

# QUIMISMO DE ILMENITA RICA EM Mn e Zn EM GRANITOS PERALCALINOS DO COMPLEXO MORRO REDONDO, PR-SC

Frederico C. J. Vilalva<sup>(1)</sup> & Silvio R. F. Vlach<sup>(2)</sup>

Depto. Mineralogia e Geotectônica, Inst. Geociências, Universidade de São Paulo

(1) [fredcjv@iqc.usp.br](mailto:fredcjv@iqc.usp.br); (2) [srfvlach@usp.br](mailto:srfvlach@usp.br)

## RESUMO

Cristais de ilmenita com teores elevados de Zn e Mn são descritos em álcali-feldspato granitos peralcalinos do Complexo Morro Redondo, Província Graciosa, região sul/sudeste do Brasil. Os cristais ocorrem de forma isolada, intersticial ou ainda em agregados de vários grãos. Associam-se a minerais maficos e por vezes são manteados por magnetita. Análises químicas (EPMA) revelam teores elevados das moléculas  $MnTiO_3$  e  $ZnTiO_3$ , bem como de  $Nb_2O_5$ . Evidências texturais e químicas sugerem cristalização em estágios tardi – a pós-magmáticos, a partir de fluidos residuais enriquecidos em Mn, Zn e Nb, sob condições oxidantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** *ilmenita, microanálise, granitos peralcalinos, Província Graciosa*

## ABSTRACT

Zn- and Mn-rich ilmenite is described in peralkaline alkali-feldspar granites from the Morro Redondo Complex, Graciosa Province, southern Brazil. The ilmenite occurs as isolated or interstitial crystals, and also as crystal clusters. They are associated with mafic minerals and are, in many cases, mantled by post-magmatic magnetite. EPMA chemical analysis of selected crystals reveal high  $MnTiO_3$  and  $ZnTiO_3$  contents, as well as high  $Nb_2O_5$ . Textural and chemical evidences suggest the crystallization of Zn-Mn-rich ilmenite from a Mn-, Zn- and Nb-rich residual fluid during late – to post-magmatic stages, under an oxidizing environment.

**KEYWORDS:** *Zn-Mn-rich ilmenite, microanalysis, peralkaline granite, Graciosa Province*

## INTRODUÇÃO

O Complexo Morro Redondo com cerca de 250 Km<sup>2</sup>, é uma das maiores ocorrências da Província pós-colisional neoproterozoica Graciosa (Gualda & Vlach, 2007), região sul-sudeste do Brasil.

O complexo aflora próximo às cidades de Tijucas do Sul (PR) e Garuva (SC) e é formado por dois plútôns: Quiriri, constituído por granitos moderadamente peraluminosos, e Papanduva, com granitos peralcalinos. Estes últimos estão entre as rochas mais evoluídas da Província Graciosa (Vlach & Gualda, 2007). A mineralogia inclui egirina e anfibólios essencialmente sódicos, chevkinita, titanita, astrofilita e enigmatita, além de ilmenita e magnetita pós-magmática.

Ilmenita ocorre em variedades petrográficas que não apresentam enigmatita, e possuem composições químicas muito típicas, as quais são apresentadas neste trabalho. As implicações para a evolução petrogenética do complexo são discutidas.

## ASPECTOS GEOLÓGICOS E PETROGRÁFICOS

O Plutão Papanduva aflora ao norte do Complexo Morro Redondo. Constitui-se de álcali-feldspato granitos hipersolvus leucocráticos a hololeucocráticos, de granulação média a fina. São reconhecidas quatro unidades petrográficas distintas, denominadas A, B, C e D. As Unidades A e B apresentam teores mais elevados de quartzo (até 50 % modal) e evidências de deformação em estado sólido. A Unidade C agrupa as rochas menos evoluídas do plutão. As estruturas são maciças e os teores de quartzo próximos de 20%. A Unidade D compreende principalmente diques de álcali-feldspato microgranitos.

As texturas são dominadas por uma trama de feldspato alcalino mesopertítico e quartzo, com anfibólios sódico-cálcicos e sódicos, egirina e minerais acessórios intersticiais.

Os acessórios incluem zircão, astrofilita, ilmenita, magnetita, chevkinita e titanita. Na Unidade A, as texturas são marcadas por porfiroclastos de anfibólito sódico e feldspato potássico, em matriz granoblástica quartzo-feldspática com egirina, e acessórios raros como narsarsukita, neptunita, e astrofilita, que conferem um caráter “agpaítico” às rochas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Imagens BSE (modo composicional) e análises WDS representativas de cristais de ilmenita foram obtidas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do IGc-USP, com o equipamento JEOL-8600S. As condições analíticas empregadas foram 15 kV, 20 nA, 1-5 µm para a voltagem de aceleração, corrente e diâmetro do feixe eletrônico.

