

ZIRCON HAFNIFÈRE, SAMARSKITE ET COLUMBITE D'UNE PEGMATITE DU RIO DOCE, MINAS GERAIS, BRÉSIL

JACQUES P. CASSEDANNE

*Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro & Conselho Nacional de Pesquisas,
Cidade Universitária, 21.910 Rio de Janeiro, Brasil*

AUGUSTO BAPTISTA

*Instituto de Engenharia Nuclear, Comissão Nacional da Energia Nuclear,
Cidade Universitária, 21.910 Rio de Janeiro, Brasil*

PETR ČERNÝ

Department of Earth Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2

SOMMAIRE

La pegmatite de Mixeriqueira à Minas Gerais, Brésil, renferme un ensemble de minéraux accessoires contenant Be, Zr, Hf, Nb, Ta, Y, terres rares, U et Bi; on y trouve grenat, béryl, zircon hafnifère, columbite, samarskite, xénotime, monazite et bismuth natif. Le zircon hafnifère se présente en deux variétés: des agrégats radiés de cristaux longs de plusieurs centimètres (7.1-8.9% en poids de HfO₂) et des masses grenues, à gros grains, atteignant 15 cm de dimension maximum (21.0-23.1% en poids de HfO₂). Samarskite et columbite sont riches en Nb. Le rapport atomique Ta/(Ta + Nb) est légèrement plus élevé dans la samarskite, mais le rapport Mn/(Mn + Fe) est beaucoup plus élevé dans la columbite.

Mots-clés: pegmatite, Minas Gerais, Brésil, zircon, hafnium, columbite, samarskite.

ABSTRACT

The Mixeriqueira pegmatite, Minas Gerais, Brazil, contains a Be-, Zr-, Hf-, Nb-, Ta-, Y-, REE-, U- and Bi-bearing assemblage of accessory minerals including garnet, beryl, hafnian zircon, columbite, samarskite, xenotime, monazite and native bismuth. Hafnian zircon occurs in two varieties, as radiating aggregates of crystals that are several centimetres long (7.1-8.9% HfO₂) and as coarse-grained masses up to 15 cm across (21.0-23.1 wt. % HfO₂). Samarskite and columbite are Nb-rich, with the atomic ratio Ta/(Ta + Nb) slightly higher in samarskite but with Mn/(Mn + Fe) ratio much higher in columbite.

Keywords: pegmatite, Minas Gerais, Brazil, zircon, hafnium, columbite, samarskite.

INTRODUCTION

Lors d'une revue d'exemples de zircon provenant de pegmatites peu différenciées ou des alluvions qui en sont dérivées, notre attention a été attirée par cer-

tains échantillons particulièrement riches en hafnium qui font partie d'une association avec samarskite et columbite. Nous nous proposons de les décrire ici; nous décrirons aussi brièvement le gîte dont ils proviennent, la pegmatite de Mixeriqueira, ainsi que les minéraux qui accompagnent le zircon.

LA PEGMATITE DE MIXERIQUEIRA

Elle affleure au Nord de Ipatinga et au Sud-Ouest de Governador Valadares (Fig. 1), dans le Sud-Est de l'état de Minas Gerais, sur la rive gauche du Rio Doce et à peu de distance de la grande route Belo Horizonte - Vitória. Ses coordonnées sont: X = 762.5 et Y = 7855 (Carte Ipatinga SE-23.Z.D.II, 1/100.000 IBGE). Le gîte est situé dans une région de micaschistes et gneiss appartenant à l'Archéen, formant de petites collines, aux rares affleurements, qui émergent des hautes terrasses du Rio Doce.

La pegmatite, exploitée pour kaolin sur 30 mètres de hauteur jusqu'en 1981, est sensiblement méridienne et recoupe diamétralement une petite colline arrondie. Elle a été irrégulièrement décapée sur 200 mètres d'extension longitudinale; l'altitude du plus haut affleurement est près de 260 mètres. Son pendage Est est très fort, et sa puissance, de 15 à 20 mètres. Les feldspaths étant décomposés, il n'est plus possible de préciser la zonation primaire du corps pegmatitique. On y note cependant un noyau de quartz laiteux en chapelet, associé à de grands blocs d'albite argilisée, au voisinage duquel ont été recueillis les minéraux pour cette étude. La pegmatite est encaissée dans des micaschistes dont elle renferme de nombreux xénolithes, mais ses contacts ne sont pas visibles. La carrière ouverte sur la pegmatite est actuellement éboulée.

