

# CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA PRELIMINAR DOS MINERAIS DO GRUPO DO PIROCLORO NO MACIÇO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE CHIRIGUELO (PARAGUAI ORIENTAL)

Arnaldo Alcover Neto<sup>1</sup>, M. Cristina M. de Toledo<sup>2</sup>, Sara L. Lenharo<sup>3</sup>, Délio Oroué<sup>4</sup> & Jivaldo R. Matos<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Pós-Graduação IG-USP;

<sup>2</sup> IG e NUPEGEL - USP

<sup>3</sup> Pós-Graduação EPUSP;

<sup>4</sup> Pós-Graduação IG-USP e UNA;

<sup>5</sup> IQ-USP.

## Introdução

Pirocloros são comuns como minerais acessórios em complexos alcalino-carbonatíticos, podendo constituir jazidas minerais de Nb. Sua composição química varia em amplos intervalos de teores em Ca, Na, U, Pb, Ba, Th, ETR e ainda outros elementos.

As variações na composição química podem estar relacionadas a diferenças no ambiente de cristalização, durante as etapas de intrusão e os processos tardímagmáticos eventualmente atuantes, conforme tem sido indicado por vários autores (Borodin & Nazarenko 1957, Perrault 1968, Chelishev & Marina 1971, Petruk & De'Alton 1975, Krivokoneva *et al.* 1979, Lindqvist & Rehtijärvi 1979, Woolley & Platt 1988, e Hogarth 1989).

Neste trabalho são apresentadas as características químicas dos pirocloros que ocorrem nas rochas carbonatíticas do Maciço Alcalino-carbonatítico de Chiriguelo (Paraguai Oriental), obtidas no contexto de um trabalho geral sobre o maciço, ainda em andamento. Foram utilizados detectores de radiação (um espectrômetro gama e um cintilômetro), para localização precisa das concentrações de pirocloro nos afloramentos de rochas carbonatíticas, já que este mineral não foi encontrado em nenhuma das amostras anteriormente coletadas no maciço. As amostras foram preparadas para as diversas análises necessárias: *amostras naturais* foram utilizadas para confecção de lâminas delgadas e estudos ao Microscópio Óptico e Microsonda Eletrônica (WDS) e *concentrados*, separados à lupa binocular a partir de amostras atacadas com ácidos foram utilizados para obter os teores em H<sub>2</sub>O por TG/DTG e em H e C por microanálise.

## O complexo de chiriguelo

Segundo Premoli & Velazquez (1981) a abundância de intrusões básicas e alcalinas é uma das mais interessantes feições geológicas do Paraguai Oriental. Dentre estas intrusões, destacam-se os complexos alcalino-carbonatíticos, relacionados às bordas da Bacia do Paraná. Uma das três províncias alcalinas do Paraguai Oriental (definidas por Livieres & Quade 1987) é a província de Amambay, onde insere-se o complexo de Chiriguelo, cuja idade foi determinada por Eby & Mariano (1986) entre 119 e 126Ma.

O complexo está situado próximo a Pedro Juan Caballero (55°56'LO e 22°48'LS), Paraguai. Tem forma circular, com cerca de 7,5km de diâmetro, sendo intrusivo em metassedimentos precambrianos e associado às rochas vulcânicas da Bacia do Paraná (Bellieni *et al.* 1986). Segundo Censi *et al.* (1989), o corpo principal das rochas carbonatíticas é um sovito, que aflora na parte central do complexo, com forma elíptica. As rochas ao redor são principalmente brechas com abundantes xenólitos do embasamento precambriano. Fenitos maciços rodeiam parcialmente a área de brechas. Veios alvikíticos ocorrem dispersos no sovito, na brecha e no fenito. Diques feníticos e veios ferrocronatíticos cortam as fases anteriores de sovitos e alvikitos.

Censi *et al.* (1989) definiram em Chiriguelo pelo menos três estágios de intrusão carbonatítica: C<sub>1</sub> (sovitos), C<sub>2</sub> (alvikitos) e C<sub>3</sub> (ferrocronatitos), além de um possível estágio C<sub>4</sub>, com difusão de quartzo tardio, barita e uranopirocloro. Ainda segundo estes autores, as feições geológicas, geoquímicas e petrográficas mostram que o ambiente de formação foi próximo a condições vulcânicas, com zonamento vertical no processo de fenitização. A partir de estudos isotópicos para C e O, os mesmos autores sugeriram que houve diminuição da pressão durante o estágio C<sub>4</sub>.

