



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 440

**OPALAS GEMOLÓGICAS DO PIAUÍ: GÊNESE REVELADA POR
MICROTERMOMETRIA E MINERAIS ASSOCIADOS**

Dissertação apresentada por:

GISELE TAVARES MARQUES

Orientador: Prof. Marcondes Lima da Costa (UFPA)

**BELÉM
2014**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

Marques, Gisele Tavares, 1987-

Opalas gemológicas do Piauí: gênese revelada por microtermometria e minerais associados / Gisele Tavares Marques. – 2014.

xviii, 84 f.: il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Marcondes Lima da Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2014.

1. Opalas - Piauí. 2. Quartzo - Piauí. 3. Inclusões fluidas. 4. Mineralogia – Piauí. 5. Geoquímica – Piauí. I. Título.

CDD 22. ed. 553.873098122



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**OPALAS GEMOLÓGICAS DO PIAUÍ: GÊNESE REVELADA
POR MICROTERMOMETRIA E MINERAIS ASSOCIADOS**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
GISELE TAVARES MARQUES

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

Data de Aprovação: 25 / 09 / 2014

Banca Examinadora:

Prof. Marcondes Lima da Costa
(Orientador-UFPA)

Prof. Mário Luiz de Sá Carneiro Chaves
(Membro-UFMG)

Prof. Francisco Javier Rios
(Membro-CDNT/UFMG)

Àquele que para mim é um geólogo
exemplar, apaixonado pela profissão...
Dono de um caráter inquestionável,
exemplo de vida, de humanidade e de
um imenso coração... Minha fortaleza de
apoio e segurança, minha fonte de
inspiração... Àquele que me faz aprender
todos os dias, sempre com muita
determinação e alegria... Àquele que me
inspira... Claudio Nery Lamarão!

AGRADECIMENTOS

Por meio dessas palavras, deixo aqui registrados meus sinceros agradecimentos:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG/UFGA) pela infraestrutura e apoio financeiro para custeio de análises e participação em eventos.

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN/UFMG) pelo período em que utilizei o Laboratório de Inclusões Fluidas e Metalogênese. Em especial ao pesquisador Francisco Javier Rios, por ter sido um excelente orientador em apenas vinte dias, pelos ensinamentos, “puxões de orelha”, incentivo e compreensão das minhas dificuldades, além do apoio logístico e preocupação com o meu bem estar. Também aos pesquisadores James Vieira Alves, Mônica Elizetti de Freitas, Sônia Pinto Prates e Kazuo Fuzikawa por tamanha amabilidade quando estive em Belo Horizonte. À minha querida amiga e doutoranda Tatiana A. Fernandes de Lima pela amizade, constante alegria e pela doçura do seu “jeitinho mineiro”. Ao também doutorando Lucas E. Dias Amorim por estar sempre pronto a me ajudar no laboratório. Espero voltar em Belo Horizonte para agradecer-los pessoalmente!

Ao professor Aba I. Cohen Persiano e aos técnicos/pesquisadores Luis Rodrigues A. Garcia e Márcio de Almeida Flores, do Laboratório de Microanálises (LMA/UFMG), pela assistência durante a execução das análises de microsonda.

Ao professor Érico Rodrigues Gomes (IFPI) pela cessão das amostras e apoio durante a visita ao município de Pedro II (PI).

Ao professor Marcondes Lima da Costa por me apresentar as belas opalas do Piauí e pelas oportunidades concedidas durante esses oito anos no GMGA.

Ao Laboratório de Inclusões Fluidas (UFGA), especialmente ao meu querido professor Raimundo Netuno N. Villas, por me apresentar o fantástico universo das inclusões fluidas e me conceder total liberdade no laboratório. Pelas excelentes aulas, e conhecimentos transmitidos, mas, sobretudo, pela confiança e respeito. Também ao professor Régis Munhoz K. Borges por todo o auxílio prestado durante a execução do trabalho, pelas discussões, parceria científica, incentivo e amizade.

Ao Laboratório de Química Pesquisa pelo fornecimento de N₂ líquido, especialmente ao prestativo e estimado Manoel, sempre tão eficiente e cavalheiro.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM/UFGA) pela execução (sempre tão ágil) das análises mineralógicas por Difração de Raios-X.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV/UFGA) pela imensa e indispensável colaboração que, sem dúvida, enriqueceu este trabalho. Ao professor Claudio Nery Lamarão por confiar inteiramente em mim e me conceder total liberdade no laboratório para realização das análises, por me ensinar a utilizar o MEV, e sempre valorizar o meu trabalho, além das preciosas discussões e da parceria científica. Por ser um profissional admirável, no qual eu me espelho e me inspiro para seguir em frente. Mas principalmente pelo incentivo constante à minha carreira, pelo apoio fundamental nos momentos mais difíceis e pela enorme paciência com o meu lado chato, teimoso e perfeccionista que poucos conhecem. Também à técnica do LABMEV, Ana Paula P. Correa, pela paciência ao procurar as famosas esferas de sílica e inclusões, ouvindo minhas explicações empolgadas sobre as imagens de Catodoluminescência.

À equipe da Oficina de Laminação (UFGA), que prestou suporte essencial na preparação das minhas preciosas e frágeis amostras. Em especial à técnica e grande amiga Joelma de Jesus Lobo, meu anjo da guarda, que com suas mãos de fada confeccionou minhas lâminas com tanta perfeição, realizando os cortes impossíveis que eu solicitava. O sucesso deste trabalho também se deve a sua colaboração minha amiga, muito obrigada por tudo! Inclusive por nossas longas e agradáveis conversas...

Aos colegas do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA). À minha querida baixinha, companheira de guerra e quase irmã Suyanne Flávia S. Rodrigues, pelos longos oito anos de vida que dividimos, nos bons e maus momentos. Por todas as experiências, “faxinas e alergias” que compartilhamos exaustivamente, onde sempre tivemos o consolo mútuo e amizade. À querida Glayce Jholy S. da Silva Valente pelo respeito e companheirismo, mas principalmente pelo apoio e amizade. E claro, ao meu amigo de todas as horas, Alessandro Sabá Leite, com quem tive (e tenho) a honra de conviver. Pela sua inspiradora determinação diante de tantas dificuldades, respeito, companheirismo, pelo consolo ao dividir tantas angústias e decepções. Mas principalmente por ter sido o único que nunca me julgou, sempre acreditou na minha capacidade e tanto me apoiou, especialmente nos últimos meses, me incentivando para que terminássemos nossas dissertações juntos, com a mesma garra do começo do mestrado. Pois bem, terminamos! Que venham novos projetos!

Muito obrigada a todos vocês!

“Morre lentamente quem não troca de discurso, evita as próprias contradições.

Morre lentamente quem vira escravo do hábito, repetindo todos os dias o mesmo trajeto e as mesmas compras no supermercado. Quem não troca de marca, não arrisca vestir uma nova cor, não dá papo para quem não conhece.

Morre lentamente quem não vira a mesa quando está infeliz no trabalho, quem não arrisca o certo pelo incerto atrás de um sonho, quem não se permite, uma vez na vida, fugir dos conselhos sensatos.

Morre lentamente quem não viaja, quem não lê, quem não ouve música, quem não acha graça de si mesmo.

Morre muita gente lentamente, e esta é a morte mais ingrata e traiçoeira, pois, quando ela se aproxima de verdade, aí já estamos muito destreinados para percorrer o pouco tempo restante. Que amanhã, portanto, demore muito para ser o nosso dia. Já que não podemos evitar um final repentino, que ao menos evitemos a morte em suaves prestações, lembrando sempre que estar vivo exige um esforço bem maior do que simplesmente respirar.”

RESUMO

As opalas de Pedro II e Buriti dos Montes, no estado do Piauí, constituem as mais importantes ocorrências brasileiras dessa gema, tanto em termos de volume quanto pela qualidade gemológica, que é comparável à das famosas opalas australianas. No entanto, a informalidade na extração e comercialização destas opalas, assim como a falta de informações quanto à gênese destes depósitos não permitem a prospecção por novas jazidas e o estabelecimento de um certificado de procedência para as opalas do Piauí que permitisse sua inserção formal no mercado gemológico internacional. Alguns autores têm se dedicado ao estudo dessas opalas, revelando fortes evidências de sua origem hidrotermal, mas até então, nenhum trabalho abordou as características físico-químicas dos fluidos que teriam originado esses depósitos de opalas. Diante disso, o principal objetivo deste trabalho foi entender o sistema hidrotermal responsável pela gênese das opalas do Piauí, ou seja, caracterizar os fluidos que originaram a mineralização e mostrar sua relação com o contexto geológico da região. Os municípios de Pedro II e Buriti dos Montes se localizam na porção nordeste do estado do Piauí, a aproximadamente 230 km a leste da capital Teresina, e as ocorrências de opala se encontram na porção basal da Bacia do Parnaíba, constituindo veios e vênulas nos arenitos dos grupos Serra Grande (Buriti dos Montes) e Canindé (Pedro II), os quais são seccionados por soleiras e diques de diabásio da Formação Sardinha. Elas também ocorrem cimentando brechas e como depósitos coluvionares e de paleocanal. Associados às opalas, localmente encontram-se veios de quartzo, calcedônia, barita e hematita (ou goethita). De maneira geral, as opalas de Pedro II apresentam jogo de cores, são predominantemente brancas ou azuladas com aspecto leitoso, semitranslúcidas a opacas e com inclusões sólidas pouco aparentes. Em contrapartida, as opalas de Buriti dos Montes não apresentam jogo de cores, a cor varia entre amarelo claro e vermelho amarronzado, são semitransparentes a translúcidas e contêm grande variedade de inclusões sólidas. Os dados obtidos revelam que as opalas de Pedro II são tipicamente do tipo amorfo (opala-A), enquanto as opalas de Buriti dos Montes variam entre amorfas e cristobalita-tridimita (opala-CT). Na opala preciosa, o típico jogo de cores é causado pelo arranjo regular das esferas de sílica que as constituem. A ausência de cimento opalino entre as esferas reforça a beleza desse efeito. Em contrapartida, as opalas laranja não apresentam jogo de cores, mas têm maior transparência devido ao diminuto tamanho das esferas. As inclusões sólidas também produzem belos efeitos nas opalas estudadas, principalmente na variedade laranja, que é mais transparente. Além disso, o conjunto de inclusões sólidas revela características intrínsecas aos processos hidrotermais que originaram as opalas estudadas.

Agregados botrioidais, dendríticos e nodulares são exemplos de inclusões formadas por fragmentos dos arenitos hospedeiros carregados pelos fluidos hidrotermais que geraram as opalas. As inclusões sólidas também têm relação direta com a cor das opalas. Nas opalas de Buriti dos Montes, os tons de vermelho, laranja e amarelo são produzidos pela dissolução parcial das inclusões constituídas por oxihidróxidos de Fe. De maneira semelhante, a cor verde nas opalas preciosas está relacionada aos microcristais de Co-pentlandita inclusos nas mesmas. O conjunto de minerais associados às opalas conduz a uma assinatura mineralógico-geoquímica marcada pelos elevados teores de Fe e Al nas opalas com inclusões de hematita/goethita e caulinita, e assim também com aumento considerável dos teores de elementos terras raras nas opalas em que se concentram as inclusões de caulinita e apatita. Entre os elementos-traço, Ba é o mais abundante, e provavelmente foi incorporado pelo fluido hidrotermal, tendo em vista que veios de barita são encontrados com frequência nessa região da Bacia do Parnaíba. Várias feições como estruturas de fluxo nas opalas, corrosão e dissolução parcial dos cristais de quartzo hialino e de inclusões mineralógicas, vênulas de quartzo hidrotermal sobrecrescidas aos grãos detríticos, e zoneamento dos cristais de quartzo confirmam que essas opalas têm origem hidrotermal. A ruptura do Gondwana teria provocado um vasto magmatismo básico fissural, que por sua vez foi responsável pelo aporte de calor que gerou as primeiras células convectivas de fluidos quentes. A água contida nos arenitos certamente alimentou o sistema e se enriqueceu em sílica através da dissolução parcial ou total dos próprios grãos de quartzo dos arenitos. Este fluido hidrotermal foi posteriormente aprisionado em sistemas de fraturas e nelas se resfriou, precipitando a opala e minerais associados.

Palavras-chave: Gênese, Sistema Hidrotermal, Opala, Quartzo, Inclusões Sólidas, Inclusões Fluidas

ABSTRACT

Opals from Pedro II and Buriti dos Montes, in the Piauí State, are the most important occurrences of this gemstone in Brazil, both in terms of volume and -gemological quality that is comparable to the famous Australian opals. However, informality in the extraction and marketing of these opals, as well as the lack of information about the genesis of these deposits do not permit prospecting for new deposits, and the establishment of a certificate of origin for Piauí opals, would allow their formal participation in the international gemological market. Some authors have been studied these opals, revealing strong evidences of their hydrothermal origin, but until now, no work discussed the physico-chemical characteristics of the fluids that would have originated these opals deposits. Thus, the main objective of this work was to understand the hydrothermal system responsible for the genesis of opals from Piauí, i.e., to characterize the fluids that originated the mineralization and show its relationship with the geological context of this region. Pedro II and Buriti dos Montes counties are located in the northeastern portion of the Piauí State, at approximately 230 km east of the capital Teresina. The opal occurrences are on the basis of the Parnaíba Basin, constituting veins and veinlets in the sandstones of the Serra Grande (Buriti dos Montes) and Canindé (Pedro II) groups, which are cut by diabase sills and dikes of the Sardinha Formation. They also occur in cementing breccias and as colluvial and paleochannel deposits. Associated to opals, locally there are veins of quartz, chalcedony, barite and hematite (or goethite). In general, opals from Pedro II present play-of-color, are mostly white or bluish with a milky appearance, semitranslucent to opaque, and have solid inclusions little bit apparent. In contrast, orange opals from Buriti dos Montes do not show play-of-color, their color ranges from light yellow to brownish red, they are semitransparent to translucent, and contain a large variety of solid inclusions. The obtained data reveal that the opals from Pedro II are typically of amorphous type (opal-A), while the opals from Buriti dos Montes range between amorphous and cristobalite-tridymite (opal-CT). In the precious opals, the typical play-of-color is caused by the regular arrangement of the silica spheres that constitute them. The absence of opaline cement among the spheres reinforces the beauty of this effect. On the other hand, the orange opals do not show play-of-color, but they have greater transparency due to the small size of the spheres. The solid inclusions also produce beautiful effects in the studied opals, mainly in the orange variety that is more transparent. Besides this, the solid inclusions set reveals intrinsic characteristics to hydrothermal processes that originated the studied opals. Botryoidal, dendritic and nodular aggregates are examples of inclusions formed by fragments of the host

sandstones, which were carried by the hydrothermal fluids that generated the opals. In the opals from Buriti dos Montes, the red, orange and yellow hues are produced by the partial dissolution of the Fe oxy-hydroxides inclusions. Similarly, the green color in the precious opals is related to Co-pentlandite microcrystals included in them. The set of minerals associated to opals leads to a mineralogical-geochemical signature marked by high contents of Fe and Al in opals with hematite/goethite and kaolinite inclusions, such as the considerable increase in the rare earth elements contents, in the opals that have kaolinite and apatite inclusions. Among the trace elements, Ba is the most abundant, and it probably was incorporated to hydrothermal fluid, considering that veins of barite are frequently found in this region of Parnaíba Basin. Some features such as flow structures in the opals, corrosion and partial dissolution in the hyaline quartz crystals and mineralogical inclusions, hydrothermal quartz veinlets that overgrew to detrital grains, and zoning in the quartz crystals, confirm that these opals have hydrothermal origin. The Gondwana rupture would have caused a wide fissural basic magmatism, which was the responsible for the heat supply that generated the first convective cells of hot fluids. The water contained in the sandstones certainly filled the system and enriched in silica through partial or total dissolution of the quartz grains of sandstones. This hydrothermal fluid was subsequently hosted and cooled in the fracture systems, precipitating the opal and associated minerals.

