

A Ocorrência Alcalina de Cananeia, Litoral Sul do Estado de São Paulo: Química Mineral

The Cananeia Alkaline Body in the South Coast of São Paulo State: Mineral Chemistry

Fernando Pelegrini Spinelli (fepelgrini@yahoo.com.br) e Celso de Barros Gomes (cgomes@usp.br)
Departamento de Mineralogia e Geotectônica - Instituto de Geociências - USP
R. do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR

Recebido em 04 de abril de 2008; aceito em 16 de junho de 2008

RESUMO

A ocorrência alcalina de Cananeia, de idade Cretáceo Superior (Ar-Ar, 83,6 Ma), localiza-se no Vale do Ribeira e é representada por dois pequenos corpos: Morro de São João (1,8 km²), na Ilha de Cananeia, e Morrete (0,4 km²), na vizinha Ilha Comprida. Ela é coberta por sedimentos quaternários e constituída predominantemente por rochas intrusivas de natureza sienítica, reunidas em dois grupos principais: álcali feldspato sienitos e quartzo-álcali feldspato sienitos. Microsienitos com textura variada ocorrem subordinadamente. Quanto à mineralogia, as rochas apresentam grande riqueza em feldspatos, sendo mesoperthita a fase mais abundante, e plagioclásio, na forma de cristais isolados, de presença tão-somente ocasional. Os máficos consistem predominantemente em clinopiroxênios e anfibólios, enquadrados nos grupos cálcico, cálcico-sódico e sódico, mostrando variações químicas expressivas, que se traduzem principalmente no aumento da relação Fe/Mg e do teor em Na, e da diminuição da concentração em Ca, em função do grau de evolução das rochas. Relações texturais indicam a transformação clinopiroxênio → anfibólio. Biotitas são comuns, sobretudo em associação com anfibólio e opacos, quando ocupam as porções periféricas dos grãos do primeiro mineral e se concentram ao longo de suas fraturas e planos de clivagem. Olivinas, de natureza fayalítica, estão raramente preservadas. Os principais acessórios incluem opacos, essencialmente magnetita com lamelas exsolvidas de ilmenita, apatita, titanita e zircão. Processos de alteração tardi a pós-magmática podem explicar as texturas de substituição encontradas nos principais minerais primários, bem como as estruturas de exsolução presentes nos feldspatos e opacos.

Palavras-chave: magmatismo alcalino, química mineral, Cananeia.

ABSTRACT

The Cananeia alkaline occurrence of Late Cretaceous age (Ar-Ar, 83.6 Ma) lies in the Ribeira Valley and it is represented by two small bodies: Morro de São João (1.8 km²) in Cananeia Island, and Morrete (0.4 km²), in the neighboring Comprida Island. It is covered by Quaternary sediments and mostly constituted by intrusive rocks of syenitic composition, assembled into two principal groups: alkali feldspar syenites and quartz-alkali feldspar syenites. Microsyenites of variable texture are subordinate. Regarding the mineralogy, the rocks are very rich in feldspars, mesoperthite being the most abundant phase, and plagioclase is only occasionally found as isolated crystals. Mafic minerals consist dominantly of clinopyroxenes and amphiboles, both belonging to the calcic, calcic-sodic and sodic groups and showing significant chemical variations, such as the increase in the Fe/Mg ratio and Na content, and the decrease in Ca, as a function of the degree of evolution of the rocks. Textural relationships show that clinopyroxene reacts to form amphibole. Biotite is common, mainly in association with amphibole and opaques. Biotite and opaques together are found at the borders of amphibole grains or concentrated along their fractures and cleavage planes. Fayalitic olivine is rarely preserved. Most common accessories include opaques, mainly magnetite with exsolved ilmenite lamellae, apatite, titanite and zircon. Late to post-magmatic alteration processes can explain the replacement textures shown by the principal primary minerals and the exsolution structures found in feldspars and opaques.

Keywords: alkaline magmatism, mineral chemistry, Cananeia.

INTRODUÇÃO

A ocorrência alcalina de Cananeia tem sido objeto de investigação minuciosa nos últimos anos (Spinelli, 2000, 2003; Spinelli et al., 2001), com o trabalho de Spinelli e Gomes (2008), baseado essencialmente na tese de doutoramento de Spinelli (2007), tratando mais em especial da descrição da sua geologia e de sua caracterização geocronológica. A intrusão, geograficamente situada na porção meridional da Ilha de Cananeia, consiste em um corpo principal (Morro de São João, 1,8 km²) e um satélite, menor (Morrete, 0,4 km²), que ocorre na vizinha Ilha Comprida (Figura 1). Ela está coberta por sedimentos quaternários e tem como encaixante o embasamento cristalino do Grupo Açungui (Hasui et al., 1981), basicamente rochas metamórficas (filitos, mica xistos e gnaisses) recortadas por massas graníticas, aflorando, no continente, a alguns quilômetros de distância da cidade de Cananeia. Levantamentos geofísicos realizados por Suguio et al. (1987) sugerem que os dois corpos, hoje separados pelo Mar de Cananeia, seriam interligados, pertencendo, assim, a uma única intrusão, de dimensões maiores.

À semelhança dos complexos alcalinos vizinhos de Jacupiranga, Juquiá e Pariqueira-Açu, a intrusão de Cananeia é também controlada tectonicamente pelo Alinhamento Guapiara, que demarca o limite norte da grande estrutura do Arco de Ponta Grossa (Almeida, 1971).

A ocorrência está incluída no cronogrupo do Cretáceo Superior (Ulbrich e Gomes, 1981; Ulbrich et al., 1991), que reúne numerosos centros alcalinos da região sudeste do território brasileiro. Idades Ar-Ar em biotita indicam para ela um valor médio de 83,6 Ma, semelhante ao obti-

do a partir de isócrona de referência Rb-Sr em rocha total, de $83,5 \pm 2,2$ Ma (Spinelli, 2007).

O presente trabalho visa, especificamente, à caracterização química dos principais minerais presentes nas rochas alcalinas de Cananeia, de modo a contribuir para o melhor conhecimento do seu papel no processo de formação e evolução do maciço.

MINERALOGIA

Como descrito no trabalho de Spinelli e Gomes (2008), o maciço consiste basicamente em rochas sieníticas de granulção média a grossa e textura hipidiomórfica inequigranular, enquadradas em dois grupos distintos: álcali feldspato sienitos e quartzo-álcali feldspato sienitos. Subordinadamente, estão também presentes variedades de granulção mais fina ou mesmo afaníticas, tendo sido reconhecidos os seguintes tipos: quartzo-álcali feldspato sienitos porfíricos de matriz fina, microssienitos com textura em mosaico e microssienitos porfíricos com textura traquítica.

Do ponto de vista mineralógico, essas rochas têm feldspatos como fase mais abundante, aparecendo em quantidade subordinada quartzo e constituintes máficos, notadamente clinopiroxênio e anfibólio. Em menor quantidade, aparecem biotita e olivina, enquanto que os principais acessórios incluem apatita, opacos, titanita e zircão.

Metodologia

Análises químicas de minerais (feldspatos, 160; clinopiroxênios, 82; anfibólios, 121; biotitas, 55; olivinas, 9; apatitas, 64; opacos, 144) de 21 amostras de rochas de Cananeia foram executadas na microsonda do Instituto de Geociências, empregando-se equipamento de fabricação Jeol, modelo JXA-8600, automatizado com o sistema Voyager 3.6.1 da Noran Instruments. As condições analíticas gerais adotadas foram 15 kV e $20 \pm 0,1$ nA, respectivamente, para o potencial de aceleração e corrente do feixe eletrônico, e diâmetro do feixe variando entre 5 e 10 μm para os feldspatos e entre 1 e 5 μm para as fases máficas. O tempo máximo de integração das contagens foi de 20" para a maioria dos elementos, de 10" para os mais voláteis (Na, K, F, Cl) e de 30 a 50" para os menores e traços. As correções para o efeito da matriz (número atômico, absorção de massa e fluorescência secundária) foram efetuadas com o auxílio de programa de uso interno do laboratório (Proza).

