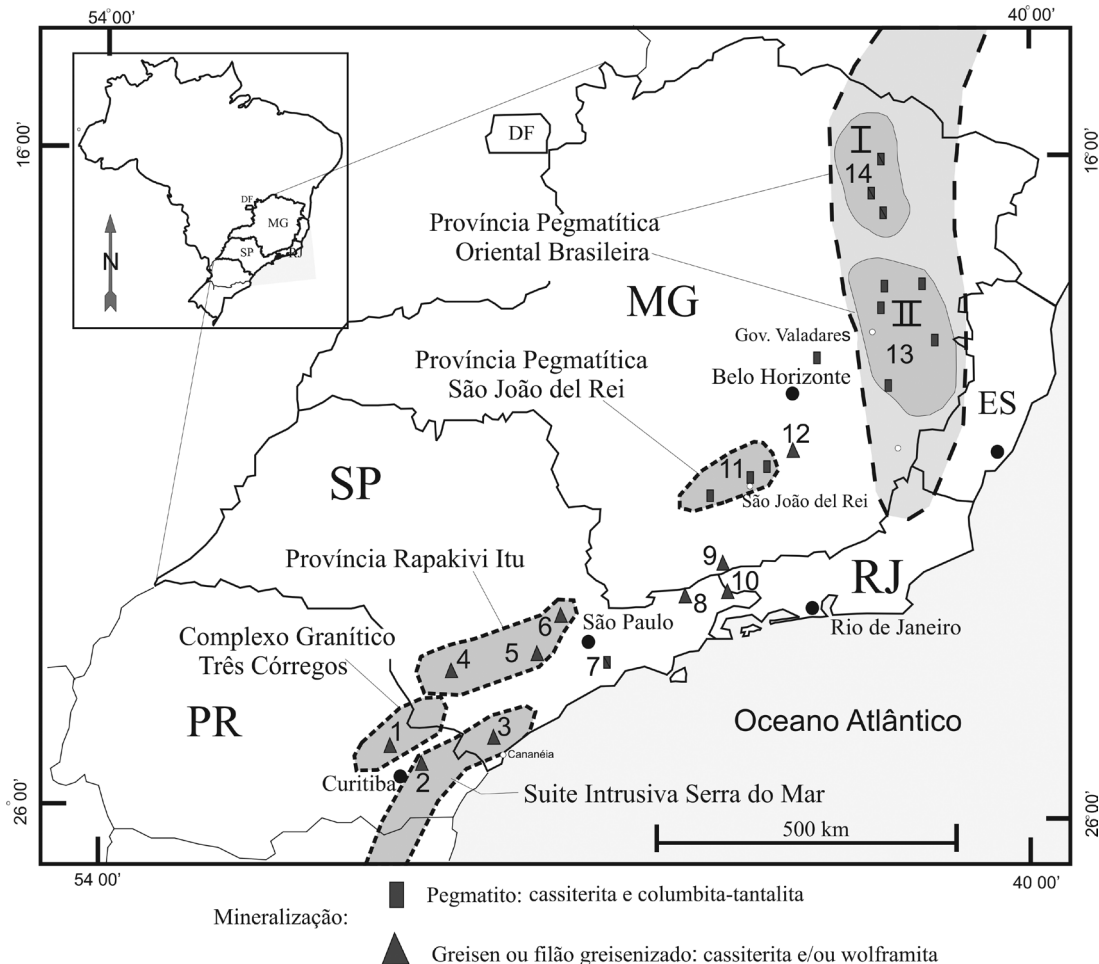


Figura 1 - Mapa de localização de algumas ocorrências de cassiterita da região Sudeste e Sul do Brasil. 1 = Cerro Azul (Morro Grande), 2 = Capivari-Pardo (Putunã), 3 = Cajati (Bairro Guarauá), 4 = Ribeirão Branco (Bairro dos Correias), 5 = Votorantim (Sítio do Arado), 6 = Itupeva (Inhandjara), 7 = Mogi das Cruzes, 8 = Piquete (Bairro dos Marins), 9 = Itamonte (Monte Belo-Capivara), 10 = Areias-Resende, 11 = São João Del Rei, 12 = Cristiano Otoni (Caranaíba), 13 = Governador Valadares, 14 = Itinga-Araucaí.

sistema de microanálise de raios X por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) marca LEO S440, do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT). Essas análises visaram não só a determinação da composição química (teores em peso) das diversas amostras de cassiterita, bem como caracterizar as suas principais inclusões minerais. Convém alertar que a efetiva identificação das inclusões minerais só é possível quando aliadas às demais técnicas de determinação tais como a difração de raios X ou microsonda eletrônica, e que, no presente caso, não foram realizadas.

