

Origen de circones detríticos ricos en Hf de São João del Rei, Minas Gerais (Brasil)

Origin of detritic Hf-rich zircons from São João del Rei, Minas Gerais (Brasil)

R. Sáez ⁽¹⁾, R.M. Pereira ⁽²⁾, R. Carrasco ⁽³⁾ y J.M. Nieto ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Univ. Huelva, Av. Fuerzas Armadas S/N 21071 Huelva

⁽²⁾ Departamento Geología Aplicada, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524/2091A, 20940-900, Maracanã, Rio de Janeiro, Brasil

⁽³⁾ SCI Univ. Huelva, Av. Fuerzas Armadas S/N 21071 Huelva. saez@uhu.es

ABSTRACT

Heavy concentrates obtained by pane sampling on several creeks near São João del Rei, Minas Gerais (Brasil) provide unusual Hf-rich zircons. Image and chemical analyses performed on these zircons by SEM and LA-ICP-MS show uncommon textural and compositional features. The core of zircons exhibits a complex texture including evidences of hydrothermal recrystallization. Here it is also conspicuous the abundance of rare metal minerals as inclusions. The average content of HfO₂ in the core is of about 12 weight %. The rim of zircons shows different zoning features with HfO₂ content up to 35 weight %. An origin related with rare element pegmatites and further reworking by hydrothermal fluids is suggested as the more suitable scenario for these unusual zircons.

Key words: Hf-zircon, pegmatite, hydrothermal, LA-ICP-MS, Volta Grande, Minas Gerais, Brasil

Geogaceta, 37 (2005), 63-66
ISSN:0213683X

Introducción

El circón es reconocido como uno de los minerales accesorios más comunes en la mayoría de las rocas corticales. Además de su ubicuidad, sus características cristaloquímicas le confieren una gran estabilidad en la mayoría de los ambientes geológicos y especialmente durante la meteorización. Como consecuencia, es muy común su presencia en la fracción densa de los sedimentos detríticos. Por otra parte, la estructura del circón presenta características muy adecuadas para albergar una gran abundancia de elementos minoritarios y traza, de manera que su composición es una fuente importante de información en el estudio del origen y evolución de las rocas derivadas de procesos endógenos (Hoskin y Shallegger, 2003), así como de las rocas y sedimentos detríticos (Fedo *et al.*, 2003).

Durante una campaña de prospección sistemática mediante concentración con batea de minerales densos en la región de São João del Rei, Minas Gerais (Brasil), se obtuvieron abundantes granos de circón cuya composición muestra contenidos en Hf excepcionales (Pereira *et al.*, 2003). En este trabajo, y a partir del estudio textural y composicional, se infiere el origen y la evolución de estos circones al