LES MINÉRAUX DE LA PEGMATITE

Les feldspaths sont argilisés, et leurs produits

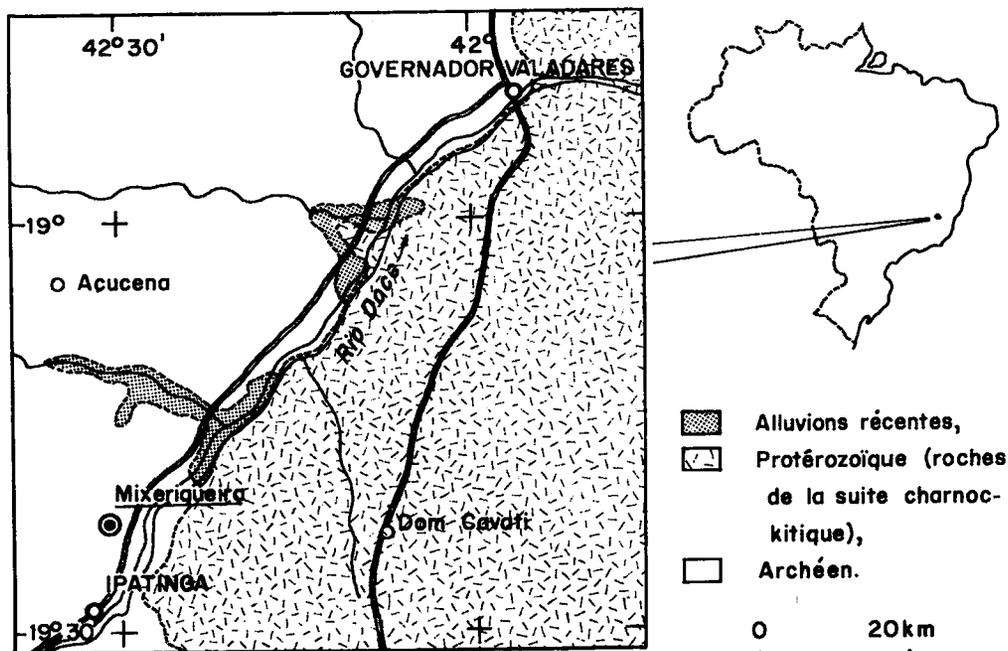


FIG. 1. Localisation de la pegmatite de Mixeriqueira, Minas Gerais, Brésil.

d'altération, après criblage, étaient vendus comme "kaolin". Le quartz, laiteux, est souvent très tectonisé, en lamelles; les cristaux automorphes sont très rares. La muscovite, en livres atteignant 20 centimètres de long, toujours proche du noyau, forme des poches dans l'argile; zircon, columbite, samarskite, bismuth et monazite sont irrégulièrement répartis au sein de la masse micacée. La gibbsite, en masses crème réticulées, est un produit d'altération des feldspaths. Le béryl, très fracturé, souvent rose, est éparé dans les feldspaths, au voisinage du coeur. Le grenat est une spessartite [D 4.08(6), n 1.795(3), a 11.657(1)], altérée ou non, d'un joli orangé, en cristaux centimétriques. La monazite-(Ce) se présente en cristaux et fragments multicentimétriques qui incluent mica, zircon, schorl et muscovite; ses indices sont: α 1.785(3) et γ 1.835(3); sa densité est 5.28(2). Le xénotime est soit en croissance épitactique avec le zircon, soit en aiguilles dans le bismuth natif ou disséminé dans le feldspath; de couleur vert pomme pâle, ses indices sont: α 1.720(5) et γ 1.830(5). Le bismuth natif est en noyaux de 5 à 6 centimètres de diamètre avec de rares globules de wittichenite; il est entouré d'un cortex de bismutite et bismite à rare pucherite. Le bismuth natif est très pur; aucun autre élément n'y a été décelé par microsonde électronique. L'hématite se présente en petites lamelles dans les cavités de quelques cristaux de

zircon. L'autunite apparaît en minces placages dans le quartz. Les oxydes de fer et de manganèse, en masses cryptocristallines, sont abondants et proviennent surtout de l'altération du grenat. Zircon hafnifère, samarskite et columbite seront décrits en détail dans les sections suivantes.