Keywords: Genesis, Hydrothermal System, Opal, Quartz, Solid Inclusions, Fluid Inclusions

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1.1 – Mapa de localização dos municípios de Pedro II e Buriti dos Montes (Piauí).....	4
Figura 2.1 – Mapa da Província Parnaíba. Modificado de Pedreira da Silva <i>et al.</i> (2003).....	10
Figura 2.2 – Mapa geológico da região dos municípios de Pedro II e Buriti dos Montes (Piauí). Modificado de CPRM (2006).....	11
Figure 1: A, B - Subspherulitic arrangement of the orange opals, whose cementation generates a massive aspect. Secondary electron images obtained using SEM. Scale bar = 1.5 μm	23
Figure 2: Opals from Buriti dos Montes with the main solid inclusions and associated features. A - bubble with tension fracture, B - white opal bubble with Fe oxyhydroxides in the center, C - botryoidal-columnar inclusion with tension fractures, D - dendrites, E - lamellar inclusions with botryoidal terminations, F - helicitic inclusions with dry fractures, G - sealed fractures in red opal, H - red patch in orange opal. Scale bar = 1 mm.....	24
Figure 3: A, B - X-ray diffraction diagrams showing the different order-disorder degrees of the studied opals, with variation between opal-A and CT, and intermediate levels, from the base upwards. Kln - kaolinite, Opl - opal, Qz - quartz (abbreviations of mineral names based on Whitney & Evans, 2010).....	25
Figure 4: A, B - Pseudomorphs of gypsum or barite included in orange opals. Secondary electron images obtained using SEM. Scale bar = 5 μm	25
Figure 5: A, B - Detrital quartz grains (Qz1) of sandstones that host the opal mineralization with hydrothermal quartz overgrowth (Qz2). C - Euhedral quartz crystal (Qz3) with internal concentric zoning. Cathodoluminescence images obtained using SEM. Scale bar = 100 μm . Qz - quartz (abbreviations of mineral names based on Whitney & Evans, 2010).....	26
Figure 6: A - Multi-elements diagram with the distribution of trace elements in the opals. Trace element concentrations (ppm) are relatively higher in sample GB 4. B - Diagram showing the distribution of REE in these opals and considerable enrichment in sample GB 4. The contents were normalized by chondrite of Taylor & McLennan (1985).....	26
Figura 1: Transição do aspecto maciço ao subsferulítico, produzido pela cimentação entre as esferas que constituem as opalas. Imagem de elétrons secundários obtida em MEV.....	31
Figura 2: Imagens de inclusões tipo bolhas nas opalas laranja de Buriti dos Montes. A e B: Bolhas que lembram a uma cabeça de soldado portando capacete, por exemplo. C: Bolha cujo aspecto concrecionário lembra as suturas de uma bola de futebol. D: Secção transversal de uma bolha preenchida por opala branca e óxihidróxido de ferro	

no núcleo.....	32
Figura 3: Inclusões tipo botrioidais que espacialmente lembram recifes de corais (A), e feições ligeiramente colunares como estalactites e estalagmites (B e C).....	33
Figura 4: Inclusões dendríticas disseminadas em opala amarela (A e C), e associadas a fraturas. Apresentam iridescência (B). Algumas das inclusões agregam dendritos e botrióides, originando formas mais complexas e com aspecto cavernoso.....	34
Figura 5: As fraturas cicatrizadas estão representadas nas figuras A e B, e as fraturas secas e de tensão em C e D, onde aparecem associadas a inclusões botrioidais.....	34
Figura 6: Inclusões lamelares com terminação botrioidal colunar em opala amarela.....	35
Figura 7: A: Zonação de cor laranja e amarela em opala de cor básica vermelha. B: Mancha de cor vermelha em opala de cor básica laranja.....	35
Figura 8: A: Microcristais de quartzo inclusos em opala laranja. B: Inclusões nodulares nas cores marrom e branca. C: Aglomerados de fios ou agulhas que constituem as inclusões em teia ou helicíticas. D: Tubos preenchidos por material arenoso de cor marrom inclusos em opala laranja.....	36
Figura 9: Inclusão do tipo teia composta por hematita, imagem de elétrons retroespalhados (ERE) em MEV. É possível observar o contorno da inclusão por uma borda de reação de opala, onde os teores de Fe são mais altos em relação à opala circundante, formada provavelmente pela interação entre a inclusão e o fluido, por dissolução parcial das bordas do material incluso.....	37
Fig. 1 Simplified geological map of the northeast of the Piauí State where are located the opal deposits from Pedro II and Buriti dos Montes (modified after CPRM 2006)....	43
Fig. 2 Silica spheres that forming the internal structure of Pedro II (a, b) and Buriti dos Montes (c, d) opals in SEM images obtained in fresh surfaces of opal samples. Scale bar = 3 μ m.....	46
Fig. 3 Comparison of XRD patterns of Pedro II (a) and Buriti dos Montes (b) opals. The order-disorder degrees increase from base to upwards. Mineral names according to Witney and Evans (2010).....	47
Fig. 4 Main types of solid inclusions in samples of precious (a-g) and orange opals (h-o). a – Precious opal with bluish play-of-color venules hosted in diabase, where is not possible to identify any inclusion. b – Green and white opal sample with small hollandite inclusions (black points). c – Hollandite dendrite into precious opal with bluish green play-of-color. d – Precious opal samples with multicolor play-of-color and without apparent solid inclusions. e – Pale greenish opal with white patches, which contain hollandite dendrites in the center, and apatite microcrystals in the white cavities in the basis of image. f – Bluish opal with pyrite microcrystals included (dark patches). g – Green opal with reddish play-of-color and dark patches formed by Copentlandite microcrystals agglomerated. h, i – Bubbles with micro-concretionary aspect into yellow opal samples. j – Quartz microcrystals included in orange opal. k – Fe-oxyhydroxides dendrites included in yellow opal. l – Botryoidal inclusions surrounded by tension fractures into orange opal. m – Orange opal sample with lamellar inclusions. n – Helicite inclusions into orange opal. o – Red patch in yellow opal. Scale bar = 2 mm.....	49

- Fig. 5 Dispersion diagrams of oxides (Al_2O_3 , Fe_2O_3 and CaO) and H_2O in relation to SiO_2 , showing that the sample GB 4 is the most enriched in Al and Fe, whereas the samples from Pedro II have the highest contents of Ca, and all the samples are very similar in water..... 50
- Fig. 6 Distribution of the main trace elements in Piauí opals, displaying the highest contents of Ba, which reach 1373 ppm in GB 4 sample..... 51
- Fig. 7 REE diagram showing that GB 4 and GP 22-2 samples are the most enriched in LREE and HREE, respectively. The contents were normalized by chondrite of Taylor and McLennan (1985)..... 52
- Fig. 8 Quartz crystals in SEM-CL images. a – Detrital quartz grains (Qz1) of ore host sandstones. b – Edges partially corroded of detrital quartz grain (Qz1), which is surrounded by small venules of hydrothermal quartz (Qz2). c, d – Hydrothermal quartz overgrowth (Qz2) modifying the original shape of detrital quartz grains (Qz1). e, f, g, h – Large euhedral crystals of hydrothermal quartz (Qz3), whose growth zoning show various intensities of luminescence. i – Healed fractures by non-luminescent quartz (Qz4) in Qz3 crystal. j – Dissolution/corrosion textures (Qz5) completely stopping Qz3 zoning. The numbers into circles represent some points analyzed by electron microprobe and that are summarized in Table 1. Scale bar = 100 μm . Mineral names according to Whitney and Evans (2010)..... 54
- Fig. 9 a, b – Frequency histograms to the measurements of Te showing that H_2O – NaCl – KCl and H_2O – NaCl – KCl – CaCl_2 are the main components of Pedro II (a) and Buriti dos Montes (b) fluid systems. c – T_{mICE} versus Te diagram emphasizing the variation of T_{mICE} to each fluid system identified on both deposits. d, e – Distribution of Th_T data in frequency histograms revealing two main intervals of fluids trapping to Pedro II (d), and only one to Buriti dos Montes (e). PII = Pedro II, BM = Buriti dos Montes..... 59
- Fig. 10 Salinity versus Th_T diagram suggesting at least two different fluids. Dashed area represents the group formed by fluid inclusions on samples from Buriti dos Montes with low Th_T and salinity. Dashed arrow indicates a dilution trend related to other fluid from Pedro II, with initially high Th_T and salinity. PII = Pedro II, BM = Buriti dos Montes..... 61
- Fig. 11 a – Photomicrographs and SEM images showing that the color patches into green opal are formed by Co-pentlandite microcrystals agglomerated, which also were identified by XRD and EDS analysis. b – XRD pattern indicating microcrystals of F-apatite and pentlandite as the main components of the white and green zones on the green opals from Pedro II. Black scale bar = 2 mm, white scale bar = 3 μm . Mineral names according to Whitney and Evans (2010)..... 64
- Fig. 12 a – Photomicrograph showing that the Fe contents is higher than 2000 ppm in zonings of orange color (black points) and lower than 2000 ppm in the surrounding opal (white points). b – Solid inclusion composed by Fe-oxyhydroxides in opal. It is possible to observe a reaction border in the contact zone between the inclusion and host opal, formed by partial dissolution of this inclusion. This aspect is confirmed by

Fe contents that decrease in the surrounding opal (white points). All analyzes were performed by SEM-EDS on samples from Buriti dos Montes and are expressed in ppm. Black scale bar = 1 mm, white scale bar = 100 μ m..... 65

Fig. 13 Schematic model summarizing the main process involved in the genesis of Piauí opal deposits. a, b – Firstly, the sedimentary rocks of Parnaíba Basin were intercepted by diabase sills and dikes of the Sardinha Formation. C – In follow, the heat generated by this, in addition to the water and silica available, starts the hydrothermal fluids circulation, through fractures and porosity of the sandstones. D – The hydrothermal fluids were subsequently focused in the fractures and deposited as opal and quartz, and their mineral inclusions..... 70

TABELAS

Table 1 Al and Ti elemental concentration (ppm) in relation to CL-intensity into quartz crystals analyzed by electron microprobe. Al and Ti limits of detection (LOD) = 50 ppm..... 56

Table 2 Summary of the properties of fluid inclusions analyzed. N = number of fluid inclusions analyzed, Sal = salinity, Ts_S = sylvite dissolution temperature, P = primary fluid inclusions, PS = pseudosecondary fluid inclusions..... 60

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	2
1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	3
1.3 JUSTIFICATIVA.....	3
1.4 OBJETIVOS.....	5
1.5 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	5
2 AS OPALAS DO PIAUÍ.....	6
2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO.....	7
2.1.1 A Província Parnaíba.....	7
2.1.2 A Bacia do Parnaíba.....	8
2.2 MODO DE OCORRÊNCIA.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1 MATERIAIS.....	15
3.2 MÉTODOS.....	15
3.2.1 Procedimentos analíticos.....	16
3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	16
3.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX).....	16
3.2.1.3 Espectrometria de Massa com Plasma Induzido e Emissão Ótica (ICP-MS/OES).....	17
3.2.1.4 Microsonda Eletrônica (ME).....	17
3.2.1.5 Petrografia das Inclusões Fluidas.....	17
3.2.1.6 Microtermometria.....	17
4 INCLUSÕES MINERALÓGICAS.....	18
4.1 ARTIGO: ORANGE OPALS FROM BURITI DOS MONTES, PIAUÍ: SOLID INCLUSIONS AS GENETIC GUIDES.....	19
Resumo.....	20

Abstract	20
Introduction	20
Localization and access.....	21
Geological context and occurrence.....	21
Materials and methods	21
Optical stereomicroscopy.....	21
X-Ray Powder Diffraction (XRD).....	21
Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).....	22
Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS/CL).....	22
Opals structure	22
Solid inclusions morphology	23
Mineralogical characterization	24
Chemical composition	26
Discussion and conclusions	26
References	27
4.2 ARTIGO: AS FASCINANTES INCLUSÕES SÓLIDAS DAS OPALAS LARANJA DE BURITI DOS MONTES (PI).....	29
Introdução	31
Materiais e métodos	31
A estrutura das opalas	31
As inclusões sólidas	32
Bolhas.....	32
Botrioidais.....	33
Dendríticas.....	33
Fraturas.....	34
Lamelares ou tabulares.....	35
Manchas de cor.....	35
Microcristais.....	35
Nodulares.....	35
Helicíticas ou teias.....	35
Tubos ou canais.....	35
Origem das opalas laranja	36
Conclusões	37
Referências bibliográficas	37
5 INCLUSÕES FLUIDAS: SISTEMA HIDROTHERMAL	38
5.1 ARTIGO: HYDROTHERMAL SYSTEM OF PEDRO II AND BURITI DOS MONTES (PIAUI, BRAZIL): A GENETIC MODEL FOR GEMOLOGICAL OPALS.....	39
Abstract	40
Introduction	40
Geological setting	41

Analytical methods	44
Results	45
Internal morphology and order-disorder of opals.....	45
Morphology and mineralogy of solid inclusions.....	47
Chemical composition of opals.....	50
Morphology and chemistry of associated quartz.....	52
Fluid inclusions.....	56
<i>Petrography</i>	56
<i>Fluid composition</i>	57
Discussion	62
Opal crystallinity and gemological properties.....	62
Solid inclusions as causal agents for color in opals.....	62
Hydrothermal origin.....	66
A genetic model for Piauí opals.....	68
Conclusions	72
Acknowledgments	72
References	73
6 CONCLUSÕES	78
REFERÊNCIAS	81

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A opala é uma das gemas mais apreciadas em todo o mundo, por sua beleza singular e raridade, especialmente quando apresenta jogo de cores, o que torna seu valor comercial ainda maior. O nome opala, que no sânscrito significa pedra preciosa, já traduz em si a imponência desta gema. No cenário mundial, onde as maiores ocorrências de opala com qualidade gemológica são restritas, a Austrália é o maior produtor, com 90-95% do total. Brasil, Estados Unidos, Honduras, Japão, Etiópia e México são os demais participantes deste mercado. No Brasil, as ocorrências de opala encontram-se nos estados do Rio Grande do Sul e do Pará, mas o Piauí detém a maior parcela da produção nacional, concentrada nos municípios de Pedro II e Buriti dos Montes, onde são extraídas as variedades preciosa e laranja, respectivamente. As opalas do Piauí constituem as mais importantes ocorrências brasileiras, também por sua qualidade gemológica, que é tão expressiva quanto à das famosas opalas australianas.

Desde a década de 1970, vários autores discutem a gênese das opalas do Piauí. Segundo Oliveira *et al.* (1979), os diabásios teriam exercido a função de armadilhas impermeáveis para as águas subterrâneas, e esse aprisionamento teria provocado a dissolução da sílica das rochas envolvidas, e posterior precipitação como opala. Rosa (1988) também associou a formação das opalas a processos lateríticos. No entanto, este autor realizou um dos primeiros estudos completos sobre as opalas do Piauí, contribuindo principalmente na petrografia e relações de contato das rochas relacionadas às ocorrências de opala, nos principais garimpos e diversas localidades em que elas são encontradas.

Nem & Urbano Filho (1974) e Oliveira & Soares Filho (1983) relacionaram a gênese das opalas com as soluções emanadas pelos diabásios. As mesmas ocorrências de opala foram estudadas posteriormente por Gomes (1990) e este, no entanto, descartou a contribuição laterítica para a gênese das opalas, assumindo então a hipótese de origem hidrotermal. Mais recentemente, Gomes (2002), Gomes & Costa (2001a, 2001c, 2007), Marques (2011) e Marques *et al.* (2012), investigaram as opalas do Piauí e concluíram que elas se formaram em decorrência de atividades hidrotermais desencadeadas por intrusões de diabásios da Formação Sardinha em rochas sedimentares dos grupos Serra Grande e Canindé, da Bacia do Parnaíba.

As inclusões sólidas, descritas inicialmente por Gomes (2002) e posteriormente, de maneira mais detalhada por Marques (2011), a assinatura geoquímica marcada pela relativa abundância de Ba na opala laranja (Gomes 2002; Marques 2011) e o zoneamento composicional no interior dos cristais de quartzo que acompanham as opalas são os principais indícios de que a formação das mesmas resultou de processos hidrotermais. Entretanto, até

então, não havia trabalhos sobre as características físico-químicas dos fluidos hidrotermais que teriam originado esses depósitos de opalas. Assim, na tentativa de elucidar as questões que ainda existem a respeito da gênese das opalas Piauí, como a composição e temperatura dos fluidos geradores, esta pesquisa aborda os processos que originaram as mesmas, com base em microtermometria e no estudo dos principais minerais associados.

1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Os municípios de Pedro II e Buriti dos Montes se localizam na porção nordeste do estado do Piauí, a aproximadamente 230 km a leste da capital Teresina (Figura 1.1). O acesso pode ser feito pelas rodovias federais e estaduais que cortam a região. A partir de Teresina, segue-se pela BR-343 até Piripiri, e de lá pela BR-404 até Pedro II. Ou ainda, partindo de Teresina, pode-se seguir pela BR-343 até o município de Campo Maior, de onde a viagem prossegue pela PI-115 até Castelo do Piauí, seguindo pela PI-407 até Buriti dos Montes.

1.3 JUSTIFICATIVA

As jazidas de opala preciosa e laranja, de Pedro II principalmente, e Buriti dos Montes, conferem ao estado do Piauí uma fonte de renda complementar a sua economia, devido a sua alta qualidade gemológica. No entanto, a informalidade na extração e comercialização destas opalas, impede um maior controle da produção, assim como a falta de informações quanto à origem e desenvolvimento destes depósitos na região não permitem a prospecção por novas jazidas. Além do que, a identificação dos processos genéticos e características morfológicas e composicionais, por exemplo, poderia permitir o estabelecimento de uma assinatura mineralógica-geoquímica que servisse como instrumento para a criação de um certificado de procedência para as opalas do Piauí, e dessa forma estabelecê-las formalmente no mercado gemológico internacional.

Atualmente, uma grande contribuição a respeito da gênese dessas opalas foi dada por vários autores como Gomes (2002) e Marques (2011), que definem a origem dessas opalas como hidrotermal. Porém, ainda não se conhecia até então as características físico-químicas dos fluidos hidrotermais que as geraram. Nesse contexto, o presente trabalho discute a gênese das opalas do Piauí com base em microtermometria, inclusões minerais e outros minerais associados, e certamente fornecerá contribuições significativas para elucidar a origem dessas opalas, sua relação com o contexto geológico local e implicações pertinentes, subsídios para a prospecção de novos depósitos, além de apoiar um futuro estabelecimento de certificação.