As imagens foram geradas por detector de elétrons retro-espalhados, que produz os níveis de cinza proporcionais ao peso atômico médio do material analisado. Foram obtidos espectros de composição química qualitativa por dispersão de energia (EDS) em pontos de área de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de raio, selecionados nas imagens. As análises semiquantitativas por EDS foram efetuadas a partir de padrões certificados. O equipamento foi calibrado com padrão de cobalto de pureza 99,995% 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. A quantificação dos elementos foi realizada pelo programa SEM-QUANT, da suíte Oxford ISIS L300. O EDS é um Link ISIS L300 com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV. O limite de detecção varia entre 0,1 e 0,5%.

**RESULTADOS ENCONTRADOS** São apresentados os resultados das análises químicas realizadas em MEV-EDS (Tab. 1) e da determinação das principais inclusões minerais (Tab. 2) hospedadas em cristais de cassiterita derivados de pegmatitos (São João Del Rei e Monte Belo-Capivara, Minas Gerais), greisen/filões greisenizados (Bairro dos Correias, Fazenda Inhandjara, Sítio do Arado, São Paulo e Putunã, Paraná) e granito a metais raros (Bairro Guaraú, São Paulo). Com isso objetivou-se identificar padrões (a determinação de 'assinaturas' da cassiterita) que permitissem enquadrar cada registro de Sn no seu respectivo modelo genético.

### Cassiterita associada a pegmatitos

**SÃO JOÃO DEL REI** As amostras de cassiterita provenientes de diversos corpos pegmatíticos, provavelmente relacionados ao Granitóide Ritópolis, distribuídos pelo Distrito Pegmatítico de São João Del Rei, que abrange os Municípios de São João Del Rei, Nazareno, São Tiago, Cassiterita, Ritópolis e Coronel Xavier Chaves. Foram estudadas amostras que derivam diretamente dos pegmatitos da mina do Volta Grande e da Mina do Paiol, bem como amostras retiradas de córregos como os da Carioca, Pernambuco, Cascalho Preto e Cunha que receberam os rejeitos de pegmatitos que foram alvos, no século passado, de exploração (Pereira *et al.* 2002b, 2003b, 2004).

De modo geral, a cassiterita relacionada aos pegmatitos da região de São João Del Rei apresenta-se em cristais euhedrais, bipiramidais, de cor castanha escura e com a característica geminação do tipo bico de estanho. Há nela uma variação no teor (em peso) de  $\text{SnO}_2$  que vai de 94,5% a 99,0%. Com relação ao tântalo e ao nióbio eles tomam parte da estrutura da cassiterita de todos os sítios estudados, sendo os maiores valores de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  determinados nas amostras de São Tiago (4,2%), Cascalho Preto (3,4%) e Caburu (4,4%). Somente os cristais de cassiterita de São Tiago e Paiol contêm bismuto (0,2%) e índio (0,5%), respectivamente.

As inclusões minerais hospedadas nos cristais de cassiterita são por vezes abundantes e representadas principalmente por columbita-tantalita, tantalita, mangano-tantalita, tantalita rica em chumbo, bariotantalita, microlita, bariomicrolita, uraniomicrolita, wodginita, ferrowodginita, pirocloro e de forma subordinada, zircão hafnífero (35% de  $\text{HfO}_2$ ), hafnã zirconífero (48,0% de  $\text{HfO}_2$ ) e esfalerita.

