







## Caracterização Química e Mineralógica de Cassiterita e de Columbita-(Fe) Associadas ao Granito São Miguel, Região de Biguaçu, Estado de Santa Catarina, Brasil

*Chemical and Mineralogical Characterization of Cassiterite and Columbite-(Fe) Associated to the São Miguel Granite, Biguaçu Region, Santa Catarina State, Brazil*

Ronaldo Mello Pereira<sup>1</sup> , Ciro Alexandre Ávila<sup>2</sup> , Taís Proença Cidade<sup>2,3</sup> ,  
Reiner Neumann<sup>3</sup> , Marcelo Salomão<sup>1</sup>  & Enrico Pedroso<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia Aplicada, Faculdade de Geologia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia e Paleontologia - Museu Nacional, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>3</sup>Centro de Tecnologia Mineral, Setor de Caracterização Tecnológica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mails: ronaldo.mellouerj@gmail.com; avila@mn.ufrj.br; taiscidade1@gmail.com; rneumann@cetem.gov.br;

salomao.mss@gmail.com; e-pedroso@hotmail.com

### Resumo

Cassiterita e columbita-(Fe) associam-se à fácies Biguaçu do Granito São Miguel, que se encontra enriquecida em metais raros. São propostas duas fontes para a geração desses minerais: uma diretamente associada ao granito greizenizado, responsável pela formação dos grãos  $\leq 0,25$  mm e outra, considerada como derivada de greisens e/ou pequenos veios quartzosos greizenizados, que produziram grãos de  $\sim 2,0$  mm. A columbita-(Fe) se encontra disseminada na rocha, sem e com indícios de deformação e esse fato aponta para duas possíveis etapas de cristalização do mineral: magmática e hidrotermal-metassomática, sendo a última pós-tectônica. Variações na composição química e nos tipos de inclusões tanto na cassiterita quanto na columbita-(Fe) reforçam a hipótese de mais de uma fase e fonte mineralizadora. Em termos de distribuição espacial, os grãos de cassiterita descritos na parte norte da região apresentam baixos teores de  $\text{SnO}_2$  e mais elevados de FeO do que aqueles encontrados na parte sul. Os conteúdos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\sim 66,0\%$ ) e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\sim 12,8\%$ ) da columbita-(Fe) da parte norte também diferem daqueles da parte sul ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 61,3\%$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \sim 18,0\%$ ). As inclusões contidas na cassiterita são as mesmas nas duas áreas, excetuando-se a presença de ilmenita nos grãos do setor norte e de quantidades significativas de Hf nos grãos de zircão inclusos na cassiterita do setor sul. Embora os resultados de química mineral da cassiterita não sejam suficientes para estabelecer um modelo genético preciso, a presença de grãos diretamente derivados de rochas da fácies Biguaçu com teores de  $\text{Ta}_2\text{O}_5 < 1,0\%$  e contendo inclusões de ilmenita e de zircão enriquecido em háfnio são prováveis indicadores de uma origem hidrotermal-metassomática relacionada à greisens.

**Palavras-chave:** mineralizações Sn/Nb-Ta; cassiterita; granito a metais raros

### Abstract

Columbite-(Fe) and cassiterite are associated with the Biguaçu facies of the São Miguel Granite, which is enriched in rare metals. Two sources are proposed for the generation of these minerals: one directly associated with greizenized granite, responsible for the formation of crystals  $\leq 0.25$  mm and another considered as derived from greisens and/or small greizenized quartz veins that would produce grains  $\sim 2.0$  mm. Columbite-(Fe) disseminated in rock, with and without evidence of deformation, points to two stages of crystallization of the mineral: magmatic and hydrothermal-metasomatic, the latter being post-tectonic. Variations in chemical composition and types of inclusions in cassiterite and columbite reinforce the hypothesis of more than one mineralizing phase and source. In terms of spatial distribution, it was observed that the cassiterite crystals in the northern part of the region present lower  $\text{SnO}_2$  and higher FeO compared to those found in the southern part. The contents of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\sim 66.0\%$ ) and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\sim 12.8\%$ ) of columbite-(Fe) in the northern part differ from those in the southern part ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 61.3\%$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \sim 18.0\%$ ). The mineral inclusions in cassiterite are the same in both areas, except for the ilmenite and hafniferous zircon in the crystals of the northern and southern sector respectively. Although the cassiterite analyses do not accurately indicate the genesis of the mineral, the presence of crystals directly derived from the Biguaçu facies with  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  contents  $< 1.0\%$  with inclusions of ilmenite and hafnium-rich zircon are likely indicators of a hydrothermal/metasomatic origin related to greisens.

**Keywords:** Sn/Nb-Ta mineralization; cassiterite; rare-metal granite

## 1 Introdução

Entre 1980 e 1990 desenvolveu-se na região onde aflora o Granito São Miguel em Biguaçu, Santa Catarina, uma ampla campanha geoquímica por concentrados de minerais pesados visando verificar a distribuição das ocorrências de cassiterita e localizar as possíveis áreas-fonte desse mineral (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 1986, 1987). Os trabalhos efetuados permitiram constatar a ampla distribuição de cassiterita e de minerais do subgrupo da columbita por toda a região. Com isto, foram identificados dois prospectos para exploração mineral. Um no setor sul da área, próximo à cidade de Biguaçu, possivelmente contendo mineralizações primárias; e outro no setor norte com depósitos secundários de cassiterita e de columbita-tantalita. Esta diferença se deve à existência de planícies aluviais mais amplas no setor norte. Do ponto de vista econômico, os resultados dos trabalhos prospectivos desenvolvidos na região foram insatisfatórios, o que provocou o encerramento das pesquisas e a solicitação, junto ao DNPM, do arquivamento do processo (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 1986, 1987).

Desde então, nenhum outro trabalho de caracterização com fins econômicos foi realizado na região de Biguaçu tanto no corpo granítico mineralizado quanto nas mineralizações niobo-estaniíferas associadas. Recentemente, Pereira et al. (2020) descreveram as principais feições de campo, características geoquímicas e a idade U-Pb do Granito São Miguel, subdividindo-o nas fácies Biguaçu (mineralizada) e Governador Celso Ramos.

Mineralizações de metais raros, dentre os quais Sn-Nb-Ta, ocorrem frequentemente associadas a corpos graníticos e estão, em sua grande maioria, disseminadas no próprio corpo ou relacionadas a cúpulas greisenizadas, veios quartzosos greisenizados ou pegmatitos (González et al. 2017; Pollard 1995; Selway, Breaks & Tindle 2005; Wang et al. 1997; Xie et al. 2016). Essas mineralizações podem apresentar diferenças entre si, seja na composição petrográfica e geoquímica do corpo parental, seja na química mineral da cassiterita ou dos minerais do subgrupo da columbita (Foord & Cook 1989; Galliski et al. 2008; Murciago, Garcia-Sanches & Martin-Pozas 1988; Neiva 1996; Pereira, Ávila & Neumann 2004, Pereira et al. 2005, 2007, 2008a, b; Pieczka 2010), que apontariam para gêneses diferentes e, conseqüentemente, para modelos prospectivos distintos (Pereira 2003).

O presente trabalho objetiva re-potencializar a área de Biguaçu para a pesquisa de Sn-Nb-Ta e caracterizar os dois principais minerais econômicos [cassiterita e columbita-(Fe)] encontrados tanto em concentrados de bateia quanto nas rochas do Granito São Miguel, a partir da química mineral e das principais inclusões minerais neles

contidas. Tentativamente, também buscou-se estabelecer a efetiva tipologia da mineralização.

## 2 Contexto Geológico Regional e Local

A região em questão está localizada na porção setentrional do Cinturão Dom Feliciano, que é representado pelos domínios Interno, Central e Externo (Basei et al. 2010, 2011). No Domínio Interno ou Sul despontam a Formação Queçaba, os ortognaisses do Complexo Águas Mornas ( $639 \pm 13$  Ma) e as suítes graníticas São Pedro de Alcântara ( $613 \pm 9$  Ma), Pedras Grandes ( $595 \pm 5$  Ma,  $586 \pm 1$  Ma e  $599 \pm 3$  Ma) e Cambirela, que, juntas, constituem o Batólito de Florianópolis (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 2014). No Domínio Central, representado pelo Grupo Brusque, ocorre um conjunto metavulcanossedimentar intrudido, a norte da zona de cisalhamento Major Gercino, por leucogranitos, monzonitos e sienogranitos das suítes São João Batista ( $601 \pm 5$  Ma), Valsungana ( $593 \pm 16$  Ma) e Nova Trento ( $610 \pm 6$  Ma e  $628 \pm 7$  Ma) (Basei et al. 2011; Hueck, Basei & Siegesmund 2015; Schulz Jr. & Albuquerque 1969; Silva et al. 2003). No Domínio Externo ou Norte há o predomínio de turbiditos com contribuição de rochas vulcânicas de composição traquítica e riolítica (Basei et al. 2010, 2011).

Na área estudada afloram rochas relacionadas ao Granito São Miguel, que possui idade U-Pb (LA-ICP-MS em zircão) entre  $645 \pm 10$  Ma e  $651 \pm 10$  Ma (Pereira et al. 2020), ortognaisses localmente migmatíticos da Suíte Águas Mornas e granitos da Suíte São Pedro de Alcântara (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 2014). Devido a idade mais antiga, Pereira et al. (2020) dissociaram o Granito São Miguel da Suíte Pedras Grandes ( $\sim 595$  Ma) e sugeriram sua correlação com os corpos mineralizados em metais raros das suítes Valsungana e/ou Nova Trento-Guabiruba.

O Granito São Miguel (Figura 1) é um corpo mineralizado a metais raros, cálcio-alcálico de alto-K, ferroso e peraluminoso, tendo sido subdividido em duas fácies: Governador Celso Ramos na sua porção norte e Biguaçu na sua porção sul (Pereira et al. 2020). A fácies Governador Celso Ramos é representada por granitos e leucogranitos, esbranquiçados, isotrópicos (sem orientação mineral) de granulação grossa e textura porfirítica marcada pela presença de fenocristais de microclínio; a fácies Biguaçu é um típico granito a metais raros, correspondendo a um biotita-granito cataclástico, equigranular médio a grosso, isotrópico, de cores rósea a cinza-rosada com elevados conteúdos de Rb, Ga, Hf, Cs, Ta, Nb e Sn (Pereira et al. 2020). Destaca-se, dentre os minerais acessórios da fácies Biguaçu, a presença de topázio, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita.