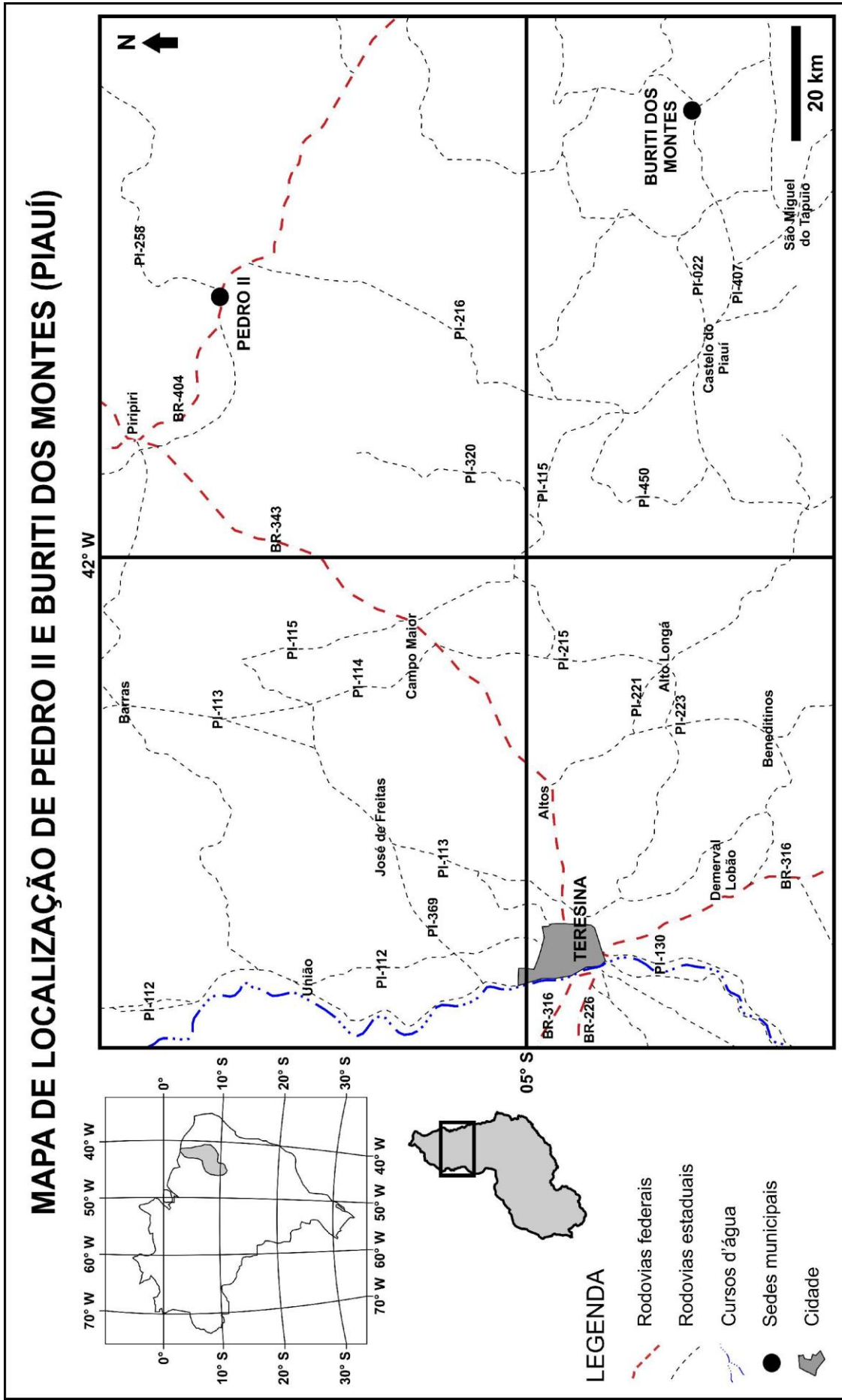


Figura 1.1 – Mapa de localização dos municípios de Pedro II e Buriti dos Montes (Piauí).

1.4 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi entender o sistema hidrotermal responsável pela gênese das opalas do Piauí, ou seja, caracterizar os fluidos que originaram a mineralização, as inclusões mineralógicas e minerais associados, assim como determinar a assinatura mineralógico-geoquímica das opalas e mostrar sua relação com o contexto geológico da região. Os objetivos específicos foram:

- Estimar as temperaturas de formação das opalas e quartzo associado;
- Caracterizar as condições físico-químicas dos fluidos hidrotermais que originaram os depósitos, como composição, salinidade e densidade;
- Estabelecer possíveis relações entre as famílias de inclusões fluidas e zonas de crescimento do quartzo;
- Caracterizar as inclusões mineralógicas e minerais associados;
- Aprimorar o modelo genético proposto por Marques (2011) a partir da integração dos dados microtermométricos, micromorfológicos, mineralógicos e geoquímicos.

1.5 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação de mestrado, intitulada “Opalas gemológicas do Piauí: gênese revelada por microtermometria e minerais associados”, está estruturada em seis capítulos. O Capítulo 1 corresponde à parte introdutória, onde é apresentada a justificativa para sua realização, assim como a localização da área estudada, objetivos propostos, entre outros itens. O Capítulo 2 apresenta o contexto geológico onde estão inseridas as ocorrências de opala estudadas. No Capítulo 3 são descritos os métodos analíticos empregados nesta pesquisa. O Capítulo 4 versa sobre as inclusões mineralógicas nas opalas de Buruti dos Montes, através do artigo aceito para publicação na REM “**ORANGE OPALS FROM BURITI DOS MONTES, PIAUÍ: SOLID INCLUSIONS AS GENETIC GUIDES**”, e o publicado em 2012 na Diamond News “**AS FASCINANTES INCLUSÕES SÓLIDAS DAS OPALAS LARANJA DE BURITI DOS MONTES (PI)**”. O Capítulo 5 aborda o sistema hidrotermal que originou as opalas, através do artigo submetido à Mineralium Deposita “**HYDROTHERMAL SYSTEM OF PEDRO II AND BURITI DOS MONTES (PIAUI, BRAZIL): A GENETIC MODEL FOR GEMOLOGICAL OPALS**”. O Capítulo 6 traz as principais conclusões como um todo. As referências bibliográficas são apresentadas ao final deste volume.

CAPÍTULO – 2

AS OPALAS DO PIAUÍ

2 AS OPALAS DO PIAUÍ

As classificações a respeito de tipos de opala são muito diversificadas, pois seguem vários parâmetros como a cor, gênese, padrão de jogo de cores e muitas outras categorias e subcategorias. Eckert (1997), no entanto, simplifica essas variações em apenas dois tipos de opala, a preciosa e a comum. A diferença entre ambas é o efeito ótico denominado jogo de cores, presente na opala preciosa e ausente na comum. Com base nessa classificação, a opala laranja, tipicamente encontrada em Buriti dos Montes, é uma opala comum (não preciosa), ou seja, sem jogo de cores, cuja cor predominante é a laranja. Ao contrário, a opala preciosa de Pedro II tem como característica principal o jogo de cores.

De maneira geral, as opalas de Pedro II apresentam jogo de cores, são predominantemente brancas ou azuladas com aspecto leitoso, semitranslúcidas a opacas e não apresentam inclusões sólidas aparentes, com exceção de alguns dendritos que se destacam pela coloração escura nas variedades menos opacas. Em contrapartida, as opalas de Buriti dos Montes não apresentam jogo de cores, a cor varia entre amarelo claro e vermelho amarronzado, são semitransparentes a translúcidas e contêm grande variedade de inclusões sólidas, dentre as quais, algumas se assemelham a inclusões encontradas em opalas mexicanas, também conhecidas internacionalmente.

Sauer (1982) descreve as ocorrências de Pedro II como as únicas áreas produtoras de opala preciosa no Brasil, trabalhadas desde meados de 1960. Segundo Gomes & Costa (2001b), há notícias informais de que as opalas tenham sido explotadas de forma intermitente no Piauí desde a década de 1940, alternadamente por empresários e/ou garimpeiros piauienses, cearenses e mineiros, por meio de técnicas e instrumentos rudimentares.

2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1.1 A Província Parnaíba

As jazidas e ocorrências de opalas do Piauí se encontram na porção basal da Bacia do Parnaíba, que faz parte da Província Parnaíba. Esta província é limitada a norte pelo Arco Ferrer-Urbano Santos-Guamá, a leste pela Falha de Tauá, a noroeste pelo Arco Tocantins, a oeste pelo Lineamento Tocantins-Araguaia, e a sudeste pelo Lineamento Senador Pompeu (Góes 1995).

Conforme Pedreira da Silva *et al.* (2003), a Província Parnaíba é formada por quatro sítios deposicionais denominados como Bacia do Parnaíba, Bacia das Alpercatas, Bacia do Grajaú e Bacia do Espigão-Mestre (Góes 1995; Rosseti 2001). Essas bacias são separadas por discordâncias, as quais coincidem com as que limitam as superseqüências propostas por Góes

& Feijó (1994) para a Bacia do Parnaíba. Segundo Góes & Feijó (1994), as sequências Jurássica (formações Pastos Bons, Corda, Sardinha e Mosquito) e Cretácea (ao norte, formações Codó, Grajaú e Grupo Itapecuru, e ao sul, Grupo Areado e Formação Urucuia), antes consideradas como parte da Bacia do Parnaíba, estão diretamente associadas à ruptura do Gondwana, e por isso sua evolução é distinta, o que justifica a separação dessas bacias (Alpercatas, Grajaú e Espigão-Mestre).

2.1.2 A Bacia do Parnaíba

Segundo Góes (1995), a Bacia do Parnaíba é intracratônica e está inserida na Província Parnaíba, ocupando aproximadamente metade da mesma em sua parte centro-sul (Figura 2.1, Pedreira da Silva *et al.* 2003). Segundo Brito Neves (1998), essa bacia foi implantada sobre os *rifts* Cambro-Ordovicianos de Jaibaras, Jaguarapi, Cococi/Rio Jucá, São Julião e São Raimundo Nonato.

Geograficamente, a bacia está situada na porção nordeste ocidental brasileira, e abrange grandes áreas dos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e, restritamente, do Ceará, e sua área é de aproximadamente 400.000 km², distribuídos em um formato poligonal alongado na direção NE-SW, cujos limites erosivos refletem as reativações tectônicas do seu substrato. Vários autores como Góes & Feijó (1994), Góes (1995) e Góes & Rossetti (2001) consideram a Bacia do Parnaíba como remanescente de uma extensa área de sedimentação afro-brasileira paleozóica, posteriormente fragmentada pela tectônica global e já modificada em decorrência da erosão.

Segundo a proposta de Góes & Feijó (1994), a bacia envolve três ciclos deposicionais controlados pela tectônica global, as sequências Siluriana (Grupo Serra Grande), Devoniana (Grupo Canindé) e Carbonífero-Triássica (Grupo Balsas). Destas, as duas primeiras hospedam as ocorrências de opalas do Piauí, conforme o mapa geológico da região (Figura 2.2), e, portanto, serão enfatizados na descrição a seguir. Segundo Góes *et al.* (1993) e Góes (1995), os grupos Serra Grande e Canindé tiveram sua deposição controlada pelo Lineamento Transbrasiliano, que também teria impulsionado o vulcanismo básico fissural presente em grande parte da Bacia do Parnaíba através de suas reativações.

O Grupo Serra Grande ocorre nos limites da Bacia do Parnaíba e apresenta-se em discordância ao Grupo Canindé sobrejacente e compreende as Formações Ipu, Tianguá e Jaicós, bem caracterizadas em subsuperfície, porém ainda não individualizadas em trabalhos de cartografia geológica de superfície (Pedreira da Silva *et al.* 2003). Conforme Góes *et al.* (1990), o Grupo Serra Grande representa a primeira deposição marinha na Bacia do Parnaíba,

pois correspondente a um ciclo transgressivo-regressivo completo, onde foram depositados sedimentos flúvio-deltaicos a marinhos rasos. Em geral, ocorrem conglomerados e arenitos continentais com possível influência glacial da Formação Ipu, gradando para arenitos e folhelhos marinhos da Formação Tianguá, que são sobrepostos por arenitos e conglomerados fluviais da Formação Jaicós (Góes & Feijó 1994; Góes 1995). Destro *et al.* (1994) identificaram uma reativação pós-devoniana do Lineamento Transbrasiliano, a partir de deformações em arenitos do Grupo Serra Grande, que embora considerada uma idade incerta, pode ser correlacionada com deformações Neocretáceas observadas por outros autores ao longo do lineamento (Chamani 2011).

O Grupo Canindé, segundo Pedreira da Silva *et al.* (2003), é composto pelas Formações Itaim (considerada por muitos membro inferior da Formação Pimenteiras), Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. Os arenitos e folhelhos de plataforma rasa da Formação Itaim gradam para arenitos com níveis de folhelhos depositados por influência de marés e tempestades da Formação Pimenteiras (Pedreira da Silva *et al.* 2003). A Formação Cabeças é composta por arenitos sigmoidais localmente intercalados a diamictitos, depositados na zona nerítica plataformal, com ação de correntes e influência periglacial, enquanto a Formação Longá consiste de arenitos finos e siltitos de plataformas dominadas por tempestades (Góes & Feijó 1994). O ciclo se encerra com os arenitos regressivos da Formação Poti, onde também são identificadas concreções do tipo “rosa do deserto”, que remetem ao clima árido (Góes *et al.* 1997).

O magmatismo básico intrusivo ocorrido no Cretáceo se manifesta na forma de soleiras e diques que constituem a Formação Sardinha, que recobre a Formação Corda, e, portanto, está inserida no contexto da Bacia das Alpercatas, como mostram Pedreira da Silva *et al.* (2003). Entretanto, esses corpos ígneos seccionam a Bacia do Parnaíba, inclusive nas porções mais basais, onde as rochas sedimentares dos grupos Serra Grande e Canindé hospedam as opalas estudadas (Góes 1995). Conforme Pedreira da Silva *et al.* (2003), a Formação Sardinha consiste de diabásios a basaltos pretos amigdaloidais, correlacionáveis aos basaltos da Formação Serra Geral, da bacia homônima (Góes & Feijó 1994). Esses corpos máficos foram intrudidos sob condições subaéreas e têm características semelhantes aos da Formação Mosquito, também definida por Aguiar (1969), e de idade Juro-Triássica (Veiga Junior 2000). Esses pulsos magmáticos estariam associados ao amplo magmatismo básico que se estendeu por todo o continente Gondwana, e concordantemente, suas idades refletem os intervalos ativos do Lineamento Transbrasiliano (Góes *et al.* 1993; Veiga Junior 2000).

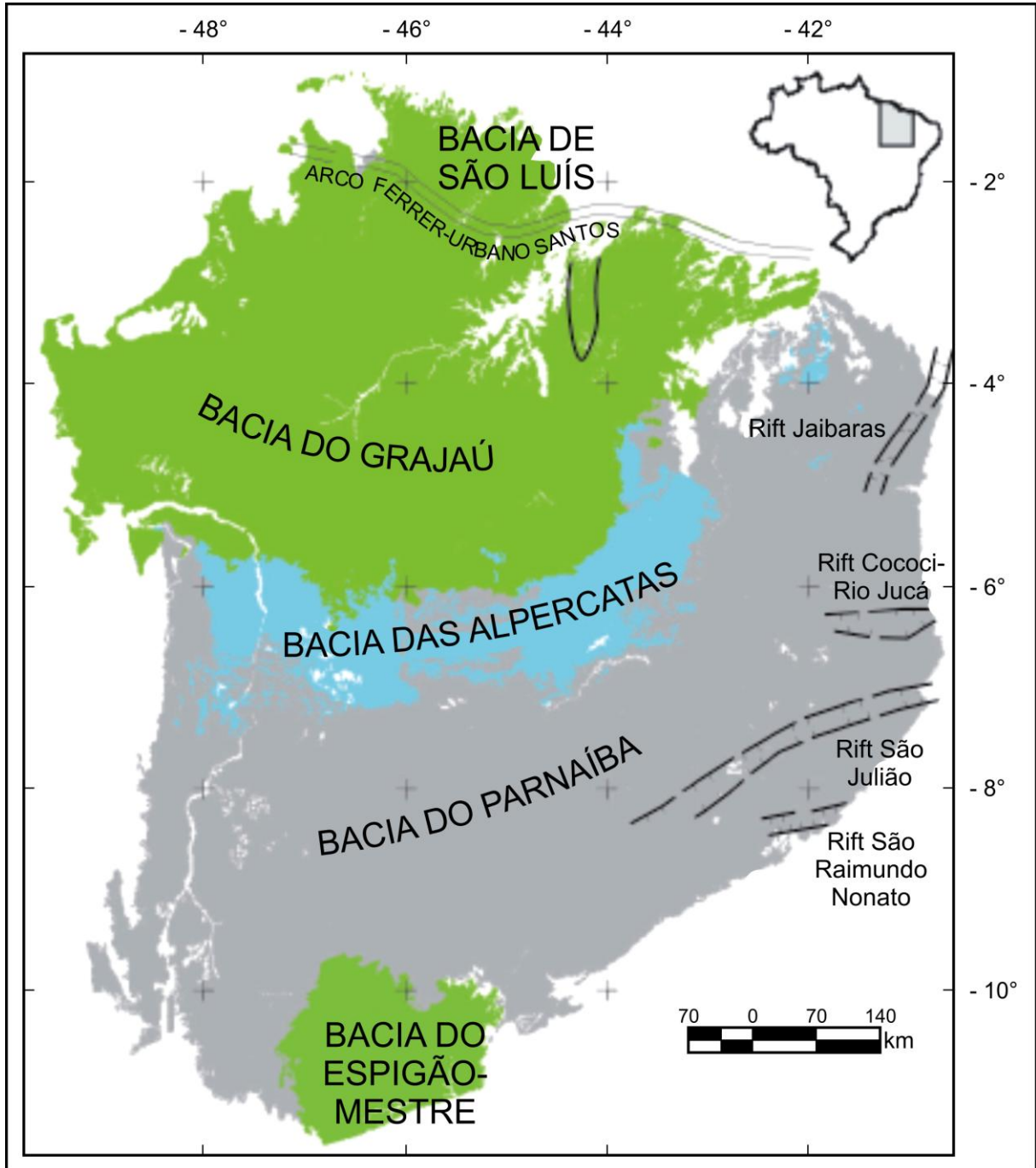


Figura 2.1 – Mapa da Província Parnaíba. Modificado de Pedreira da Silva *et al.* (2003).

2.2 MODO DE OCORRÊNCIA

As jazidas e ocorrências de opala no Piauí, das quais as principais estão em Pedro II e Buriti dos Montes, se distribuem segundo a direção NE-SW, coincidindo com a direção Lineamento Transbrasiliano, que controlou a deposição dos grupos Serra Grande e Canindé na fase inicial de desenvolvimento da Bacia do Paranaíba (Góes *et al.* 1993; Góes 1995). Secundariamente, outras se alinham em um *trend* NW-SE, aproximadamente perpendicular a essa estrutura, seguindo a configuração do Lineamento Picos-Santa Inês. Diques de diabásio da Formação Sardinha se encontram dispersos por toda a região onde ocorrem as opalas, confirmando sua associação com fases de reativação do Lineamento Transbrasiliano. Oliveira *et al.* (1979) descrevem um *sill* com aproximadamente 150 m de espessura aos arredores de Pedro II.