Trabalhos de prospecção mineral realizados pela Anchutz Co. (Mariano & Druecker 1985, entre outros) indicaram a presença de quantidades interessantes de Nb, ETR, U, Th e P. Dentre os minerais raros, típicos de associações carbonatíticas, destacam-se os pirocloros, objeto deste estudo.

## O pirocloro de chiriguelo

Em Chiriguêlo, os pirocloros ocorrem associados aos carbonatitos com retrabalhamento por fluidos tardios, como inclusões nos cristais de calcita ou entre eles, associados à fase mais fina provavelmente formada por eventos tardimagnéticos, com apatita, quartzo e produtos ferruginosos.

Formam cristais idiomórficos a hipidiomórficos, predominantemente cúbicos, isolados ou em assembléias com ou sem intercrescimento, com dimensões na faixa de 0,3 a 1,2mm. Podem ocorrer em três tonalidades de marrom:  *muito clara*, *intermediária* (caramelo, a mais comum) e *muito escura*. Apresentam-se predominantemente zonados, com feições de alteração metamítica e eventualmente contêm microinclusões de carbonatos.

Os dados químicos pontuais quantitativos obtidos à Microsonda Eletrônica (WDS) são apresentados na tabela 1. Estes dados foram complementados com a determinação dos teores em H<sub>2</sub>O por TG-DTG (9,2 a 9,6%) e dos teores em H (1,09%) e C (1,05%) em análise química por várias técnicas após combustão com O<sub>2</sub> puro, sobre microquantidade de amostra.

A tabela 1 não traz resultados para estrôncio, elemento potencialmente importante na composição dos minerais do grupo do pirocloro. A presença deste elemento foi avaliada de maneira preliminar em EDS, quando foi considerado ausente. Em WDS, foram realizadas apenas duas análises para SrO, referentes a pontos de análise sobre pirocloros do tipo mais claro, com fechamento mais baixo, e que resultaram em teores da ordem de 4,5% SrO, mas utilizando um programa diferente daquele utilizado para as demais análises. Para os outros dois tipos, no entanto, estima-se, a partir do fechamento das análises em WDS, que os teores em SrO situem-se na faixa de 1 a 2%. Esta questão será resolvida na continuidade dos trabalhos.

Para efeito de avaliação da ocupação dos sítios cristalquímicos A e B nos pirocloros de Chiriguêlo pelos diferentes cátions analisados, destacamos algumas análises para cada um dos três tipos de pirocloro, conforme mostra a tabela 2.

## Discussão

Os pirocloros de Chiriguêlo têm uma peculiaridade: apresentam, em seus tipos de cor intermediária (o mais abundante) e de cor mais escura, teores em PbO em geral mais elevados que outros pirocloros de complexos carbonatíticos apresentados na bibliografia, e correspondem ao tipo plumbopirocloro.

O tipo mais claro apresenta nítidas diferenciações químicas em relação aos dois anteriores, sendo caracterizado basicamente, de forma muito evidente, pela sua riqueza em BaO e pela pobreza de PbO, além de apresentar teores bem maiores em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este tipo pode ser classificado como um pirocloro (Ca ocupando mais que 20% do sítio A, segundo a classificação de Hogarth 1977) rico em Ba.

Em realidade, praticamente todos os elementos químicos se prestam para diferenciar o grupo dos pirocloros mais claros (pirocloros ricos em Ba) dos grupos de pirocloros de cor intermediária e escura (plumbopirocloros), com exceção do urânio, que se apresenta melhor distribuído entre os três tipos. Já a diferenciação entre os dois tipos de pirocloros ricos em Pb (cores intermediária e escura) não ficou evidente a partir dos dados obtidos; apenas foi observado que os pirocloros mais escuros têm uma menor dispersão de valores para o conjunto dos elementos considerados.

A quantidade de água detectada por TG/DTG, juntamente com os dados de H, são compatíveis com o fechamento das análises pontuais que variam em torno de 90%. Considerando que o hidrogênio medido é justamente o necessário para justificar os 10% de água encontrado na análise termogravimétrica, teríamos predominantemente O e/ou F ocupando o sítio aniônico Y. A alta deficiência de ocupação verificada no sítio A (tabela 2) também é compatível com teores elevados de água no retículo cristalino destes minerais (Ercit *et al.* 1994).

Premoli & Velazquez (1981) definiram uma composição diferente para pirocloros do mesmo maciço, apresentando uma análise à microsonda eletrônica, a partir de uma amostra superficial composta, em que o valor de PbO é mais baixo (0,9%), os valores de TiO<sub>2</sub>, CaO e SiO<sub>2</sub> são um pouco mais altos (respectivamente 6,9, 5,2 e 6,0%), o de UO<sub>2</sub> é mais alto (13,3%) e o de SrO é bem mais alto (10,4%) em relação às faixas de variação dos teores destes óxidos obtidos aqui, representando um uranopirocloro.