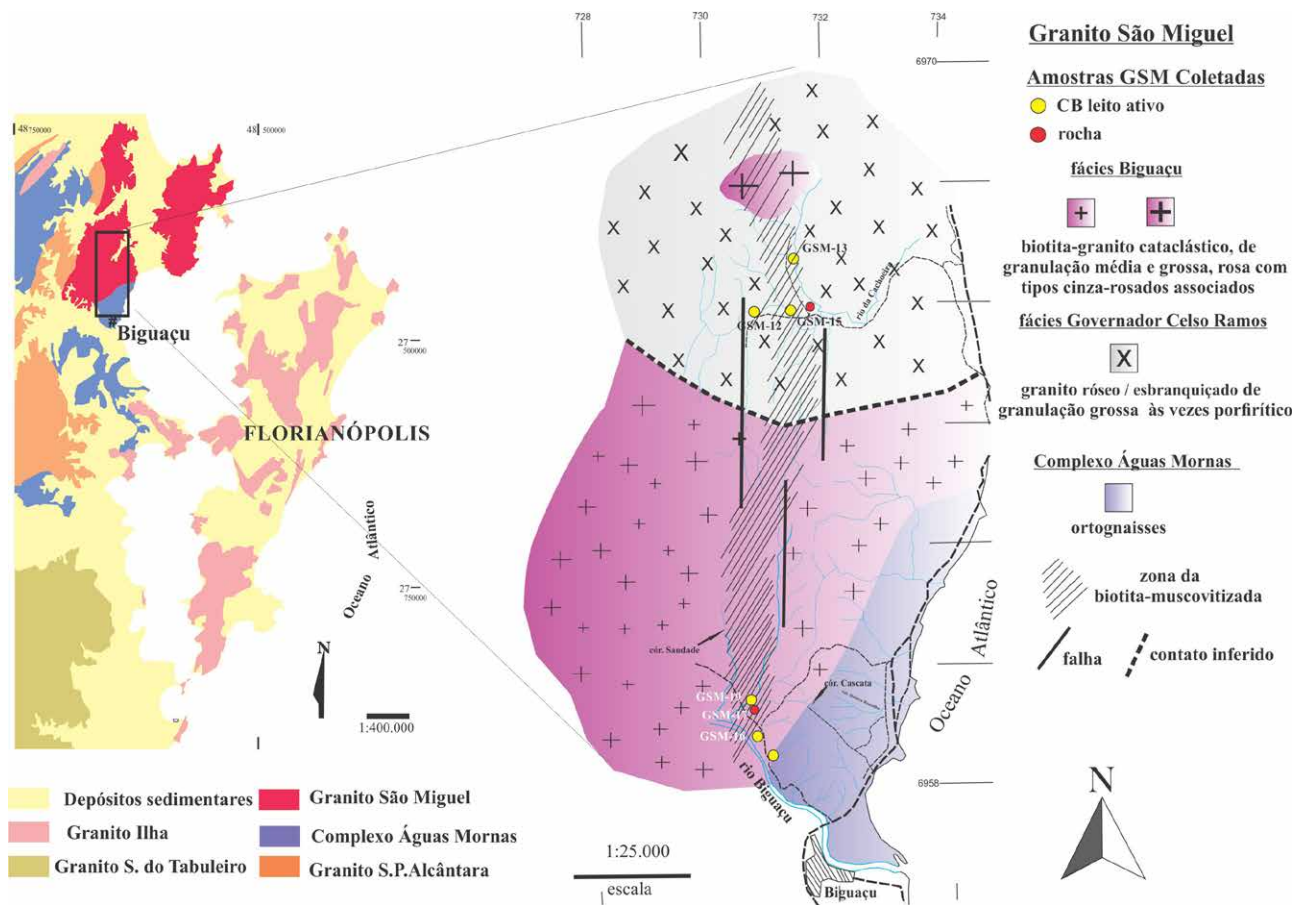


Figura 1 Mapa geológico regional e do Granito São Miguel com destaque para as fácies Governador Celso Ramos na porção norte do corpo e Biguaçu na porção sul. Adaptados de Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (2014) e Pereira et al. (2020).

### 3 Preparação do Material e Métodos Analíticos

Os estudos mineralógicos foram efetuados nos concentrados de minerais pesados obtidos após britagem, moagem e bateamento de amostras de rocha, bem como em concentrados de bateia de material coletado em leito ativo de drenagens localizadas nos setores norte (área do Rio da cachoeira) e sul (área de Biguaçu) da região. Após secagem, os concentrados foram processados em laboratório, sendo separados por densidade em bromofórmio ( $d = 2,89 \text{ g/cm}^3$ ) e por susceptibilidade magnética utilizando-se imã de mão de ferrite e imã de liga especial do tipo Nd-Sm-Co. O imã de mão permitiu a separação dos minerais ferromagnéticos, exemplificado pela magnetita, enquanto o imã de liga especial separou os minerais paramagnéticos, dentre os quais os do subgrupo da columbita. A cassiterita, por ser normalmente diamagnética, não foi atraída por nenhum dos imãs e ficou concentrada na fração não atraída.

As frações de minerais pesados obtidas no processamento das amostras de rochas e de leito ativo foram estudadas em estereomicroscópio para a determinação das súmulas mineralógicas. Grãos de cassiterita e de minerais do subgrupo da columbita, tanto das amostras de concentrados de bateia, quanto das amostras de rochas, foram catados e montados em seções polidas para análises químicas pontuais em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A composição química dos minerais foi obtida no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) a partir da utilização de um MEV FEI modelo Quanta 400, acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Quantax 800) com detector Bruker Nano XFlash 5010. O equipamento foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, spot size 5 e distância de trabalho de 11 mm. As análises foram realizadas no modo semi-quantitativo com padrões internos, auto-calibração a partir da radiação de fundo (Bremstrahlung), rotina de correção de dados PhiRhoZ

(Pouchou & Pichoir 1991) e deconvolução por parâmetros fundamentais, pelo *software* Bruker Nano Analysis Esprit 2.1. Calibração espectral foi efetuada com padrão de Cu (99,995%) antes de cada sessão de análise, sendo que o tempo de aquisição do espectro por análise foi de 60 segundos.

As fórmulas estruturais de cassiterita foram calculadas para uma base de dois átomos de oxigênio (Neiva 1996), e para os minerais do subgrupo da columbita para dois átomos ocupando o sítio B, majoritariamente ocupado por Nb e Ta (Ercit, Wise & Cerny 1995).

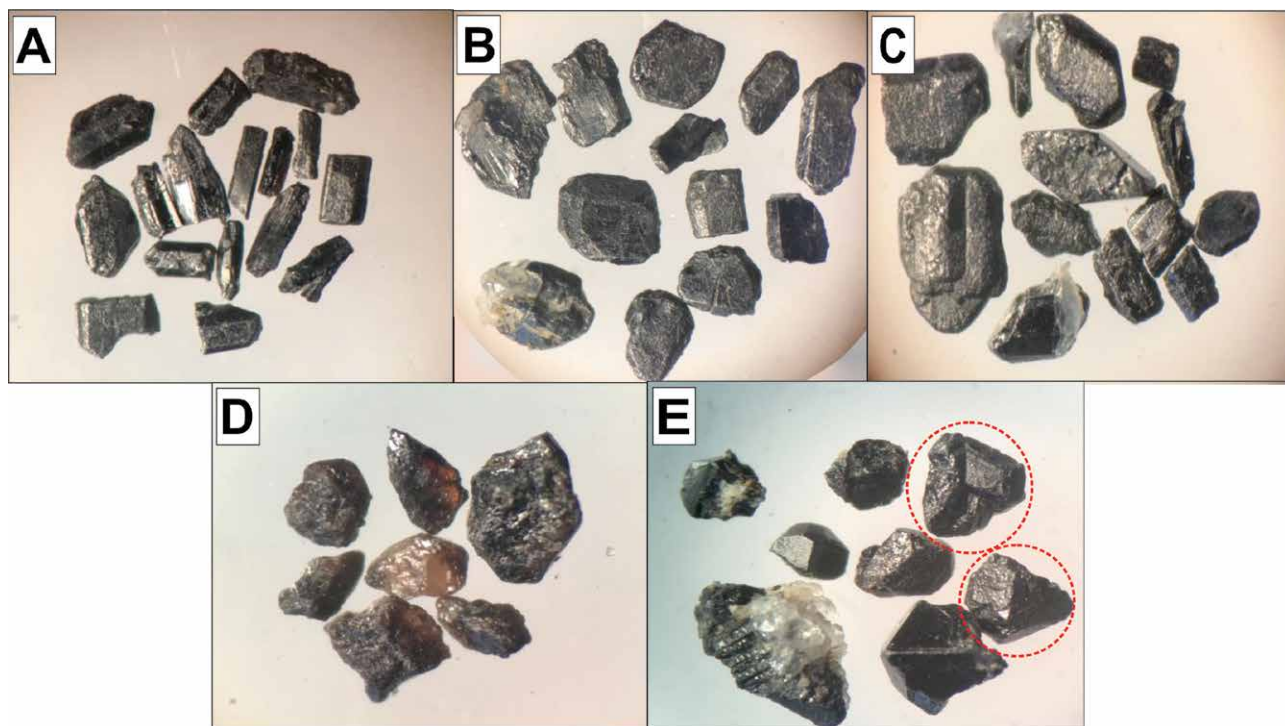
#### 4 Análise Mineralógica de Concentrados de Minerais Pesados

Os minerais determinados nas amostras de concentrados de bateia de leito ativo compõem uma mineralogia relativamente simples representada pela cassiterita e por minerais do subgrupo da columbita. Esses ocorrem tanto no setor norte do Granito São Miguel envolvendo o rio da Cachoeira, quanto no setor sul associado ao rio Biguaçu e afluentes. Esses dois minerais são acompanhados por

magnetita, epidoto, zircão, muscovita, biotita, granada e, eventualmente, topázio.

Os minerais do subgrupo da columbita ocorrem como fragmentos de cristais de cores pretas a cinza-azulado escuro, com brilho metálico e formas achatadas e estriadas, ou então, como prismas alongados e tabulares, raramente biterminados (Figuras 2A, B e C). Grãos estriados estão presentes mais abundantemente nos concentrados coletados no setor norte, na área do rio da Cachoeira. No geral, estes grãos são finos ( $\leq 0,25$  mm) e com morfologia irregular. Por vezes apresentam-se em tamanhos maiores chegando a até 2,0 mm.

A cassiterita é observada geralmente como grãos de cores escuras, com brilho vítreo e, em menor escala, como grãos amarronzados a fumê e, raramente, amarelos (no setor sul da área), estes dois últimos com brilho graxo (Figura 2D). Ocorre majoritariamente na forma de grãos irregulares, porém também são identificados fragmentos de cristais bipiramidais com faces preservadas e raros cristais com geminação tipo bico de estanho (Figura 2E). Em termos de tamanhos, predominam grãos inferiores a 0,25 mm, porém são observados grãos com até 2,0 mm de comprimento.



**Figura 2** Grãos de columbita e de cassiterita derivados de concentrados de bateia (A, B, C, D) e de rocha (E) dos setores norte e sul da área; A. Grãos de columbita do setor norte com cor preta e brilho metálico; B e C. Grãos de columbita do setor sul com cor preta a cinza-azulado e brilho metálico; D e E. Grãos de cassiterita do setor sul com cor amarronzada a fumê, brilho vítreo a graxo e, raramente, com geminação tipo bico de estanho (círculos vermelhos). Grãos com tamanho máximo de 1,0 mm.

Em relação à assembleia de minerais pesados, verificou-se que a amostra de rocha granítica da fácies Governador Celso Ramos (GSM-15), que aflora na porção norte do Granito São Miguel, nas proximidades do rio da Cachoeira (Figura 1), não apresenta cassiterita e nem columbíta, sendo que o restante da mineralogia é representada, dentre outros, por magnetita, epidoto, zircão e muscovita. Já a amostra de rocha granítica da fácies Biguaçu (GSM-17), coletada na porção sul e próxima à cidade de Biguaçu (Figura 1), contém cassiterita e columbíta, além de magnetita, epidoto, zircão, muscovita, biotita e traços de topázio. Nessa amostra a columbíta ocorre em grãos de cores cinza-azul escuro, com brilho metálico, tanto como prismas alongados biterminados quanto em grãos de formatos mais achatados com tamanho inferior a 0,25 mm. Já a cassiterita apresenta-se com cores escuras, brilho vítreo sendo observados, em menor proporção, grãos com brilho graxo e cores esmaecidas desde amarronzada até fumê. Apesar da britagem, parte dos cristais ainda conserva suas faces bipiramidais, enquanto outros a geminação tipo bico de estanho (Figura 2E). Em termos de tamanho, a cassiterita também é fina predominando grãos inferiores a 0,25 mm.