As análises químicas são apresentadas no trabalho de Spinelli (2007; para solicitação dos dados dirigir-se a cgomes@usp.br) em percentagem em peso (%) e proporções catiônicas, além de expressos na forma de fórmulas estruturais, componentes moleculares e diagramas de variação.

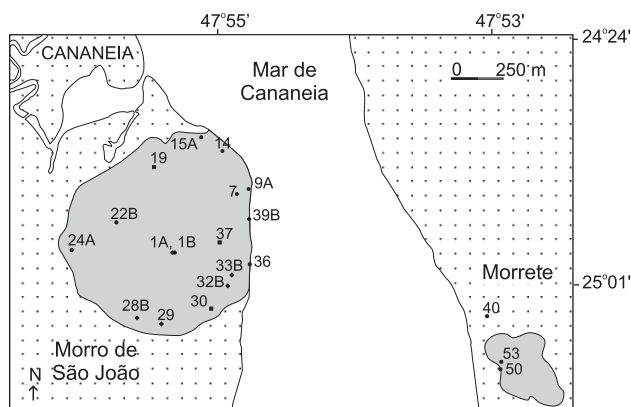


Figura 1. Mapa geológico esquemático da ocorrência alcalina de Cananeia, circundada por sedimentos quaternários, mostrando a localização das amostras analisadas por microsonda. *Álcali feldspato sienitos:* 28B, 29, 32B, 33B, 39B; *quartzo-álcali feldspato sienitos:* 1A, 1B, 7, 9A, 14, 15A, 22B, 24A, 36, 40, 50, 53; *microssienitos:* 19, 30, 37.

O cálculo das fórmulas estruturais seguiu as recomendações gerais de Deer et al. (1992) para feldspatos, de Morimoto (1990) para clinopiroxênios e de Rieder (1999) para biotitas. Os feldspatos foram calculados na base de 32 átomos de oxigênio; os clinopiroxênios de 6; os anfibólios de 24, as biotitas de 22 e as apatitas de 26, assumindo-se, respectivamente, uma estimativa de H₂O presente (OH, F, Cl) = 2,0 a.f.u. (átomos por fórmula unitária), (OH, F, Cl) = 4,0 a.f.u. e (OH, F, Cl) = 2,0 a.f.u.; as olivinas de 4; as ilmenitas de 6; e as magnetitas de 32.

Foi também assumido que o Fe presente nos feldspatos encontra-se na forma de Fe³⁺, nas olivinas de Fe²⁺ e nas biotitas de Fe²⁺ e/ou Fe³⁺, sendo, nestes últimos minerais, a proporção estimada para completar a deficiência no sítio tetraédrico atribuída a Fe³⁺, com o restante expresso como Fe²⁺. Para os clinopiroxênios, a relação Fe³⁺/Fe²⁺ foi calculada a partir da fórmula de Droop (1987), enquanto nos anfibólios seguiu-se os procedimentos propostos por Schumacher (1997), respeitados os limites estequiométricos. Para os opacos (ilmenitas e magnetitas), as distribuições de Fe²⁺ e Fe³⁺ se deram em conformidade com Carmichael (1974).

O cálculo dos componentes moleculares para os clinopiroxênios obedeceu à metodologia sugerida por Cawthorn e Collerson (1974) e, para os anfibólios, se fez de acordo com as recomendações de Leake (1997).

Feldspatos

Este grupo de minerais consta principalmente de feldspato alcalino, representado na maior parte das vezes por uma mesoperitita de textura complexa, com lamelas de exsolução exibindo dimensões variáveis (2 até 10 µm), além de disposição no interior dos cristais e forma as mais diversas. Em geral, as lamelas mais finas tendem a se concentrar preferencialmente nas porções periféricas dos grãos. Em algumas amostras são reconhecidos efeitos *schiller*, como resultado da presença de intercrescimentos cripto a micropertíticos. Geminação do tipo Carlsbad é comum, enquanto intercrescimentos gráficos são característicos de amostras de quartzo-álcali feldspato sienitos do Morrete.

A variação composicional é muito ampla, com a fase hospedeira correspondendo predominantemente a ortoclásio puro, enquanto a hospede a albita pura. Zoneamento químico do centro para a borda dos cristais é pouco significativo e, quando reconhecido, mostra um maior enriquecimento do componente Or junto às porções periféricas do mineral.

Quimicamente, o feldspato alcalino contém pequenas concentrações de Ca, traços de Mn e Ba e teor muito baixo de Sr. Fe³⁺ e Ti completam o sítio tetraédrico.

Plagioclásio, na forma de cristais individuais primários, e não como produtos de demisturação, é de ocorrência rara e praticamente restrita ao grupo dos álcali feldspato sien-

tos. O mineral é geminado (albita, periclínio e Carlsbad), pouco zonado e de composição marcadamente sódica. Em alguns grãos de uma única amostra ela se mostra mais cálcica (labradorita), parecendo representar uma fase remanescente, não inteiramente reabsorvida pelo magma.

Gráficos relacionando as concentrações de K, Na e Ca, expressas na forma de Or, Ab e Na, constam do trabalho de Spinelli (2007) e evidenciam a grande variação composicional, praticamente contínua, desses minerais para os dois primeiros componentes. Tal fato parece resultar principalmente da baixa resolução analítica quando da determinação dos elementos K e Na nas fases coexistentes, hospedeira e hospedeira.

Clinopiroxênios

Estes minerais ocorrem como grãos individualizados ou mais comumente na forma de agregados no interior dos cristais de anfibólio. Na maioria das vezes, eles são quimicamente homogêneos e de coloração esverdeada. Esta grada para tonalidades de verde mais intenso nas bordas de grãos exibindo zoneamento gradacional. Nestes casos, o núcleo é de natureza cálcico-magnésiana, com as bordas tendendo mais a cálcico-sódica; essa variação se faz também acompanhar do aumento concomitante da concentração de ferro e de sódio. Não se dispõem de informações químicas para os minerais da intrusão de Morrete, uma vez que nessas rochas o piroxênio é encontrado apenas residualmente, em virtude da sua completa transformação para anfibólio.

Algumas ilustrações produzidas a partir do conjunto das análises químicas (Spinelli, 2007) são fornecidas nas Figuras 2 a 4. Na primeira, observa-se que a maioria das análises acha-se projetada no campo referente ao Quad (piroxênios cálcicos) de Morimoto (1990), independente do tipo de rocha e do ponto analisado dos grãos (borda, centro ou região intermediária). Algumas amostras de micro-sienitos adentram o campo Ca-Na, situando-se muito próximas do limite para o Na.

No diagrama ternário Wo-En-Fs (Figura 3A), esses minerais exibem natureza predominantemente cálcica (diopsídio, subordinado; hedembergita, fase dominante, nas porções centrais dos grãos, e tendendo a augita nas bordas), ainda que no gráfico WEF-Jd-Ae da mesma ilustração (Figura 3B) seja possível distinguir-se a presença de composições mais sódico-cálcicas (egirina-augita), ou mesmo, mais sódicas (egirina), respectivamente, em amostras de quartzo-álcali feldspato sienitos e micro-sienitos.