Rosa (1988) classificou os depósitos de opalas da região de Pedro II em três tipos: primários, eluviais e aluviais. Destes, os primários são aqueles onde a opala está na possível rocha geradora, nesse caso, em veios ou camadas nos arenitos e como intercalações em níveis de brecha, siltitos e argilitos, na área de contato com o diabásio, e no saprólito derivado do diabásio. São exemplos as ocorrências de Boi Morto, Pajeú, Roça, Centro, Mamoeiro, Bom Lugar, Limão e Cachorro Morto (Rosa 1988). Os depósitos eluviais foram alimentados a partir dos primários acima. São exemplos os depósitos de Barro Duro, Bom Lugar, Cachorro Morto, Cariri, Crispim, Mamoeiro, Estreito, Morro do Meio, Pimenta, Rodrigues, Lajeiro, Alto Bonito, Nazaré, Limão, Enjeitado, Capuamo e Pitombeira. Os aluviais estão nos leitos dos rios em Pirapora, Barra, Baixa do Meio, Barro Duro, Bom Lugar, Cantinho, Cangula, Pajeú Velho dos Lourenço, Cajazeiras, Carnaúba, Gameleira, Goiabeira, Roça, Mamoeiro, Morro do Meio e Rodrigues (Rosa 1988).

Nas jazidas e depósitos primários de Boi Morto e Roça, em Pedro II, as opalas constituem veios e vênulas nos diabásios e arenitos, e em menor escala em siltitos e folhelhos. A opala também preenche microfraturas em albitos, onde ocorre disseminada entre os cristais de albita e substituindo os mesmos, bem como no saprólito derivado dos diabásio, ao lado de esmectitas (Gomes 1990). Em Buriti dos Montes, as opalas também se encontram em veios e vênulas em arenitos e diabásios, cujas fraturas foram preenchidas por oxihidróxidos de Fe e caulinita. Nessa região, foi encontrado um veio de opala laranja com aproximadamente 150 m de extensão, além de depósitos secundários aluvionares (Gomes 2002).

As opalas de Buriti dos Montes também ocorrem como cimento de brechas na zona de contato entre arenitos diques máficos. (Gomes & Costa 2001a; Gomes 2002). Associados às opalas, localmente encontram-se veios de quartzo, calcedônia, barita e hematita (ou goethita).

A calcedônia ocorre juntamente com a opala em algumas vênulas, assim como o quartzo, que ocorre entre a opala e o arenito encaixante, ou formando pequenas drusas e veios monominerálicos. Os óxi-hidróxidos de Fe formam concreções no contato arenito-diabásio, entre os cristais de quartzo e a opala nos veios mistos, ou servem parcialmente de base aos cristais de quartzo (Gomes & Costa 2001a). A barita se apresenta como veios dispersos em toda a região, inclusive em Buriti dos Montes e Pedro II.

Gomes & Costa (2001c) descrevem feições rúpteis nas opalas preciosas de Pedro II e as associam a uma reativação do Lineamento Transbrasiliano durante os estágios finais do processo de formação das opalas. Feições de mesma natureza também foram estudadas pelos referidos autores nas opalas laranja de garimpos localizados nos arredores do povoado Tranqueira, município de Buriti dos Montes.

CAPÍTULO – 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As amostras utilizadas nesta pesquisa, provenientes dos municípios de Pedro II e Buriti dos Montes (Piauí), foram cedidas temporariamente pelo geólogo Msc. Érico Rodrigues Gomes, professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI. Dentre elas, algumas são compostas apenas por opala, outras por opala e quartzo, drusas de quartzo hialino, porções dos veios de opala laranja e quartzo em contato com o arenito encaixante, opala preciosa venular em diabásio e monocristais de quartzo hialino, alguns com porções esfumaçadas e outros com inclusões sólidas aparentes.

3.2 MÉTODOS

As amostras foram primeiramente descritas segundo seus aspectos macroscópicos, com ênfase em critérios como a cor, zonas de cor, efeitos ópticos, e inclusões. Em seguida, foram fotografadas e separadas em grupos de acordo com as características supracitadas, e a partir de então submetidas aos procedimentos usuais de preparação de amostra para análises laboratoriais. Uma parte das amostras foi encaminhada à Oficina de Laminação do IG-UFGA para a confecção das lâminas polidas e bipolidas, enquanto outras amostras de opala foram pulverizadas em gral de ágata. Estes materiais foram posteriormente submetidos a diferentes procedimentos analíticos que integram quatro aspectos principais, essenciais à construção de um modelo genético para as ocorrências de opala do Piauí: a micromorfologia e a mineralogia das opalas e suas inclusões sólidas, as composições e respectivas interações geoquímicas entre esses minerais e a evolução dos fluidos hidrotermais responsáveis por sua gênese.

O estudo micromorfológico foi baseado na descrição preliminar das amostras, com auxílio de microscópios do Laboratório de Gemologia e Microscopia do IG-UFGA, e em imagens de elétrons secundários (ES) e catodoluminescência (CL) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a partir das quais foi possível verificar o arranjo morfológico interno das opalas, bem como caracterizar os diferentes padrões de zoneamento em cristais de quartzo. A caracterização mineralógica envolveu a identificação mineral das inclusões sólidas e do grau de ordem-desordem das opalas a partir de análises de Difração de Raios-X realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do IG-UFGA. Algumas inclusões foram identificadas com o auxílio de análises químicas semiquantitativas por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) em MEV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) do IG-UFGA.

As interações geoquímicas foram estudadas a partir da composição química total (elementos maiores, traços incluindo os terras raras) de amostras de opala obtida por Espectrometria de Massa com Plasma Induzido e Emissão Ótica (ICP-MS/OES), na Acme Analytical Laboratories Ltda. Também integraram as interpretações, composições químicas pontuais obtidas por Microsonda Eletrônica (ME) no Laboratório de Microanálises (LMA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), e por EDS em MEV no LABMEV do IG-UFGA, para verificar as variações composicionais nas zonas de cor das opalas e nos zoneamentos internos de cristais de quartzo. As análises microtermométricas empregadas no estudo dos fluidos foram realizadas no Laboratório de Microtermometria do IG-UFGA e no Laboratório de Inclusões Fluidas e Metalogênese (LIFM), do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) na UFMG.

3.2.1 Procedimentos analíticos

3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o equipamento LEO ZEISS modelo 1430, com EDS Sirius-Gresham e Mono-CL da Gatan acoplados. As condições para imageamento em elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE) e análises por espectrometria de energia dispersiva (EDS) foram: corrente do feixe = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm, tempo de análise = 30 s com 3000 a 4000 c/s para cada análise. As condições foram as mesmas para as imagens de catodoluminescência (CL), mas com distância de trabalho = 13 mm. Foi utilizado um metalizador Emitech K-550 para o recobrimento das amostras com ouro, durante 2 minutos para as análises de EDS e 30 segundos para o imageamento em CL.

3.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado um Difrátômetro de Raios-X modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60(θ - θ) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$) modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro $K\beta$ de Ni, detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Scanning) no modo scanning e com active length 2,122°, com preparação de amostra pelo método do pó. Foram realizadas varreduras de 5° a 75° 2 θ , com voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, passo 0,02° em 2 θ e tempo/passo de 10 s, fenda automática e anti-espalhamento 4°, máscara 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps. Os dados obtidos foram processados e interpretados com os softwares X'Pert Data Collector e X'Pert High Score, ambos da PANalytical.

3.2.1.3 Espectrometria de Massa com Plasma Induzido e Emissão Ótica (ICP-MS/OES)

Alíquotas de 200 mg previamente pulverizadas, de cada amostra, foram fundidas com metaborato e tetraborato de lítio, e este material foi dissolvido com ácido nítrico. Foram determinados por ICP-OES e ICP-MS os elementos maiores, menores e traços, incluindo os elementos terras raras (ETR). C e S foram determinados por Leco. A perda ao fogo (PF) é dada por diferença de peso, após a calcinação a 1000 ° C.

3.2.1.4 Microsonda Eletrônica (ME)

Utilizou-se a microsonda eletrônica JXA-8900 da JEOL para as análises químicas pontuais quantitativas, determinando-se por espectrometria de dispersão de onda (WDS) os teores de O, Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ba e Ge em quartzo e de O, Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ba e U em opala. Foram utilizados padrões Ian Steele e Astimex, corrente de feixe = 300 nA e tensão de aceleração = 25 kv.

3.2.1.5 Petrografia das Inclusões Fluidas

Para o estudo petrográfico das inclusões fluidas, os cristais de quartzo hospedeiros foram previamente formatados como lâminas bipolidas. As inclusões fluidas relativamente grandes (observadas facilmente com lupa de 10x) também foram descritas previamente à confecção das lâminas bipolidas. A petrografia envolveu a descrição minuciosa das diferentes famílias de inclusões fluidas segundo a forma da cavidade, cronologia da origem (primária, pseudo-secundária ou secundária), número de fases em equilíbrio à temperatura ambiente (monofásica, bifásica, trifásica, polifásica), natureza (aquosa ou aquo-carbônica), grau de preenchimento (*f*) e modo de distribuição. As inclusões também foram fotografadas e desenhadas em papel vegetal, pois a descrição detalhada das inclusões fluidas é fundamental para o bom desenvolvimento do estudo microtermométrico.

3.2.1.6 Microtermometria

Essa etapa consistiu na realização de medidas das temperaturas de mudanças de fase, executadas durante os ensaios de resfriamento e aquecimento. Para isso, foram utilizadas as platinas microtermométricas Linkam THSMG 600 e FTIR 600, nos laboratórios da UFPA e CDTN/UFMG respectivamente, e outra US-Fluid Inc também do CDTN/UFMG, todas habilitadas para resfriamento e aquecimento, cujos limites térmicos aproximados são de -196 e 600 °C. As etapas de resfriamento foram executadas com o uso de N₂ líquido, e a calibração foi feita pela temperatura de fusão do gelo em padrão sintético de água pura ($T_f = 0,1$ °C).

CAPÍTULO – 4

INCLUSÕES MINERALÓGICAS

4 INCLUSÕES MINERALÓGICAS

4.1 ARTIGO: ORANGE OPALS FROM BURITI DOS MONTES, PIAUÍ: SOLID INCLUSIONS AS GENETIC GUIDES

28-Oct-2014

Dear Ms. Marques:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Orange opals from Buriti dos Montes, Piauí: solid inclusions as genetic guides" in its current form for publication in the Rem: Revista Escola de Minas. The comments of the reviewer(s) who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the Rem: Revista Escola de Minas, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,

Dr. Jório Coelho

Associate Editor, Rem: Revista Escola de Minas

editor@rem.com.br

Associate Editor: 1

Comments to the Author:

Artigo aprovado pela Editora Associada Dra. Hanna, transferido do sistema Scielosubmission.

Orange opals from Buriti dos Montes, Piauí: solid inclusions as genetic guides

Opalas laranja de Buriti dos Montes, Piauí: inclusões sólidas como guias genéticos

RESUMO

As opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí, nordeste do Brasil) têm propriedades gemológicas que favorecem seu uso como jóias; essas características incluem as cores, transparência, dureza e estabilidade relativamente elevadas. O exótico conteúdo de inclusões sólidas proporciona maior beleza às opalas da região. Essas opalas foram originadas por processos hidrotermais e são encontradas principalmente em vênulas e veios nos arenitos do Grupo Serra Grande, seccionados por soleiras e diques de diabásio da Formação Sardinha. Inclusões sólidas, tais como bolhas, agregados botrioidais, dendritos e nódulos, entre outras, consistem principalmente de caulinita, hematita/goethita e quartzo, e influenciam a composição química das opalas. O zoneamento intenso dos cristais de quartzo e os elevados valores de Ba e Fe sugerem que os depósitos de opala foram formados em ambiente hidrotermal. Os diques de diabásio teriam sido responsáveis pelo aquecimento dos fluidos hidrotermais. Os arenitos, ricos em soluções aquosas, também teriam contribuído com a sílica disponível para a saturação dessas soluções, e as fraturas permitiram a migração e aprisionamento dos fluidos hidrotermais, resultando nos veios mineralizados.

Palavras-chave: Opala laranja, inclusões sólidas, gênese, hidrotermal.

ABSTRACT

Orange opals from Buriti dos Montes (Piauí, northeastern Brazil) have gemological properties that favor their use as jewelry; these characteristics include their colors, transparency, relatively high stability and hardness. The exotic content of solid inclusions provides greater beauty to the opals of this region. These opals originated from hydrothermal processes and are found mainly as veinlets and veins in the sandstones of the Serra Grande Group, sectioned by diabase dikes and sills of the Sardinha Formation. Solid inclusions, such as bubbles, botryoidal aggregates, dendrites, and nodules, among others, consist mainly of kaolinite, hematite/goethite and quartz and influence the chemical composition of opals. Intense zoning of quartz crystals and high values of Ba and Fe suggest that opal deposits were formed in a hydrothermal environment. Diabase dykes could have been responsible for heating the hydrothermal fluids. Sandstones, rich in aqueous solutions, also contributed to the available silica for the saturation of these solutions, and fractures enabled the migration and entrapment of hydrothermal fluids, resulting in the mineralized veins.

Keywords: Orange opal, solid inclusions, genesis, hydrothermal.

INTRODUCTION

In the Piauí State of northeastern Brazil, Pedro II and Buriti dos Montes counties have the most important opal occurrences of the country. The gemological qualities of these opals are equivalent to the famous Australian opals. According to Gomes (2002), the orange opals from Buriti dos Montes do not exert the same fascination as the precious opals from Pedro II because they do not show a play-of-colors. However, this variety has been highly appreciated due to other features, which are also suitable for use in jewelry, such as their orange hues, transparency, hardness and relatively high stability. The exotic content of solid inclusions provides greater beauty to the orange opals found in this region. These inclusions occur isolated or in various arrangements with millimetric to centimetric size that are intrinsic to

Buriti dos Montes opals. Similar solid inclusions have been described in Mexican opals by Koivula et al. (1983), Gübelin & Koivula (1986a, 1986b, 2005), Smith (1990) and Spencer et al. (1992); Mexican opals are also well known in the international gemological market. As shown by Gomes (2002), Gomes & Costa (2001), Marques (2011) and Marques et al. (2012), Piauí opals originated from hydrothermal processes. In this context, this paper discusses the morphology, mineralogical and chemical composition of solid inclusions, their interaction with the orange opals and their genetic significance.

Localization and access: Buriti dos Montes County is located in the northeastern part of the Piauí State, approximately 230 kilometers (km) east of the capital, Teresina. Access to Buriti dos Montes County from Teresina is facilitated by federal and state highways that intersect the region through Campo Maior and Castelo do Piauí.

Geological context and occurrence: The Piauí opals are hosted in the sedimentary rocks of the Parnaíba Paleozoic Basin, which involves three depositional cycles controlled by global tectonics, as proposed by Góes & Feijó (1994): the Silurian (Serra Grande Group), Devonian (Canindé Group) and Carboniferous-Triassic (Balsas Group) sequences. The Jurassic (Pastos Bons, Corda, Sardinha and Mosquito Formations) and Cretaceous (Grajaú, Codó and Itapecuru Formations, in the north, and Areado Group and Urucuia Formation, in the south) sequences were considered part of this basin but are directly related to the rupture of Gondwana; therefore, their evolutions are distinct from the Parnaíba Basin. Góes (1995) and Rossetti et al. (2001) suggested the names Alpercatas, Grajaú and Espigão-Mestre for these basins. The Serra Grande Group occurs within the limits of the Parnaíba Basin and presents itself in discordance with the overlying Canindé Group. According to Góes et al. (1990), the Serra Grande Group represents the first marine deposition in the Parnaíba Basin, corresponding to a complete transgressive-regressive cycle, where fluvial-deltaic to shallow marine sediments were deposited and consolidated into Ipu, Tianguá and Jaicós Formations. In general, continental sandstones and conglomerates with possible glacial influence (Ipu Formation) are present in gradual contacts with sandstones and marine shales (Tianguá Formation) that are overlapped by sandstones and fluvial conglomerates (Jaicós Formation). The Cretaceous basic intrusive magmatism occurs in the form of sills and dykes that constitute the Sardinha Formation and cross cut the Parnaíba Basin (Góes, 1995), including its base, where the rocks of Serra Grande Group that host the studied opals are found. These orange opals are found mainly as veins and veinlets, filling the fractures in Serra Grande Group sandstones. They also occur in cementing breccias in the contact zone between host rocks and mafic dykes. These primary deposits formed the source for the colluvial and paleochannel deposits. Locally, there are veins of quartz associated with opals with goethite dispersed between quartz crystals and opals (Gomes & Costa, 2001).

MATERIALS AND METHODS

One hundred forty six opal samples distributed into 20 lots, with an average of approximately 7 pieces each were used. These samples were collected by the geologist Érico Rodrigues Gomes. The opals and their inclusions were characterized by their morphology, micromorphology, and mineralogical and chemical compositions using the following analytical techniques:

Optical stereomicroscopy: All samples were observed with a Zeiss stereomicroscope (model Stemi 2000-C), described according to their macroscopic features and photographed.

X-Ray Powder Diffraction (XRD): XRD was carried out at the Mineral Characterization Laboratory of the Geosciences Institute of Federal University of Pará (IG-UFPa). XRD was used to determine the main mineral phases and crystalline order-disorder degree (crystallinity) of the opals, which were prepared by the powder method. We used an X-ray diffractometer (model X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical) with a PW3050/60 (θ - θ) goniometer and

an X-ray tube ceramic with a Cu anode ($K\alpha_1 = 1.540598 \text{ \AA}$) model PW3373/00, long fine focus, Ni $K\beta$ filter, X'Celerator Real Time Multiple Scanning (RTMS) detector in scanning mode with an active length of 2.122° . Scans were conducted from 5° to 75° 2θ with a voltage of 40 kV, a 30 mA current, a 0.02° step in 2θ and 10 s/step, an automatic and 4° anti-scattering slit, a 10-mm mask, and a spinning motion of sample with 1 rps. The data were processed and interpreted using an X'Pert Data Collector and X'Pert High Score software, both from PANalytical.

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS): ICP-MS was conducted at Acme Analytical Laboratories Ltd. to determine the bulk chemical composition of the opals. The samples were previously powdered into aliquots of 200 mg, melted with lithium metaborate and tetraborate, and then dissolved with nitric acid. The major C, S, and trace elements, including rare earth elements (REE), were determined. The loss on ignition (LOI) is given by the difference in weight after calcination at 1000°C .

Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS/CL): Fragments and polished thin sections of opals, emphasizing their inclusions, were used for the morphological and mineralogical study using secondary electron (SE) images and energy dispersive spectrometry (EDS) semi-quantitative chemical analysis. All fragments of samples were fixed on stubs with carbon double-sided tape and coated with gold for 2 minutes. The polished thin sections were also used to obtain backscattered (BSE) and cathodoluminescence (CL) images, in addition to EDS analysis. These thin sections were coated with gold for 2 minutes for EDS analysis and 30 seconds for CL images, with a coating thickness of 15 nm and 3 nm, respectively. A LEO ZEISS SEM (model 1430) with a Sirius-Gresham EDS detector and a Gatan Mono-CL belonging to the Laboratory of Scanning Electron Microscopy of the UFPA were used. Operating conditions for the SE and BSE images and the EDS analysis were as follows: beam current = $90 \mu\text{a}$, accelerating voltage = 20 kV, work distance = 15 mm, scanning time = 30 s with 3000 to 4000 cycles per second (c/s) for each analysis. The conditions for the CL images were the same but with work distance = 13 mm.

OPAL STRUCTURE

The opals from Buriti dos Montes are semitransparent to translucent and have a wide range of hues, from light yellow to brownish red. In the SEM images, it is possible to see that the interstices between silica spheres forming the opal were partially filled by opal cement, masking the typical subspherulitic aspect, giving rise to an almost massive feature (Figure 1A, B). The sphere diameters range from 150 to 500 nm. Irregular spheres and compact arrangements do not allow for the production of a play-of-colors, an effect that manifests itself only when the spheres are perfect, uniform in size and have a regular packing without any interstices filling (Wollaert et al., 1990). However, these opals have good transparency, which may be related to the size of the spaces between the spheres. According to Schwartz (1984), small interstices provide greater transparency to opals.

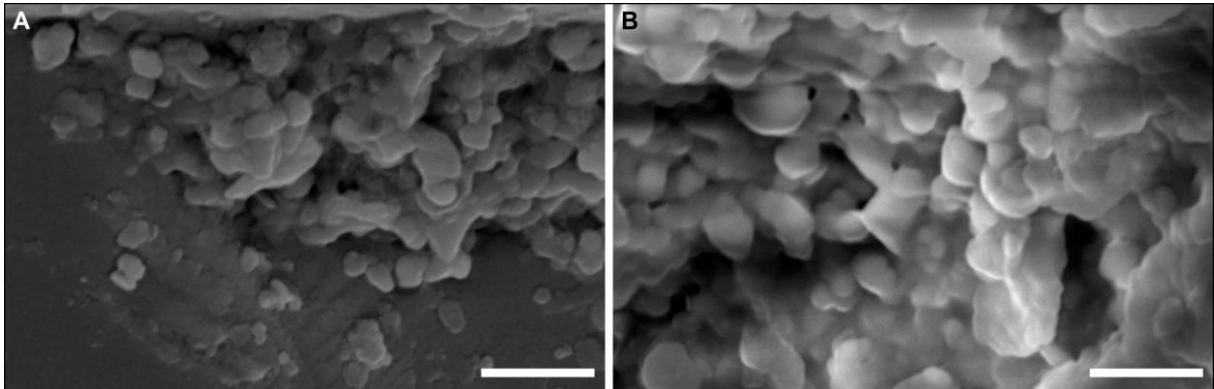


Figure 1: A, B - Subspherulitic arrangement of the orange opals, whose cementation generates a massive aspect. Secondary electron images obtained using SEM. Scale bar = 1.5 μm .

SOLID INCLUSIONS MORPHOLOGY

The different types of solid inclusions in the studied opals were identified and classified according to morphology using criteria such as shape, color, size and texture as well as the three-dimensional arrangement produced within the opals.

The inclusions, named bubbles, correspond to rounded cavities with diameters between 5 and 20 μm and are cream-white or brownish according to the filling, usually of host sandstones. Some bubbles have a white film on the inner wall of the cavity, while others are completely empty, which most likely indicates already-released gas content. There are bubbles surrounded by tension fractures (Figure 2A) with an external appearance of microconcretions and filled with opaline silica (Figure 2B). The botryoidal inclusions are sandy aggregates of the host rock, with a botryoidal aspect and a general tendency towards rounding. Their color varies from white to cream and brown to reddish tones. The spatial arrangement of these inclusions within the opals allows for characterizing different morphologies, such as coral reefs, stalactites, stalagmites and columns (Figure 2C). Dendritic inclusions (Figure 2D), with a typical arborescent aspect, are dark, usually brown, and are associated with botryoidal inclusions, bubbles and fractures.

The tabular or lamellar inclusions (Figure 2E) are groups of parallel lamellae or platelets of sandy material. Microcrystals, isolated or grouped, are euhedral and well formed. Microcrystals of quartz inclusions in these opals are frequent. Nodules, composed of materials from the host rocks, represent sandy fragments that were not completely dissolved during the migration of hydrothermal fluids. The helicitic inclusions or cobwebs (Figure 2F) are formed by brown, irregular tiny needles, similar to strands of hair, together constituting an arrangement similar to a cobweb. The tubes are cylindrical and elongated channels, sometimes curved, with millimetric diameter, which may be empty or partially or completely filled with sandy material. The filling gives reddish or whitish colors to the tubes.

Some features, such as flow structures (striations that represent the probable migration of fluids through fractured host sandstone) and fractures, occur in isolation or in association with botryoidal inclusions and bubbles. There are sealed fractures (Figure 2G - totally filled by opal), dry fractures (unfilled fractures), tension fractures (semicircular fractures that surround other inclusions), superficial fractures (external fractures, non-penetrative) and cracking fractures (group of interconnected fractures that delimit small polygons with penetrative character). Patches and color zones (Figure 2H), also frequent, are portions of opal with variations of the main color.

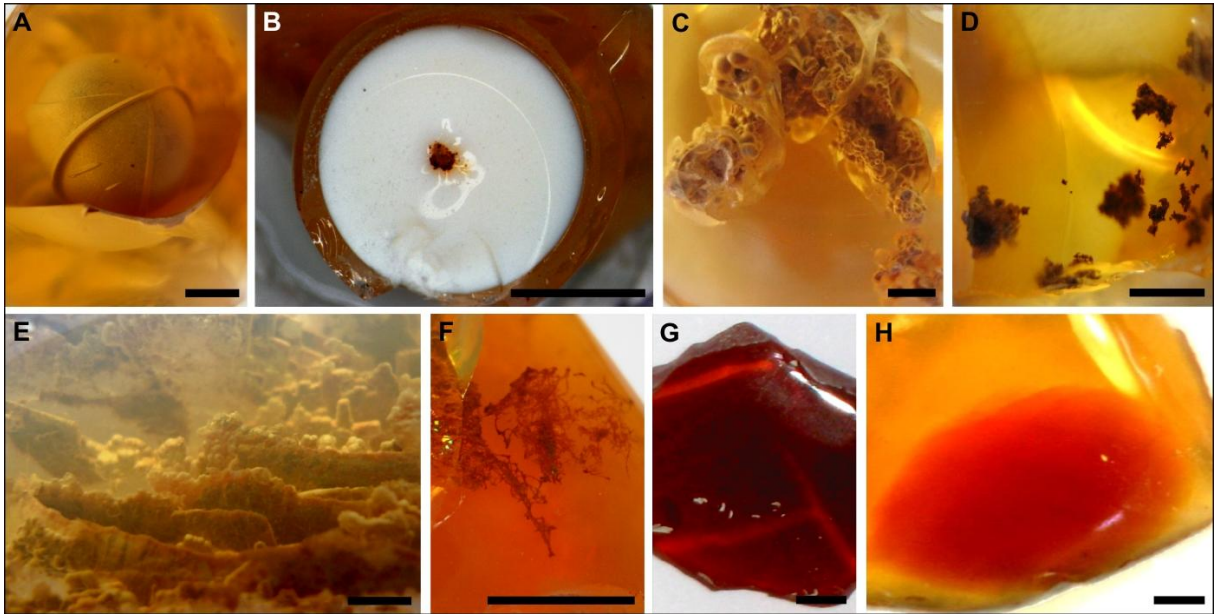


Figure 2: Opals from Buriti dos Montes with the main solid inclusions and associated features. A - bubble with tension fracture, B - white opal bubble with Fe oxy-hydroxides in the center, C - botryoidal-columnar inclusion with tension fractures, D - dendrites, E - lamellar inclusions with botryoidal terminations, F - helicitic inclusions with dry fractures, G - sealed fractures in red opal, H - red patch in orange opal. Scale bar = 1 mm.

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION

The mineralogical analysis by XRD revealed different order-disorder degrees in orange opals, from amorphous opals (opal-A) to cristobalite-tridymite opals (opal-CT). Samples GB 7-28, GB 8-37 and GB 6-2 are typical of opal-A, whose diffraction patterns show a main peak with $d = 4.11 \text{ \AA}$ (4.10/4.12), broad and high background, and another incipient in $d = 2.50/2.51 \text{ \AA}$. The high background and low resolution of the peak $d = 4.32 \text{ \AA}$, sometimes almost imperceptible, suggest low-order crystalline, approaching an amorphous state. Samples GB 2-14 and GB 9-6 are typically opal-CT, characterized by interplane distances $d = 4.10 \text{ \AA}$ (4.11), 4.31 \AA (4.32/4.33), 2.50 \AA , 2.05 \AA and 1.63 \AA . Among the terms defined as amorphous and cristobalite-tridymite, there are intermediate stages of order-disorder crystalline, as in the GB 1-24, GB 5-5, GB 4-5, GB 3-20 and GB 10 samples (Figure 3A, B). The presence of kaolinite in the solid inclusions is indicated by reflections $d = 7.17 \text{ \AA}$ (7.18/7.19) and 3.58 \AA . The interplane spacings $d = 3.34 \text{ \AA}$ (3.35), 1.54 \AA and 1.44 \AA refer to quartz microcrystal inclusions in the opals. These quartz microcrystals as well as botryoidal and lamellar inclusions, nodules and tubes formed predominantly by kaolinite have been confirmed by EDS analysis.

In addition to these minerals, hematite and/or goethite were also found in the darker portions of the botryoidal, dendritic and helicitic inclusions as well as in the nodules and in the center of a bubble formed by white opal within yellow opal. Opaline pseudomorphs of gypsum or barite (Figure 4A, B) were found locally, filling small cavities in opals. EDS analysis indicated only Si and O, showing that these inclusions were completely replaced by the opaline silica, preserving, however, the shape of the crystals. Hyaline quartz also occurs in small druses and accompanying veins of opal. When imaged by CL using SEM, these crystals reveal a pattern of concentric zoning perpendicular to the c-axis, showing various intensities of luminescence. This feature is diagnostic of hydrothermal origin (Rusk et al., 2006; 2008) and contrasts strongly with the extremely homogeneous texture, i.e., without zoning, exhibited by grains of detrital quartz of the sandstones that host the mineralization. In CL images, venules of hydrothermal quartz overgrown on detrital quartz were observed (Figure

5A, B), indicating that fluids migrated through the interstices of the grains into the sandstones. The thickness of hydrothermal quartz veinlets gradually increases toward the ore veins, until the detrital grains are completely consumed, leaving neofomed euhedral quartz crystals (Figure 5C).

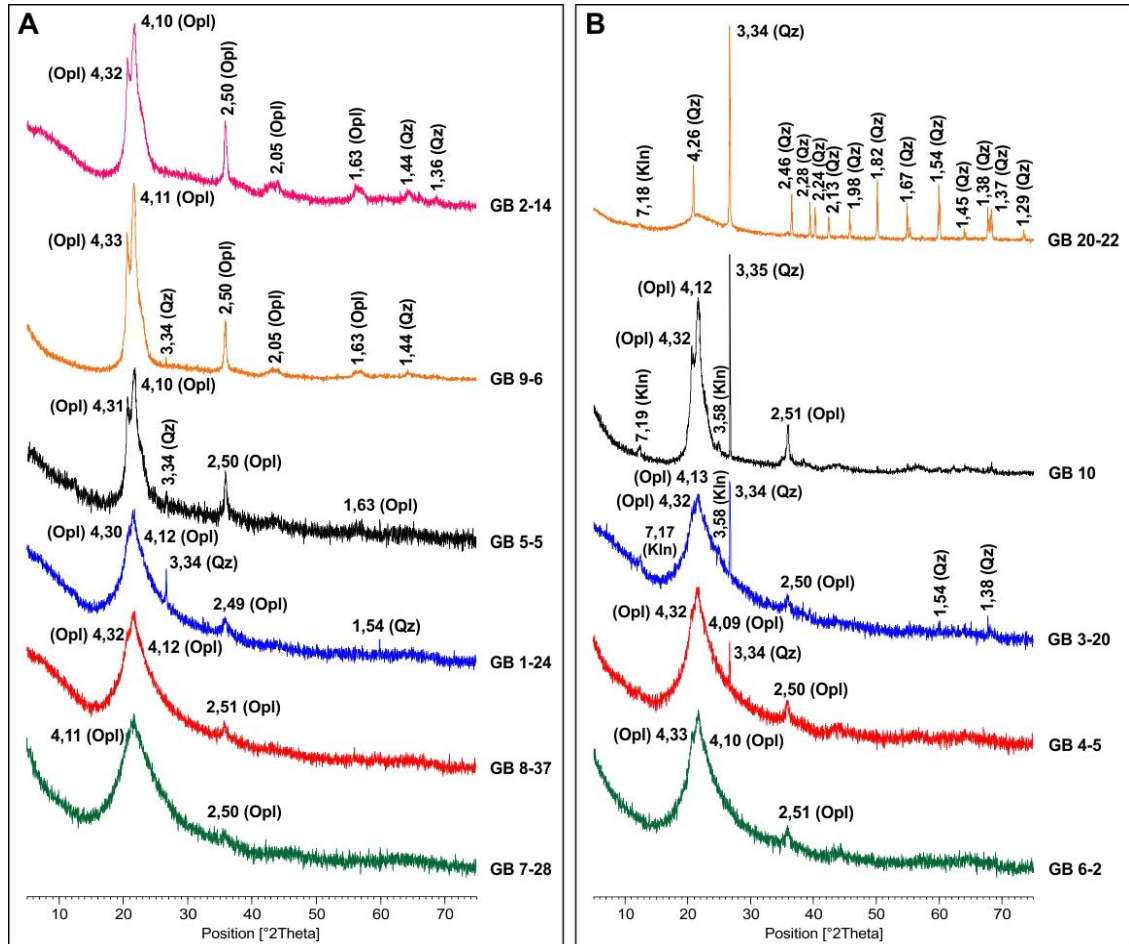


Figure 3: A, B - X-ray diffraction diagrams showing the different order-disorder degrees of the studied opals, with variation between opal-A and CT, and intermediate levels, from the base upwards. Kln - kaolinite, Opl - opal, Qz - quartz (abbreviations of mineral names based on Whitney & Evans, 2010).

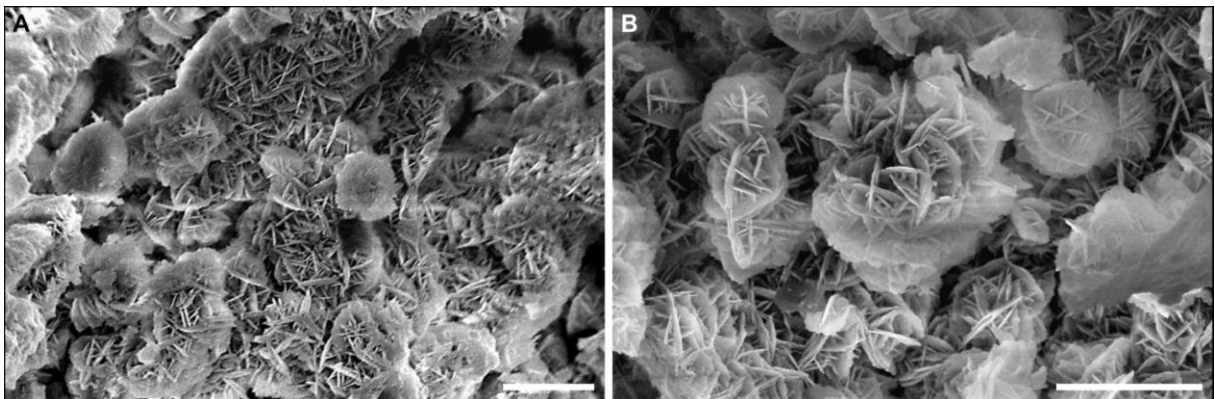


Figure 4: A, B - Pseudomorphs of gypsum or barite included in orange opals. Secondary electron images obtained using SEM. Scale bar = 5 μm.

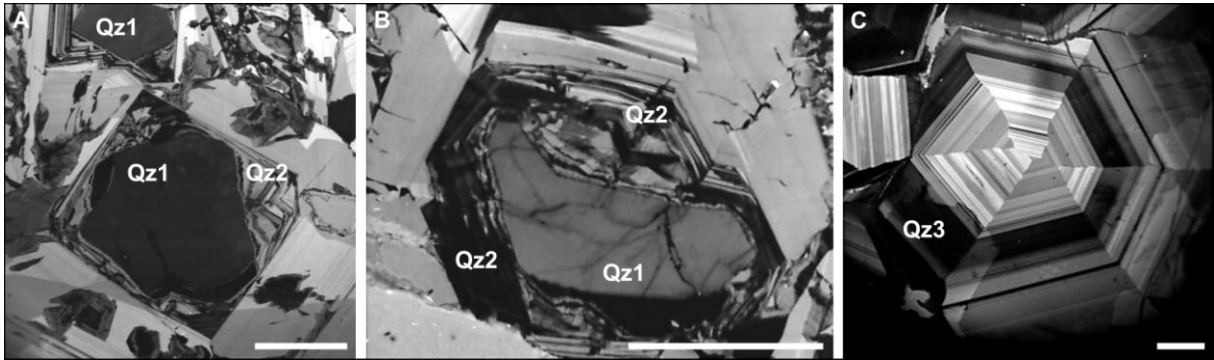


Figure 5: A, B - Detrital quartz grains (Qz1) of sandstones that host the opal mineralization with hydrothermal quartz overgrowth (Qz2). C - Euhedral quartz crystal (Qz3) with internal concentric zoning. Cathodoluminescence images obtained using SEM. Scale bar = 100 μm . Qz - quartz (abbreviations of mineral names based on Whitney & Evans, 2010).