## 5 Química Mineral em MEV-EDS

As análises químicas pontuais em MEV-EDS foram realizadas em grãos de cassiterita e de minerais do subgrupo da columbíta retirados de amostras de concentrados de bateia coletadas nos setores norte (amostra GSM-12) e sul (amostras GSM-16 e GSM-19) da região de Biguaçu e de uma amostra do concentrado de minerais pesados de rocha da fácies Biguaçu no ponto GSM-17 (Figura 1). Adicionalmente também foram analisados grãos de biotita e de zircão da amostra de rocha da fácies Biguaçu.

### 5.1 Cassiterita: concentrados de bateia de leito ativo e de rocha

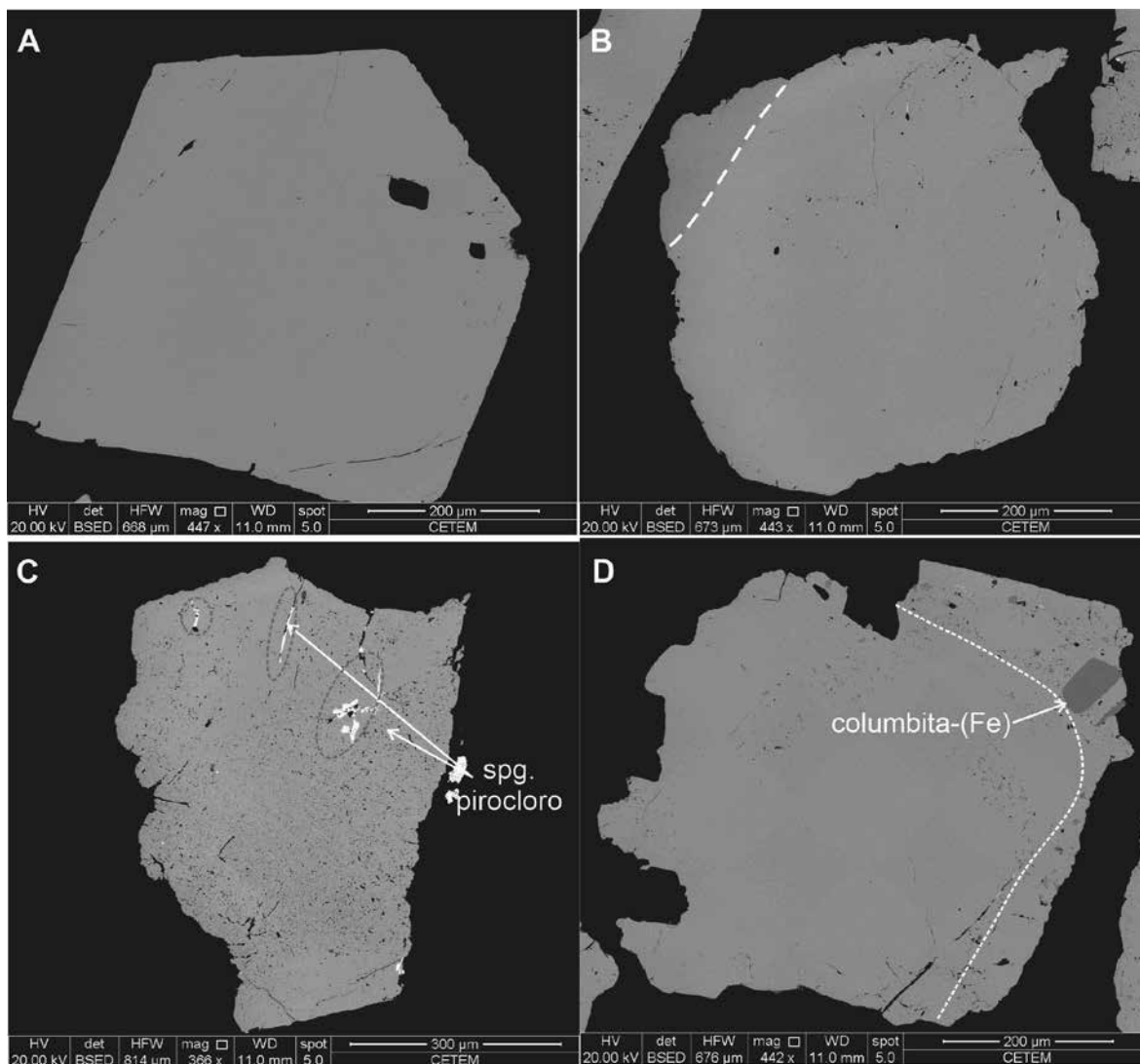
No total, foram efetuadas cinquenta e cinco análises pontuais em grãos de cassiterita do Granito São Miguel. A cassiterita de amostras de leito ativo do setor sul, em sua grande maioria, é homogênea (Figura 3A), raramente zonada (Figura 3B) e encontra-se repleta de cavidades e de inclusões muito finas (Figura 3C). Exibe inclusões maiores desde euédricas até anédricas de columbíta-(Fe) (Figura 3D) e anédricas de um mineral do supergrupo do pirocloro (Figura 3C), possivelmente uma microlita rica em Pb. Essa última também pode ocorrer preenchendo fraturas nos grãos de cassiterita (Figura 3C). A cassiterita

na amostra de rocha desse mesmo setor (fácies Biguaçu) possui inclusões de columbíta-(Fe) e microlita rica em Pb (Figuras 4A e 4B), semelhantes àquelas identificadas nos grãos dos concentrados de bateia, sendo que a microlita rica em Pb pode ser euédrica (Figura 4C), anédrica ou estar preenchendo fraturas na cassiterita (Figura 4D). Já os grãos de cassiterita do setor norte são predominantemente límpidos na sua porção central (Figura 5A), variam de homogêneos a zonados (Figuras 5B), apresentam predomínio de inclusões de columbíta-(Fe), que inclusive podem estar zonadas (Figura 5C), bem como exibem escassas inclusões de minerais do supergrupo do pirocloro, principalmente nas bordas dos grãos (Figura 5D). Não foi observada a presença de cassiterita na amostra de rocha do setor norte do Granito São Miguel.

As inclusões sólidas determinadas nos grãos de cassiterita do setor norte correspondem a ilmenita, zircão, columbíta-(Fe), minerais do supergrupo do pirocloro (pirocloro e microlita) e óxido/hidróxido de Fe (Figuras 5C e 5D). Já no setor sul as inclusões sólidas são de zircão, zircão enriquecido em Hf (teor médio de 13,2%  $\text{HfO}_2$ ), minerais do supergrupo do pirocloro (pirocloro e microlita), columbíta-(Fe), feldspato potássico e mica (Figuras 3C e 3D). As inclusões de columbíta-(Fe) encontradas nos grãos de cassiterita das porções norte e sul do Granito São Miguel raramente são zonadas.

Foram realizadas análises pontuais nos grãos de cassiterita coletados nas drenagens do setor norte, que exibem conteúdo de  $\text{SnO}_2$  mais baixo, entre 92,3% e 99,7%, enquanto os grãos do setor sul apresentam teores entre 94,0% e 99,9% (Tabela 1). Dentre os demais óxidos, destacam-se  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , FeO e  $\text{SiO}_2$  com conteúdos mais elevados, enquanto  $\text{TiO}_2$  e MnO ocorrem em proporção muito baixa ou estão ausentes (Tabela 1). O teor médio de FeO é levemente mais elevado nos grãos do concentrado de bateia da amostra do setor norte do que nos grãos do setor sul, principalmente quando comparados com aqueles da amostra do granito (GSM-17) da fácies Biguaçu (Figura 6A). A relação entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  varia sutilmente (Figura 6B), com grãos apresentando os dois óxidos ou somente um deles (Figuras 6B e 6C), enquanto apenas três grãos de cassiterita não apresentaram Nb e Ta na sua estrutura.

A substituição do Sn na estrutura da cassiterita pode ser caracterizada, principalmente, pela entrada dos pares (Ta, Nb) e (Fe, Mn). Esse processo envolve dois principais mecanismos de substituição, representados respectivamente por: troca direta do  $\text{Sn}^{4+}$  por (Ta, Nb) $^{4+}$ ; e de  $3\text{Sn}^{4+}$  por  $2(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$  (Černý, Meintzer & Anderson 1985; Möller et al. 1988; Murciego et al. 1997).



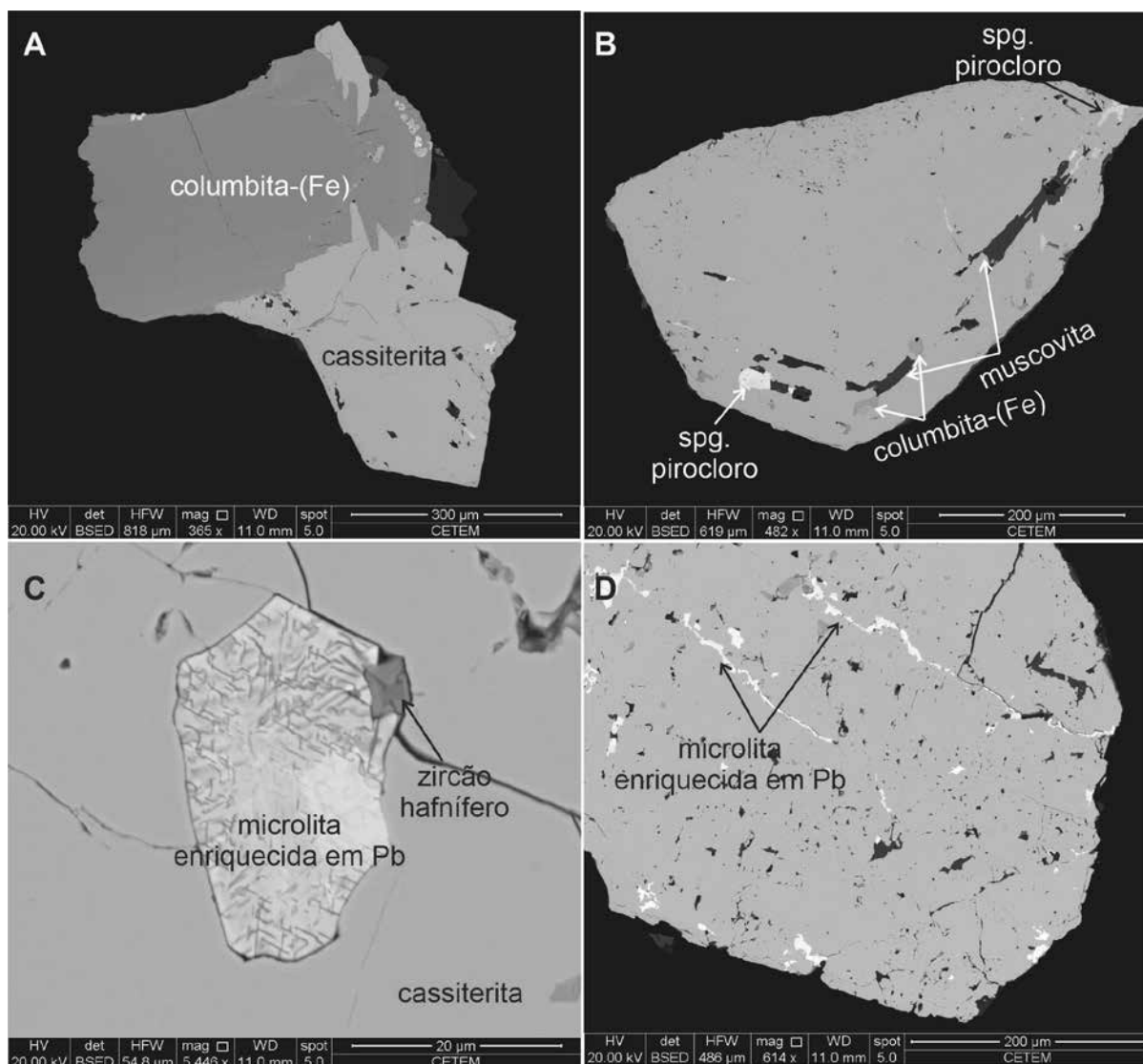
**Figura 3** Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de cassiterita de concentrado de bateia da porção sul do Granito São Miguel; A. Grão límpido e homogêneo com terminação prismática; B. Grão límpido e com diferença composicional para a borda mais escura e rica em Nb; C. Grão repleto de cavidades muito finas e com inclusão de columbita-(Fe) e de um mineral do supergrupo (spg) do pirocloro. Destaca-se que algumas das inclusões da microlita ocorrem ao longo de fraturas (círculos cinza); D. Grão límpido no centro e com inclusões de columbita-(Fe) na borda, destacando-se a presença de um cristal maior e euédrico.