A existência de diferentes tipos de pirocloro nas rochas carbonatíticas de Chiriguêlo indica a evolução da intrusão. Considerando a síntese de Sokolov (1985, in Hogarth 1989) sobre a evolução geoquímica dos pirocloros na cristalização de carbonatitos, poderíamos concluir que a riqueza em Ba nos três tipos de pirocloro de Chiriguêlo indicaria fases tardias ou pós-magnéticas, sendo que o tipo mais claro, que é ainda mais enriquecido em Ba, seria o termo final desta evolução. De acordo com Lumpkin & Ewing (1985, in Lumpkin & Ewing 1988) cátions grandes monovalentes e divalentes, como é o caso do Ba, usualmente entram no sítio A como resultado de evolução por alteração no ambiente endógeno.

## Agradecimentos

Os autores agradecem às seguintes instituições e pessoas: Fapesp, CNPq, CAPES e Prof. Dr. Eronaldo B. Rocha (no Brasil) e MOPC (Ministério de Obras Públicas e Comunicações), UNA (Universidade Nacional de Assunção) e CalFértil S.R.L. (no Paraguai).

## Referências bibliográficas

- BELLIENI, G. et al. (1986) *Journal of Petrology*, 27: 915-944.  
BORODIN, L.S. & NAZARENKO, I.I. (1957) *Geoch.* n.º 4: 330 - 349.

- CENSI, P et al. (1989) J. South Amer. Earth Sci., 2:295-303.  
 CHELISHCHEV, N.F. & MAR'INA, N.A. (1971) Transl. from Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 197, n<sup>o</sup> 3: 682 - 685.  
 EBY, N.G. & MARIANO, A.N. (1986) Carbonatites Symposium, Ottawa, 13p.  
 ERCIT, T.S. et al. (1994) Can. Min., 32: 415 - 420.  
 HOGARTH, D.D. (1977) Am. Min., vol. 62: 403 - 410.  
 HOGARTH, D.D. (1989) In: Bell, K. (ed.) Carbonatite - genesis and evolution. Unwin Hyman Ltd., London, 618p.  
 KRIVOKONEVA, G.K. et al. (1979) Transl. from Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 242, n<sup>o</sup> 2: 443 - 447.  
 LINDQVIST, K. & REHTIJÄRVI, P. (1979) Bull. Geol. Soc. Finland, 5(1-2): 81 - 92.  
 LIVIERES, R.A. & QUADE, H. (1987) Zbl. Geol. Palaont. Teil I, H 7/8:791-805.  
 LUMPKIN, G.R. & ERUECK, R.C. (1988) Phys. and Chem. of Min., 16 (1): 2 - 20.  
 MARIANO, A. & DRUECKER, M.D. (1985) Geol. Soc. of Am., 17:166.  
 PERRAULT, G. (1968) Can. Min., 9 (3): 383 - 402.  
 PETRUK, W. & DE'ALTON, R.O. (1975) Can. Min., vol. 13: 282-285.  
 PREMOLI, C. & VELAZQUEZ, J.C. (1981) IAEA-AG.162/20: 374-393.  
 WOOLLEY, A.R. & PLATT, R.G. (1988) Min. Mag., vol.52, n<sup>o</sup>367: 425-433.