CHEMICAL COMPOSITION

The opals from Buriti dos Montes are composed mainly of SiO_2 (90.14 % on average) and 8.03 % water (based on LOI), 1.32 % Al_2O_3 and 0.2 % Fe_2O_3 . The SiO_2 contents correlate negatively with Al_2O_3 and Fe_2O_3 , most likely due to the mineral inclusions, such as kaolinite and hematite. Part of the silica-contents is also found as quartz inclusions. Al can also be a potential Si replacement in the opal structures. Among the analyzed trace elements, only the high values of Ba are highlighted, ranging between 195 and 1373 parts per million (ppm), with an average of 808 ppm (Figure 6A). Other trace-element contents are very close to the detection limits. Gomes (2002) emphasizes that barite veins are common in the sandstones that host opals. The GB 4 sample, which is richer in Al_2O_3 and Fe_2O_3 , displays the highest contents of REEs (Figure 6B) and trace elements, most likely due to an association with the solid inclusions of hematite and kaolinite. From EDS analysis, it was possible to identify higher contents of Fe in patches and dark colored zones than in the opal matrix. Similarly, reaction borders surrounding helicitic and dendritic inclusions have higher contents of Fe, with an average of 4500 ppm compared with the surrounding opal with an average of 1700 ppm of Fe.

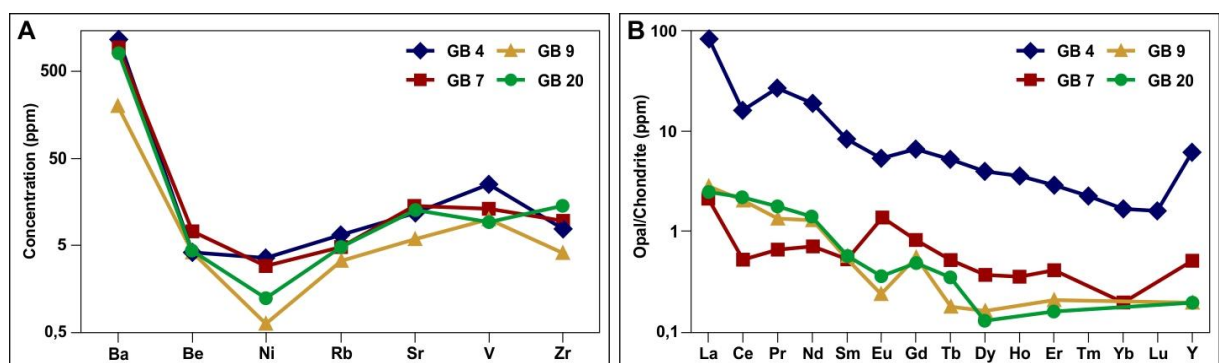


Figure 6: A - Multi-elements diagram with the distribution of trace elements in the opals. Trace element concentrations (ppm) are relatively higher in sample GB 4. B - Diagram showing the distribution of REE in these opals and considerable enrichment in sample GB 4. The contents were normalized by chondrite of Taylor & McLennan (1985).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The vast content of solid inclusions, their arrangements, contact relationships, mineralogy and chemical composition reinforce the hydrothermal genesis of orange opals from Buriti dos Montes as suggested by Gomes (2002), and discussed by Marques (2011). Most inclusions

are formed by materials from the host rocks or simply from particles that were involved by fluids during their migration through the fractures in these sandstones. The hydrothermal fluid flow is evident in flow structures present in the opals and on features representing partial dissolution of some inclusions (e.g., the reaction borders around the helicitic and dendritic inclusions). Other features, such as sealed fractures, patches and zoning of colors, refer to late fluid flow and partial dissolution of hematitic plasma particles. The color zoning was created by neoformation of Fe oxy-hydroxides such as hematite and goethite within the opals. The possible existence of micro and nano-inclusions, rich in these minerals can also contribute to this effect (Fritsch et al., 1999; 2002; 2006; Steffen, 2000; Gaillou et al., 2008). The lamellar inclusions reveal a structure that can originate from the deformation of sandstones assimilated by fluids, considering that the mineralized area is under the influence of the Transbrasiliano Lineament. The opals from Buriti dos Montes are marked by high contents of Ba and Fe. Ba may possibly constitute inclusions of barite, a common mineral in rocks of the region. Fe occurs as oxy-hydroxides in solid inclusions, which give the distinct orange color to these opals. The presence of barite, hematite and kaolinite also reinforces the context of a hydrothermal environment for the origin of these opals. This hydrothermal genesis is also confirmed by the presence of hyaline quartz with intense zoning in CL, in lateral contact with opal in the veins, and as microcrystals included in the opals. This hypothesis is corroborated by the morphology of the inclusions, by the mineral assemblage characterized by hematite, barite and kaolinite, and by the simultaneous occurrence of inclusions and veins of typically hydrothermal quartz.

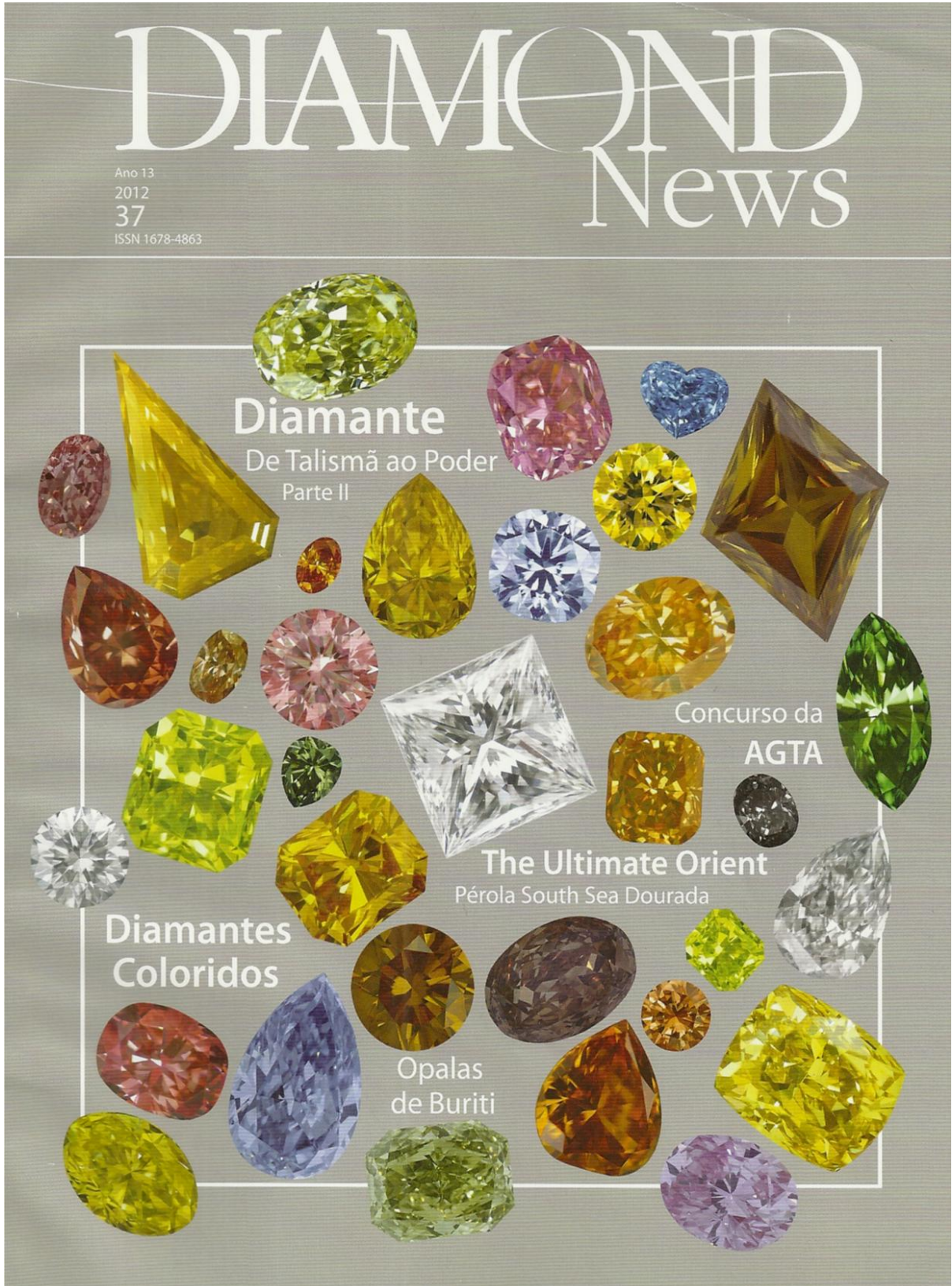
This hydrothermal environment was most likely conditioned by the diabases of the Sardinha Formation, which acted as the heat source responsible for heating the aqueous solutions present in the sandstones of the Serra Grande Group. These sandstones also contributed to most of the solubilized silica necessary for the saturation of the solution, while extensive and numerous fractures were indispensable for trapping these hydrothermal solutions, thereby hosting the mineralized veins.

REFERENCES

- FRITSCH, E., RONDEAU, B., OSTROUMOV, M., LASNIER, B., MARIE, A-M., BARRAULT, A., WERY, J., CONNOUÉ, J., LEFRANT, S. Découvertes récentes sur l'opale. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, v. 138/139, p. 34-40, 1999.
- FRITSCH, E., OSTROUMOV, M., RONDEAU, B., BARREAU, A., ALBERTINI, D., MARIE, A-M., LASNIER, B., WERY, J. Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of color and comparison with other common opals of gemological significance. *The Australian Gemmologist*, v. 21, p. 230-233, 2002.
- FRITSCH, E., GAILLOU, E., RONDEAU, B., BARREAU, A., ALBERTINI, D., OSTROUMOV, M. The Nanostructure of Fire Opal. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3957-3960, 2006.
- GAILLOU, E., DELAUNAY, A., RONDEAU, B., BOUHNİK-LE-COZ, M., FRITSCH, E., CORNEN, G., MONNIER, C. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, v. 34, p. 113-126, 2008.
- GÓES, A. M. A Formação Poti (Carbonífero Superior) da Bacia do Parnaíba. São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1995. 171 p. (Tese de Doutorado).
- GÓES, A. M. O., FEIJÓ, F. J. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 8, n. 1, p. 57-67, 1994.
- GÓES, A. M. O., SOUZA, J. M. P., TEIXEIRA, L. B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Bol. Téc. da Petrobras*, v. 4, n. 1, p. 56-64, 1990.

- GOMES, E. R. Mineralogia e gemologia da opala laranja de Buriti dos Montes (Piauí, Brasil). Belém: Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 2002. 89p. (Dissertação de Mestrado).
- GOMES, E. R., COSTA, M. L. Inclusões sólidas na opala laranja de Buriti dos Montes, Piauí. In: SIMP. GEOL. NORDESTE, 19, 2001. Natal. Anais... Natal: SBG/Nordeste, 2001. p. 214.
- GÜBELIN, E., KOIVULA, J. I. Inclusions in opal. *Journal of Gemmology*, v. 20, p. 139-144, 1986a.
- GÜBELIN, E., KOIVULA, J. I. Photoatlas of inclusions in gemstones. Zurich: ABC Edition, 1986b. 532p.
- GÜBELIN, E., KOIVULA, J. Photoatlas of inclusions in gemstones. Basel: Opinio Publishers, 2005, v. 2. 829p.
- KOIVULA, J. I., FRYER, C., KELLER, P. C. Opal from Querétaro, Mexico: Occurrence and inclusions. *Gems & Gemology*, v. 19-2, p. 87-96, 1983.
- MARQUES, G. T. Inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí–Brasil): morfologia, mineralogia e composição química. Universidade Federal do Pará, 2011. 75p. (Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Geologia).
- MARQUES, G. T., COSTA, M. L., GOMES, E. R. As fascinantes inclusões sólidas das opalas laranja de Buriti dos Montes (PI). *Diamond News*, v. 37, p. 45-52, 2012.
- ROSSETTI, D. F. Arquitetura Depositional da Bacia de São Luís–Grajaú, Meio-Norte do Brasil. In: ROSSETTI, D. F., GÓES, A. M., TRUCKENBRODT, W. (eds.). *O Cretáceo na Bacia de São Luís–Grajaú*. Belém: Editora do Museu Paraense Emílio Goeldi, 2001. 246p. cap. 3, 31-46.
- RUSK, B., REED, M., DILLES, J., KENT, A. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace element content of quartz from the porphyry copper deposit in Butte, Montana. *American Mineralogist*, v. 91, p. 1300-1312, 2006.
- RUSK, B. G., LOWERS, H. A., REED, M. H. Trace elements in hydrothermal quartz: relationships to cathodoluminescence textures and insights into vein formation. *Geology*, v. 36-7, p. 547-550, 2008.
- SCHWARTZ, D. Gemas policristalinas e amorfas. *REM – Revista da Escola de Minas*, v. 27, p. 34-43, 1984.
- SMITH, C. P. Opal with an unusual inclusion. *Lab Notes. Gems & Gemology*, v. 26, p. 222, 1990.
- SPENCER, R. J., LEVINSON, A. A., KOIVULA, J. I. Opal from Querétaro, Mexico: Fluid inclusion study. *Gems & Gemology*, v. 28-1, p. 28-34, 1992.
- STEFFEN, G. *Farbe und lumineszenz von mineralien*. Stuttgart: Ed. Enke, 2000. 150p.
- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985. 312p.
- WHITNEY, D., EVANS, B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, v. 95, p. 185-187, 2010.
- WOLLAERT, E., VOCHTEN, R., LANDUYT, J. V. Characterization of gem opal and inferior qualities by means of electronmicroscopy. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, v. 39, p. 211-223, 1990.

4.2 ARTIGO: AS FASCINANTES INCLUSÕES SÓLIDAS DAS OPALAS LARANJA DE BURITI DOS MONTES (PI)



AS FASCINANTES INCLUSÕES SÓLIDAS DAS OPALAS LARANJA DE BURITI DOS MONTES (PI)

Por:

Gisele Tavares Marques, Geóloga, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica - PPGG, UFPA.

Marcondes Lima da Costa, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará e Pesquisador CNPq.

Érico Rodrigues Gomes, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI.



Imagem de inclusões tipo bolhas na opala laranja de Buriti dos Montes. Bolhas que lembram a uma cabeça de soldado portando capacete.

GEMAS

INTRODUÇÃO

Exuberância, fascínio, beleza, raridade. Como definir em uma palavra um mundo tão vasto de formas e cores que constituem as inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes? Essas inclusões assumem as formas mais diversas, algumas lembram paisagens que mais parecem miragens; cavernas repletas de estalactites e estalagmites em um mundo microscópico. Talvez um mergulho junto aos recifes de corais, mas microscópicos. E o que dizer de uma bola de futebol, ou da cabeça de um soldado com seu capacete preparado para a guerra? Estão lá em nossa imaginação microscópica. Essas são algumas das imagens que conseguimos ver com um pouco de imaginação e atenção às inclusões, mesmo porque seus tamanhos variam de centimétricos a milimétricos, mas o efeito causado por elas é simplesmente inigualável. São relictos e deformações da rocha encaixante, assimilados pela opala como um todo.

As opalas que serão descritas aqui, são encontradas no município de Buriti dos Montes e arredores, aproximadamente 230 km de Teresina, capital do estado do Piauí. Nesta região, as rochas sedimentares do Grupo Serra Grande (predominantemente arenitos), que perfazem a porção basal da Bacia do Parnaíba e constituem importante aquífero na região nordeste, foram intrudidas por diabásios da Formação Sardinha durante o Cretáceo. A intrusão dos diabásios nestes arenitos aquosos constituiu o ambiente geológico apropriado para a formação das opalas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As inclusões sólidas presentes nas amostras de opala estudadas foram investigadas com auxílio de microscópio ótico, visando à caracterização dos distintos aspectos morfológicos; por difração de raios-x (DRX) para identificação dos minerais envolvidos; por ICP-MS para determinação da composição química total das opalas; e microscopia eletrônica de varredura para imageamento e análises químicas pontuais semiquantitativas por sistema de energia dispersiva, além de catodoluminescência (MEV/SED/CL). Todas as análises foram realizadas em laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade Federal do

Pará, exceto as análises químicas totais por ICP-OES e ICP-MS, efetuadas em laboratórios da Acme Analytical Laboratories Ltd.

A ESTRUTURA DAS OPALAS

As opalas de Buriti dos Montes são semitransparentes a translúcidas e apresentam uma ampla variação na tonalidade laranja, variando do amarelo claro ao vermelho amarronzado. Em imagens de MEV mostram subsferas de sílica (opala), em que os interstícios das esferas foram parcialmente ocupados por cimento também opalino, que muitas vezes mascara o típico aspecto microesferulítico, originando uma feição quase maciça (Figura 1). O diâmetro das esferas varia de 150 a 500 nm. Este arranjo e a variação no diâmetro das esferas não permitem que as mesmas produzam o jogo de cores, efeito que só se manifesta quando as esferas são perfeitas, possuem tamanho uniforme, e são dispostas segundo um empacotamento regular, em que os interstícios não estão preenchidos (Wollaert et al., 1990). Acredita-se que a boa diafanidade apresentada esteja relacionada ao tamanho dos espaços entre as esferas, pois segundo Schwartz (1984) e O'Donoghue (1983), interstícios pequenos proporcionam maior transparência às opalas.