LE ZIRCON HAFNIFÈRE

Le zircon se présente en groupes flabelliformes ou massifs dépassant 15 centimètres. Dans les premiers les cristaux sont lâchement assemblés, et leurs gerbes peu ouvertes débutent sur des plans différents. La couleur superficielle est orange rosé à beige orangé pâle, passant à gris beige souvent translucide à l'intérieur des cristaux. Ceux-ci sont légèrement zonés, verticalement, parallèlement aux faces sommitales. De petits cristaux tapissent les cavités laissées par la dissolution d'autres minéraux. La densité est de 4.60(2), la cassure esquilleuse et les indices, supérieurs à 1.90. La densité et les indices élevés, ainsi qu'un diffractogramme indiquant un assez bon degré de cristallinité, conduisent à classer ce zircon dans le type "high", non métamict (Holland & Gottfried 1955). Cette conclusion est corroborée par la courbe d'ATD qui ne présente pas le pic exothermique typique des minéraux métamictes. Le chauffage à

TABLEAU 1. COMPOSITIONS CHIMIQUES

	Zircon flabelliforme			Zircon massif		Samarskite				Columbite			
	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9**	10	11	12	13
Ta ₂ O ₅						12.7	12.4	13.7	14.6	17.4	17.0	17.4	17.5
Nb ₂ O ₅						35.9	37.2	38.1	40.3	61.6	60.7	60.5	60.8
TiO ₂						0.9	0.7	0.8	1.0	1.6	1.4	1.8	1.5
SiO ₂	20.5	29.2	24.8	25.9	26.2								
ZrO ₂	54.0	57.9	44.9	38.8	44.1								
HfO ₂	8.4	8.9	7.1	23.1	21.0								
UO ₂	3.2	0.6	9.5			18.1	19.5	17.7	15.2				
ThO ₂			0.9	4.1	0.8								
Y ₂ O ₃	4.1	1.3	1.9	1.7	4.6	7.2	7.5	7.9	2.7				
FeO	0.3	0.2	0.4		0.3	12.0	9.7	6.5	7.0	11.2	10.4	11.2	11.0
MnO	0.3	0.2		0.8		1.4	1.3	1.1		8.1	8.9	8.1	8.0
CaO		0.1	0.6	0.3		0.8	1.4	1.5	0.2				
PbO						1.3	0.6	1.4	1.4				
	90.8	98.4	90.1	94.7	97.0	90.3	90.3	88.7	82.4	99.9	98.4	99.0	98.8

Analyste: R. Chapman, 1984

* samarskite noire; ** samarskite brune

Microsonde MAC-5, tension 15 kV, temps de comptage 150 sec.; étalons: PbTe(Pb), grenat-Y (Y), SnO₂ (Sn), CaNb₂O₆ (Ca, Nb), Hf (Hf), ZrSiO₄ (Zr, Si), ThSiO₄ (Th), MnTa₂O₆ (Mn, Ta), UO₂ (U), ilmenite (Fe, Ti). Programme Magic V., par J.W. Colby (Kevex 1980).

1,300°C de ce minéral entraîne une perte de poids de 1.37%. Un diffractogramme du produit final de l'analyse thermique met en évidence la recristallisation de la phase zircon associée à deux autres: l'une étant l'oxyde cubique ZrO₂ et l'autre, caractérisée par une raie à 3.51 Å, reste non identifiée. La réflexion (111) de la phase cubique ($d = 2.93$ Å) possède une intensité relative de 10, et celle de $d = 3.51$ Å, de 8 (échelle de 100). L'affinement des réflexions de la phase zircon par la méthode des moindres carrés (échelle de 10) a permis de déterminer les constantes réticulaires: a 6.634(2) et c 5.949(2) Å.