A evolução composicional dos clinopiroxênios é mostrada no diagrama triangular Na-Mg-Fe*[Fe* = Fe²⁺+Mn+(Fe²⁺-Na)] da Figura 4A, com a tendência regular de variação no seu quimismo resultando do progressivo empobrecimento de Mg e concomitante aumento dos teores de

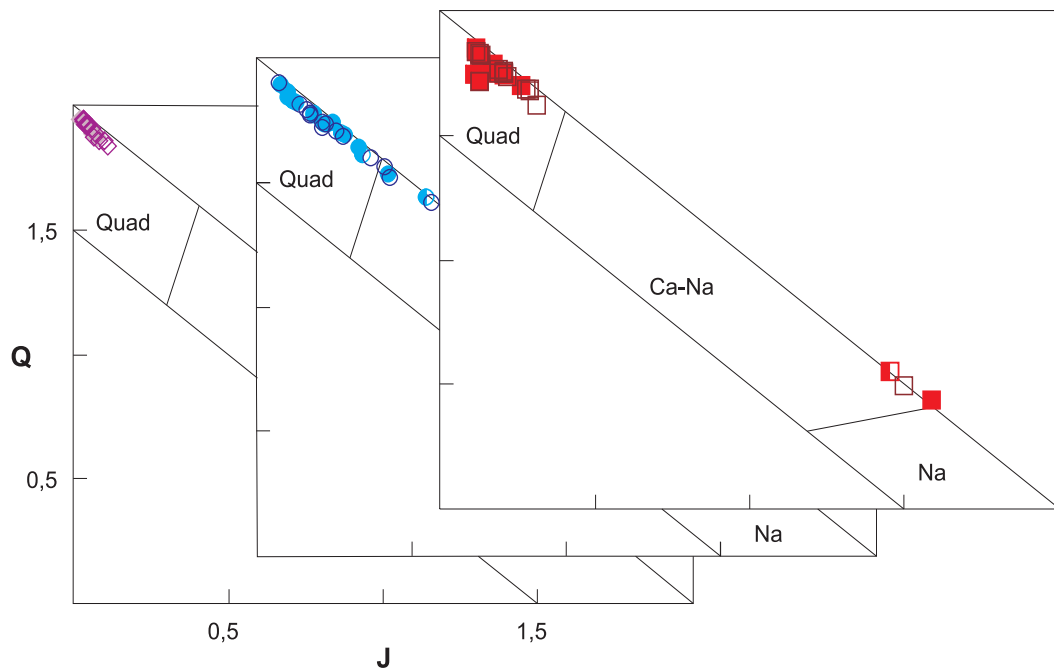


Figura 2. Diagrama classificatório para piroxênios (cf. Morimoto, 1990) das rochas alcalinas do **Morro de São João**, onde $Q = Ca + Mg + Fe^{2+}$ e $J = 2Na$. **Legenda** - álcali feldspato sienitos: (◆) centro, (◇) borda, (◊) região intermediária; quartzo-álcali feldspato sienitos: (●) centro, (○) borda, (◐) região intermediária; microsienitos com textura em mosaico e microsienitos porfíricos com textura traquítica: (■) centro, (□) borda e (◻) região intermediária.

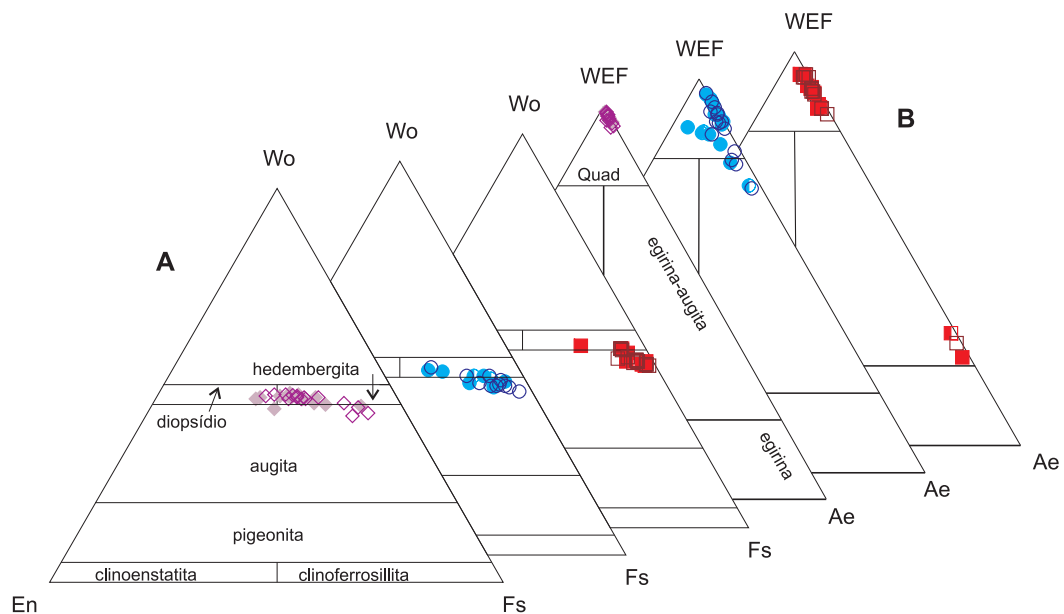


Figura 3. A. Diagrama ternário de classificação Wo-En-Fs (cf. Morimoto, 1990), onde $Wo = 100Ca / (Ca + Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn + Na)$, $En = 100Mg / (Ca + Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn + Na)$ e $Fs = 100(Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn) / (Ca + Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn + Na)$. B. Diagrama ternário de classificação WEF-Jd-Ae (cf. Morimoto, 1990), onde $WEF = (wollastonita, enstatita e ferrossillita)$, $Jd = (NaAlSi_2O_6)$ e $Ae = (NaFe^{3+}Si_2O_6)$. Símbolos como na Figura 2.

Fe+Mn; uma pequena inflexão à esquerda da curva é provocada pelo crescimento da proporção de Na nas rochas mais evoluídas.

Na Figura 4B, nota-se que essa tendência é, em linhas gerais, concordante com aquela comum a outras associações alcalinas constantes da literatura, assemelhando-se, de modo particular, com a mostrada pelos clinopiroxênios das ocorrências alcalinas de Illimaussaq, na Groenlândia (Larsen, 1976), e de Ponta do Morro, no Brasil (Sousa et al., 2005). Tais semelhanças parecem sugerir que, junto às rochas menos evoluídas dessas ocorrências, a principal alteração no quimismo desses minerais resultou na formação de augita em lugar de hedembergita (ou mesmo diopsídio) e, num estágio evolutivo mais avançado, no aparecimento de egrina-augita.

Anfibólios

Estes minerais podem formar cristais isolados, quando preenchem vazios intergranulares, no entanto, são mais frequentemente encontrados em associação com os clinopiroxênios, chegando a substituí-los parcial ou completamente. Nas porções periféricas dos grãos aparecem também associados com biotita e opacos, que se dispõem preferencialmente ao longo dos seus planos de clivagem. Em geral, apresentam coloração esverdeada a marrom-esverdeada e textura zonada, sem padrão uniforme, ou de emulsão. Nas rochas mais evoluídas constituem o mineral máfico dominante.