## 5.2 Subgrupo da Columbita: Concentrados de Bateia de Leito Ativo e de Rocha

Foram efetuadas cento e oitenta e três análises pontuais em grãos de minerais do subgrupo da columbita, que em virtude do seu conteúdo de  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ , FeO e MnO e das relações  $Ta/(Ta+Nb)$  e  $Mn/(Mn+Fe)$ , podem ser classificados como columbita-(Fe) (Tabelas 2 e 3).

Os grãos de columbita-(Fe) do setor norte são, em sua grande maioria, homogêneos no núcleo e zonados na borda, devido a um sutil enriquecimento em Ta (Figuras 7A e 7B), destacando-se nessa porção a presença de inclusões

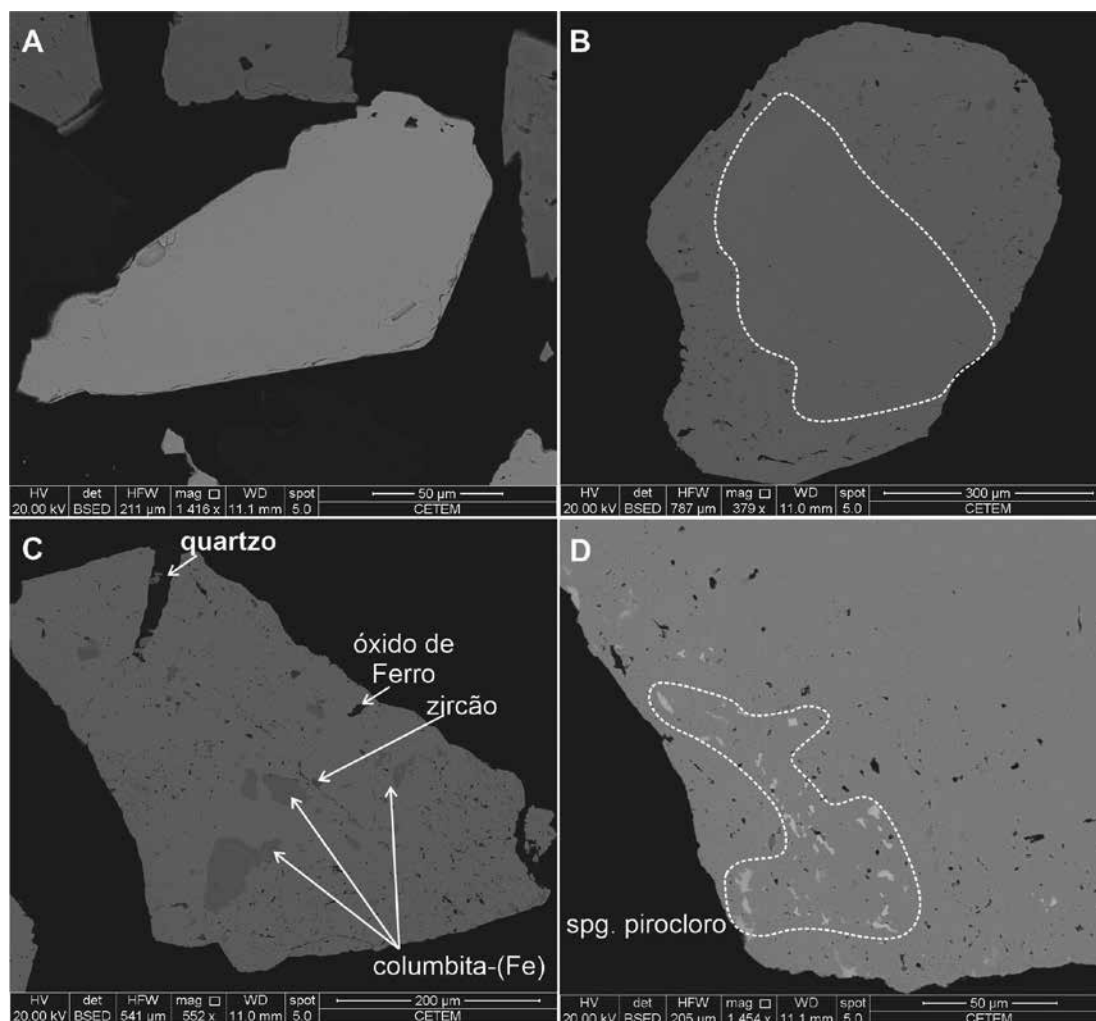
de minerais do supergrupo do pirocloro, principalmente de microlita rica em Pb, assim como fraturas preenchidas por esse mineral (Figura 7B). Também foi caracterizada a presença de fraturas preenchidas por um niobato de Y, possivelmente fergusonita ( $YNbO_4$ ). Já os grãos encontrados no setor sul são homogêneos e límpidos no núcleo, podendo apresentar até três diferentes zonas de crescimento para a borda, que também são levemente mais ricas em Ta (Figuras 7C e 7D). Apresentam inclusões de cassiterita e de minerais do supergrupo do pirocloro, que ocorrem em cristais euédricos e anédricos (Figuras 7C e 7D), sempre com elevados conteúdos de Pb.



**Figura 4** Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de cassiterita do Granito São Miguel, fácies Biguaçu; A. Grão em paragênese com columbita-(Fe), que exibe inclusões na borda de um mineral do supergrupo do pirocloro, possivelmente uma microlita; B. Grão homogêneo e límpido na porção central e com borda repleta de cavidades e inclusões de muscovita, de columbita-(Fe) e de minerais do supergrupo (spg) do pirocloro; C. Grão com inclusão euédrica de microlita. Destaque para a presença de clivagens em duas direções no grão; D. Grão com inclusões e fraturas preenchidas por um mineral do supergrupo do pirocloro.

A columbita-(Fe) é composta principalmente por  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ , FeO e MnO, enquanto  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$  e  $WO_3$  ocorrem em baixa proporção ou estão ausentes (Tabelas 2 e 3). Os grãos relativos ao setor norte têm predominância de  $Nb_2O_5$ , que varia de 65,4% a 66,0%, enquanto os demais óxidos variam restritamente, sendo o  $Ta_2O_5$  entre 12,3 % e 12,8%, o FeO entre 14,6% e 15,5% e o MnO entre 5,0% e 5,8% (Tabelas 2 e 3). Os grãos dos concentrados de bateia do setor sul apresentam conteúdo mais baixo de  $Nb_2O_5$ , que varia de 60,2% a 61,3% e, mais

elevado de  $Ta_2O_5$ , entre 17,2% e 18,0%, quando comparados aos grãos do setor norte (Tabelas 2 e 3). Outros óxidos como  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $SiO_2$  são encontrados em grãos de ambos os setores, enquanto  $SnO_2$  e  $WO_3$  foram identificados apenas nos grãos da parte sul, sendo que o Sn ocorre em grãos de columbita-(Fe) do concentrado de bateia e de rocha, enquanto o W somente nos grãos de columbita-(Fe) da rocha. O conteúdo de FeO e MnO desse mineral em ambos os setores é bastante semelhante e varia de forma restrita, possibilitando sua classificação como columbita-(Fe) (Figura 8A).



**Figura 5.** Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de cassiterita de amostras de concentrado de bateia da porção norte do Granito São Miguel; A. Grão límpido e homogêneo; B. Grão límpido e homogêneo na porção central e repleto de cavidades na sua porção externa; C. Grãos com inclusões de óxido/hidróxido de ferro, zircão e de columbita-(Fe); D. Grão repleto de inclusões de um mineral do supergrupo (spg) do pirocloro em sua borda.

A columbita-(Fe) presente na amostra de rocha da fácies Biguaçu apresenta um teor máximo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (78,3%) superior aos determinados nos grãos dos setores norte e sul (~76,3%). Já os valores de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , FeO e MnO são semelhantes àqueles oriundos dos concentrados de bateia de leito ativo da região (Tabelas 2 e 3; Figura 8A). Parte da columbita-(Fe) derivada da rocha também se diferencia dos grãos das amostras de concentrado de bateia da parte norte e sul devido à presença de  $\text{WO}_3$  (1,2%) e de traços de elementos terras raras.

Ressalta-se que a presença de  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Si}^{+4}$  na estrutura dos minerais do subgrupo da columbita não altera a relação entre a ocupação de Nb e Ta no sítio B ( $\text{A}^{+2}\text{B}_2^{+5}\text{O}_6^{-2}$ ) dos minerais do subgrupo da columbita (Figura 8B),

pois todos os grãos analisados plotam ao longo da reta entre os vértices Nb-Ta e Fe-Mn (Figura 8C), implicando que as substituições devem estar associadas à troca de  $2(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$  por  $3\text{Ti}^{+4}$  ou  $3\text{Si}^{+4}$ . Outro ponto a ser destacado é a presença de Dy somente nos grãos de columbita-(Fe) do concentrado de bateia do setor norte, enquanto os grãos de rocha da fácies Biguaçu exibem Yb, Ce, Ba e Na.

Destaca-se a presença de grãos de columbita-(Fe) com núcleo rico em Nb (Figuras 9A e B, Ponto 3) e com zoneamento nítido para suas bordas, marcado pelo decréscimo sutil de Nb e enriquecimento em Ta e Fe (Figuras 9A, B, C, e E, pontos 2 e 4). Nesse mesmo grão observou-se uma segunda fase de crescimento assinalada por um novo



zoneamento (de cor mais clara), possivelmente secundário, onde se destaca o enriquecimento mais acentuado em Ta e Fe, acompanhado pela diminuição de Nb e Mn (Figuras 9A, B, C, D e E, pontos 1 e 5). Associado ao último zoneamento ocorre o crescimento heterogêneo de minerais do supergrupo do pirocloro, possivelmente microlita enriquecida em Pb, sendo que essa fase de crescimento pode apresentar contato brusco e retilíneo (Figuras 7C, 9A) ou brusco e irregular, marcado por reentrâncias e contatos côncavos e convexos (Figura 7D).

As principais inclusões presentes nos grãos de columbita-(Fe) coletados no setor norte da região correspondem à muscovita, biotita, minerais do supergrupo do pirocloro (pirocloro e possivelmente microlita rica em Pb), quartzo (Figuras 7A e 7B), cassiterita, possível fergusonita, óxido/hidróxido de Fe e fluorapatita, enquanto que nos grãos do setor sul foram identificadas inclusões de cassiterita, biotita (Figura 7C), plagioclásio, minerais do supergrupo do pirocloro (Figura 7D), muscovita, quartzo, zircão e possível fergusonita.