Une analyse semi-quantitative par fluorescence X a montré comme éléments principaux: Zr et Hf; élément secondaire: Y, et comme éléments traces; Th, U, Pb, Zn, Fe, Dy, As (?). Trois analyses à la microsonde sur une plage centimétrique ont donné les résultats reportés au Tableau 1. Selon la nomenclature proposée par Correia Neves *et al.* (1974), elles permettent de classer ce minéral comme *zircon hafnifère* (9.0-9.1 mol. % HfSiO₄) et mettent en évidence, à l'échelle microscopique, son hétérogénéité que la zonation observable dans les cristaux laissait prévoir.

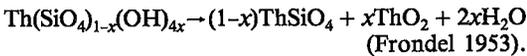
Les groupes massifs rappellent les précédents, mais leurs contours sont plus arrondis et leur cassure presque plane. C'est une masse mate à taches un peu plus jaunâtres où les contours des cristaux ont presque

disparus, d'une couleur beige assez uniforme. La densité est de 3.65(5) et les indices, supérieurs à 1.80. Le diffractogramme montre un élargissement et une perte de netteté des pics, ce qui témoigne d'un degré de cristallinité médiocre et permet de classer ce zircon dans la catégorie "low". La courbe d'ATG indique une perte totale de poids de 9.8%; elle débute presque à la température ambiante et s'accélère jusqu'à 350°C, puis diminue jusqu'à 950°C, où elle se stabilise. Une réaction endothermique est observée à 350°C sur la courbe d'ATD, laquelle glisse ensuite vers la région exothermique sans apparition d'une réaction qui puisse être attribuée à la recristallisation d'un minéral métamicté. Le diffractogramme du produit final de l'analyse thermique est analogue à celui que l'on obtient à partir des groupes flabelliformes quant aux phases zircon et ZrO₂ cubique. En outre, une troisième phase peut être attribuée au ZrO₂ monoclinique. La réflexion (111) de la phase cubique de $d = 2.95$ Å possède une intensité relative de 85. Les constantes réticulaires de la phase zircon sont: a 6.557(2) et c 6.032(2) Å.

Une analyse semi-quantitative par fluorescence X révèle comme éléments principaux: Zr et Hf, éléments secondaires: Y, U et Th, et comme éléments en traces: Fe, Gd, Dy, Pb et Zn (?). Deux analyses à la microsonde sur une plage centimétrique ont donné les résultats reportés au Tableau 1. Selon la

nomenclature proposée par Correia Neves *et al.* (1974), ces résultats permettent de classer ce minéral comme un zircon hafnifère (27.9–34.8 mol. % HfSiO₄), beaucoup plus enrichi en hafnium que le type précédemment décrit.

Dans les deux types de zircon étudiés, l'absence de réaction exothermique dans la courbe d'ATD, la perte de poids et la recristallisation de la phase zircon font penser que l'on se trouve probablement en présence d'une variété hydratée formée pendant la phase finale de la formation de la pegmatite (Caruba & Iacconi 1983). La densité des groupes massifs suggère la cyrtolite (ou malacon), mais ils diffractent les rayons X (Vlasov 1966). On peut donc attribuer au zircon de Mixeriqueira, en particulier, une formule générale du type Zr(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x} semblable à celle de la thorigummitte Th(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x} qui lui est isostructurale (Fron del 1953). Par chauffage, celle-ci se décompose suivant l'équation:



Une décomposition similaire se produit dans le zircon de Mixeriqueira, conduisant à la recristallisation de la phase zircon et à l'apparition de la phase ZrO₂ cubique. Les propriétés physiques antérieurement rapportées dans cette étude conduisent à admettre que la substitution des groupements SiO₄ par OH est plus importante dans les groupes massifs que dans les groupes flabelliformes. La persistance de ZrO₂ cubique dans le résidu de chauffage, après un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, au lieu de la phase monoclinique stable à basse température, est sans doute explicable par la présence d'yttrium dans les deux types de zircon étudiés. En effet, divers composés de ZrO₂ et d'oxydes de Mg, Ca, Y et Ce conservent leur structure cubique du type fluorite à la température ambiante (Remy 1956). Ainsi, pendant le chauffage des échantillons de zircon de Mixeriqueira, la présence d'yttrium conduirait à la formation d'un composé cubique qui se conserverait au cours du refroidissement.