**MONTE BELO-CAPIVARA** A área considerada pertence ao Município de Itamonte, Minas Gerais. A cassiterita aí encontrada deriva, em parte, de pequenos e finos (< 1 metro) corpos pegmatíticos homogêneos e heterogêneos portadores de tantalita situados na zona de cúpula do Turmalina Granito Capivara (TGC), em uma possível feição do tipo *stockscheider*. O TGC cor-

Tabela 1 - Composição química média da cassiterita (MEV-EDS) de alguns depósitos do Sul-Sudeste.

cassiterita	SJR (10)	MBC (8)	PUT (8)	BCO (8)	INH (9)	ARA (8)	GUA (10)
FeO	0,1	-	0,4	0,4	-	1,0	0,1
$\text{SnO}_2$	96,7	97,8	99,2	99,1	98,5	96,1	99,0
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	2,5	1,8	0,3	0,9	1,2	-	0,4
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,5	0,3	-	-	-	2,9	0,1
$\text{BiO}_3$	0,1	-	-	-	-	-	0,1
TOTAL	99,9	99,9	99,9	100,4	99,7	100,0	99,7

SJR = São João Del Rei; MBC = Monte Belo-Capivara; PUT = Putunã; BCO = Bairro dos Correias; INH = Inhandjara; ARA = sítio do Arado, GUA = Guaraú. (-) = não determinado; (10) = número de grãos analisados.

Tabela 2 - Inclusões minerais na cassiterita de algumas ocorrências das regiões sudeste e sul do Brasil.

Inclusão / região	SJR	MBC	PUT	BCO	INH	ARA	GUA
columbita-tantalita	■	■	■	-	■	■	■
tantalita	■	-	-	-	-	-	-
columbita	-	-	-	-	■	-	■
Y columbita	-	-	-	-	-	-	■
Pb tantalita	■	■	■	-	-	-	-
manganotantalita	■	-	-	-	-	-	-
pirocloro	■	■	■	-	-	-	-
microlita	■	-	■	-	-	-	-
bariomicrolita	■	-	-	-	-	-	-
uraniomicrolita	■	-	-	-	-	-	-
wolframita	-	-	-	■	■	-	■
ilmenorutilo	-	-	■	■	■	■	■
ilmenita	-	-	-	■	■	■	■
wodginita	■	-	-	-	-	-	-
Fe-wodginita	■	-	-	-	-	-	-
zircão Hf	■	-	■	-	■	-	■
zircão	■	■	-	-	-	-	-
uraninita	-	■	■	-	-	-	-
pirita	-	■	-	-	-	-	-
esfalerita	■	-	-	■	-	-	-
calcopirita	-	-	-	■	-	-	-
bismutinita	-	-	■	-	-	-	-
Bi metálico	-	-	■	■	■	-	-
bismita	-	-	-	■	-	-	-
russellita	-	-	-	■	-	-	-
óx. de titânio	-	■	-	-	-	-	-
óx. de ferro	-	-	-	■	-	-	■
biotita	■	-	-	-	-	■	-
moscovita	-	-	-	-	■	-	-
albita	■	-	-	-	-	-	-

responde a um granito Neoproterozóico (605 ±11 Ma), do tipo-S, intrusivo nas rochas metassedimentares da Bacia Andrelândia (Pereira et al. 2005).

As assembléias minerais dos pegmatitos contêm quartzo, feldspato, moscovita, zircão, turmalina, monazita, xenotímio, columbita-tantalita, rutilo, granada, ilmenita, cianita e sillimanita (± cassiterita). Minerais de Li e Be estão ausentes dos pegmatitos. A cassiterita ocorre em cristais euhedrais (maiores do que 0,5 mm), bipiramidais, de cor castanha escura e com a característica geminação do tipo bico de estanho. Sua composição química encontra-se em torno de 97,9 % de SnO<sub>2</sub> e ela está enriquecida em nióbio (0,3 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e tântalo (1,8 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) tendo como inclusões pirita, uraninita, óxido de titânio, zircão, tantalita rica em chumbo, pirocloro e cristais zonados (núcleo niobífero e borda tantalífera)

de columbita-tantalita.

### Cassiterita associada a greisen

**BAIRRO DOS CORREAS** No depósito do Bairro dos Correias, localizado no Município de Ribeirão Branco, Estado de São Paulo, a cassiterita e a wolframita encontram-se associadas principalmente a veios, bolsões, *stockworks* de quartzo e greisens relacionados ao Granito Correias, um corpo de composição alcalina (Goraieb et al. 1988), pertencente a Suíte Rapakivítica Itu (Vlach et al. 1990). Segundo Goraieb (2001), a evolução do depósito envolve a cristalização de cassiterita e wolframita de granulação grossa, seguida de cassiterita e wolframita mais fina acompanhadas, respectivamente, pela injeção de mica-topázio greisen e de uma fase sulfetada de mica greisen. Os cristais analisados de cassiterita são de cor caramelo a preta com cerca de 5% dos grãos estudados apresentando magnetismo que varia de forte a moderado e, portanto, atraídos pelo imã de mão ou no separador eletromagnético Frantz desde 0,1A a 0,8 A (Pereira et al. 2001).