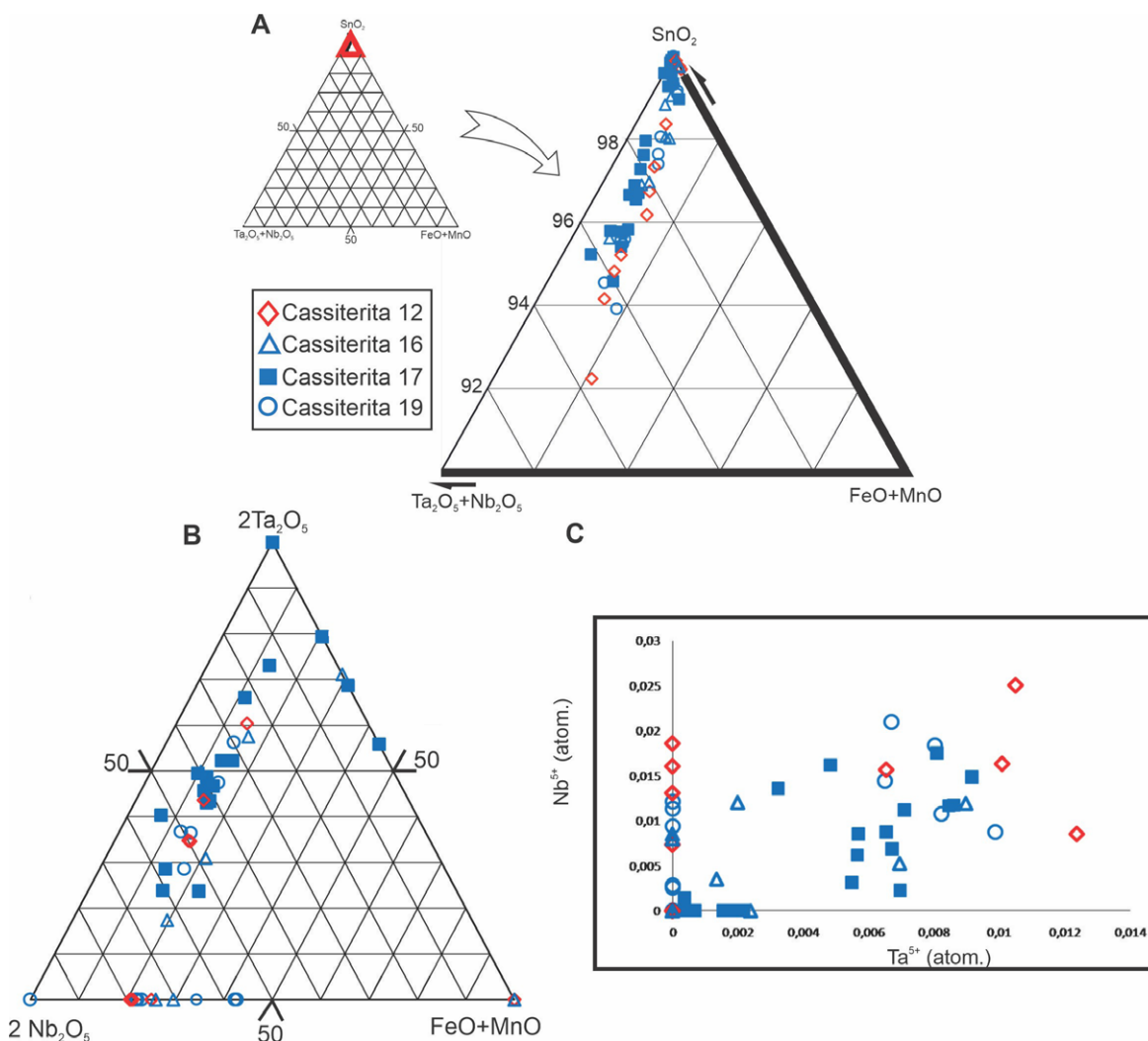
**Tabela 1** Composição química pontual obtida por EDS e proporções atômicas da cassiterita de amostras de concentrado de bateia do setor norte e de concentrado de bateia e de rocha do setor sul do Granito São Miguel. Máx. = Valor máximo; Mín. = valor mínimo; Méd. = Média do valor total das análises; n= número de pontos analisados.

Material	Setor Norte			Setor Sul								
	Máx.	Mín.	Méd.	Bateia			Rocha			Bateia		
Amostra	Ponto GSM-12			Ponto GSM-16			Ponto GSM-17			Ponto GSM-19		
n = 54	(11)			(10)			(21)			(12)		
SiO <sub>2</sub>	0,9	0,0	0,3	1,1	0,0	0,4	1,3	0,0	0,2	0,7	0,0	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
SnO <sub>2</sub>	99,7	92,3	96,2	99,9	95,6	97,7	97,3	94,0	97,2	99,8	94,0	97,1
FeO	2,1	0,1	1,0	1,0	0,1	0,6	0,6	0,0	0,6	1,7	0,0	0,8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,7	0,0	1,0	2,0	0,0	0,6	1,0	0,0	0,9	2,2	0,0	0,8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,3	0,0	1,5	1,6	0,0	0,8	0,8	0,0	0,8	2,8	0,0	1,2
MnO	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Proporções atômicas (Base de 2 oxigênios)												
Si	0,021	0,000	0,006	0,028	0,000	0,009	0,032	0,000	0,006	0,018	0,000	0,006
Ti	0,005	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Sn	0,999	0,913	0,956	1,001	0,949	0,973	1,002	0,916	0,968	0,998	0,931	0,966
Fe <sup>2+</sup>	0,043	0,002	0,021	0,020	0,002	0,013	0,029	0,000	0,012	0,035	0,000	0,017
Ta	0,039	0,000	0,013	0,041	0,000	0,013	0,046	0,000	0,013	0,032	0,000	0,011
Nb	0,037	0,000	0,025	0,018	0,000	0,010	0,026	0,000	0,010	0,031	0,000	0,021
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

## 6 Considerações Finais

Com relação às mineralizações é ampla a distribuição da cassiterita por toda a região de Biguaçu. Porém a presença de grãos de columbita-(Fe) em todas as amostras de concentrados de bateia coletadas no presente estudo, permite sugerir que esse mineral também tenha potencial

econômico, por se encontrar em abundância. Das duas fácies que compõem o Granito São Miguel caracterizou-se que a fácies Biguaçu comporta as mineralizações de cassiterita e de columbita-(Fe), pois somente essa fácies apresentou esses minerais, enquanto na amostra do granito que constitui a fácies Governador Celso Ramos os mesmos não foram identificados.



**Figura 6** Gráficos de química mineral da cassiterita dos setores norte (símbolo em vermelho) e sul (símbolos em azul); A. Diagrama ternário SnO<sub>2</sub> - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - FeO + MnO (% massa); B. Diagrama ternário 2Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - FeO + MnO. C. Diagrama de correlação entre Nb<sup>5+</sup> e Ta<sup>5+</sup> (atom.) proposto por Neiva (1996).

Sugere-se que o processo mineralizador da fácies Biguaçu do Granito São Miguel envolveu múltiplas fases de geração dos minerais portadores de estanho, nióbio e tântalo sendo, pelo menos, duas de caráter magmático e outra hidrotermal-metassomática. A fase magmática mais precoce é caracterizada pela formação dos microcristais de cassiterita e columbita-(Fe) inclusos em cristais de biotita da amostra de rocha da fácies Biguaçu (Figuras 10C e D), apontando para a formação desses dois minerais nas primeiras etapas da cristalização magmática, pois a biotita é considerada como um mineral essencial e primário no Granito São Miguel. Em seguida, ainda em caráter magmático, cristalizaram a cassiterita e a columbita-(Fe) em grãos submilimétricos ( $\leq 0,25$  mm), caracterizando-se, ainda nessa fase, a contemporaneidade entre esses dois

minerais indicada pelo intercrescimento entre seus grãos. Essa proposta ainda é reforçada pela presença de microinclusões de cassiterita (Figura 10A) em cristais de columbita-(Fe) e de microinclusões de columbita-(Fe) na cassiterita (Figura 10B).

Alguns dos cristais de columbita-(Fe) da amostra de rocha (fácies Biguaçu) estão encurvados, o que constituiria um forte indicador de que processos deformacionais atuaram no corpo posteriormente à cristalização desse mineral. A coexistência de cristais submilimétricos de columbita-(Fe) com e sem indícios de deformação corroboraria, em princípio, a interpretação de diferentes fases de formação desse mineral, sendo uma magmática responsável pelos grãos submilimétricos não deformados e outra, provavelmente associada ao processo de greisenização do corpo granítico, que teria se desenvolvido pós-deformação.

**Tabela 2** Composição química pontual obtida por EDS da columbíta-(Fe) de amostras de concentrado de bateia do setor norte do Granito São Miguel. Máx. = Valor máximo; Mín. = valor mínimo; Méd. = Média do valor total das análises; n= número de pontos analisados.

Setor Norte						
	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média
Material	Bateia			Bateia		
Amostra	Ponto -12			Ponto GSM-13		
n = 51	24			27		
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO <sub>2</sub>	1,9	0,0	0,9	2,1	0,0	0,7
MnO	8,2	4,7	5,7	6,4	4,0	5,1
FeO	16,2	12,1	14,7	17,8	12,8	15,5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,0	0,3	0,7	0,0	0,4
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	76,0	41,8	65,4	76,3	40,6	66,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37,8	1,9	13,0	40,1	0,0	12,3
SiO <sub>2</sub>	0,4	0,0	0,0	0,8	0,0	0,1
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
Proporções atômicas (Base Nb+Ta=2)						
Sc	0,018	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Ti	0,085	0,000	0,042	0,097	0,000	0,032
Mn	0,413	0,246	0,287	0,316	0,214	0,256
Fe <sup>2+</sup>	0,801	0,588	0,722	0,854	0,688	0,764
Y	0,022	0,000	0,011	0,022	0,000	0,013
Nb	1,931	1,253	1,736	1,957	1,227	1,748
Ta	0,682	0,029	0,218	0,730	0,000	0,209
Si	0,023	0,000	0,002	0,046	0,000	0,004
Dy	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000

Os diferentes tamanhos dos grãos de cassiterita e de columbíta-(Fe) encontrados nas amostras de leito ativo também apontariam para, no mínimo, duas fontes para as mineralizações, que estão intrinsecamente associadas à fácies Biguaçu: uma responsável pelos grãos menores ( $\leq 0,25$  mm) diretamente disseminados na rocha granítica; e a outra responsável pelos grãos maiores, com até 2,0 mm encontrados nas amostras de concentrado de leito ativo, cuja proveniência pode ser derivada de corpos de *greisens*, ou de pequenos veios quartzosos greisenizados gerados em uma segunda etapa hidrotermal e/ou metassomática, seguramente, bem mais acentuada do que a primeira.

Diferenças nas composições químicas da cassiterita e da columbíta-(Fe), e nos tipos de inclusões minerais contidas, derivadas de amostras de concentrados de bateia oriundas dos setores norte e sul também indicam variações nas fases de cristalização desses minerais.