Le zircon est commun dans les pegmatites brési-liennes peu différenciées et contient toujours une faible quantité de hafnium, comme l'a montré une série d'analyses semiquantitatives par fluorescence X effectuées sur des spécimens provenant de gîtes de Bahia, Minas Gerais et Paraíba (Cassedanne 1984). Les échantillons de Mixeriqueira sont les premiers contenant de l'hafnium en quantité importante.

LA SAMARSKITE

Elle se présente en cristaux marrons et en noyaux noirs. Les cristaux, à section presque carrée, pouvant atteindre une longueur de 10 centimètres, prennent la forme, d'éventails peu ouverts et sont asso-

ciés à des tablettes parallèles de columbite ou à des baguettes de muscovite dorée. Les cristaux altérés renferment des placages de minéraux secondaires d'uranium dans leurs fissures. Cette samarskite est brune, avec un éclat gras et une dureté de 5.5. Sa densité est de 5.19(2) et son indice, supérieur à 2.0. Elle est isotrope. Une analyse semiquantitative par fluorescence X a montré comme éléments principaux: Nb, Y, U, Ta et Fe; comme éléments secondaires: Zr, Th et Pb, et comme éléments accessoires: Mn, Gd, Dy, Ti, Re (?), Zn (?) et Nd.

Les noyaux, irréguliers, incluent également de la columbite et sont en partie enrobés par la muscovite. Leur dureté est de 5.5, leur densité 5.62, et leur indice, supérieur à 2.0. Ils sont isotropes. Une analyse semiquantitative par fluorescence X a révélé comme éléments principaux: Nb, Ta, U, Y et Fe; comme éléments secondaires: Zr, Th, Pb et Mn, et comme éléments accessoires: Gd, Dy, Er, Zn (?), Nd (?) et Ti (?). La densité élevée de la samarskite noire indique qu'elle est moins altérée que la brune (Vlasov 1966). Trois analyses de samarskite noire à la microsonde et une de la samarskite brune ont donné les résultats reportés dans le Tableau 1.

Les terres rares n'ont pas été déterminées. Après compilation des données de la littérature, il est permis de penser que leur teneur totale correspond à la partie manquante des totaux reportés dans le Tableau 1. De l'eau doit être associée tout particulièrement dans l'échantillon brun, qui s'est révélé partiellement altéré. La samarskite est amorphe aux rayons X. Après chauffage à 950°C pendant 8 heures dans l'air, les échantillons bruns et noirs fournissent un cliché de diffraction identique à celui de la samarskite du Mozambique, chauffée une heure à 1000°C dans les mêmes conditions (Lima de Faria 1964).

Au microscope métallographique, les échantillons de samarskite sont identiques: gris pâle avec un ton de jaune en lumière naturelle et isotropes en lumière polarisée, accompagnées de réflexions internes brunâtres le long des fissures. À l'extérieur et le long des cassures, une frange irrégulière foncée correspond à une zone plus altérée que le reste du cristal. La surface, qui prend un excellent poli, montre de très fines craquelures dues à la métamictisation. Des ponctuations et de minces lentilles, quelquefois subparallèles, d'ilménite sont dispersées dans la masse de la samarskite. Elles résultent d'une exsolution d'oxydes de fer et de titane. La microdureté Vickers VHN₁₀₀ est de 689.

Des groupements de cristaux à axes parallèles ou des intercroissances de samarskite et de columbite ont été signalées à Ubá et Antônio Prado à Minas Gerais (Leonardos 1936).