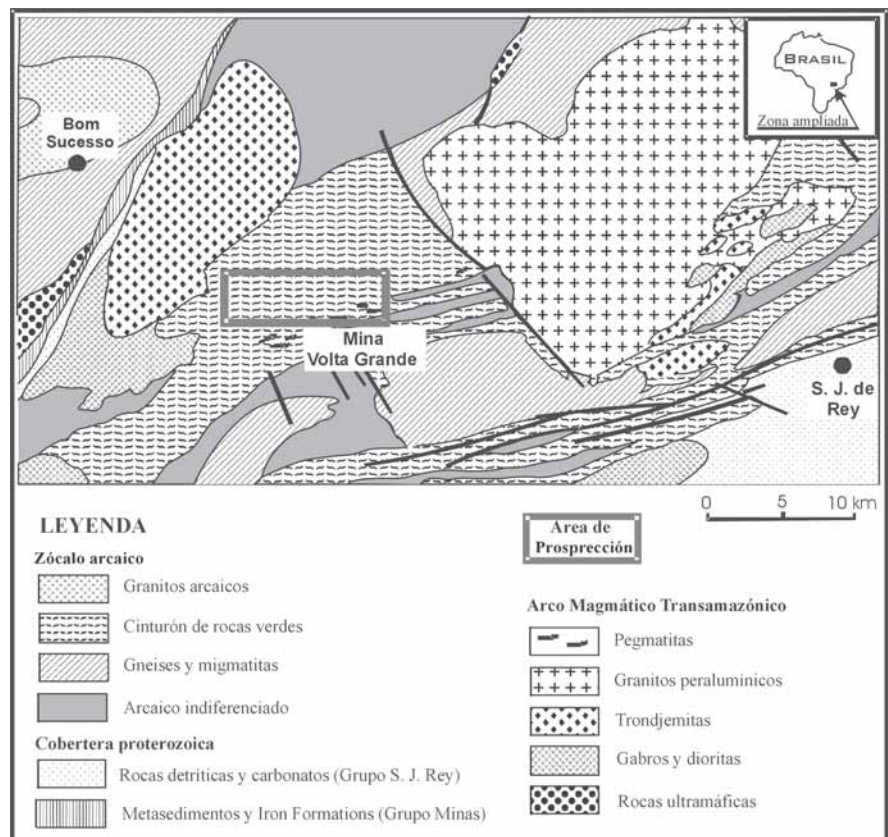


Fig. 1.- Mapa geológico del sur del cratón de San Francisco (Minas Gerais, Brasil).

Fig. 1.- Geological map of southern San Francisco craton (Minas Gerais, Brasil).