As análises químicas (Spinelli, 2007) permitem verificar que esses minerais possuem grande variação composicional, reconhecendo-se, com base no esquema classificatório de Leake (1997), desde tipos mais cálcicos, cálcico-sódicos até sódicos (Figura 5). Em termos gerais nas amostras do Morro de São João, independente do ponto de análise dos grãos (centro, borda ou região intermediária), os anfibólios dos álcali feldspato sienitos são essencialmente cálcicos, enquanto os dos quartzo-álcali feldspato sienitos são na sua maioria cálcico-sódicos; já os dos microssienitos porfiríticos com textura traquítica (Figura 6) mostram-se mais sódicos. As variedades mais cálcicas estão representadas predominantemente por magnésio-hornblenda, as cálcico-sódicas por katoforita e as sódicas por arfvedsonita. Todas essas fases apresentam-se enriquecidas em Fe^{3+} , contêm F, além de TiO_2 em concentração geralmente superior a 1%. Já nas amostras do Morrete, os anfibólios são predominantemente cálcico-sódicos e projetam-se nos campos da katoforita e winchita-ferro-winchita.

A diversidade composicional acha-se também evidenciada no gráfico ternário Ca-Mg-Fe* ($Fe^* = Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mn$) da Figura 7A, onde se observa o aumento da proporção de Fe, mantida a razão Ca/Mg praticamente constante, com

o grau de evolução das rochas. Por sua vez, o gráfico da Figura 7B aponta para o enriquecimento de Na em relação a Ca, para baixos teores de K. Essa variação é também reconhecida em anfibólios de outras ocorrências alcalinas mundiais, como a de Ponta do Morro, no Brasil (Sousa et al., 2005), Ras ed Dom, no Sudão (O'Halloran, 1985), e Oslo, na Noruega (Neumann, 1976).

O diagrama ternário (Na+K)-Mg-(Fe²⁺+Mn) (Figura 8) demonstra que o comportamento dos anfibólios é muito similar ao dos clinopiroxênios, com os quartzo-álcali feldspato sienitos exibindo enriquecimento em Na+K e Fe²⁺+Mn e empobrecimento em Mg quando comparados aos álcali feldspato sienitos.

A Figura 9 ilustra a relação $Al_T + Ca$ vs. $Si + Na + K$, indicativa da substituição $Al_T + Ca \leftrightarrow Si + Na$. Nesse gráfico, duas tendências distintas são reconhecidas: a primeira, comum às rochas menos evoluídas, apresentando maior enriquecimento em Al_T e Ca; a segunda, característica das mais evoluídas, mostrando maior riqueza em SiO_2 e álcalis. Segundo Giret et al. (1980), o fracionamento das fases ricas em Ca e pobres em Si induz ao aumento do último elemento no magma, contribuindo, assim, para a produção de líquidos diferenciados ricos em SiO_2 . Nas rochas de Cananeia, isso é petrograficamente confirmado pela presença de quartzo em contato com anfibólio, preenchendo vazios intergranulares.

Biotitas

Biotitas formam placas de ocorrência isolada ou concentram-se nas bordas e fraturas dos minerais máficos. Em geral, são de coloração castanha e estão mais comumente associadas com anfibólios e opacos.

Os grãos investigados correspondem a micas trioctédricas da série das biotitas segundo Rieder (1999), com os dados projetados no campo comum à maioria das composições de biotitas naturais de Deer et al. (1992). A Figura 10 permite observar que a sua composição está mais próxima do campo da annita, representada pela fórmula $KFe^{3+}2AlSiO_3O_{10}(OH)_2$.

A exemplo do que acontece com os clinopiroxênios e anfibólios, o índice mg# das biotitas também decresce no sentido das rochas mais evoluídas, fato particularmente evidente no gráfico relacionando Mg vs. Fe^{2+} (Figura 11). O caráter dominante da substituição de Mg por Fe^{2+} está ainda realçado na Figura 12, onde se nota também que as proporções de Al e K são mantidas aproximadamente constantes com a variação da razão Fe/Mg (respectivamente, Figuras 12A e B).

Gráficos constantes do trabalho de Spinelli (2007) indicam que as biotitas dos álcali feldspato sienitos são mais ricas em Ti e Al_{IV} em relação às dos quartzo-álcali feldspato sienitos.

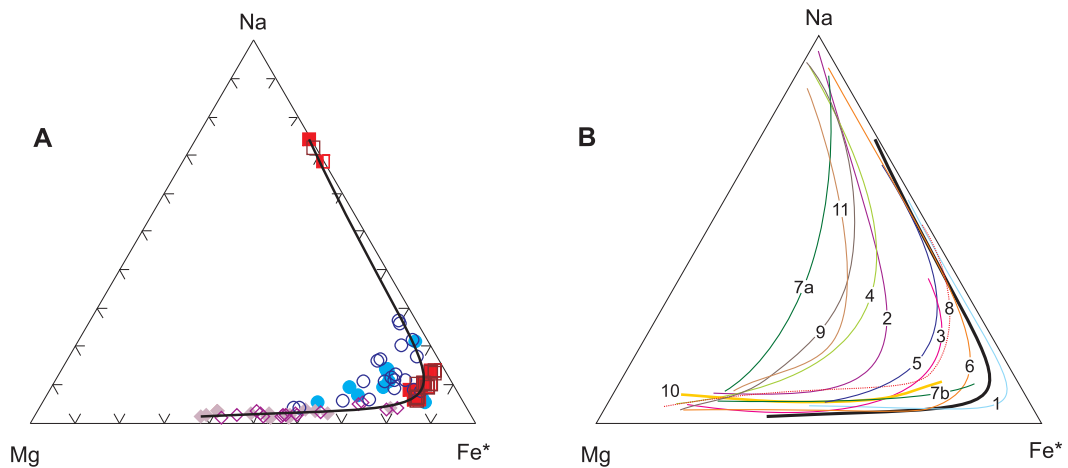


Figura 4. A. Distribuição dos clinopiroxênios das rochas alcalinas de Cananea (linha cheia) no diagrama ternário Na-Mg-Fe*, onde $Fe^* = Fe^{2+} + Mn + (Fe^{3+} - Na)$. B. Tendências composicionais de clinopiroxênios em diversos complexos alcalinos: 1. azul claro - Illimaussaq, Groenlândia (Larsen, 1976); 2. lilás - South Qôroq, Groenlândia (Stephenson, 1972); 3. rosa - Tunas (Gomes et al., 1987); 4. verde claro - Tanguá-Rio Bonito-Itaúna-Morro de São João, (Valença, 1980); 5. azul - Ilha de Vitória (Motoki, 1986); 6. laranja - Ponta do Morro (Sousa et al., 2005); 7. verde - Ilha de Búzios a) área central e b) área periférica (Alves, 1996); 8. vermelho - Ilha Monte de Trigo (Enrich, 2005); 9. marrom - Itatiaia; 10. amarelo - São Sebastião; 11. marrom claro - Passa Quatro (Enrich et al., 2005). Símbolos como na Figura 2.