As análises dos grãos não magnéticos acusaram teores de SnO<sub>2</sub> entre 98,5% e 99,8% e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com valores máximos de, respectivamente, 0,4% e 0,9%. Já os grãos magnéticos apresentaram teores de SnO<sub>2</sub> entre 97,4% e 98,9%, de até 2,1% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de até 1,0% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As principais inclusões minerais encontradas na cassiterita foram: bismuto metálico, wolframita (ferberita), ilmenorutilo, ilmenita, óxidos de ferro (magnetita), esfalerita, calcopirita, óxido de bismuto (possivelmente bismita) e um óxido de bismuto e tungstênio que, provavelmente, corresponde a russellita (Pereira et al. 2001, 2002a).

As inclusões contidas de calcopirita e esfalerita fazem com que se considere a hipótese da cristalização da cassiterita ter ultrapassado o estágio magmático-hidrotermal proposto por Goraieb (2001) e ter se estendido, um pouco além, do início do estágio pós-magmático onde, segundo este autor, ocorreu o processo de sulfetização.

### Cassiterita associada a filões greisenizados

**FAZENDA INHANDJARA** A ocorrência da Fazenda Inhandjara em Itupeva (atualmente o local corresponde ao Bairro da Mina) representa uma mineralização em filões greisenizados com wolframita / cassiterita conhecida desde a década de 40 do século passado. Os filões tinham direção predominante N55°W e, secundariamente, N35°E, espessuras variando de centímetros a quase dois metros quando, então, apresentam-se zonados e eram principalmente mineralizados em wolframita imersa em uma ganga de quartzo e topázio representando a cassiterita um de seus principais minerais associados (Saldanha 1946). Na paragênese mineral foram registradas fluorita e sulfetos (pirita, calcopirita, esfalerita, galena, molibdenita e bismutinita) e entre os minerais hipógenos tungstita, hematita, pirolusita, bismita e stollzita, esta última determinada neste trabalho. A mineralização está relacionada à Fácies Itupeva do Granito Itu da Província Rapakivi Itu (Wernick et al.



1997). De forma mais localizada ocorre na área o Albita Granito de Inhandjara (Leite & Zanardo 1994).

A cassiterita tem, em média, teores (em peso) de 98,0 a 99,0% de SnO<sub>2</sub> e 1,0 a 1,5% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As principais inclusões minerais encontradas foram de wolframita, ilmenorutilo, columbita, ilmenita, columbita-tantalita, zircão com Hf, bismuto metálico, quartzo e moscovita. A presença de bismuto também foi constatada em algumas das análises efetuadas em columbita-tantalita e ilmenorutilo.

**SÍTIO DO ARADO** Essa área, pertencente ao Município de Votorantim, também representa uma das clássicas ocorrências de wolframita / cassiterita em filões / veios greisenizados do Estado de São Paulo conhecida desde a década de 50 do século passado (Barbosa & Maciel 1951). Atualmente, o sítio faz parte da área do complexo constituído pela mina de calcário / fábrica de cimento do Grupo Votorantim. Os veios de quartzo greisenizados mineralizados estão associados ao Granito Serra de São Francisco um corpo integrante da Província Rapakivi Itu (Wernick *et al.* 1997). O magmatismo inicial desse corpo apresenta-se mais potássico do que a série de intrusões circulares subseqüentes de características mais sódicas que ajudam a compor o batólito (Wernick *et al.* 1997). É representado principalmente por sienogranito com freqüentes feições texturais rapakivi. A paragênese da mineralização inclui, além da wolframita, cassiterita e do topázio a bismutinina e sulfetos diversos (pirita, calcopirita, etc.).

A cassiterita apresenta, em média, teores (em peso) de 95,5 a 96,8% de SnO<sub>2</sub>, 2,4 a 3,4% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 0,8 a 1,1% de FeO. As principais inclusões minerais encontradas foram de columbita-tantalita, ilmenorutilo, ilmenita, além da biotita.