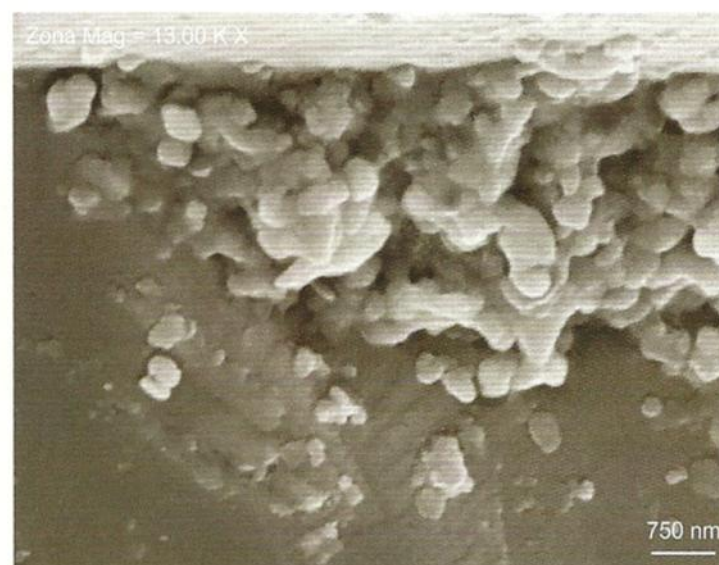


Figura 1: Transição do aspecto maciço ao subsferulítico, produzido pela cimentação entre as esferas que constituem as opalas. Imagem de elétrons secundários obtida em MEV.

AS INCLUSÕES SÓLIDAS

Segundo Liccardo (2010), toda irregularidade óptica no interior de uma gema pode ser considerada inclusão. Em outras palavras, uma inclusão pode ser qualquer corpo estranho ou defeito em seu interior, como minerais, cavidades contendo fluidos, clivagens, fraturas e fissuras, geminações, zonações ou distribuição irregular de cor, e falhas estruturais (Liccardo, 2010). Quando presentes em uma gema, as inclusões podem ser indesejáveis, por interferir na cor e na resistência mecânica da mesma, diminuindo-lhe o valor comercial, como no caso dos diamantes, esmeraldas e outros berilos, rubelitas e granadas. Qualquer inclusão no diamante, por menor que seja, reduz drasticamente o valor da gema, pois interfere diretamente no grau de limpidez (clarity) e na avaliação gemológica final (Costa & Luz, 2008).

Entretanto, há casos em que as inclusões são apreciadas e contribuem para a sua valorização, a exemplo de inclusões dendríticas e agulhas de rutilo ou turmalina em quartzo, ágatas dendríticas, e especialmente das inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes. As inclusões podem resultar ainda na produção de efeitos ópticos que agregam valor a muitos tipos de gemas. O asterismo exibido por rubis e safiras lapidadas em cabochão é causado por reflexão da luz em finas inclusões fibrosas ou aciculares (Schumann, 2006). O efeito chatoyance ou olho-de-gato é produzido pela reflexão da luz por fibras paralelas, agulhas ou canais ocios no crisoberilo e outros (Schumann, 2006). A adularescência da conhecida pedra-da-lua ou adulária é provocada por diminutas exsoluções de albita em feldspato potássico, enquanto que a aventurescência típica da pedra-do-sol ou feldspato aventurinino é causada por partículas de mica dourada em feldspato (Liccardo, 2010), ou simplesmente por inclusões minerais placosas (Schumann, 2006).

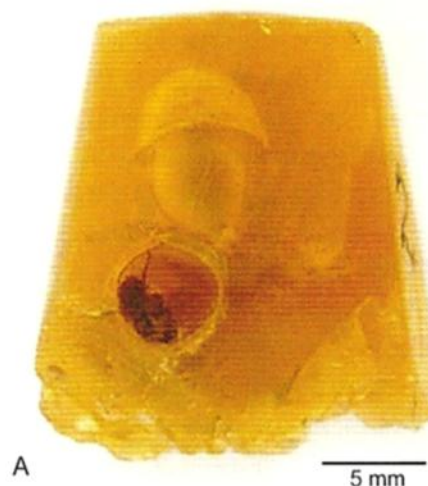
Há vários registros na literatura sobre a ocorrência de inclusões em opalas. Fritsch et al. (2002) relatam inclusões de palygorskita como causa da cor em opalas róseas do México e Peru, Fritsch et al. (1999, 2002, 2006), Steffen (2000), e Galillou et al. (2008) associam a cor das opalas laranja com inclusões de minerais de ferro em sua estrutura. Sobre as opalas brasileiras, a ocorrência de inclusões foi descrita por Gomes & Costa

(2001a, 2001b, 2001c), Gomes (2002), Bahia et al. (2010) e Marques (2011). A grande abundância de inclusões sólidas é uma característica marcante das opalas de Buriti dos Montes, enaltecida pela boa transparência das mesmas. Essas inclusões sólidas foram classificadas segundo a sua morfologia (forma, cor, tamanho e textura), bem como o arranjo produzido por elas no interior das opalas. Os principais tipos distinguidos são:

Bolhas, que representam cavidades com formas arredondadas ou ovaladas, com diâmetro variando de 5 a 20 mm, aproximadamente. As bolhas podem estar vazias (provavelmente continham gases) ou apresentam uma película branca na parede interna da cavidade. Há também aquelas que contêm no seu interior relictos areníticos provenientes dos arenitos que hospedam os veios de opala.

Essas bolhas apresentam coloração creme esbranquiçada ou amarronzada de acordo com a variação na tonalidade do relictos arenítico. Outras bolhas mostram a superfície externa fraturada semelhante ao aspecto de uma concreção gretada. Algumas bolhas se apresentam combinadas entre si, resultando em um efeito incomum. Outras lembram a cabeça de um soldado portando capacete (Figura 2 A).

Figura 2: Imagem de inclusões tipo bolhas na opala laranja de Buriti dos Montes. A: Bolhas que lembram a uma cabeça de soldado portando capacete, por exemplo.



GEMAS

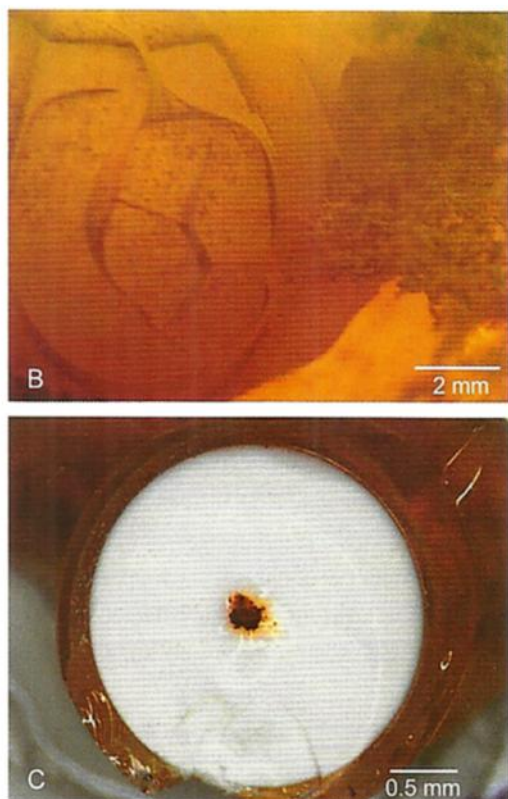


Figura 2: Imagens de inclusões tipo bolhas nas opalas laranja de Buriti dos Montes. B: Bolha cujo aspecto concrecionário lembra as suturas de uma bola de futebol. C: Secção transversal de uma bolha preenchida por opala branca e óxido de ferro no núcleo.

Outro aspecto interessante é uma bolha com feições concrecionárias, onde os polígonos desenhados pelas fraturas em sua superfície lembram as costuras poligonais das bolas de futebol (Figura 2 B). As bolhas podem estar preenchidas com opala branca, com óxido de ferro em seu núcleo (figura 2 C).

Botrioidais, que representam agregados de material arenoso das rochas encaixantes, com notável aspecto botrioidal, ou seja, um conjunto de formas arredondadas agrupadas aleatoriamente, como se fossem várias esferas interligadas. Sua coloração varia entre branco, creme e marrom ou tons avermelhados de acordo com a mineralogia, ou seja, as cores mais claras e escuras se manifestam quanto maior o conteúdo de caulinita ou óxidos de ferro, respectivamente. O arranjo espacial deste tipo de inclusão no interior das opalas provoca belos efeitos.

Algumas dessas inclusões, por exemplo, apresentam-se segundo um arranjo tipo recifes de corais (Figura 3 A). Outras se organizam em formas colunares lembrando

aquelas que se formam no interior das cavernas a partir do gotejamento da água enriquecida em materiais dissolvidos da rocha hospedeira, e, portanto lembram as estalactites, estalagmites e colunas (Figura 3 B e C), só que aqui nas opalas laranja estão em um microuniverso, micrométrico.

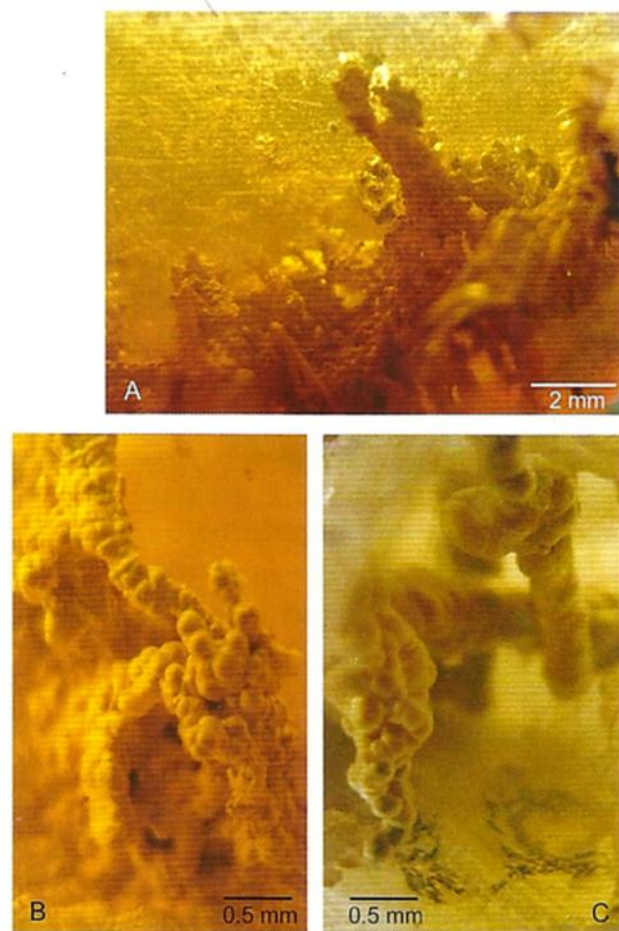


Figura 3: Inclusões tipo botrioidais que especialmente lembram recifes de corais (A), e feições ligeiramente colunares como estalactites e estalagmites (B e C).

Dendríticas, obviamente, lembram formas arborescentes ou dendritos (Figura 4). As cores variam de marrom a creme, prevalecendo as mais escuras, formadas por óxidos de ferro. Essas inclusões geralmente ocorrem associadas a outros tipos de inclusões como as bolhas e as botrioidais. Algumas inclusões dendríticas apresentam aspecto cavernoso, ou seja, possuem cavidades internas, na maioria das quais se desenvolveram cristais aciculares hialinos.

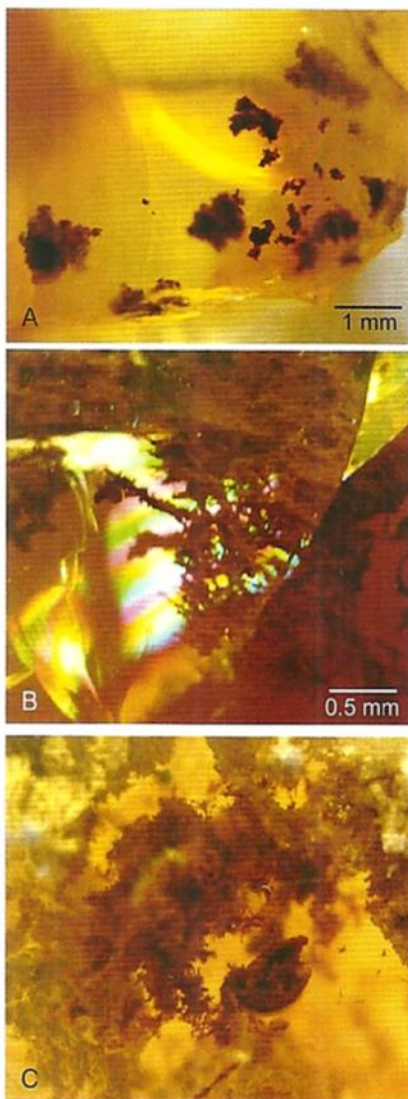
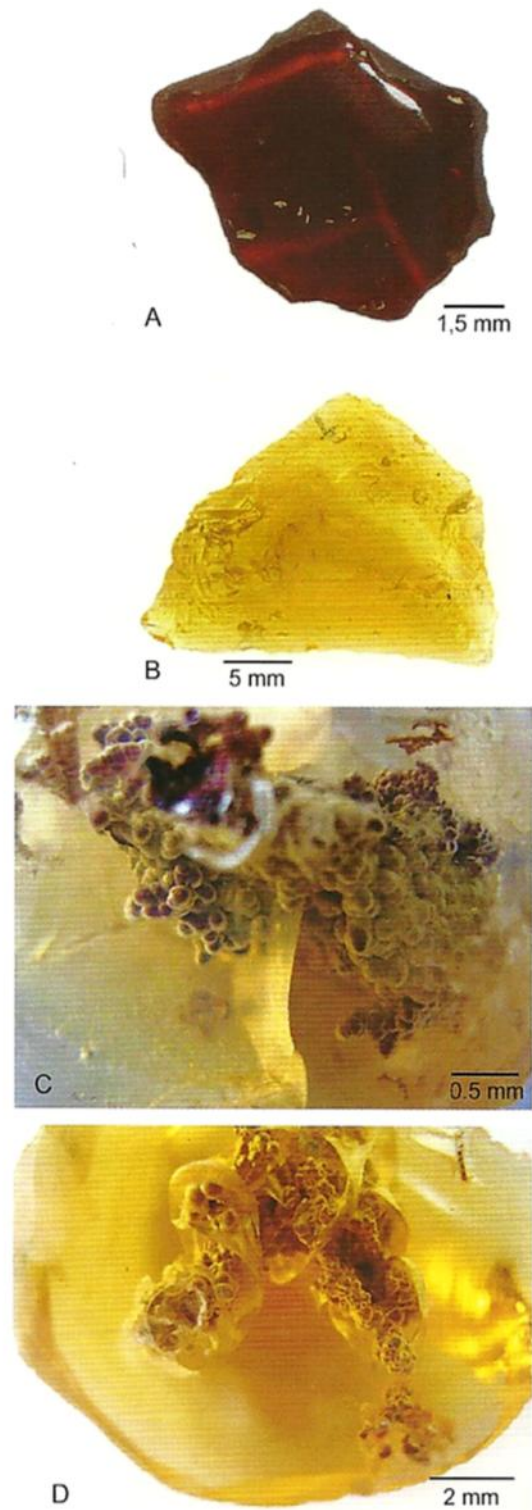


Figura 4: Inclusões dendríticas disseminadas em opala amarela (A e C), e associadas a fraturas. Apresentam iridescência (B). Algumas das inclusões agregam dendritos e botrióides, originando formas mais complexas e com aspecto cavernoso.

Figura 5: As fraturas cicatrizadas estão representadas nas figuras A e B, as fraturas secas e de tensão em C e D, onde aparecem associadas a inclusões botrioidais.



Fraturas são estruturas que aparecem no interior ou na superfície das opalas, geralmente em virtude de ressecamento do material, associadas ou não a outras feições como bolhas e inclusões botrioidais. Dentre elas, as fraturas cicatrizadas (preenchidas por opala) são observadas mais facilmente nas opalas com maior transparência, pois estas permitem a distinção das diferentes cores correspondentes ao material fraturado e o preenchimento da fratura. Na figura 5 (A e B), as opalas amarela e vermelha contém fraturas preenchidas respectivamente por opala incolor e laranja.

As fraturas secas são aquelas que não possuem preenchimento (Figura 5 C), e as de tensão são fraturas circulares ou semicirculares que contornam outras inclusões (Figura 5 D).

GEMAS

Lamelares ou tabulares (Figura 6) são constituídas de pequenas lamelas ou plaquetas paralelas formadas por material arenoso e/ou areno-argiloso contendo caulinita. Esta estruturação pode ser consequente de uma pressão sobre o fluido, causando deformação nas porções do arenito encaixante englobadas por ele. Algumas dessas inclusões apresentam terminação botrioidal colunar.

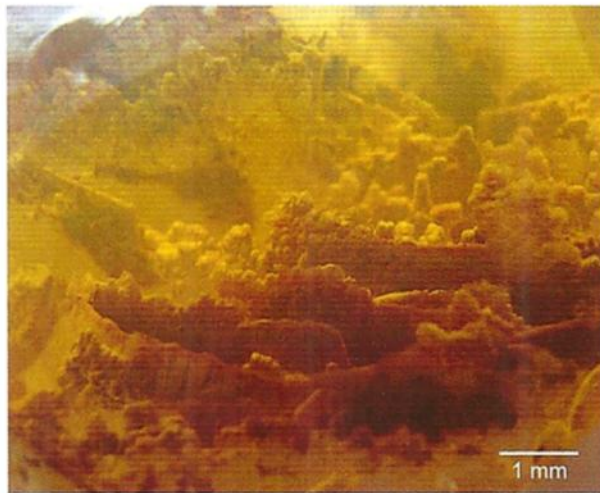


Figura 6: Inclusões lamelares com terminação botrioidal colunar em opala amarela.

Manchas de cor são mudanças de cor nas opalas, em forma de manchas ou zonações (Figura 7). Essas variações de cor nas opalas podem estar associadas a partículas de plasma hematítico ou inclusões micro e nanométricas de oxihidróxido de ferro. Gaillou et al. (2008) consideram que a cor nas opalas depende das impurezas químicas e em alguns casos, de inclusões minerais, assim, a cor nas opalas de fogo, estaria associada ao conteúdo de Fe^{3+} na forma de nanocristais.

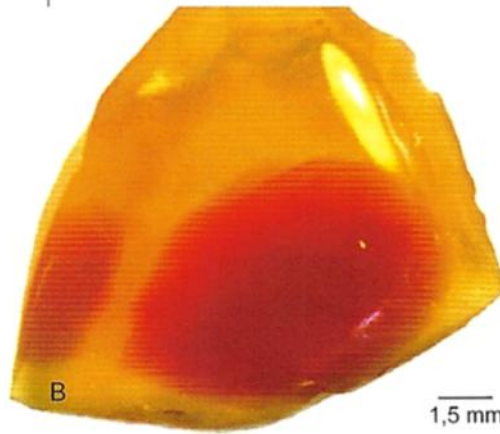


Figura 7: A: Zonação de cor laranja e amarela em opala de cor básica vermelha. B: Mancha de cor vermelha em opala de cor básica laranja.