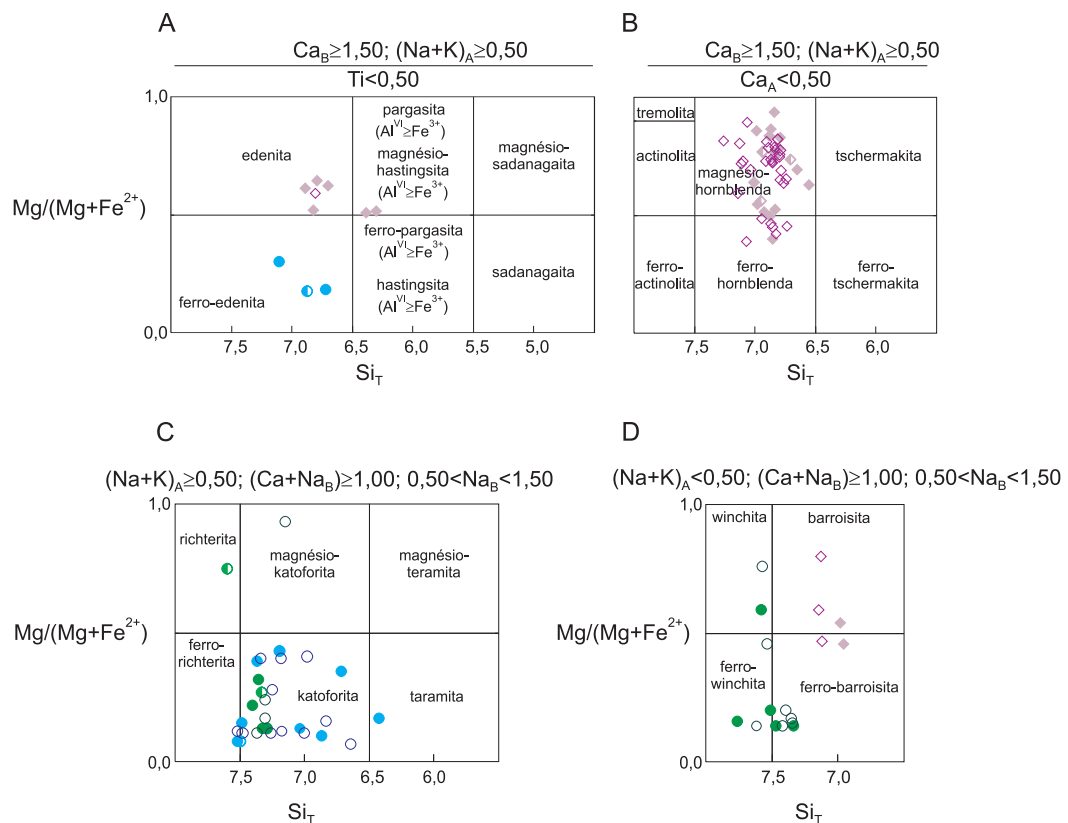


Figura 5. Diagramas classificatórios (cf. Leake, 1997) para anfibólios cálcicos (A e B) cálcico-sódicos (C e D) das rochas alcalinas de Cananea. Símbolos: Morro de São João, como na Figura 2; Morrete, quartzo-álcali feldspato sienitos: (●) centro, (○) borda, (◐) região intermediária.

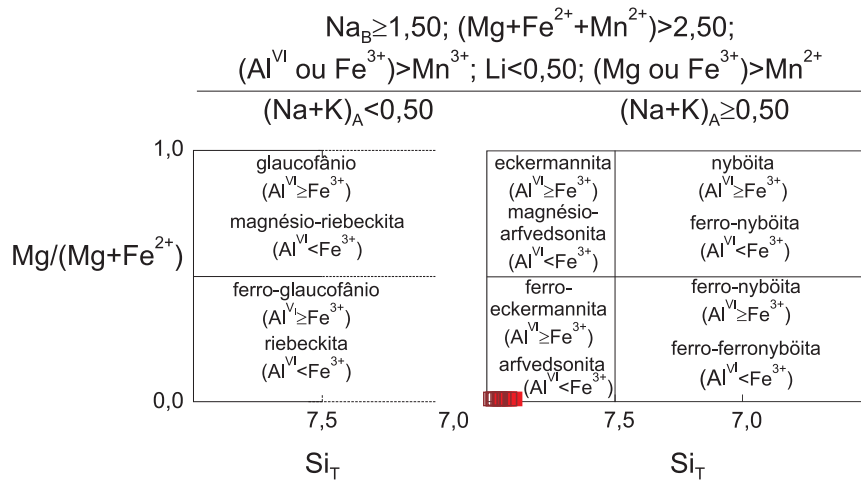


Figura 6. Diagramas classificatórios (cf. Leake, 1997) para anfibólios sódicos das rochas alcalinas de Cananeia. Símbolos como na Figura 5.

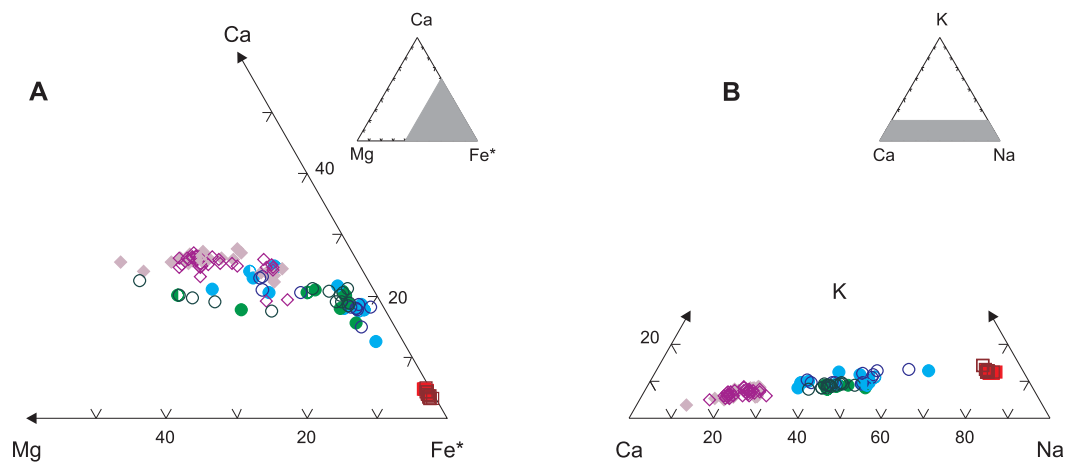


Figura 7. A. Diagrama ternário Ca-Mg-Fe* (onde $Fe^* = Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mn$) para anfibólios das rochas alcalinas de Cananeia. B. Visão parcial do diagrama K-Ca-Na mostrando a evolução composicional desses minerais. Símbolos como na Figura 5.

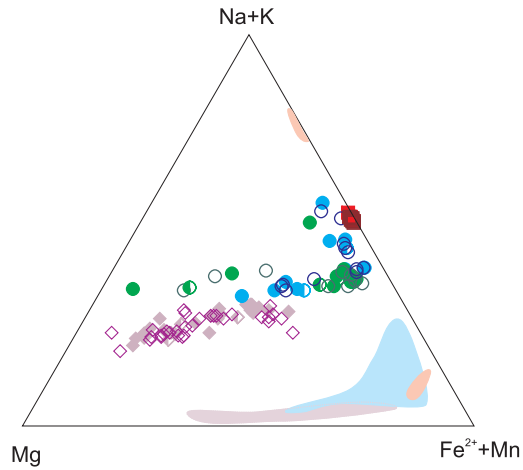


Figura 8. Diagrama ternário (Na+K)-Mg-(Fe²⁺ + Mn) onde se comparam as variações composicionais para os clinopiroxênios e anfibólios das rochas alcalinas de Cananeia. Campos para os clinopiroxênios do Morro de São João: *lilas* - álcali feldspato sienitos; *azul* - quartzo-álcali feldspato sienitos; *rosa* - microssienitos. Símbolos como na Figura 5.

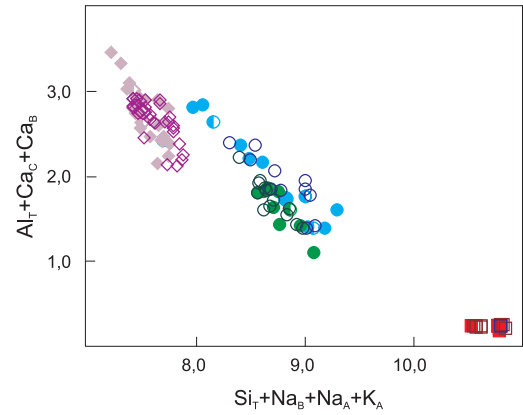


Figura 9. Diagrama Si_T+Na_B+Na_A+K_A vs. Al_T+Ca_C+Ca_B mostrando a variação composicional dos anfibólios, com destaque para os dois agrupamentos (álcali feldspato sienitos e quartzo-álcali feldspato sienitos). Símbolos como na Figura 5.