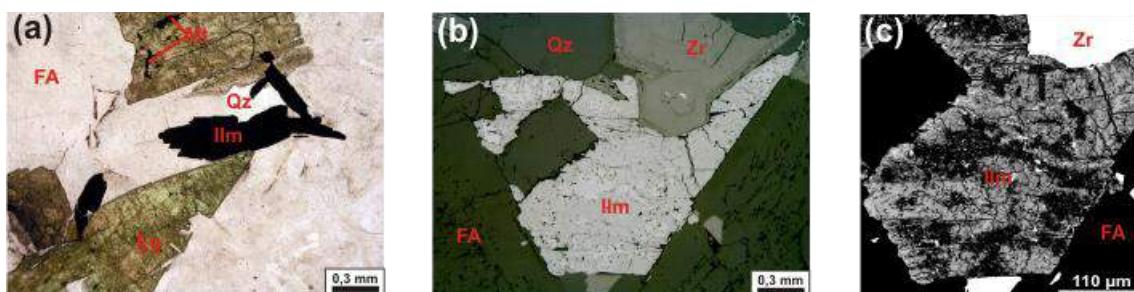
A partição  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e as proporções catiônicas foram calculadas de acordo com Carmichael (1967). As composições obtidas são representadas e discutidas com base nas moléculas  $\text{FeTiO}_3$  (ilmenita),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (magnetita),  $\text{MnTiO}_3$  (pirofanita),  $\text{MgTiO}_3$  (geikeleita) e  $\text{ZnTiO}_3$  (ecandrewsita, Birch *et al.*, 1988).

## ASPECTOS TEXTURAIS

A ilmenita é um mineral acessório importante nas Unidades B e D do Plúton Papanduva, onde as rochas apresentam graus variáveis de alteração pós-magmática/hidrotermal e riebeckita como anfibólito sódico principal.

Na Unidade B, a ilmenita forma cristais euédricos a subédricos de hábitos alongados. São relativamente homogêneos em imagens BSE e ocorrem isolados, em meio a quartzo e feldspato alcalino, ou em agregados de 2-4 grãos associados a egirina esverdeada, riebeckita e astrofilita (Figura 01a).

Na Unidade D, a ilmenita forma cristais anédricos, intersticiais a quartzo e feldspato alcalino (Figura 01b). Também aparece em aglomerados de 3 ou mais cristais, parcialmente manteados e substituídos por magnetita. Imagens BSE revelam grãos heterogêneos, alterados por outros óxidos (hidróxidos?) de Fe-Ti não identificados, que formam nas imagens BSE porções irregulares mais escuras e portanto, com números atômicos médios inferiores (Figura 01c).

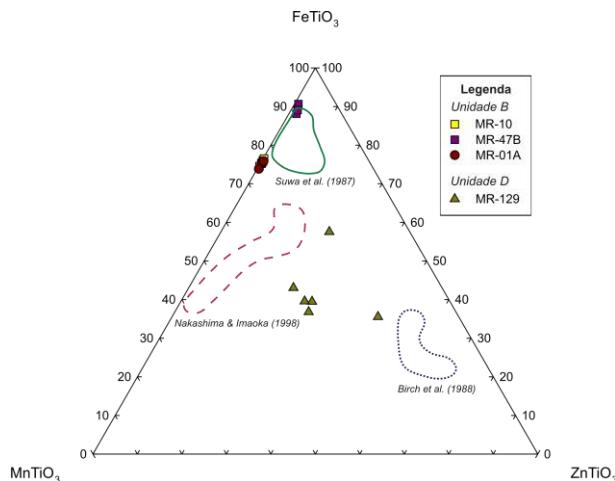


**Figura 01:** (a) Cristais subédricos de ilmenita (Ilm) associada a cristais de egirina (Eg) intersticiais a feldspato alcalino (FA) e quartzo (Qz) em álcali-feldspato granito da Unidade B. Amostra MR-10, polarizador inferior. (b) Cristal intersticial de ilmenita (Ilm) parcialmente alterado por óxidos de Fe-Ti (porções irregulares de coloração mais clara), entre feldspato alcalino (FA), quartzo (Qz) e zircão (Zr) de álcali-feldspato microgranito da Unidade D. Amostra MR-129, luz refletida. (c) Imagem BSE-Compo detalhando o cristal de ilmenita (Ilm) da fotomicrografia anterior (b). As áreas com coloração em tons de cinza-claro são mais ricas em Zn e Mn, enquanto as porções mais escuras, de contornos irregulares, representam áreas alteradas por óxidos de Fe-Ti, pobres em Zn e Mn.