**PUTUNÃ** Na região de Capivari-Pardo, relacionados ao Granito Graciosa pertencente a Suíte Intrusiva Serra do Mar (Kaul 1997), há o registro de duas áreas mineralizadas em Sn-W onde, no Alvo Cantagalo, a cassiterita e a wolframita estão relacionadas a greisens e granitos albitizados e no Alvo Paraíso, onde só há registro da cassiterita, ela está associada a filões sulfetados (Litch & Oliveira 1989).

No Alvo Cantagalo a cassiterita ocorre em cristais com geminação do tipo bico de estanho e em fragmentos de cristais de cores predominantemente preta, marrom e castanha. Grãos vermelhos, amarelos e mesmo bicolors (preto/vermelho) são mais raros. Ela tem, em média, teores (em peso) de 99,2% de SnO<sub>2</sub>, 0,3% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 0,4% de FeO. As principais inclusões minerais encontradas foram de ilmenorutilo (predominante), columbita-tantalita, tantalita rica em chumbo, zircão hafnífero (16%, em peso, de HfO<sub>2</sub>), bismuto metálico e bismutinina.

#### **Cassiterita associada a granito a metais raros**

**Rio Guaraiú** Na região de Jacupiranga - Cajati, sul do Estado de São Paulo, aflora o plúton Desembarque (Pereira *et al.* 2007) um granito do tipo-A, de composição alcalina, provavelmente, correlacionado ao Neo-

proterozóico III. A partir da concentração em bateia de amostras do granito (saprólito e rocha são devidamente britada), verificou-se que o mesmo representa a fonte da columbita, do zircão hafnífero (teores entre 10% e 17% de HfO<sub>2</sub>) e de parte da cassiterita encontrada nos concentrados de bateia efetuados na área (Pereira *et al.* 2003a). Além dos minerais citados, a molibdenita, fluorita, pirita e magnetita também fazem parte da suíte de minerais acessórios do granito.

Os cristais de cassiterita derivam de amostras de rocha coletadas na sua borda leste e de amostras de concentrados de bateia (CB) provenientes da sua borda oeste e, portanto, neste segundo caso, sem um controle efetivo da rocha fonte. São três as fontes da cassiterita encontrada na área: greisens com topázio (Oliveira *et al.* 1987), granito hidrotermalizado e pegmatito. Há uma variação na composição dos cristais de cassiterita que comprovadamente derivam da rocha granítica, dos relacionados ao greisen. A primeira tem de 98,3 % a 99,5% de SnO<sub>2</sub> encontrando-se geralmente desprovida ou pouco enriquecida em nióbio (0,3 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e tântalo (0,6 % a 0,4% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Já a segunda apresenta teores menos elevados de estanho (até 97,2 % de SnO<sub>2</sub>) e mais acentuados de nióbio (até 1,6% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e tântalo (até 0,9% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). As inclusões minerais hospedadas nos cristais de cassiterita são de columbita, columbita-tantalita, ítriocolumbita, ilmenorutilo, ilmenita, óxido de ferro (magnetita), zircão hafnífero (23,4% de HfO<sub>2</sub>) e wolframita.

**CONSIDERAÇÕES FINAIS** A análise de elementos menores e traços contidos na cassiterita permitem correlacioná-la a diferentes ambientes de formação. Assim, a presença de Nb e Ta sugere uma fonte pegmatítica (alta temperatura) enquanto o Ti apontaria para uma fonte de baixa temperatura. A predominância do Nb sobre o Ta na composição química da cassiterita estaria relacionada à maior disponibilidade na natureza do primeiro metal sobre o segundo associado à tendência do Nb<sup>4+</sup>, em detrimento do Ta (que prefere o estado pentavalente), em substituir o Sn na estrutura do mineral (Moller *et al.* 1988). O teor de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na composição química da cassiterita seria um indicador da presença de mineralização de tântalo nos pegmatitos (Foord 1982). De fato, nas amostras provenientes da Província Pegmatítica de São João Del Rei, uma das principais regiões produtoras de tântalo do Brasil, o teor de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na composição química da cassiterita dessas áreas é sempre elevado (> 1%) e sempre superior ao de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Essa mesma condição repete-se na área de Capivara-Monte Belo (Itamonte) onde o principal niobo-tantalato associado aos pegmatitos desta área é a tantalita.