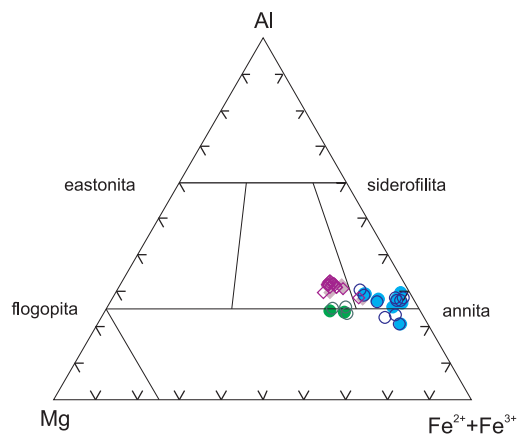


Figura 10. Diagrama ternário Al-Mg-(Fe²⁺ + Fe³⁺) para biotitas das rochas alcalinas de Cananeia. Símbolos como na Figura 5.

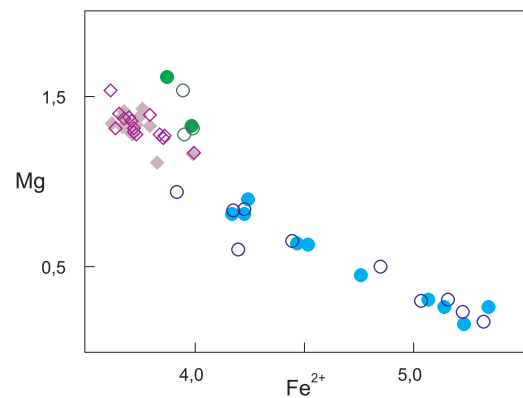


Figura 11. Diagrama Mg vs. Fe²⁺ indicando a principal substituição do sítio octaédrico das biotitas. Símbolos como na Figura 5.

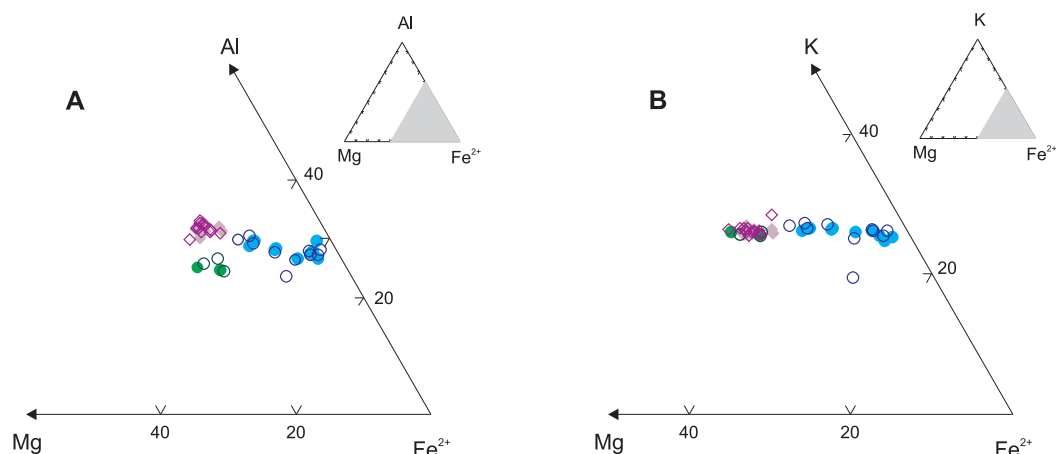


Figura 12. Projeção das biotitas nos diagramas ternários. A. Al-Mg-Fe²⁺ e B. K-Mg-Fe²⁺. Símbolos como na Figura 5.

Olivinas

Olivinas, de presença rara nas rochas alcalinas de Cananeia, são encontradas na forma de grãos aparentemente reliquias no interior dos clinopiroxênios, com as suas bordas e fraturas mais intimamente associadas com anfibólios e biotitas. Em geral, elas são substituídas pseudomorficamente por uma fase de coloração amarelada (iddingsita?). Somente nos quartzo-álcali feldspato sienitos e microssienitos o mineral apresenta-se um pouco mais preservado, de modo a possibilitar a determinação do seu quimismo. A composição é homogênea, correspondendo a uma faiálica praticamente pura (Fa₉₈₋₉₇, cf. Spinelli, 2007), enquanto os teores de Mn e Ca são mais ou menos constantes, variando, respectivamente, entre 3,49 e 3,88% (média, 3,68%) e 0,26 e 0,44% (média, 0,38%).

Opacos

Estes minerais estão representados predominantemente por magnetita com lamelas exsolvidas, por vezes muito finas, de ilmenita; esta apenas ocasionalmente presente como grãos individuais, homogêneos. Mais raramente reconhecem-se sulfetos (pirita). Ocorrem na forma de cristais isolados ou mais comumente de agregados associados às demais fases ferromagnesianas, em particular a biotita, porém, estão também presentes como inclusões em feldspatos e máficos em geral. A julgar pelas relações texturais, parecem pertencer a duas gerações, ainda que os dados químicos (cf. Spinelli, 2007) não sejam suficientemente distintivos. Em termos gerais, magnetitas aparentam ser mais comuns nos quartzo-álcali feldspato sienitos,

enquanto ilmenitas estão mais presentes nos álcali feldspato sienitos e microssienitos.

No diagrama FeO-TiO₂-Fe₂O₃ (cf. Buddington e Lindsley, 1964, adaptado por Haggerty, 1976), os pontos analisados de magnetita dispõem-se ao longo do eixo Fe₂TiO₄-Fe₃O₄ (série magnetita-ülvoespínélio), com os relativos às ilmenitas concentrando-se próximos ao pólo FeTiO₃.

A Figura 13 relaciona os teores de TiO₂, Al₂O₃, MnO e MgO em função das concentrações de FeO_T, sendo as análises agrupadas em dois conjuntos distintos: o primeiro com TiO₂ superior a 80% (magnetitas) e o segundo com TiO₂ inferior a 50% (ilmenitas). As magnetitas exibem grande dispersão nos teores de Al₂O₃ e menor nos de TiO₂, MnO e MgO, sendo, contudo, difícil relacionar essas variações com o grau de evolução das rochas. Já no caso das ilmenitas, apresentando acentuada variação linear das proporções de MnO e MgO, com a de FeO_T mantida aproximadamente constante, é sugestivo o enriquecimento de MnO junto às rochas mais diferenciadas do maciço, os microssienitos.

Apatitas

Estes minerais ocorrem invariavelmente como cristais idiomórficos, de hábito prismático, seja como grãos isolados, seja como inclusões nas fases principais.