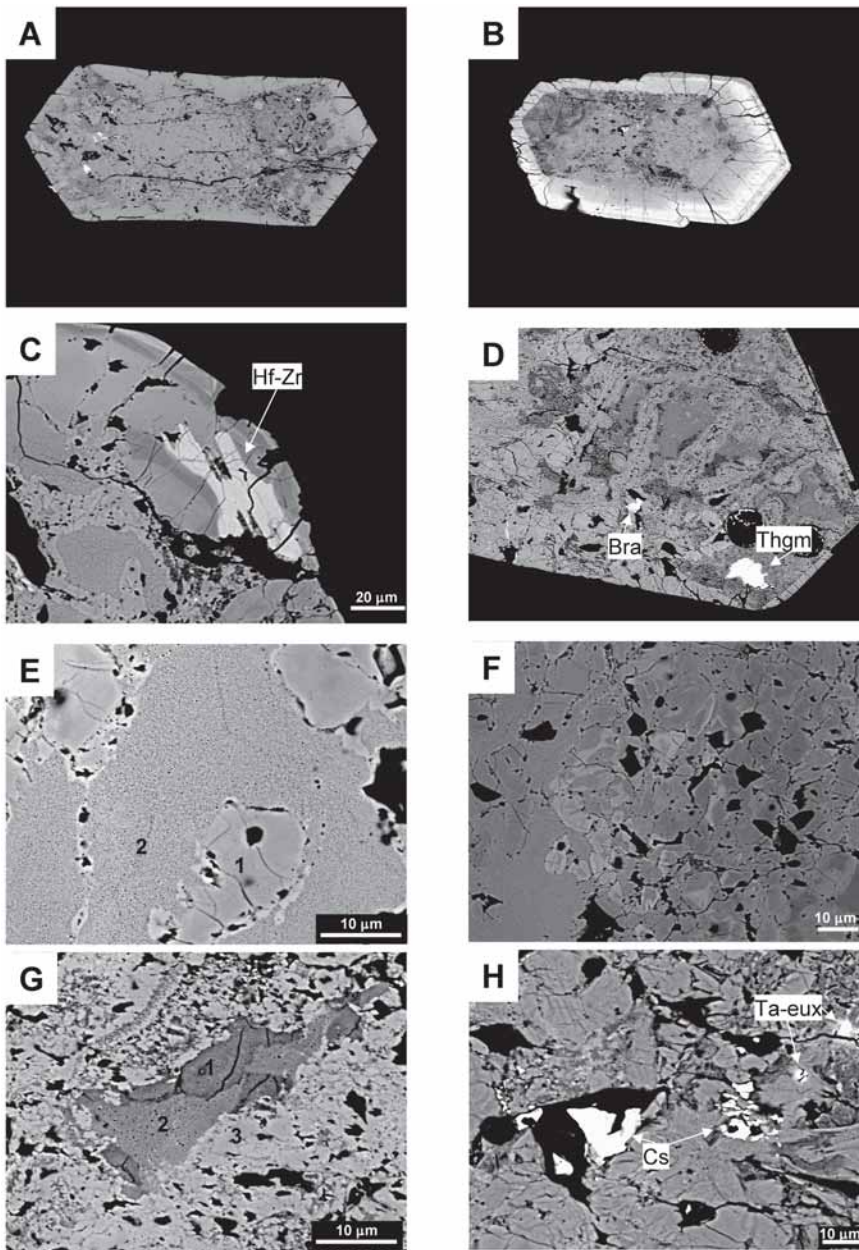


Fig. 2.- Imágenes de electrones retrodispersados mostrando: A) Cristal de circonio (0,9 mm de largo) con zonación pobre. La parte gris oscura en el núcleo corresponde al circonio original metamixto y alterado. La parte clara está recrystalizada y presenta contenidos en Hf similares a la corona. Los puntos brillantes corresponden a inclusiones de thorogumita y tantaexenita. B) Cristal complejo de circonio (0,7 mm de largo). El núcleo es texturalmente heterogeneo. La corona presenta zonación oscilante y contenidos en HfO₂ de hasta el 34 % en peso. C) Borde de un cristal mostrando evidencias de recrystalización a favor de microfisuras y la inclusión de un microcristal de circonio con alto contenido en Hf. D) Detalle de un cristal de circonio. En el núcleo se observan texturas pseudocoloformes relacionadas con recrystalización hidrotermal. Thgm: thorogumita; Bra: brabantita. E) detalle del núcleo de un circonio mostrando: 1) relictos del circonio original y 2) textura porosa del circonio metamixto. F) Recrystalización en el núcleo de un circonio. Los microcristales más claros presentan contenidos en Hf similares a los de la corona. G) Detalle en el núcleo de un circonio en que se observan tres etapas: 1) circonio original, 2) circonio metamixto y 3) recrystalización hidrotermal de circonio. H) Núcleo de un cristal con inclusiones de casiterita (Cs) y tantaexenita (Ta-eux).

Fig. 2.- BSE images of zircons showing: A) Poorly zoned zircon crystal (0.9 mm long). Dark grey correspond to relicts of primary zircon partially metamixtic. Light grey is related with recrystallized zircon. Bright spots represent thorogumite and tantaexenite inclusions. B) Complex zircon (0.7 mm long). The core shows uneven distribution of textural pattern. The rim present oscillatory zoning and HfO₂ content up to 34 weight %. C) Crystal border showing evidences of recrystallization along microfissures, as well as, an inclusion of Hf-rich zircon. D) Pseudocollophorm texture in a zircon core. Thgm: thorogumite Bra: brabantite. E) Microphotograph showing: 1) relicts of original zircon, 2) metamixtic zircon. F) Recrystallization texture in a zircon core. Light grey microcrystals have Zr/Hf ratios similar to those common for rims. G) Microphotograph showing: 1) relicts of original zircon; 2) metamixtic zircon, and 3) hydrothermal recrystallization. H) Cassiterite and tantaexenite inclusions.

tiempo que proponemos un modelo para la fraccionación entre circonio y hafnio en relación con procesos ligados a la evolución magmática e hidrotermal de pegmatitas.