Quimicamente os teores máximos de SnO<sub>2</sub> são um pouco mais elevados nos grãos de cassiterita da parte sul do que naqueles da parte norte, enquanto os teores

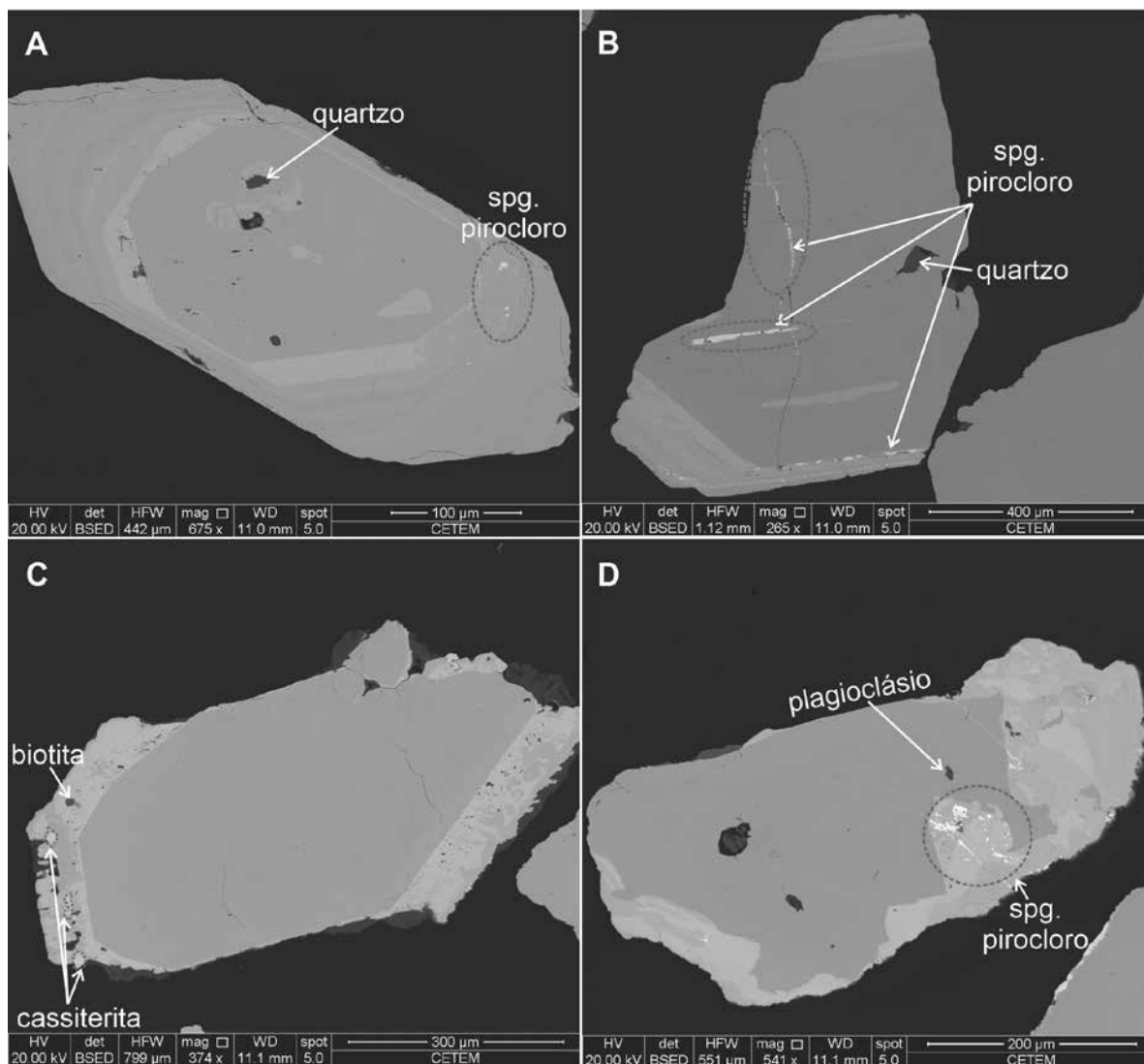
de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam comportamento inverso (Tabela 1). Em relação às inclusões contidas nos grãos de cassiterita dos dois setores, identificou-se a presença de ilmenita somente nas amostras do setor norte. Já com referência à columbíta-(Fe), as diferenças composicionais correspondem a teores mais elevados de nióbio (65,4% - 66,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> x 60,2% - 61,3% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Tabelas 2 e 3) nas amostras do setor norte comparativamente àquelas do setor sul, com os teores de tântalo apresentando comportamento contrário (12,3% - 12,8% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> x 17,2% - 18,0% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Tabelas 2 e 3). Destaca-se ainda a presença de SnO<sub>2</sub> nas amostras de columbíta-(Fe) do setor sul, seja nos grãos oriundos de concentrados de bateia ou nos de rocha da fácies Biguaçu, enquanto nas do setor norte esse elemento está ausente (Tabelas 2 e 3). Já, em relação às inclusões minerais, são poucas as diferenças quanto aos tipos nelas contidos podendo-se destacar a presença de óxido/hidróxido de Fe e fluorapatita nas amostras da parte norte e de zircão com enriquecimento em Hf nas amostras da parte sul.

Com relação aos teores dos principais óxidos (Tabela 1) verifica-se que os valores máximos de SnO<sub>2</sub> de grãos de cassiterita derivada da amostra de rocha (97,3%) são mais baixos do que os determinados em grãos do mesmo mineral retirados de concentrados de bateia coletados tanto

na parte norte (99,7%), quanto na parte sul (99,8%). Esse fato se repete em relação aos teores máximos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que são mais baixos em rocha do que nos grãos de cassiterita de concentrados de bateia da parte norte e sul (Tabela 1).

**Tabela 3** Composição química pontual obtida por EDS da columbita-(Fe) de amostras de concentrado de bateia e de rocha do setor sul ( fácies Biguaçu) do Granito São Miguel. Máx. = Valor máximo; Mín. = valor mínimo; Méd. = Média do valor total das análises; n= número de pontos analisados.

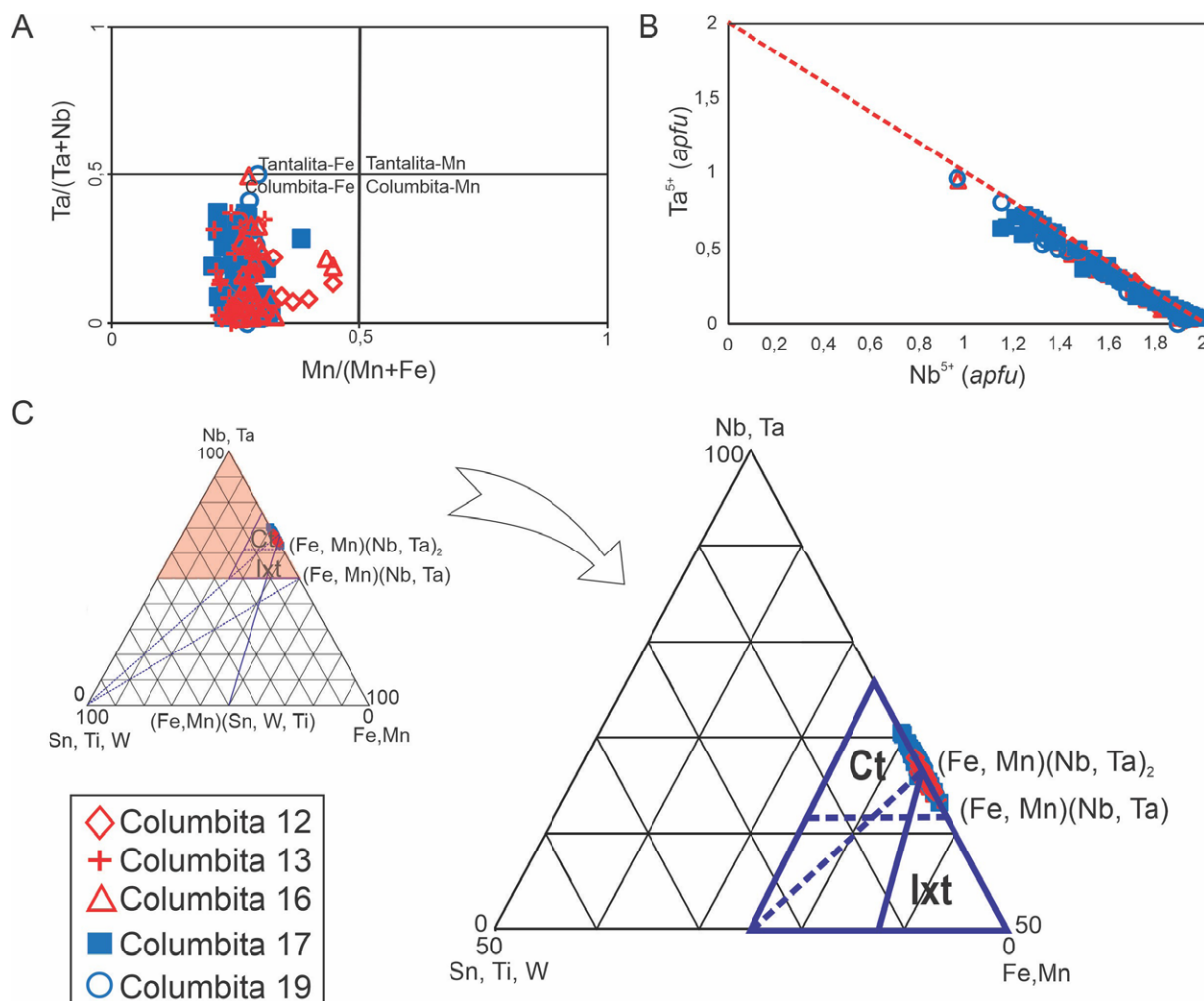
Setor Sul									
Material	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média
	Bateia			Rocha			Bateia		
Amostra	Ponto GSM-16			Ponto GSM-17			Ponto GSM-19		
n = 132	31			77			24		
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO <sub>2</sub>	1,7	0,4	1,0	3,1	0,0	1,0	3,3	0,4	1,5
MnO	8,6	4,6	5,8	7,8	4,0	5,2	6,3	4,5	5,4
FeO	15,8	10,9	14,2	16,0	12,2	13,8	16,0	12,4	14,5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,0	0,5	0,7	0,0	0,4	0,5	0,0	0,3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	76,2	30,8	61,4	78,3	40,1	62,0	75,7	30,4	59,4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50,4	2,3	17,1	40,0	2,3	17,5	50,5	0,0	18,8
SnO <sub>2</sub>	0,9	0,0	0,1	0,6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,1
SiO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	0,2	1,2	0,0	0,1
WO <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BaO	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Proporções atômicas (Base Nb+Ta=2)									
Sc	0,026	0,000	0,002	0,013	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ti	0,089	0,019	0,045	0,141	0,000	0,044	0,145	0,022	0,068
Mn	0,447	0,250	0,297	0,423	0,209	0,262	0,308	0,237	0,278
Fe <sup>2+</sup>	0,768	0,555	0,710	0,836	0,598	0,693	0,778	0,681	0,733
Y	0,022	0,000	0,015	0,025	0,000	0,013	0,017	0,000	0,009
Nb	1,945	0,971	1,654	1,990	1,148	1,664	1,934	0,965	1,602
Sn	0,022	0,000	0,002	0,015	0,000	0,001	0,020	0,000	0,002
Ta	0,957	0,035	0,296	0,725	0,035	0,300	0,966	0,000	0,330
Si	0,000	0,000	0,000	0,276	0,000	0,015	0,066	0,000	0,005
W	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Al	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Yb	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dy	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ba	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ce	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



**Figura 7** Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de columbita-(Fe) de concentrados de bateia da porção norte (A, B), sul (C) e de rocha da porção sul (D); A. Grão zonado concentricamente e com regiões mais claras em direção à borda enriquecida em Ta. Presença de inclusões de quartzo e de minerais do supergrupo (spg) do pirocloro (círculo cinza); B. Grão com porção central homogênea e com bordas heterogêneas. Destaque para fraturas preenchidas por mineral do supergrupo do pirocloro (círculos cinza); C. Grão zonado com porção central homogênea e com bordas heterogêneas e mais claras enriquecidas em Ta. Presença de inclusões de biotita e cassiterita na borda do grão (círculos cinza), que apresenta contato retilíneo com a porção central; D. Grão zonado com núcleo homogêneo e bordas heterogêneas e mais claras, marcadas pelo enriquecimento em Ta. O contato entre essas porções do grão é irregular. Presença na borda de inclusões de um mineral do supergrupo (spg) do pirocloro (círculo cinza).