Para Foord & Cook (1989), a cassiterita dos pegmatitos seria mais pura e apresentaria menos microinclusões do que a derivada dos demais tipos rochosos. Isso acontece no caso da suíte Fe berilo do Grupo Separation Rapids Pegmatite (Canadá) onde a cassiterita apresenta-se relativamente livre de inclusões minerais (Tindle & Breaks 1998).

Já, em relação à diversidade das microinclu-

sões, alguns estudos apontam para a presença de uns poucos minerais inclusos na cassiterita de jazimentos pegmatíticos tais como a columbita-tantalita rica em Fe e em Mn (El Cubito e Las Navas, Espanha), columbita-tantalita e microlita (Phuket, Tailândia) e columbita-tantalita e rutilo, ferrotapiolita, ixiolita e ilmenita (Portugal) (Murciego *et al.*, 1987, Suwimonprecha *et al.* 1995, Neiva 1996). Já em relação à cassiterita da suíte Fe petalita dos pegmatitos de Separation Rapids há um incremento na diversidade dos tipos mineralógicos contidos, pois, ela hospeda uma série de inclusões minerais representadas por ferrocolumbita, ferrotantalita, ferrowodginita, manganotantalita rica em Sc, stibiomicrolita, löllingita e uraninita (Tindle & Breaks 1998). Neste mesmo caso enquadra-se a cassiterita do pegmatito de Sinceni (Suazilândia) que apresenta inclusões de columbita-tantalita, de nióbio-tântalo (com Pb e Y), torita, zircão, monazita e allanita (Trumbull 1995). Do mesmo modo, a cassiterita relacionada à Província Pegmatítica de São João Del Rei também está nesse mesmo caso, pois, como pôde ser visto a quantidade e a diversidade de microinclusões minerais (e exsoluções) contidas em seus grãos é bastante significativa.

Na Espanha e em Portugal as inclusões de ilmenorutilo estão relacionadas a uma cassiterita derivada de veios de quartzo-sulfeto ou de veios de Sn-W (Murciego *et al.* 1987, Neiva 1996). Para Murciego *et al.* (1997) as inclusões de columbita-tantalita são frequentemente encontradas nos cristais de cassiterita de pegmatitos e de veios de alta temperatura enquanto as inclusões de columbita-tantalita e ilmenorutilo derivam de amostras de veios de baixa e média temperatura. No presente trabalho, a presença de inclusões de ilmenorutilo ( $\pm$  columbita-tantalita) associada ou não a wolframita e sulfetos é que aponta para uma gênese relacionada a greisens (Bairro dos Correias) e/ou filões greisenizados (Inhadjara, Sítio do Arado, Putunã).

Na área de ocorrência do Leucogranito Échasières, região do Maciço Central Francês, as anomalias geoquímicas de Bi e Mo estão relacionadas a mineralizações, em *stockwork*, de quartzo-ferberita de La Bosse (Cuney *et al.* 1992). Relações semelhantes a essa, foram determinadas nas ocorrências do Bairro dos Correias, Itupeva (Inhadjara), Serra de São Francisco (Sítio do Arado) e Capivari-Pardo (Putunã). Nessas áreas, onde a wolframita representa, às vezes, a mineralização predominante, o bismuto é encontrado na paragênese mineral relacionada aos greisens e/ou filões greisenizados. Isso,

e o fato desse metal também ser encontrado na forma de inclusões de bismutinita e bismuto nativo hospedadas na cassiterita das áreas do Bairro dos Correias e Putunã, reforçam a sugestão do bismuto ser utilizado como um elemento farejador para alguns depósitos do tipo Sn/W.

As inclusões de zircão hafnífero nas amostras de cassiterita de pegmatitos e de granito, apontam para a cristalização desta nas etapas de maior diferenciação desses corpos. No caso dos pegmatitos esse maior enriquecimento em Hf se dá nas fases finais de geração dos mesmos (Knorring & Hornung 1961) sugerindo, como no caso de Chèdeville, uma significativa mobilidade desses elementos no estágio metassomático (Raimbault 1998). O enriquecimento em háfnio do zircão e sua associação com minerais contendo Sn, Zr, Nb, etc. (HFSE) provavelmente relaciona-se à atividade hidrotermal com a liberação de fluidos enriquecidos nesses, e em outros elementos (e.g., ETR, F<sup>-</sup>, etc.) durante o último estágio de cristalização do magma granítico do tipo-A (Wang *et al.* 2000). As inclusões de zircão hafnífero e hafnã zirconífero permitiram considerar a cassiterita da região de São João Del Rei como de origem hidrotermal (Pereira *et al.* 2004).