Contexto geológico

La región de São João del Rei se localiza en extremo sur del Cratón de San Francisco, en el estado de Minas Gerais (Brasil). El Cratón de San Francisco está constituido por un zócalo arcaico y paleoproterozoico rodeado de cinturones orogénicos neoproterozoicos relacionados con el ciclo Pan-Africano (Alkmin *et al.*, 2001). Las determinaciones radiométricas publicadas para el zócalo arcaico indican edades comprendidas entre 2839±17 Ma y 2660 ± 30 Ma. (Quéménéur y Noce, 2000). La banda metamórfica está cortada por plutones graníticos datados en 2700 Ma (Lagache y Quéménéur, 1997). Las rocas arcaicas y paleoproterozoicas constituyen el zócalo deformado y metamorfozido durante la orogenia Brasiliana (Teixeira *et al.*, 2000). Localmente, este zócalo aparece intruido por rocas plutónicas félsicas y máficas relacionadas con el denominado Arco Magmático Transamazónico (Teixeira *et al.*, 2000)

En el entorno del área de trabajo (Fig. 1), el zócalo esta formado por una serie de terrenos metamórficos arcaicos formando parte de las bandas de rocas verdes de Nazareno y de Rio das Mortes (Toledo, 2002). El Proterozoico inferior, al NO de la zona de estudio, está constituido por el denominado Grupo Minas, formado por rocas detríticas de diversa granulometría y potentes formaciones de hierro sedimentario (*iron formations*).

En el entorno de São João del Rei afloran rocas plutónicas félsicas y máficas relacionadas con el ciclo orogénico Transamazónico (Teixeira *et al.*, 2000). Su composición comprende desde granitos peraluminicos (pluton de Ritópolis), a trondjemitas (Plutones de Casiterita y Tabuões). De entre ellas, los plutones más importantes son el de Ritópolis (2121±7 Ma, Teixeira *et al.*, 2000) y Tabuões. Además de las rocas magmáticas citadas, en el entorno de São João del Rei, existen numerosos cuerpos de pegmatitas, muy probablemente relacionadas con el granito de Ritópolis, que han sido motivo de explotación minera debido a su alto contenido en elementos raros. La explotación más importante es la mina de Volta Grande que benefició algunos de los cuerpos pegmatíticos para Li, Sn y Ta).

Discordante sobre todo lo anterior, se dispone una cobertera meso- y neoproterozoica que, en la zona de este estudio, está representada por el Grupo São João del Rei. Su composición es esencialmente detrítica con intercalaciones de rocas carbonatadas.

Metodología

Los circones, obtenidos mediante concentración por bateo en varios barrancos que vierten al Río das Mortes, se han estudiado mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) equipado con espectrómetros de análisis por dispersión de energía (EDS) y corrección ZAF. El voltaje de aceleración utilizado ha sido 20 kV y la corriente de sonda 65 nA. El estudio textural y composicional realizado mediante MEB ha permitido identificar rasgos microtexturales (zonaciones, efectos de corrosión y recristalización, inclusiones de otros minerales, etc) y seleccionar una serie de puntos para su análisis mediante espectrometría de masas con ablación láser (LA-ICPMS). Ambos equipos pertenecen a los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

El análisis de elementos minoritarios y trazas se ha realizado con un espectrómetro de masas Hewlett Packard 4500 con un filtro de masas de tipo cuadrupolo, detector de tipo multiplicador de electrones, y equipado con una fuente de láser Nd-YAG marca Cetac (Modelo LSX-100 Laser Ablation System). La calidad de los análisis se ha contrastado usando los estándares internacionales SRM610 y SRM612. El error de medida es para todos los elementos analizados inferior al 10%.

Textura y composición de los circones

Los circones estudiados presentan relativamente bien conservados los rasgos cristalográficos originales (Fig. 2A y B). Presentan un hábito prismático y bipiramidal que, sólo en algunos casos, está ligeramente modificado por abrasión. La zonación interna varía de unos cristales a otros. En todos se observa un núcleo fuertemente corroído y una corona externa idiomorfa y más o menos compleja según los casos.