Análises químicas listadas no trabalho de Spinelli (2007) indicam que o seu teor de F é variável (1,03 a 1,73%), inexistindo, porém, qualquer correlação para os diversos grãos analisados ou mesmo para os diferentes tipos petrográficos. O conteúdo de Sr é ligeiramente maior nos álcali feldspato sienitos em relação aos quartzo-álca-

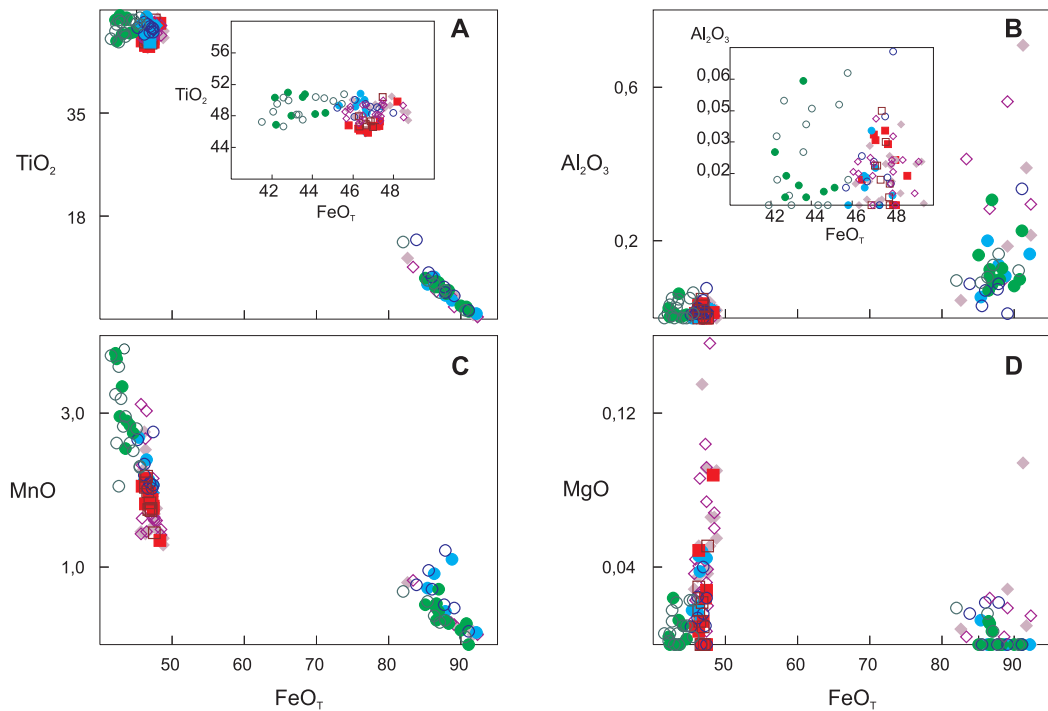


Figura 13. Diagrama relacionando TiO_2 , Al_2O_3 , MnO e MgO vs. FeO_T em magnetitas e ilmenitas das rochas alcalinas de Cananeia. Em A e B, o campo das ilmenitas encontra-se expandido para facilitar a visualização. Símbolos como na Figura 5.

li feldspato sienitos (respectivamente, 0 a 0,12% e inferior a 0,05% SrO), o inverso acontecendo no tocante à concentração dos elementos Terras Raras (La+Ce+Sm+Y). Nas primeiras rochas, ela passa de 0,50 a 2,25% e nas segundas de 2,25 a 3,60%.

Em geral, os diagramas de variação multielementares empregados mostram-se pouco conclusivos à vista da grande dispersão dos pontos, com a única exceção residindo no CaO vs. ETR (Figura 14), onde se nota evidente correlação negativa para as apatitas dos dois tipos litológicos principais. Nos álcali feldspato sienitos, o mineral é caracteristicamente mais rico em CaO e pobre em ETR, quando comparado ao das rochas mais evoluídas do maciço.

SEQUÊNCIA DE CRISTALIZAÇÃO

Os dados químicos e as relações de natureza textural indicam que a sequência de cristalização dos minerais de Cananeia teve início com os acessórios (opacos, apatita, zircão e titanita), vindo a seguir os máficos. As evidências texturais demonstram também que a cristalização das biotitas é visivelmente posterior à dos anfibólios e, sem qualquer sombra de dúvida, à dos clinopiroxênios. As relações mostram ainda a íntima associação entre os dois últimos minerais, com os anfibólios originados invariavelmente a

partir da transformação dos clinopiroxênios. Como mencionado previamente, são reconhecidos cristais de anfibólio com as suas porções centrais formadas de clinopiroxênio. Por outro lado, não é possível concluir, com base nas relações mútuas dos dois minerais, se a cristalização da olivina (reliquiar) foi concomitante ou não à do clinopiroxênio. Aparentemente, pode ter precedido, porém a com-

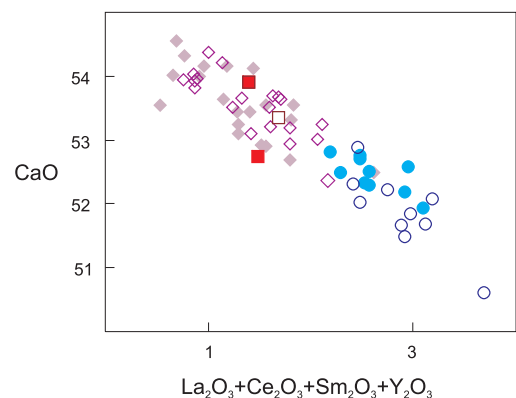


Figura 14. Diagrama reunindo CaO e ETR ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) em apatitas das rochas alcalinas do Morro de São João. Símbolos como na Figura 2.

posição eminentemente faiálica sugere que a sua formação se processou mais tardiamente. Uma segunda geração de opacos é também indicada a partir de evidências texturais, com os minerais, em geral na forma de agregados, se dispondo ao longo de fraturas e planos de clivagem do anfibólio e, notadamente, da biotita.

Já a cristalização dos principais félsicos (feldspato alcalino e plagioclásio) se deu logo após a dos máficos, à exceção de alguns tipos porfiríticos, onde os fenocristais de feldspato alcalino são claramente precoces, antecedendo, assim, aos ferromagnesianos. Plagioclásio, presente raramente como cristais isolados e não como produto de demisturação, é de formação anterior ao feldspato alcalino. Quartzo é o último dos minerais formadores da rocha, ocupando invariavelmente os interstícios dos demais.

Atividades de alteração tardi a pós-magmática são responsáveis pelas texturas de substituição nos principais minerais primários e pelas estruturas de exsolução encontradas nos feldspatos e opacos.

CONCLUSÕES

Feldspato alcalino mostrando ampla variação composicional, e representado por uma mesopertita de caráter predominantemente *hipersolvus*, é o principal mineral das rochas de Cananeia. A presença de plagioclásio, de composição labradorítica e pouco zonado, está restrita às variedades petrográficas menos evoluídas, caracterizando, assim, os litotipos *subsolvus*. Intercrescimentos micrográficos são pouco comuns, tendo sido reconhecidos somente nos quartzo-álcali feldspato sienitos de Morretes. Quartzo, em geral de ocorrência intersticial, está sempre presente.

Clinopiroxênios e anfibólios constituem os minerais ferromagnesianos mais abundantes, situando-se composicionalmente nos grupos cálcico, cálcico-sódico e sódico, em função do grau de diferenciação das rochas. As variações químicas - como confirmado pelo padrão do zoneamento, onde os núcleos dos cristais são mais ricos em Mg e mais pobres em Fe relativamente às bordas - sugerem uma linha evolutiva que se inicia por termos mais magnesianos junto aos álcali feldspato sienitos até os mais ferrosos, ou mesmo férricos, junto aos quartzo-álcali feldspato sienitos e microssienitos. No caso particular dos clinopiroxênios, as fases cálcicas estão representadas predominantemente por hedembergita, com augita subordinada, e no dos anfibólios, por magnésio-hornblenda; já as fases cálcico-sódicas correspondem, respectivamente, a egirina-augita e katforita, e as sódicas, respectivamente, a egirina-augita próxima ao campo da egirina e arfvedsonita. Biotitas, uma ferrobiotita do grupo da annita, e olivinas, praticamente uma faiálita pura, completam o conjunto dos minerais máficos. Opacos e apatita são os minerais aces-

sórios mais frequentes. Os primeiros consistem essencialmente em magnetita com lamelas exsolvidas de ilmenita, enquanto que o segundo em apatita com teor de F variável, em geral acima de 1%.