LA COLUMBITE

Elle se présente en cristaux centimétriques aplatis

aux faces bien développées dans la samarskite ou elle forme dans celle-ci des plages irrégulières souvent parallèles à l'allongement des cristaux. Sa densité est de 5.80(5), ce qui permet d'évaluer la teneur à environ 17.6% de Ta₂O₅ (Sahama 1980), voisine du résultat obtenu dans les analyses. Une analyse semi-quantitative par fluorescence X a indiqué comme éléments principaux: Nb, Ta, Fe et Mn, et comme éléments accessoires: Zr, Y, U, Th, Pb, Zn et Ti. Quatre analyses à la microsonde sur une plage centimétrique ont donné les résultats reportés dans le Tableau 1. Elles confirment l'appartenance du minéral au pôle niobifère de la série columbite-tantalite. On note que du point de vue partage Mn/(Mn + Fe) et Ta/(Ta + Nb), la samarskite est plus riche en tantale que la columbite, alors que cette dernière est considérablement enrichie en manganèse. Les constantes réticulaires de la columbite, considérablement désordonnée, sont: a 14.242(2), b 5.726(1), c 5.125(1) Å, $V = 418.0(1)$ Å³. Après un chauffage pendant 16 heures à 1000°C dans l'air, la structure acquiert un haut degré d'ordre, et les constantes réticulaires deviennent: a 14.325(2), b 5.737(1), c 5.068(1) Å, avec $V = 416.53(6)$ Å³.

Au microscope métallographique, les monocristaux de columbite sont fissurés perpendiculairement à leur allongement, sans doute en raison des tensions dues à la métamictisation de la samarskite encaissante. Ce caractère contraste avec la texture homogène de la samarskite, laquelle présente un liséré sombre à leur contact. Par rapport à la samarskite, la columbite paraît jaune marron plus intense. Son anisotropie est faible, et les réflexions internes brun rouge sont abondantes. La microdureté Vickers VHN₁₀₀ est de 894.

La columbite est très commune dans les pegmatites granitiques brésiliennes, parfois associée à la casitérite ou la tantalite.

REMERCIEMENTS

Une partie de cette étude a été financée par le DEMR-GSC Research Agreement alloué à P. Cerný. Les auteurs remercient Monsieur R. Chapman pour sa méticuleuse exécution des analyses à la microsonde électronique.

RÉFÉRENCES

- CARUBA, R. & IACCONI, P. (1983): Les zircons des pegmatites de Narssârssuk (Groënland) - l'eau et les groupements OH dans les zircons métamictes. *Chem. Geol.* **38**, 75-92.
- CASSEDANNE, J. (1984): Zircon e metatorbernita de Onça, na Paraíba. *Mineração e Metalurgia* **47**, 35-39.
- CORREIA NEVES, J.M., LOPES NUNES, J.E. & SAHAMA, T. (1974): High-hafnium members of the zircon-hafnion series from the granite pegmatites of Zambia, Mozambique. *Contr. Mineral. Petrology* **48**, 73-80.
- FRONDEL, C. (1953): Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Amer. Mineral.* **38**, 1007-1018.
- HOLLAND, H.D. & GOTTFRIED, D. (1955): The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Cryst.* **8**, 291-300.
- LEONARDOS, O.H. (1936): Tântalo, nióbio, urânio e tório no Brasil. *Serv. Fomento Prod. Mineral., Dep. Nac. Prod. Mineral. Bol.* **11**.
- LIMA DE FARIA, J. (1964): Identification of metamict minerals by X-ray powder photographs. *Est. Ensaios e Doc.* **112**, Junta de Invest. Ultramar, Lisboa.
- REMY, H. (1956): *Treatise on Inorganic Chemistry. II. Subgroup of the Periodic Table and General Topics.* Elsevier, New York.
- SAHAMA, T.G. (1980): Minerals of the tantalite-niobite series from Mozambique. *Bull. Minéral.* **103**, 190-197.
- VLASOV, K.A., ed. (1966): *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of their Deposits. II. Mineralogy of rare elements.* Israel Program Sci. Translations, Jerusalem.

Reçu le 3 janvier, 1985, manuscrit révisé accepté le 11 mars, 1985.