El núcleo es muy heterogéneo y presenta una distribución irregular de rasgos texturales diferentes. Los relictos del circon original están transformados a un circon metamictico de aspecto poroso que, en una etapa posterior, sufrió recristalización (Fig. 2C y E). En unos casos o áreas,

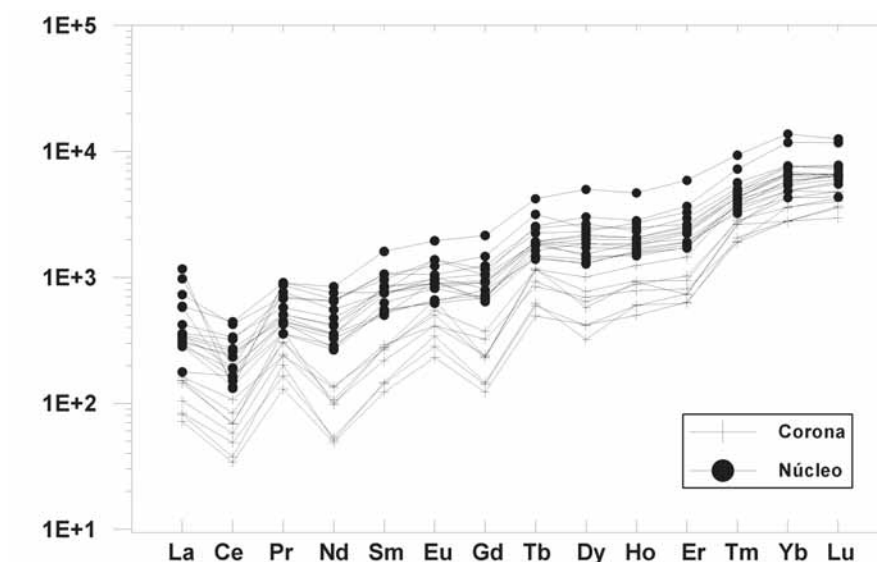


Fig. 3.- Patrón de tierras raras normalizado al condrito para núcleos y coronas de los circones. Los valores condriticos son de McDonough y Sun (1995).

Fig. 3.- Chondrite-normalized rare earth element patterns for the core and rims of zircons. Chondrite values are from McDonough & Sun (1995).

la recristalización da lugar al crecimiento de nuevos cristallitos de circon que, a veces presentan una composición más rica en Hf que el núcleo sobre el que crecen (Fig. 2D y F). El tamaño de estos cristallitos es extremadamente fino y unas veces aparecen formando un mosaico sobre el circon original, mientras en otras la recristalización se produce a favor de microfisuras dando lugar a un retículo de cristales nuevos crecidos sobre núcleo del circon original (Fig. 2C y D). Otro aspecto a resaltar es la abundancia de inclusiones que se observan en el núcleo de los circones (Fig. 2A). En este estudio, se han observado inclusiones de thorita (o huttonita), thorogumita, tantaueuxenita, monazita, y en algunos casos, coffinita (rica en Th), casiterita, brabantita y hematites y minerales del grupo del pyrocloro (probablemente plumbomicrolita).

La corona, en los más comunes, está representada por una única zona de varias micras de espesor (Fig. 2A). En uno de los cristales estudiados, sin embargo, la corona muestra una zonación compleja y oscilante marcada esencialmente por variaciones importantes en la relación Zr/Hf (Fig. 2B). En general aparece limpia de inclusiones aunque, en algún caso, se han observado incluidos cristales subidiomorfos de circon (Fig. 2C) con contenidos en Hf similares a las zonas más ricas de la corona que, en algunos casos, alcanzan hasta el 36,5 % en peso de HfO₂ (Pereira *et al.*, 2003, 2004).

En cuanto a la composición, los circones estudiados presentan contenidos excepcionalmente altos de Hf, y espec-

tros de tierras raras muy distintos de los habituales para este mineral. Los análisis realizados en el núcleo de los cristales presentan valores casi constantes con contenidos en HfO₂ que oscilan entre el 11 y el 15 % en peso. Las coronas, por el contrario muestran valores muy variables que oscilan entre el 15 y el 35% en peso de HfO₂, así como, variaciones importantes en determinados elementos trazas entre el núcleo y la corona (valores representativos de la composición del núcleo y la corona de los circones).