A sequência de cristalização dos minerais das rochas de Cananeia começa pelos acessórios, sendo seguida pelo plagioclásio cálcico e clinopiroxênio. A elevação da pressão de água parece ter levado à formação de anfibólio e biotita em substituição ao clinopiroxênio cálcico, que, por sua vez, se torna cálcico-sódico ou mesmo sódico com o aumento da diferenciação. Na sequência, tem lugar o aparecimento do feldspato alcalino e quartzo, o último claramente de cristalização mais tardia e preenchendo os vazios deixados pelos outros minerais. A presença de uma segunda geração de opacos é fortemente sugerida pela sua ocorrência ao longo de fraturas e planos de clivagem dos filossilicatos e do anfibólio. As relações texturais não são conclusivas quanto às relações entre a olivina e o clinopiroxênio, embora a composição do primeiro ($Fa_{98.97}$) evidencie a sua formação mais tardia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Procs. 01/10714-3 e 07/57461-9, beneficiário C. B. Gomes) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. F. M. Condicionamento tectônico do magmatismo alcalino mesozóico do sul do Brasil e do Paraguai. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 43, p. 835-836, 1971.
- ALVES, F. R. *Contribuição ao conhecimento geológico e petrológico da Ilha de Búzios, SP*. 1986. 274 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- BUDDINGTON, A. F.; LINDSLEY, D. H. Iron-titanium oxide minerals of synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, v. 5, p. 310-357, 1964.
- CARMICHAEL, I. S. E. The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 5, p. 310-357, 1974.
- CAWTHORN, R. G.; COLLERSON, K. D. The recalculation of pyroxene end-member parameters and estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *American Mineralogist*, v. 59, p. 1203-1208, 1974.

- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2. ed. London: Longman, 1992. 696 p.
- DROOP, G. T. R. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, v. 51, p. 431-435, 1987.
- ENRICH, G. A. R. *Petrogênese da suíte alcalina da Ilha Monte de Trigo, SP*. 2005. 229 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ENRICH, G. A. R.; AZZONE, R. G.; RUBERTI, E.; GOMES, C. B.; COMIN-CHIARAMONTI, P. Itatiaia, Passa Quatro and São Sebastião island, the major alkaline syenitic complex from Serra do Mar region. In: COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B. (Ed.) *Mesozoic to cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Plataform*. São Paulo: Edusp-Fapesp, 2005. p. 419-441.
- GIRET, A.; BONIN, B.; LEGER, J. M. Amphibole compositional trends in oversaturated and unsaturated alkaline plutonic ring-composition. *Canadian Mineralogist*, v. 18, p. 481-495, 1980.
- GOMES, C. B.; BARBIERI, M.; BECCALUVA, L.; BROTZU, P.; CONTE, A.; GARBARINO, C.; MACCIOTTA, G.; MELLUSO, L.; MORBIDELLI, L.; RUBERTI, E.; SCHEIBE, L. F.; TAMURA, R. M.; TRAVERSA, G. Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil: 2, The Tunas massif, state of Paraná. *Geochimica Brasiliensis*, v. 1, p. 201-234, 1987.
- HAGGERTY, S. E. Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In: RUMBLES, D. (Ed.) *Oxide minerals. Reviews in Mineralogy*, v. 3, p. 101-300, 1976.
- HASUI, Y.; DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C. D. R.; BISTRICHI, C. A. Embasamento pré-cambriano em São Paulo. In: ALMEIDA, F. M. F.; HASUI, Y.; LARSEN, L. M. Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Illimaussaq Intrusion, South Greenland. *Journal of Petrology*, v. 17, p. 258-290, 1976.
- LEAKE, B. E. *Nomenclature of amphiboles*. Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *European Journal of Mineralogy*, v. 9, p. 623-651, 1997.
- MORIMOTO, N. Nomenclatura de piroxênios. Tradução do original *Nomenclature of pyroxenes* por GARDA, M. G.; ATENCIO, D. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 20, p. 318-328, 1990.
- MOTOKI, A. *Geologia e petrologia do maciço alcalino da Ilha de Vitória, SP*. 1986. 245 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- NEUMANN, E. R. Compositional relations among pyroxenes, amphiboles and other mafic phases in the Oslo region plutonic rocks. *Lithos*, v. 9, p. 85-109, 1976.
- O'HALLORAN, D. A. Ras ed Dom migrating ring complex: A-type granites and syenites from the Bayuda Desert, Sudan. *Journal of African Earth Sciences*, v. 3, p. 61-75, 1985.
- RIEDER, M. Nomenclature of the micas. *Mineralogical Magazine*, v. 63, p. 267-279, 1999.
- SCHUMACHER, J. C. The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles. In: LEAKE, B.E. *Nomenclature of amphiboles*. Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *European Journal of Mineralogy*, v. 9, p. 623-651, 1997.
- SOUSA, M. Z. A.; RUBERTI, E.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C. B. Alkaline magmatism from the Mato Grosso state: the Ponta do Morro complex. In: COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B. (Ed.) *Mesozoic to cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Plataform*. São Paulo: Edusp-Fapesp, 2005. p. 241-260.
- SPINELLI, F. P. *A intrusão alcalina de Cananéia, SP: características petrográficas e geoquímicas*. 2000. 37 f. Monografia (Trabalho de Formatura) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- SPINELLI, F. P. *As rochas alcalinas de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo: características petrográficas, mineralógicas e geoquímicas*. 2003. 134 f. Tese (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- SPINELLI, F. P. *As rochas alcalinas de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo: estudos mineralógicos, geoquímicos e isotópicos*. 2007. 139 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SPINELLI, F. P.; GOMES, C. B. A ocorrência alcalina de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo: geologia e geocronologia. *Boletim Geologia USP: Série Científica*, São Paulo, 2008 (submetido).

SPINELLI, F. P.; GOMES, C. B.; VELÁZQUEZ, V. F.; RICCOMINI, C.; COMIN-CHIARAMONTI, P. Considerações petrográficas e geoquímicas sobre a intrusão alcalina de Cananéia, litoral sul de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8.; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 1., 2001. Curitiba. *Anais... 2001* (CD-ROM).

SUGUIO, K.; TESSLER, M. G.; FURTADO, V. V.; ESTEVES, C. A.; SOUZA, L. A. P. Perfilagens geofísicas e sedimentação na área submersa entre Cananéia e Barra de Cananéia. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1., 1987. Cananéia. São Paulo: *ACIESP*, 1987. v. 2, p. 234-24 (Publicação, n. 54-II).

STEPHENSON, D. Alkali clinopyroxenes from nepheline syenites of the south Qôroq Centre, South Greenland. *Lithos*, v. 5, p. 187-201, 1972.

ULBRICH, H. H. G. J.; GOMES, C. B. Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth-Science Reviews*, v. 17, p. 135-154, 1981.

ULBRICH, H. H. G. J.; GARDA, G. M.; ULBRICH, N. M. Avaliação das idades K/Ar dos maciços alcalinos do Brasil sul-oriental e do Paraguai Oriental. *Boletim do IG-USP: Série Especial*, São Paulo, v. 9, p. 87-92, 1991.

VALENÇA, J. G. *Geology, petrography and petrogenesis of some alkaline igneous complexes of Rio de Janeiro State, Brazil*. 1978. 248 f. Tese (Doutorado) - University of Western Ontario, Ontario, 1980.