Há diversas propostas para a caracterização genética da cassiterita a partir da sua composição química ou por intermédio das inclusões minerais contidas (Foord 1982; Murciego, Garcia-Sanches & Martin-Pozas 1988; Foord & Cook 1989; Neiva 1996; Pereira et al. 2008a, b). Porém, com os resultados aqui obtidos não se pôde estabelecer com clareza o possível modelo das mineralizações nióbio-estaniíferas da região. Entretanto em função dos teores de  $Ta_2O_5$  (2,7% a 2,0%) obtidos nas análises pontuais de grãos

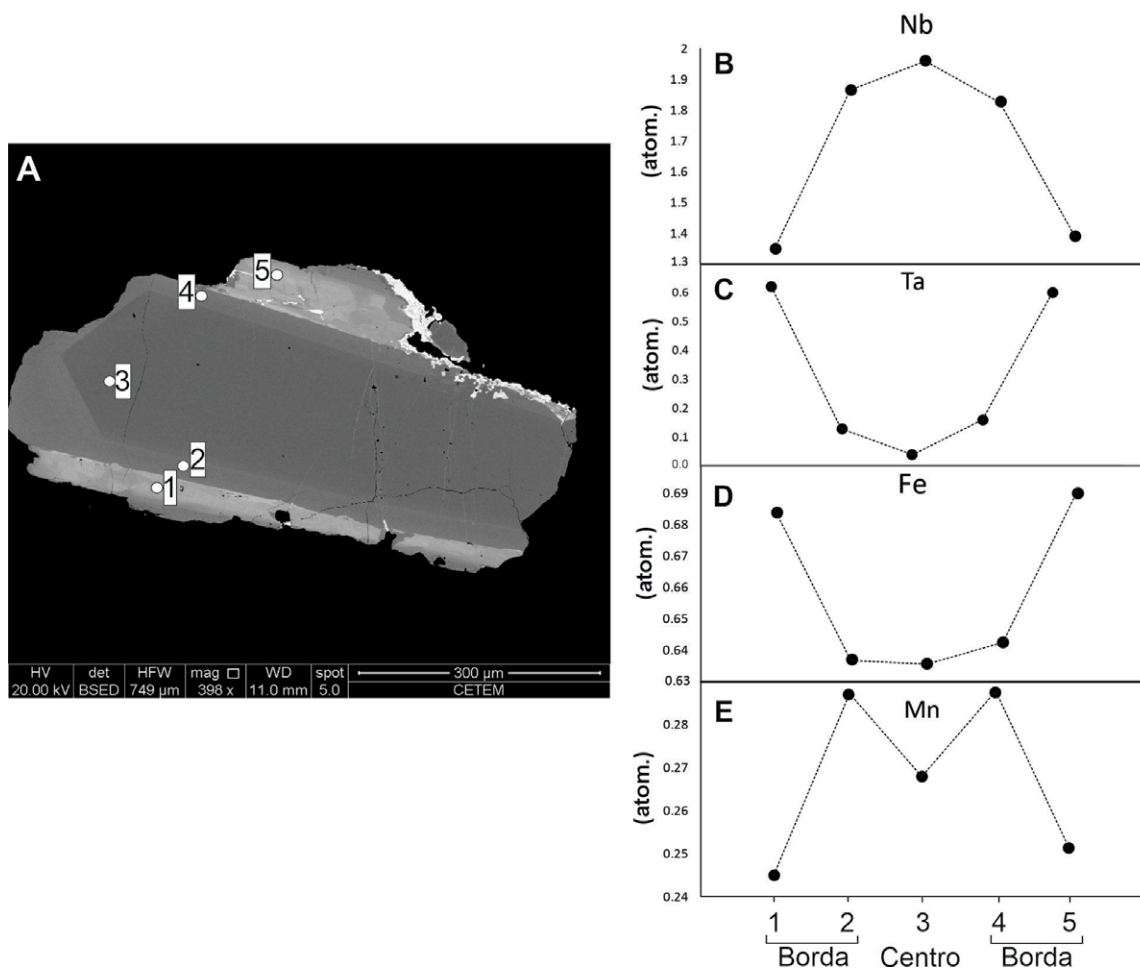
de cassiterita de amostras aluvionares poderia ser sugerida uma origem pegmatítica para parte da cassiterita encontrada na área, pois, teores de  $Ta_2O_5 \geq 1\%$  na cassiterita seriam um possível indicador dessa tipologia (Foord 1982). Cabe ressaltar, entretanto, que corpos pegmatíticos não foram constatados na região de Biguaçu, tendo sido observados apenas escassos bolsões pegmatoides de dimensões decimétricas associados ao Granito São Miguel (Pereira et al. 2020).



**Figura 8** Gráficos de química mineral aplicado para classificação dos minerais do subgrupo da columbita e para discriminação das substituições nos sítios X e Y; A. Diagrama composicional Ta/(Ta + Nb) x Mn/(Mn + Fe) para classificação dos minerais do subgrupo da columbita de acordo com a proporção dos átomos de Nb, Ta, Fe e Mn; B. Diagrama mostrando a substituição entre Nb<sup>5+</sup> e Ta<sup>5+</sup> no sítio B dos grãos de columbita-(Fe); C. Diagrama triangular (Nb, Fe) x (Sn, Ti, W) x (Fe, Mn) voltado para a caracterização de substituições entre os elementos nos sítios A e B de minerais do subgrupo da columbita. Ixt: Ixiolita; Ct – subgrupo da columbita.

Por outro lado, os valores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1,0% determinados em grãos de cassiterita derivados da amostra de rocha da fácies Biguaçu, aliado à presença de inclusões de ilmenita e de zircão enriquecido em háfnio poderiam ser apontados como indicadores de uma origem hidrotermal e/ou metassomática para a cassiterita. Não há evidências, em campo, de alterações hidrotermais e/ou metassomáticas intensas nas rochas graníticas da região, bem como não foram identificadas exposições de corpos francos de greisens. Porém a substituição parcial ou total da biotita pela muscovita no granito cataclástico observada em lâmina delgada e em imagem de elétrons retroespalhados (Figura 10C), assim como o padrão anômalo dos ETR e as feições de reabsorção de grãos de zircão observadas em imagens

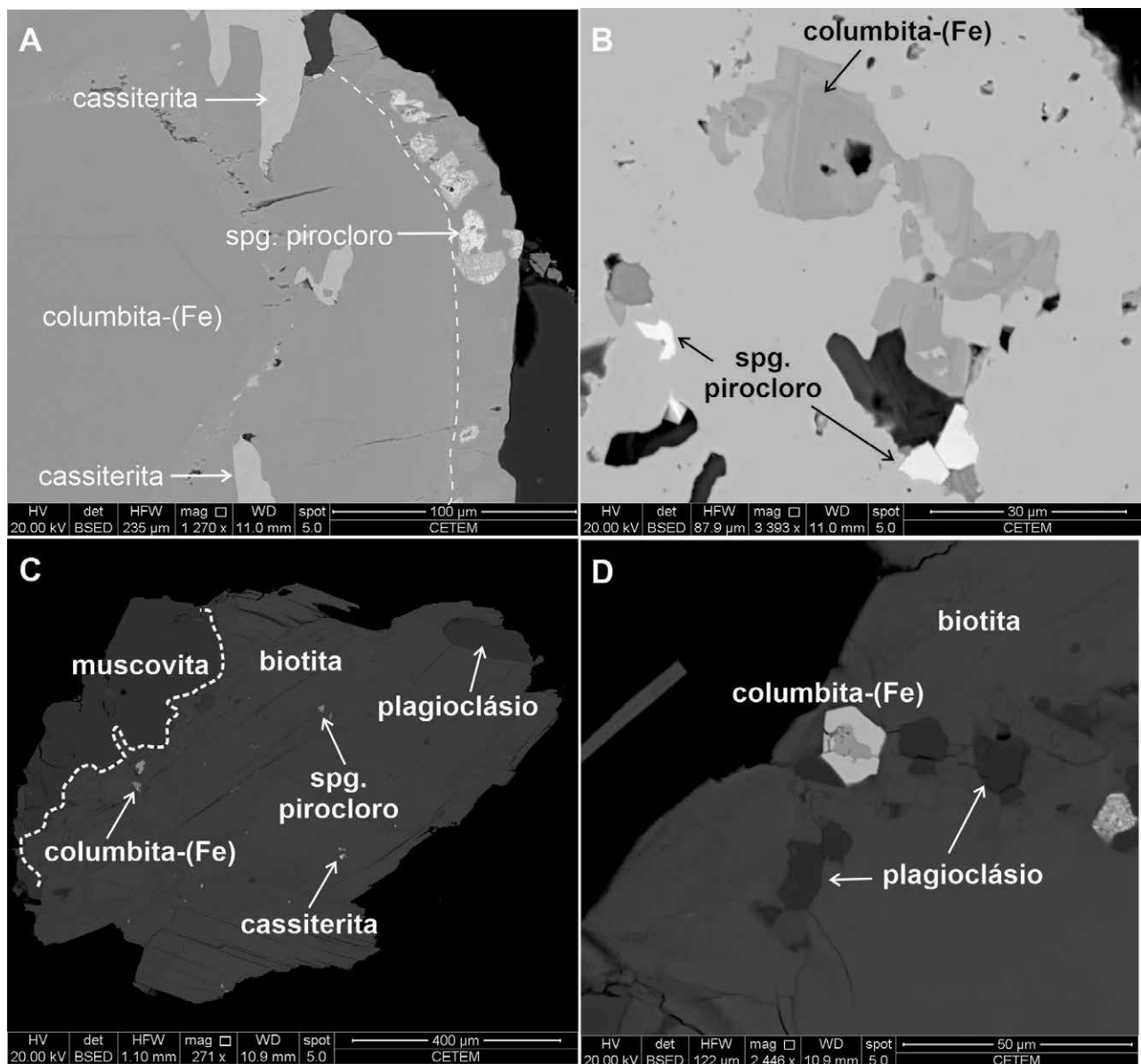
de catodoluminescência (Pereira et al. 2020) apontam para a atuação de processos hidrotermais-metassomáticos sobre as rochas da fácies Biguaçu do Granito São Miguel. Outro fato que pode corroborar a presença de uma fase hidrotermal mais acentuada de caráter potássico seria a presença de uma extensa faixa muscovítica balizada por falhas e/ou fraturas de direção aproximada N-S, que ocorre associada ao Granito São Miguel (Figura 1). Sugere-se que essa fase hidrotermal e/ou metassomática mais intensa e de caráter potássico tenha sido, em parte, a responsável pela formação dos grãos mais grossos de cassiterita e de columbita-(Fe) e que, provavelmente, tenha se manifestado na forma de zonas de greisens ou de veios quartzosos greisenizados colocados junto ao teto da rocha encaixante.



**Figura 9** Exemplo de zoneamento encontrado em grãos de columbita-(Fe) presente em rocha granítica da fácies Biguaçu (amostra GSM-17), setor sul do Granito São Miguel; A. Imagem de elétrons retroespalhados com a marcação dos pontos analisados; B, C, D e E. Diagramas composicionais com a ocupação do sítio A por  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  e do sítio B por  $\text{Nb}^{+5}$  e  $\text{Ta}^{+5}$ . Os pontos analisados correspondem àqueles na imagem 9A.

A presença de *greisens* preservados foi descartada pelos trabalhos desenvolvidos na região (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 1986), bem como pelo presente estudo. Como a norte, não se tem registro de exposições de rochas do Complexo Águas Mornas, que é a unidade encaixante do Granito São Miguel, assume-se que processos erosivos tenham atuado mais intensamente nessa região a ponto de destruir não só as rochas de cobertura, mas também os níveis de borda do corpo granítico e, provavelmente, as zonas mineralizadas expondo, dessa forma, as partes mais internas ou profundas do mesmo. Essa proposta poderia explicar a presença de rochas de granulação mais grossa da fácies Biguaçu nessa parte da região (Pereira et al. 2020). A destruição das áreas de contato entre o corpo granítico e sua encaixante poderia, em parte, ser um dos processos responsáveis pela formação de depósitos secundários de cassiterita e columbita-(Fe) nos *flats* do rio da Cachoeira que foram

pesquisados pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (1986). Já no setor sul, a atuação menos severa da erosão permitiu a preservação do contato entre a rocha encaixante (representada por um mega *roof pendant* dos litotipos do Complexo Águas Mornas) e as partes mais externas da fácies Biguaçu, onde ocorreria a acumulação de elementos voláteis e granitófilos e, consequentemente, da cassiterita e da columbita-(Fe). Embora inexistam corpos greisenizados expostos nesse setor, há a expectativa de que boa parte da zona mineralizada ainda se encontre preservada subjacente às rochas do Complexo Águas Mornas, que corresponderiam à encaixante do Granito São Miguel. Essa proposta é suportada pela presença de córregos excepcionalmente mineralizados (córregos da Saudade e Cascata) na parte sul da região (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 1986), que drenam, nas suas cabeceiras, a zona de contato entre a fácies Biguaçu e a sua rocha encaixante.