Aparte de la relación Zr/Hf, la composición de elementos accesorios y trazas muestran variaciones significativas del núcleo a la corona de los circones. El núcleo muestra contenidos significativamente mayores de Ca, Fe, Y, Nb, Th, U y TRR (tanto ligeras como pesadas) mientras que la corona se ajusta mejor a una composición dentro de los márgenes de la solución sólida circon-hafnón.

Los espectros de tierras raras normalizados al condrito (Fig 3) muestran perfiles generales propios del circon, con un enriquecimiento selectivo en tierras raras pesadas tanto para el núcleo como para las coronas. Este perfil general, sin embargo presenta peculiaridades que los diferencian de los circones comunes. Las más significativas son la ausencia de anomalía negativa de Eu y la presencia de anomalía negativa de Ce y Nd.

Discusión y conclusiones

Los resultados derivados del estudio textural y composicional en circones de-

tríticos del área de São João del Rei sugieren un origen complejo en el que participaron procesos de concentración por cristalización fraccionada y removilización de determinados elementos en relación a fluidos hidrotermales de alta temperatura. La estructura compleja del núcleo de los circones con evidencias de corrosión y recristalización y texturas similares a las descritas para circones hidrotermales (Geisler *et al.*, 2004) apuntan así mismo en favor del hidrotermalismo como factor de reequilibrio en los núcleos de los circones.

La presencia de inclusiones de minerales ricos en elementos incompatibles como Y, Nb, Ta, TRR, Th y U indica que los cristales de circón crecieron en un medio saturado en las fases que incluyen estos elementos. La mayoría de los minerales atrapados son comunes en pegmatitas ricas en Li y otros elementos raros. Entre los minerales que pueden considerarse significativos en este sentido han de citarse casiterita, tantauxenita, brabantita, minerales del grupo del pirocloro y thorogumita.

Con respecto a la composición de los circones, en párrafos anteriores, se ha señalado su contenido excepcionalmente alto de Hf, tanto en el núcleo como en la corona de los circones, pero mayor aún en la corona. El circonio y el hafnio presentan características químicas muy similares, de manera que, en general, se considera que su entrada en la estructura del circón está únicamente controlada por su abundancia relativa en el sistema. En la Corteza, la relación atómica Zr:Hf es de 70:1 y la composición de los circones comunes presentan contenidos medios en Hf en torno al 3% en peso de Hf, con unos márgenes de variación entre el 0,5 y el 7% (Hoskin y Schaltegger, 2003). Sin embargo, las posibilidades de solución sólida son completas y, localmente, se han descrito circones con muy alto contenido en Hf e incluso hafnón como mineral (Correia Neves *et al.*, 1974). Esto sugiere que, aunque en sistemas magmáticos comunes no existe fraccionación entre elementos tan similares como el Zr y el Hf, en determinadas condiciones el fraccionamiento es posible. Bau (1996) sugiere que en medios ricos en fluidos el comportamiento de elementos isoivalentes y de radio iónico muy similar, como ocurre con el Zr y el Hf, está no sólo condicionado por el radio iónico y la carga sino tam-

bién por las posibilidades de formar complejos con determinados ligandos, y en ello, la configuración electrónica puede ser un factor determinante. Esta propuesta se confirma en la naturaleza considerando que la mayoría de las descripciones de circones ricos en Hf están relacionadas con granitoides muy evolucionados o con sus pegmatitas (Černý y Siivola, 1980; Galliski *et al.*, 2001; Huang *et al.* 2002).