**CONCLUSÃO** Os teores de Ta<sub>2</sub>O (> 1%) e a relação Ta > Nb, aliadas ao predomínio de inclusões de minerais de Nb-Ta representam um indicador seguro da origem pegmatítica da cassiterita e da presença da tantalita associada a esses corpos. A maior diversidade de microinclusões de minerais do grupo da columbita-tantalita (columbita-tantalita, microlita, chumbo-tantalita, etc.) na cassiterita permite, por sua vez, relacioná-la a pegmatitos mais mineralizados e potencialmente produtores de metais raros.

Inclusões de zircão hafnífero na cassiterita apontam indistintamente para a presença de corpos graníticos ou pegmatíticos mais diferenciados e mais enriquecidos em metais raros. A distinção entre a cassiterita de uma ou de outra origem pode ser efetuada pelos demais tipos de inclusões minerais nelas hospedadas.

A priori, a presença das inclusões de ilmenorutilo e columbita-tantalita, acompanhada ou não de wolframita e de sulfetos, indica uma cassiterita derivada de greisens, filões greisenizados ou de granitos hidrotermalizados.

Inclusões de minerais de bismuto nos cristais de cassiterita correspondem a um bom indicador da presença de mineralizações do tipo Sn/W.

## Referências

- Barbosa A.F. & Maciel P. 1951. Mineralização de estanho e tungstênio na Serra de São Francisco, Estado de São Paulo. *Rev. Eng. Mineração e Metalurgia*, **16** (92):145-150.
- 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. Geology*, **87**(3):1766-1794.
- Foord E.E. 1982. Minerals of tin, titanium, niobium and tantalum in granitic pegmatites. *In*: (P. Cerný, ed.) Granite pegmatites, science and industry Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, **8**:187-238.
- Foord E.E. & Cook R.B. 1989. Mineralogy and paragenesis of the McAllister Sn-Ta-bearing pegmatite, Coosa County, Alabama. *Can. Mineral.*, **27**:93-105.
- Goraieb C.L. 2001. *Contribuição à gênese do depósito primário polimetálico (Sn, W + Zn, Cu, Pb) Correias, Ribeirão*