**Figura 10** Imagens de elétrons retroespalhados de diferentes minerais da amostra de rocha da fácies Biguaçu, porção sul do Granito São Miguel; A. Grão de columbita-(Fe) com inclusões de cassiterita e de minerais do supergrupo (spg) do pirocloro; B. Grão de cassiterita com inclusão de columbita-(Fe) zonada e de minerais do supergrupo (spg) do pirocloro; C. Biotita parcialmente transformada em muscovita na sua borda oeste e com inclusões de cassiterita, columbita-(Fe), plagioclásio e de um mineral do supergrupo (spg) do pirocloro; D. Grão de biotita com inclusões de plagioclásio e de um cristal euédrico de columbita-(Fe).

## 7 Conclusões

As mineralizações da área estão diretamente relacionadas à fácies Biguaçu do Granito São Miguel. Muito provavelmente o processo mineralizador dessa fácies envolveu múltiplas fases e fontes de geração dos minerais portadores de estanho, nióbio e tântalo.

Dentre as evidências constatadas pode-se indicar: (1) a presença de microcristais de columbita-(Fe) e de cassiterita inclusos na biotita apontaria para a cristalização dos mesmos logo nas primeiras fases de cristalização magmática; (2) inclusões de cassiterita na columbita-(Fe) e de columbita-(Fe) na cassiterita também reforçariam a pré-existência desses minerais em alguma etapa de seus



processos de formação; (3) as variações nas composições químicas e nos tipos de inclusões minerais dos grãos de cassiterita e de columbíta-(Fe) das amostras de rocha e de leito ativo; (4) a coexistência, no granito, de grãos de columbíta-(Fe) com e sem indícios de deformação, o que apontaria para duas fases de cristalização desse mineral: uma de caráter magmático, e outra desenvolvida pós-efeitos deformacionais, provavelmente hidrotermal e/ou metassomática, que seria responsável pela incipiente greisenização da rocha; (5) as diferenças nos tamanhos dos grãos de cassiterita e de columbíta-(Fe) das amostras de rocha e de leito ativo também parecem apontar para a presença de, no mínimo, duas fontes de geração desses minerais: uma associada ao granito e manifesta pelos grãos menores disseminados na rocha e gerados em fase magmática e em uma primeira fase hidrotermal e/ou metassomática; b) e outra geração, envolvendo os grãos maiores, e que estaria associada a corpos de greisens e veios quartzosos derivados de uma segunda fase hidrotermal e/ou metassomática de caráter potássico mais acentuado.

## 8 Agradecimentos

Nossos agradecimentos ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela disponibilização dos equipamentos e infraestrutura para as análises. C.A. Ávila e R. Neumann agradecem ao CNPq pela bolsa de produtividade (processos 307260/2017-8 e 315472/2018-9, respectivamente) e C.A. Ávila a FAPERJ pelo apoio a pesquisa (processo E-26/200.092/2019).

## 9 Referências

- Basei, M.A.S.; Brito Neves, B.B.; Siga Junior, O.; Babinski, M.; Pimentel, M.M.; Tassinari, C.C.G.; Hollanda, M.H.B.; Nutman, A. & Cordani, U.G. 2010, 'Contribution of SHRIMP U–Pb zircon geochronology to unravelling the evolution of Brazilian Neoproterozoic fold belts', *Precambrian Research*, vol. 183, pp. 122-144. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.07.015>
- Basei, M.A.S.; Campos Neto, M.D.C.; Castro, N.A.; Nutman, A.P.; Wemmer, K.; Yamamoto, M.T.; Hueck, M.; Osako, L.S.; Siga Junior, O. & Passarelli, C.R. 2011, 'Tectonic evolution of the Brusque Group, Dom Feliciano belt, Santa Catarina, Southern Brazil', *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 32, pp. 324-350. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.016>
- Černý, P.; Meintzer, R.E.; Anderson, A.J. 1985, 'Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanism', *Canadian Mineralogist*, vol. 23, pp. 381-421.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 1986, *Projeto Biguaçu. Relatório de Prospecção Preliminar*, Superintendência Regional de Porto Alegre.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 1987, *Projeto Biguaçu. Relatório de Prospecção Preliminar*, Superintendência Regional de Porto Alegre.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais 2014, *Mapa Geológico do Estado de Santa Catarina*, escala de 1: 500,000, Superintendência Regional de Porto Alegre.
- Ercit, T.S.; Wise, M.A. & Cerny, P. 1995, 'Compositional and structural systematics of the columbite group', *American Mineralogist*, vol. 80, pp. 613-619.
- Foord, E.E. 1982, 'Minerals of tin, titanium, niobium and tantalum in granitic pegmatites', *Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, vol. 8, pp. 187-238.
- Foord, E.E. & Cook, R.B. 1989, 'Mineralogy and paragenesis of the McAllister Sn-Ta-bearing pegmatite, Coosa County, Alabama', *Canadian Mineralogist*, vol. 27, pp. 93-105.
- Galliski, M.A.; Marquez-Zavalía, M.F.; Černý, P.; Martínez, V.A. & Chapman, R. 2008, 'The Ta–Nb–Sn–Ti oxide minerals paragenesis from La Viquita, a spodumene-bearing rare element granitic pegmatite, San Luis, Argentina', *Canadian Mineralogist*, vol. 46, pp. 379-393. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.2.379>
- González, T.L.; Polonio, F.G.; Moro, F.J.L.; Fernández, A.F.; Contreras, J.L.S. & Benito, M.C.M. 2017, 'Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain): Textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system', *Ore Geology Reviews*, vol. 81, pp. 79–95. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.034>
- Hueck, M.; Basei, M.A.S. & Siegesmund, S. 2015, 'New zircon U–Pb LA-ICP-MS ages on the São João Batista Granitic Suite, Santa Catarina State, Brazil', *8th Hutton Symposium on Granites and Related Rocks*, Florianópolis, 2015, Brazil, p. 118. <https://repositorio.usp.br/directbitstream/1557adb9-dc19-44d1-be8d-56ddb6ec6a49/2747571.pdf>
- 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*, vol. 52, pp. 1497-1503. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90220-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90220-7)
- Murciego, A.; Garcia Sanches, A. & Martin Pozas, J.M. 1988, 'Microinclusiones de cassiteritas de distintos tipos de yacimientos del centro-oeste de España', *Cuadernos do Laboratorio Xeologico de Laxe*, vol. 12, pp. 273-287.
- Murciego, A.; Garcia Sanches, A.; Dusauso, Y.; Martin Pozas, J.M. & Ruck, R. 1997, 'Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif', *Mineralogical Magazine*, vol. 61, pp. 357-365. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.406.03>
- Neiva, A.M.R. 1996, 'Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal', *Canadian Mineralogist*, vol. 34, pp. 745-768.
- Pereira, R.M. 2003, *Fundamentos de Prospecção Mineral*. Rio de Janeiro, Editora Interciência.
- Pereira, R.M.; Ávila, C.A. & Neumann, R. 2004, 'Estudo mineralógico e químico da cassiterita e de suas inclusões sólidas: implicação com a paragénesis das mineralizações da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil', *Arquivos do Museu Nacional*, vol. 62, pp. 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 neoproterozoic tourmaline granites from the interference zone of the Ribeira and Brasília Belts, Minas Gerais, Brazil', *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 35, pp. 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', *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 37, pp. 257-267.
- Pereira, R.M.; Castro, C.; Neumann, R. & Ávila, C.A. 2008a, 'Minerais de metais e elementos raros associados ao Granito Desemborque, São Paulo', *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 38, pp. 591-597.
- Pereira, R.M.; Neumann, R.; Ávila, C.A. & Castro, C. 2008b, 'Determinação da gênese da cassiterita com base na sua composição química e inclusões minerais: ocorrências no sul e sudeste brasileiro', *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 38, pp. 246-252.
- Pereira, R.M.; Salomão, M.; Pedroso, E.; Ávila, C.A. & Cidade, T.P. 2020, 'Geoquímica, idade U-Pb e potencial para mineralizações de Nb-Sn no Granito São Miguel, Biguaçu, Estado de Santa Catarina', *Anuário do Instituto de Geociências*, vol. 43, pp. 82-96.
- Pieczka, A. 2010, 'Primary Nb-Ta minerals in the Szklary pegmatite, Poland: New insights into controls of crystal chemistry and crystallization sequences', *American Mineralogist*, vol. 95, pp. 1478-1492. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3321>
- Pollard, P.J. 1995, 'Geology of rare metal deposits: An introduction and overview', *Economic Geology*, vol. 90, pp. 489-494. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.3.489>
- Pouchou, J.L. & Pichoir, F. 1991, 'Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP"' in K.F.J. Heinrich & D.E. Newbury (eds), *Electron Probe Quantitation*, New York, Plenum Press, pp. 31-75.
- Schulz, A. & Albuquerque, L.F.F. 1969, *Geologia da Quadrícula de Rio do Sul, Santa Catarina, Brasil*, DNPM, Porto Alegre.
- Selway, J.B.; Breaks, F.W. & Tindle, A.G. 2005, 'A Review of Rare-Element (Li-Cs-Ta) Pegmatite Exploration Techniques for the Superior Province, Canada, and Large Worldwide Tantalum Deposits', *Exploration and Mining Geology*, vol. 14, pp. 1-30. <https://doi.org/10.2113/gsemg.14.1-4.1>
- Silva, L.C.; McNaughton, N.J.; Hartmann, L.A. & Fletcher, I.R. 2003, 'Contrasting zircon growth patterns in Neoproterozoic granites of Southern Brazil revealed by SHRIMP U-Pb analysis and SEM imaging: consequences for the discrimination of emplacement and inheritance ages', *4th South American Symposium on Isotope Geology*, Salvador, 2003, Brazil. pp. 687-690.
- Wang, R.C.; Fontan, F.; Xu, S.J. & Chen, X.M. 1997, 'The association of columbite, tantalite and tapiolite in the Suzhou granite, China', *Canadian Mineralogist*, vol. 35, pp. 699-706.
- Xie, L.; Wang, C.H.; Che, X.D.; Huang, F.F.; Erdmann, S. & Zhang, W.L. 2016, 'Tracking magmatic and hydrothermal Nb-Ta-W-Sn fractionation using mineral textures and composition: A case study from the late Cretaceous Jiepailing ore district in the Nanling Range in South China', *Ore Geology Reviews*, vol. 78, pp. 300-321. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.04.003>

Recebido em: 08/11/2020

Aprovado em: 25/01/2021

### Como citar:

Pereira, R.M., Ávila, C.A., Cidade, T.P., Neumann, R., Salomão, M. & Pedroso, E. 2021, 'Caracterização Química e Mineralógica de Cassiterita e de Columbíta-(Fe) Associadas ao Granito São Miguel, Região de Biguaçu, Estado de Santa Catarina, Brasil', *Anuário do Instituto de Geociências*, vol. 44: 39420. [https://doi.org/10.11137/1982-3908\\_2021\\_44\\_39420](https://doi.org/10.11137/1982-3908_2021_44_39420)