	tipo claro			tipo intermediário			tipo escuro		
	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média
SiO <sub>2</sub>	3.13	5.36	<b>4.28 ± 0.12</b>	1.42	3.86	<b>2.81 ± 0.06</b>	1.61	4.06	<b>2.98 ± 0.15</b>
TiO <sub>2</sub>	3.78	5.46	<b>4.66 ± 0.11</b>	3.27	6.14	<b>4.12 ± 0.07</b>	3.55	4.68	<b>4.24 ± 0.09</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.41	<b>0.31 ± 0.02</b>	0.00	0.43	<b>0.22 ± 0.01</b>	0.05	0.27	<b>0.18 ± 0.01</b>
BaO	7.23	10.68	<b>9.55 ± 0.19</b>	0.63	4.04	<b>2.23 ± 0.11</b>	1.14	2.92	<b>2.14 ± 0.13</b>
FeO	2.16	3.06	<b>2.62 ± 0.06</b>	1.42	3.69	<b>2.72 ± 0.08</b>	2.17	3.56	<b>2.80 ± 0.12</b>
CaO	3.87	5.10	<b>4.62 ± 0.06</b>	0.98	4.14	<b>2.26 ± 0.11</b>	0.95	2.14	<b>1.73 ± 0.07</b>
PbO	0.00	6.73	<b>3.23 ± 0.44</b>	20.57	42.30	<b>33.12 ± 0.72</b>	19.72	43.91	<b>32.97 ± 1.52</b>
MnO	0.29	0.52	<b>0.42 ± 0.02</b>	0.35	1.26	<b>0.75 ± 0.03</b>	0.41	1.01	<b>0.75 ± 0.04</b>
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.25	5.97	<b>5.28 ± 0.10</b>	0.71	3.79	<b>1.55 ± 0.14</b>	1.03	2.40	<b>1.72 ± 0.12</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.24	46.12	<b>43.50 ± 0.41</b>	30.68	38.51	<b>33.84 ± 0.31</b>	30.88	36.96	<b>33.80 ± 0.46</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.63	3.00	<b>2.42 ± 0.10</b>	0.61	3.05	<b>1.89 ± 0.10</b>	0.69	2.27	<b>1.43 ± 0.13</b>
UO <sub>2</sub>	6.38	13.74	<b>8.86 ± 0.32</b>	4.21	9.40	<b>6.17 ± 0.20</b>	4.19	9.08	<b>6.48 ± 0.39</b>
Total	82.69	96.50	<b>89.76 ± 0.81</b>	86.02	96.13	<b>91.69 ± 0.44</b>	84.67	95.12	<b>91.24 ± 0.85</b>

Tabela 1 - Variação da composição química pontual quantitativa, em % em peso, obtida à Microsonda Eletrônica, para os três tipos de pirocloro em lâminas de carbonatitos de Chiriguelo (valores mínimos, máximos e médias/desvios-padrão)

		tipo claro		tipo intermediário		tipo escuro	
		1	2	3	4	5	6
Composição	SiO <sub>2</sub>	4.45	3.87	1.42	2.76	1.61	3.20
	TiO <sub>2</sub>	5.46	4.13	3.97	4.25	3.55	4.68
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.40	0.15	0.26	0.12	0.05
	BaO	7.23	10.68	0.63	4.04	1.14	2.92
	FeO	2.47	2.21	1.95	1.42	2.33	3.56
	CaO	4.26	5.01	0.98	2.02	0.95	1.67
	PbO	6.22	1.37	42.30	27.60	43.91	19.72
	MnO	0.48	0.51	0.99	0.79	0.86	0.55
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.25	5.97	1.75	1.71	1.06	2.16
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.42	44.17	33.59	38.51	32.51	36.96
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.35	3.00	0.83	1.49	0.83	0.95
	UO <sub>2</sub>	8.97	8.36	5.61	8.59	6.25	8.96
<i>Total</i>	86.82	89.68	94.17	93.44	95.13	85.38	
Ocupação A	Ba <sup>2+</sup>	0.20	0.28	0.02	0.12	0.04	0.09
	Fe <sup>2+</sup>	0.14	0.12	0.15	0.09	0.18	0.24
	Ca <sup>2+</sup>	0.32	0.36	0.09	0.17	0.09	0.14
	Pb <sup>2+</sup>	0.12	0.02	1.01	0.58	1.06	0.43
	Mn <sup>2+</sup>	0.03	0.03	0.07	0.05	0.07	0.04
	Ce <sup>2+</sup>	0.11	0.15	0.06	0.05	0.03	0.06
	U <sup>4+</sup>	0.14	0.12	0.11	0.15	0.13	0.16
	<i>Total A</i>	1.06	1.08	1.51	1.21	1.60	1.16
Ocupação B	Si <sup>4+</sup>	0.31	0.26	0.13	0.22	0.15	0.26
	Ti <sup>4+</sup>	0.29	0.21	0.27	0.25	0.24	0.28
	Al <sup>3+</sup>	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00
	Nb <sup>5+</sup>	1.27	1.33	1.35	1.36	1.32	1.35
	P <sup>5+</sup>	0.14	0.17	0.06	0.10	0.06	0.07
	<i>Total B</i>	2.03	2.00	1.83	1.95	1.78	1.96

*Tabela 2 - Dados de composição química pontual quantitativa, em % em peso, obtidos à Microsonda Eletrônica (WDS), para os três tipos de pirocloro em lâminas de carbonatitos de Chiriguelo e ocupação dos sítios cristalocímicos A e B, em número de átomos na base 6 oxigênios.*