A ilmenita da Unidade B possui composição relativamente homogênea. A molécula  $\text{FeTiO}_3$  corresponde a 65,1 – 75,2% mol., enquanto  $\text{MnTiO}_3$  perfaz 21,6 – 25,8%; as razões  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})$  variam entre 0,23 – 0,26.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  alcança um máximo de 12,0%. Trata-se de um membro intermediário da solução sólida ilmenita-pirofanita, com fórmula mínima ( $\text{Fe}^{2+}_{0,73}, \text{Mn}_{0,24})(\text{Ti}_{0,97}, \text{Fe}^{3+}_{0,06})\text{O}_3$ . Elementos menores importantes incluem  $\text{ZnO}$  (até 0,22% em peso) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (até 0,74%) (Tabela 01).

Na Unidade D as composições são muito contrastadas. Destacam-se pela presença significativa da molécula  $\text{ZnTiO}_3$  (entre 23,5 – 46,3 % mol.).  $\text{FeTiO}_3$  e  $\text{MnTiO}_3$  correspondem a 35,5 – 57,5% e 18,1 – 33,4%, respectivamente, com razão  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})$  entre 0,24 –

0,47.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está tipicamente ausente e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alcança 1,18% em peso (Tabela 01). A fórmula mínima pode ser escrita na forma  $(\text{Fe}^{2+})_{0,42}, \text{Zn}_{0,30}, \text{Mn}_{0,28})(\text{Ti}_{0,99}, \text{Nb}_{0,01})\text{O}_3$ . Merece ser mencionado que a abundância da molécula de ecandrewsita é muito superior às registradas por Suwa *et al.*, (1987) em ilmenita do granito peralcalino Kuiqi (2,0 – 14,0% mol.), e por Nakashima & Imaoka (1998) em ilmenita de riolitos peralcalinos de Cape Ashizuri (1,0 – 10,0% mol.) (Figura 02).



**Figura 02:** Diagrama  $\text{FeTiO}_3$  –  $\text{MnTiO}_3$  –  $\text{ZnTiO}_3$  (% mol) para ilmenita do Plúton Papanduva e de outras rochas peralcalinas (cf. texto).

## DISCUSSÃO

Altos conteúdos de Mn em ilmenita têm sido apontados como indicativos de baixas temperaturas de cristalização (e.g., Neumann, 1974), em condições de  $f\text{O}_2$  maiores (e.g., Czamanske & Mihálik, 1972) e conteúdo de voláteis (Sasaki *et al.*, 2003). Tsusue (1973) aponta o enriquecimento em Mn no fluido/magma como fator determinante, enquanto Černý *et al.* (1986) mostram que os conteúdos de Mn (e Ta) tendem a aumentar nos estágios finais de cristalização de álcali granitos e pegmatitos.

Na Unidade B, a ilmenita é subédrica a euédrica e coexiste com egirina de pleocroísmo alaranjado, interpretada como de cristalização pós-magmática (Vilalva, 2007), sendo caracterizada, entre outros fatores, por teores mais altos de Mn. Assim, parece plausível que um relativo enriquecimento em Mn nos fluidos pós-magmáticos, em condições mais oxidantes, aliado a baixas T, foi determinante no aparecimento de ilmenita rica em Mn nas rochas da Unidade B. A ilmenita da Unidade D aparece, por sua vez, como cristais intersticiais e contém, além de alto Mn, teores significativamente altos de Zn e Nb, o que pode sugerir condições de cristalização distintas.

Suwa *et al.* (1987) sugerem condições relativamente oxidantes para a cristalização de ilmenita rica em Mn e Zn. Nakashima & Imaoka (1998), encontram conteúdos relevantes de Zn apenas em ilmenita presente em cavidades miarolíticas e interpretam o enriquecimento em Zn como um evento tardio, associado a altas quantidades de voláteis. Os elevados teores de Nb refletiriam alta atividade de Nb no fluido/magma primário. As temperaturas vigentes seriam algo mais elevadas, uma vez que em baixas temperaturas, os óxidos portam preferencialmente Ta (Wang *et al.*, 1982).

Existe uma relação antipatética entre enigmatita e ilmenita (Nicholls & Carmichael, 1969) em rochas peralcalinas, que define, no espaço  $T-f\text{O}_2$ , um campo acima do tampão QFM onde enigmatita, egirina e quartzo coexistem na ausência de óxidos de Fe-Ti. Assim, a cristalização de ilmenita rica em Zn e Nb nas rochas da Unidade D é interpretada como um evento tardio – a pós-magmático, a partir de fluidos residuais enriquecidos em voláteis, Zn e Nb, sob condições oxidantes, com temperaturas de cristalização algo superiores quando comparadas às da Unidade B. A presença de riebeckita relativamente rica em Zn na Unidade D (Vilalva, 2007) reforça essa ideia.