- Branco (SP). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 215 p.
- Goraieb C.L., Oliveira M.C.B., Mello I.S.C., Silva R.B. 1988. As mineralizações estano-tungsteníferas do granito Correas (SP). In: SBG, Congr. Latino-Americano de Geol., Atas, 7, Belém, *Anais*, 1:154-172.
- Kaul P.F.T 1997. *O magmatismo na Serra do Mar e adjacências (sul do Brasil) no final do Neoproterozóico e suas condicionantes tectônicas*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 293p.
- Knorring O. Von & Hornung G. 1961. Hafnium zircons. *Nature*, **190**(17):1098-1099.
- Leite Jr., W.B. & Zanardo A. 1994. O albita granito de Inhandjara, Complexo Granitóide Itu, SP. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 37, *Bol. Res. Expandidos*, p. 109-110.
- Litch O.A.B. & Oliveira L.M 1989. Prospecção geoquímica de mineralizações estaníferas da região de Capivari-Pardo, Paraná, Brasil. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 2. *Anais*, 99-120.
- Möller P., Dulski P., Szacki W., Malow G., Riedel E. 1988. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**:1497-1503.
- Moore F. & Howie R.A. 1979. Geochemistry of some Cornubian cassiterites. *Mineral Deposita*, **14**:103-107.
- Murciego A., Garcia Sanches A., Martin Pozas J.M. 1987. Microinclusiones de cassiteritas de distintos tipos de yacimientos del centro-oeste de Espanã. *Cuadernos do Laboratorio Xeologico de Laxe*, **12**:273-88.
- Murciego A., Garcia Sanches A., Dusauso Y., Martin Pozas J.M., Ruck R. 1997. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Mineral. Mag.*, **61**:357-365.
- Neiva A.M.R. 1996. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Can. Mineral.*, **34**(4):745-768.
- 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.
- Pereira R.M., 2001. *Caracterização Geocronológica, Geoquímica, Geofísica e Metalogênica de alguns plutonitos graníticos da região do médio rio Paraíba do Sul e alto Rio Grande, segmento central da Faixa Ribeira*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 214p.
- Pereira R.M., Neumann R., Netto A.M. 2001. Cassiterita magnética do depósito do Bairro dos Correas, Ribeirão Branco, SP. In: SBG, Simp. Geol. Sudeste, 7, *Anais*, p. 99.
- Pereira R.M., Neumann R., Netto A.M. 2002a. Investigação química e mineralógica de cassiterita e columbita-tantalita do sudeste do Brasil por microscopia eletrônica de varredura. *Geochim. Brasil.*, **16**(1):67-78.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R., Netto A.M. 2002b. Hafnã zirconífero e zircão hafnífero na área da mina do Volta Grande, Província Pegmatítica de São João del Rei, MG. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 41, *Anais*, p. 605.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R. 2003a. Zircão hafnífero e columbita-tantalita associados ao Granito Guaraú, região de Jacupiranga, Vale do Ribeira, SP. In: SBG, Simp. Geol. Sudeste, 8, *Boletim de Resumos*, p.135.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R., Atencio D., Netto A.M. 2003b. 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. *Boletim do Museu Nacional, Série Geologia*, **69**:1-14.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R. 2004. Estudo mineralógico e químico da cassiterita e de suas inclusões sólidas: implicação com a paragênese das mineralizações da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil. *Arquivos do Museu Nacional*, **62**(3):321-336.
- Pereira R.M., Ávila C.A., Neumann R., Mendes J.C., Moura C.A.V. 2005. Rare metal oxide mineralizations related to two neoproteroeic tourmaline granites from the interference zone of the Ribeira and Brasília Belts, Minas Gerais, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, **35**(3):341-350.
- Pereira R.M., Neumann R., Ávila C.A., Castro C. 2007. Plúton Desemborque: exemplo de corpo a metais raros (Nb, Zr, Hf) e estanho, São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.*, **37**(2):257-267
- Raimbault T.L. 1998. Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chèdeville, Massif Central, France. *Can. Mineral.*, **36**(2):563-584.
- Saldanha R. 1946. O estudo da jazida de wolframita de Inhandjara. *Bol. Fac. Filos. Ciênc. Letr. USP*, **LX** (Mineralogia 8), 95 p.
- Schneider H.J, Dulski P., Luck J., Moller P., Villalpando A. 1978. Correlation of trace element distribution in cassiterites and geotectonic position of their deposits in Bolivia. *Mineral. Deposita*, **13**:119-122.
- Suwimonprecha P., Černý P., Friedrich G. 1995. Rare metal mineralization related to granites and pegmatites, Phuket, Thailand. *Econ. Geol.*, **90**:603-615.
- Tindle A.G. & Breaks F.W. 1998. Oxide minerals of the Separation Rapids granitic pegmatitic group, northwestern Ontario. *Can. Mineral.*, **36**(2):609-635.
- Tindle A.G., Breaks F.W., Webb P.C. 1998. Wodginite group minerals from the separation rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario. *Can. Mineral.*, **36**(2):637-658.
- Trumbull R.B. 1995. Tin mineralization in the Archean Sinceni rare-element pegmatite field, Kaapvaal Craton, Swaziland. *Econ. Geol.*, **90**:648-657.
- Vlach S.R., Janasi V.A., Vasconcellos A.C.B. 1990. The Itu belt: associated calc-alkaline and aluminous A-type late brasiliano granitoids in the states of São Paulo and Paraná, southern Brazil. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 36, *Anais*, v.4 p. 1700-1711.
- 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.
- Wernick E., Galembeck T.M.B., Godoy A.M., Hörmann P.K. 1997. Geochemical variability of the Rapakivi Itu Province, State of São Paulo, SE Brazil. *An. Acad. Bras. Ci.*, **69**(3):395-413.

Munuscrito ID 8205

Submissão 21 de junho de 2007

Aceite 20 de junho de 2008