El espectro de REE característico en circones muestra una pendiente positiva asociada a la mayor facilidad de entrada de HREE por razones de la disminución de radio iónico derivada de la contracción lantánida, así como anomalías positivas de Ce y negativa de Eu debidas a efecto redox (Hoskin y Schaltegger, 2003). Los circones analizados para este estudio muestran algunas peculiaridades en sus espectros de REE. Considerando los análisis realizados en núcleos y coronas, se observa una disminución general en el contenido en REE desde el núcleo a la corona (Fig. 3). Esta disminución es más acusada para las LREE que para HREE. Otro aspecto peculiar es la ausencia de anomalía de Eu y la presencia de anomalía negativa de Ce, Nd y en algunos casos Gd. El comportamiento de REE y otros elementos traza en sistemas geológicos está controlada por la cristalización de fases minoritarias que fraccionen selectivamente estos elementos (Bea, 1996). Förster (1998) muestra como la formación de Cemonazita, Ce-cheralita o brabantita puede tener efectos significativos en la fraccionación selectiva de determinados lantánidos. En nuestro caso, la presencia de fases precoces (monazita, brabantita, thorita, y otros minerales) incluidas en el núcleo de los circones podría justificar las anomalías negativas de Ce, Nd y Gd, aunque los datos de que disponemos no son concluyentes en este sentido debido al tamaño de grano extremadamente fino de muchas de las inclusiones. La ausencia de anomalía negativa de Eu en nuestros circones exige una explicación diferente. Sugerimos el reequilibrio del sistema en condiciones oxidantes derivadas de la interacción con fluidos hidrotermales como una posibilidad razonable. En este sentido, las evidencias texturales indican que al menos parte de la estructura de los circones se ha reequilibrado en contacto con una fase fluida.

Referencias

- Alkmim, F.F., Marshak, S. y Fonseca, M.A. (2001). *Geology*, 29, 319-322.
- Bau, M. (1996). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123, 323-333
- Bea, F. (1996) *Journal of Petrology*, 37, 521-552.
- Černý, P. y Siivola, J. (1980): *Canadian Mineralogist*, 18, 313-321
- Correia Neves, J.M., Lopes Nunes, J.E. y Sahama, T.G. (1974). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 48, 73-80
- Fedo, C.M., Sircombe, K.N. y Rainbird, R.H. (2003) En: J.M. Hanchar y P.W.O. Hoskin, Eds: "Zircon", *Mineralogical Society of America Revue. Mineralogy and Geochemistry*, 53, 277-303
- Förster, H.J. (1998). *American Mineralogist*, 83, 259-272
- Galliski, M.A., Márquez-Zavalía, M.F., Cooper, M.A., Černý, P., y Hawthorne, F.C. (2001). *Canadian Mineralogist*, 39, 103-110
- Geisler, T., Seydoux-Guillaume, A.M., Wiendenbeck, M., Wirth, R., Bernt, J., Zhang, M., Mihailova, B., Putnis, A., Salje, E.K.H. y Schülter, J. (2004). *American Mineralogist*, 89, 1341-1347.
- Hoskin, P.W.O. y Schaltegger, U. (2003). En: J.M. Hanchar y P.W.O. Hoskin. Eds: "Zircon", *Mineralogical Society of America Revue. Mineralogy and Geochemistry*, 53, 27-62
- Huang, X.L., Wang, R.C., Chen, X.M., Hu, H. y Liu, C.S. (2002). *Canadian Mineralogist*, 40, 1047-1068
- Lagache, M. y Quéméneur, J.J.G. (1997). *Canadian Mineralogist*, 35, 153-165
- McDonough, W.F. y Sun, S.S. (1995) *Chemical of Geology*, 120, 223-253
- Pereira, R.M., Ávila, C.A., Neumann, R., Netto, A. M., Atencio, D. (2003). *Boletim Museu Nacional de Brasil, Nova Série - Geologia*, 69, 1-14.
- Pereira, R.M., Netto, A.M., Ávila, C.A., Barreto, H.R., Neumann, R., Atencio, D. (2004). En: *8 International Congress Applied to Mineralogy. Ext. Abstracts*.
- Quéméneur, J.J.G. y Noce, C.M. (2000). *Revista Brasileira de Geociências*, 30, 87-90
- Teixeira, W., Sabaté, P., Barbosa, J., Noce, C.M. y Carneiro, M.A. (2000). En: U.G. Cordani, E.J. Milani, A. T. Filho y D.A. Campos, Eds: "Tectonic Evolution of South America". *31st International Geological Congress*, 101-138
- Toledo, C.J.B. (2002). *Prog. de Pós-Graduação em Geociências, Univ. Estadual de Campinas*.