**Tabela 01:** Análises químicas representativas de cristais de ilmenita do Plutão Papanduva

Unidade Amostra ID	B				D					
	MR-01A		MR-10		MR-47B		MR-129			
	1 - 2,b	2 - 1,i	1 - 1,n	1 - 2,b	1 - 1,n	1 - 2,b	1 - 1,b	1 - 2,i	2 - 1,b	2 - 2,i
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,03	0,02	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00
TiO <sub>2</sub>	52,84	49,72	52,20	51,09	51,88	51,25	50,43	51,27	50,60	51,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02
FeO <sub>(T)</sub>	34,30	36,88	37,09	36,15	41,52	41,19	18,87	15,31	13,76	14,21
MnO	12,11	10,48	11,01	11,12	3,92	4,30	14,95	8,27	13,94	15,11
MgO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
ZnO	0,19	0,22	0,10	0,13	0,46	0,77	12,09	24,19	15,23	15,76
CaO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,23	0,10	0,21	0,20	0,70	0,67	0,09	0,96	0,57
<b>Total</b>	<b>99,66</b>	<b>97,57</b>	<b>100,55</b>	<b>98,71</b>	<b>98,07</b>	<b>98,26</b>	<b>97,06</b>	<b>99,14</b>	<b>94,53</b>	<b>97,07</b>
<b>Moléculas</b>										
<i>ilm</i> - FeTiO <sub>3</sub>	0,74	0,71	0,74	0,73	0,91	0,89	0,43	0,36	0,39	0,37
<i>hem</i> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,06	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>pyf</i> - MnTiO <sub>3</sub>	0,26	0,22	0,23	0,24	0,08	0,09	0,33	0,18	0,31	0,33
<i>gkl</i> - MgTiO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>ecd</i> - ZnTiO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,24	0,46	0,30	0,30

*ilm* = ilmenita; *hem* = hematita; *pyf* = pirofanita; *gkl* = geikeleíta; *ecd* = ecândrewsita

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte da FAPESP (Processo 2008/00562-0). F. Vilalva agradece à CAPES e CNPq pela concessão das bolsas de Mestrado e Doutorado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Birch W.D., Burke E.A.J., Wall V.J. & Etheridge M.A. 1988. Ecandrewsite, the zinc analogue of ilmenite, from Little Broken Hill, New South Wales, Australia, and the San Valentin Mine, Sierra de Cartagena, Spain. *Mineralogical Magazine*, **52**: 237-240
- Černý P., Goad B.D., Hawthorne F.C. & Chapman R. 1986. Fractionation trends of the Nb-and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *American Mineralogist*, **71**: 501-517
- Czmannske G. & Mihálik P. 1972. Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka Complex, Oslo area, Norway. 1. The opaque oxides. *Journal of Petrology*, **13**: 493-509
- Gualda G.A.R. & Vlach S.R.F. 2007a. The Serra da Graciosa A-type Granites and Syenites, southern Brazil. Part 1: Regional setting and geological characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **79**: 405-430
- Nakashima K. & Imaoka T. 1998. Niobian and zincian ilmenites in syenites from Cape Ashizuri, Southwest Japan. *Mineralogy and Petrology*, **63**: 1-17
- Neumann E.-R. 1974. The distribution of Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> between ilmenites and magnetites in igneous rocks. *American Journal of Science*, **274**: 1074-1088
- Nicholls J. & Carmichael I.S.E. 1969. Peralkaline acid liquids: a petrological study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **20**: 268-294
- Sasaki K., Nakashima K. & Kanisawa S. 2003. Pyrophanite and high Mn ilmenite discovered in the Cretaceous Tono pluton, NE Japan. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, **2003**(7): 302-320
- Suwa K., Enami M., Hiraiwa I. & Tang T. 1987. Zn-Mn ilmenite in the Kuiqi granite from Fuzou, Fujian Province, East China. *Mineralogy and Petrology*, **36**: 111-120
- Tsusue A. 1973. The distribution of manganese and iron between ilmenite and granitic magma in the Osumi Peninsula, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40**: 305-314
- Vilalva F.C.J. 2007. *Petrografia e mineralogia de granitos peralcalinos: O Plutão Papanduva, Complexo Morro Redondo (PR/SC)*. Dissertação de Mestrado, Inst. de Geociências Universidade de São Paulo, 289p.
- Vlach S.R.F. & Gualda G.A.R. 2007. Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*, **97**: 98-121
- Wang Y., Li J., Lu J. & Fan W. 1982. Geochemical mechanism of Nb-, Ta-mineralization during the late stage of granite crystallization. *Geochemistry*, **1**: 176-185