Microcristais são inclusões de um ou mais cristais euédricos e bem formados de um mineral (ou vários), como por exemplo, de quartzo (Figura 8 A). Parte desses cristais aparece dispersa no interior das opalas. Outros aparecem contornando-as nas bordas dos veios. Gomes (2002) descreve ainda o recobrimento dos microcristais de quartzo por películas de caulinita. Foram identificadas inclusões de microcristais pseudo-mórficos de barita ou gipsita totalmente substituídos por opala.

Nodulares (Figura 8 B) são formadas por pequenos nódulos de material arenoso e/ou areno-argiloso proveniente das rochas encaixantes da opala. Representam relictos areníticos da encaixante en-globados pelo fluido gerador da opala.

Helicíticas ou teias (Figura 8 C) são formadas por diminutas agulhas de hematita semelhantes a fios de cabelo, que em conjunto configuram um arranjo semelhante a uma teia de aranha. Essas inclusões se assemelham às dendríticas devido ao arranjo tri-dimensional quase arborescente que produzem, no entanto o material que as constitui é muito mais fino, resultando em um aglomerado de fios.

Tubos ou canais (Figura 8 D) são formados por condutos alongados, aproximadamente cilíndricos, com diâmetros milimétricos, por vezes encurvados. Podem estar vazios, parcialmente ou totalmente preenchidos por material arenoso e/ou areno-argiloso proveniente das rochas encaixantes das opalas. O preenchimento dá aos tubos uma coloração avermelhada e/ou esbranquiçada segundo as proporções de oxihidróxidos de ferro e caulinita.

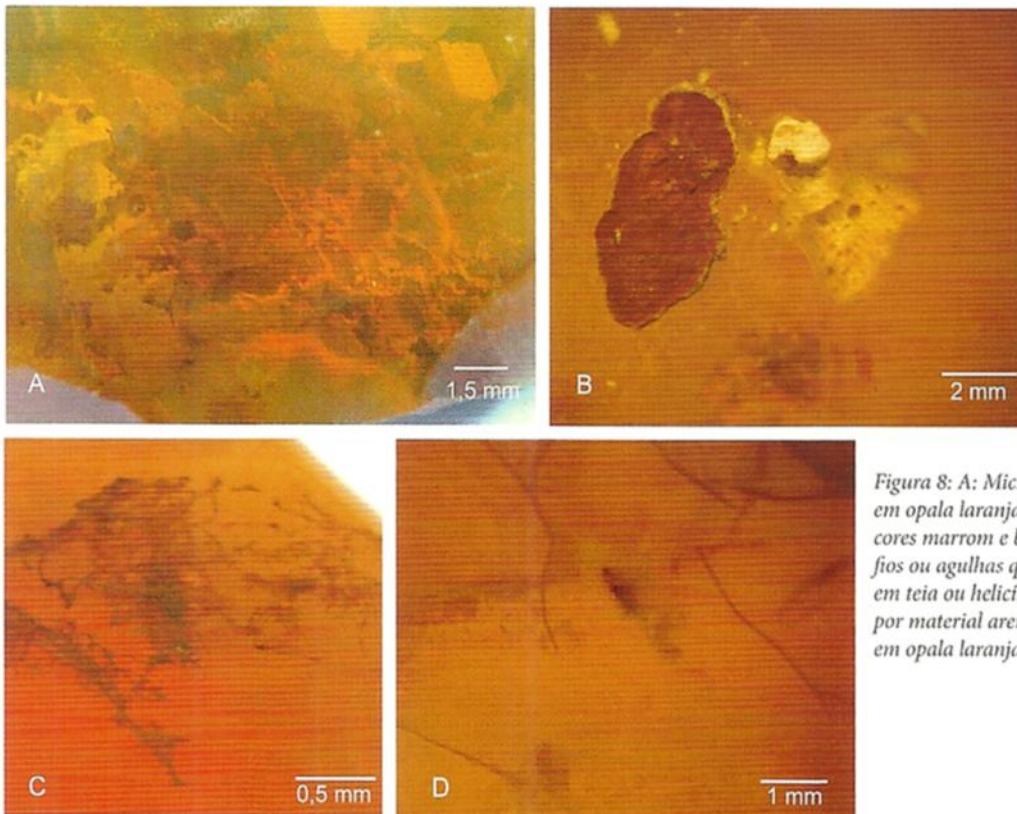


Figura 8: A: Microcristais de quartzo inclusos em opala laranja. B: Inclusões nodulares nas cores marrom e branca. C: Aglomerados de fios ou agulhas que constituem as inclusões em teia ou helicíticas. D: Tubos preenchidos por material arenoso de cor marrom inclusos em opala laranja.

ORIGEM DAS OPALAS LARANJA

As opalas de Buriti dos Montes apresentam características marcantes, que remetem aos processos que as originaram. Como exemplo, as inclusões sólidas apresentadas podem refletir os estágios de formação das opalas. As inclusões botrioidais, dendríticas, lamelares, nodulares, microcristais, teias e tubos exibem formas variadas, porém seu conteúdo mineralógico, cores e texturas são muito semelhantes, isso porque são constituídas de material arenoso proveniente das rochas encaixantes, ou seja, são na realidade relictos dos arenitos hospedeiros dos veios de opala. As bolhas remetem a fases gasosas durante a formação da mineralização, por isso muitas delas são apenas moldes ou cavidades, quando certamente resultaram do escape do material de preenchimento por fraturas.

Manchas de cor podem estar relacionadas a inclusões ricas em oxihidróxido de ferro, conforme demonstrado por Fritsch et al. (1999, 2002, 2006) e Galillou et al. (2008), e neste caso, essas inclusões podem ter sido dissolvidas no fluido gerador das opalas. Algumas inclusões helicíticas, mostram-se parcialmente dissolvidas, resultando em bordas de reação na opala (Figura 9). Outras feições como as fraturas se formam por

resfriamento ou ressecamento do material e, portanto representam fases tardias durante a formação das opalas.

Considerando-se o contexto geológico da região de Buriti dos Montes, os dados obtidos sugerem que opalas laranja de Buriti dos Montes se formaram através da precipitação de sílica dissolvida contida em fluidos hidrotermais. A origem da sílica e da água componentes dos fluidos estaria nos arenitos do Grupo Serra Grande e a fonte térmica nas intrusões de diabásios da Formação Sardinha, conforme Bahia et al. (2010) e Marques (2011). Os fraturamentos pré-existentes nos arenitos proporcionaram as armadilhas para resfriamento do fluido e precipitação da sílica como opala e quartzo. Dessa maneira, as inclusões de arenitos e suas modificações comprovam a importância dos arenitos para alojar as opalas, pois representam porções da rocha encaixante assimiladas durante a percolação do fluido através das fraturas.

Além da opala, a atividade hidrotermal que deu origem a ela é reforçada pela presença de quartzo com zoneamento concêntrico de simetria hexagonal, que é descrito na literatura como típico dessa ambiência.

GEMAS

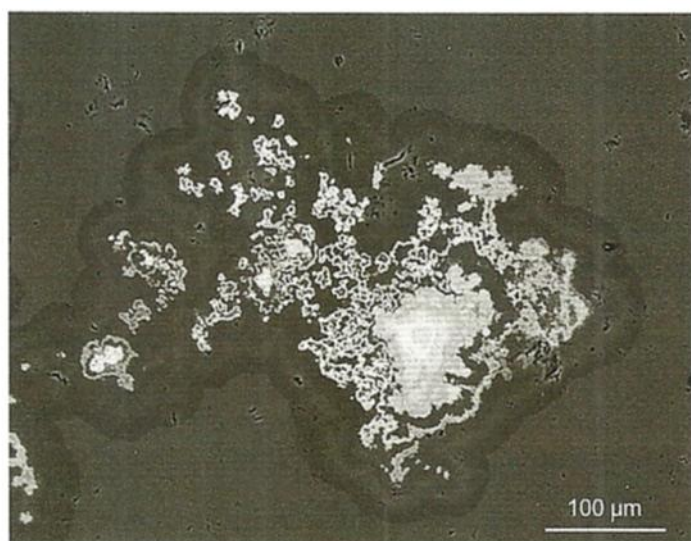


Figura 9: Inclusão do tipo teia composta por hematita, imagem de elétrons retroespalhados (ERE) em MEV. É possível observar o contorno da inclusão por uma borda de reação de opala, onde os teores de Fe são mais altos em relação à opala circundante, formada provavelmente pela interação entre a inclusão e o fluido, por dissolução parcial das bordas do material incluído.

CONCLUSÕES

As inclusões sólidas das opalas laranja de Buriti dos Montes atribuem beleza e raridade a essas gemas, tendo em vista os variados arranjos em que se apresentam e efeitos exuberantes que produzem. São elas certamente que conferem também a tonalidade laranja ao conjunto, ou seja, à opala como um todo. Além disso, as mesmas servem como guias na identificação dos processos genéticos que originaram as opalas. As inclusões, de modo geral, relictos dos arenitos hospedeiros, a presença de hematita, barita e caulinita, e a ocorrência simultânea de inclusões e veios de quartzo hidrotermal testemunham essa origem.

O ambiente geológico onde as opalas laranja de Buriti dos Montes se formaram, tem, portanto, características únicas e essenciais à sua formação, como a interação entre as rochas sedimentares do Grupo Serra Grande e ígneas da Formação Sardinha, os veios de barita e as extensas e numerosas fraturas que serviram para alojar os veios mineralizados. Nesse contexto, os diabásios foram imprescindíveis como a fonte de calor responsável pelo aquecimento das soluções hidrotermais, enquanto os arenitos contribuíram com toda a sílica disponível necessária à saturação das soluções e as fraturas foram as armadilhas indispensáveis ao aprisionamento das soluções hidrotermais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAHIA, G. T. M.; COSTA, M. L. DA; GOMES, E. R. As inclusões sólidas das opalas laranja de Buriti dos Montes (PI). In: Congresso Brasileiro de Geologia. 45. 2010. Anais ... Belém. 2010.
- COSTA, M. J.; LUZ, A. B. DA. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2. CETEM/Ministério da Ciência e Tecnologia. p. 427- 449. 2008.
- FRITSCH, E.; RONDEAU, B.; OSTROUMOV, M.; LASNIER, B.; MARIE, A.-M.; BARRAULT, A.; WERY, J.; CONNOUÉ, J.; LEFRANT, S. Découvertes récentes sur l'opale. Revue de Gemmologie a.f.g 138/139, p. 34-40. 1999.
- FRITSCH, E.; OSTROUMOV, M.; RONDEAU, B.; BARREAU, A.; ALBERTINI, D.; MARIE, A.-M.; LASNIER, B.; WERY, J. Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of color and comparison with other common opals of gemmological significance. The Australian Gemmologist, v. 21. p. 230-233. 2002.
- FRITSCH, E.; GAILLOU, E.; RONDEAU, B.; BARREAU, A.; ALBERTINI, D.; OSTROUMOV, M. The Nanostructure Of Fire Opal. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 352. p. 3957-3960. 2006.
- GAILLOU, E.; DELAUNAY, A.; RONDEAU, B.; BOUHNİK-LE-COZ, M.; FRITSCH, E.; CORNEN, G.; MONNIER, C. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. Ore Geology Reviews, v. 34. p. 113-126. 2008.
- GOMES, E. R. Mineralogia e gemologia da opala laranja de Buriti dos Montes (Piauí, Brasil). 2002. 89f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica). Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2002.
- GOMES, E. R.; COSTA, M. L. DA. Feições rúpteis na opala do Piauí. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 7., 2001. Belém. Livro de Resumos... Belém, SBG/Norte: 2001a. CD-ROM.
- GOMES, E. R.; COSTA, M. L. DA. Inclusões sólidas na opala laranja de Buriti dos Montes, Piauí. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 19., 2001. Natal. Livro de Resumos... Natal: SBG/Nordeste. 2001b. p. 214.
- GOMES, E. R.; COSTA, M. L. DA. Mineralogia da opala laranja de Buriti dos Montes, Piauí. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 19., 2001. Natal. Livro de Resumos... Natal, SBG/Nordeste, 2001c. p. 215.
- LICCARDO, A. Inclusões cristalinas e fluidas e seus aspectos gemológicos. Projeto Geoturismo em Curitiba. Curitiba-PR. 2010.
- MARQUES, G. T. Inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí - Brasil): morfologia, mineralogia e composição química. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia, Belém, 2011.
- O'DONOGHUE, M. Identifying man-made gems - opal. London, N. A. G. Pres. p. 171-178. 1983.
- SCHUMANN, W. Gemas do Mundo. 9ª edição. Editora Disal. 280 p. 2006.
- SCHWARTZ, D. Gemas policristalinas e amorfas. Revista da Escola de Minas, v. 27. p. 34-43. 1984.
- STEFFEN, G. Farbe und lumineszenz von mineralien. Stuttgart: Ed. Enke. 2000. 150p.
- WOLLAERT, E.; VOCHTEN, R.; LANDUYT, J. V. Characterisation of gem opal and inferior qualities by means of electronmicroscopy. Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, v. 39. p. 211-223. 1990.

CAPÍTULO – 5

INCLUSÕES FLUIDAS: SISTEMA HIDROTHERMAL

5 INCLUSÕES FLUIDAS: SISTEMA HIDROTHERMAL

5.1 ARTIGO: HYDROTHERMAL SYSTEM OF PEDRO II AND BURITI DOS MONTES (PIAUÍ, BRAZIL): A GENETIC MODEL FOR GEMOLOGICAL OPALS

Dear Mrs. Marques,

Your submission entitled "HYDROTHERMAL SYSTEM OF PEDRO II AND BURITI DOS MONTES (PIAUÍ, BRAZIL): A GENETIC MODEL FOR GEMOLOGICAL OPALS" has been assigned the following manuscript number: MIDE-D-14-00127.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to Editorial Manager as an author.

The URL is <http://mide.edmgr.com/>.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Office

Mineralium Deposita

HYDROTHERMAL SYSTEM OF PEDRO II AND BURITI DOS MONTES (PIAUI, BRAZIL): A GENETIC MODEL FOR GEMOLOGICAL OPALS

Gisele Tavares Marques, Marcondes Lima da Costa, Francisco Javier Rios, Régis Munhoz Krás Borges, Raimundo Netuno Nobre Villas, Érico Rodrigues Gomes

ABSTRACT

Precious and orange opals from Pedro II and Buriti dos Montes, in the Brazilian State of Piauí, constitute Brazil's most important opal occurrences. Their gemological quality is equivalent to that of famous Australian opals. They are found mainly as veins and veinlets, filling fractures in sandstones of Canindé and Serra Grande groups, which are crossed by diabases of the Sardinha Formation. The data investigated here point to a hydrothermal origin, including the mineralogical assembly dominated by quartz, barite, kaolinite and iron oxyhydroxides; the perfectly euhedral crystal morphology of quartz, halite, sylvite, cobalt pentlandite, apatite and other inclusions. Other factors which indicate a hydrothermal origin include the reaction borders around solid inclusions, the presence of pseudomorphs and corroded crystals, and the chemical composition of opals. The minimum trapping temperature of fluids was low, between 50 and 100 °C at Buriti dos Montes, and reaching approximately 400 °C at Pedro II. Such temperatures and the wide range of salinities suggest that at least two fluids of different sources contributed to the hydrothermal system that generated the opals from Piauí, while the diabases would have constituted the source of heat to this system.

Keywords: Genetic Model; Opal; Hydrothermal; Mineralogy; Geochemistry; Microthermometry

1 – Introduction

Opal is one of the most known and admired gemstones in the world, due to its rarity and beauty, which are accentuated by optical effects. In some cases, the play-of-color can

provide to an opal specimen a greater value than an emerald, for example. The Pedro II and Buriti dos Montes municipalities, in the State of Piauí, contain the most important opal occurrences in Brazil, and the gemological quality of opals from this region is equivalent to that of famous Australian opals. Sauer (1982) describes the precious opal occurrences in Pedro II as the only producing field in Brazil, exploited since the mid-1960s. According to Gomes and Costa (2001b), informal accounts indicate that opals have been exploited intermittently in the State of Piauí since the 1940s, by businesses and miners using rudimentary techniques and tools. However, the genesis of these opals has not yet been established. Rosa (1988) was a pioneer in the study of Piauí opals, and this author as well as Oliveira et al. (1979) attributed the origin of opals to lateritic processes. Gomes (1990) studied the same occurrences and concluded that they had hydrothermal origin, contradicting the previous hypothesis. More recently, Gomes (2002), Gomes and Costa (2001a, 2007), Marques (2011) and Marques et al. (2012) confirmed that the origin of Piauí opals is related to hydrothermal processes. However, none of these authors determined the physical and chemical characteristics of hydrothermal fluids which generated the opals. These fluids are characterized here, in addition to the morphology, mineralogical and chemical composition of opals, their solid inclusions and associated minerals.

2 – Geological setting

The municipalities of Pedro II and Buriti dos Montes are located in the northeast of the State of Piauí, approximately 230 km east of the capital, Teresina (Fig. 1). This region occurs within the Parnaíba Paleozoic Basin in the homonymous geologic province, and is influenced by the Transbrasilian Lineament. The Parnaíba Basin involves three depositional cycles controlled by global tectonics, as proposed by Góes and Feijó (1994); the Silurian (Serra Grande Group), Devonian (Canindé Group) and Carboniferous-Triassic (Balsas Group)

sequences. Diabase dikes and sills of the Sardinha Formation cross this basin, including the base, where the studied opals are found. According to Góes et al. (1990) the Serra Grande Group, where orange opals occur, represents the first marine deposition event in the Parnaíba Basin, and is dominated by conglomerates and continental sandstones with glacial influence (Ipu Formation), which are gradually overlapped by sandstones and marine shales (Tianguá Formation), and then by sandstones and fluvial conglomerates (Jaicós Formation; Góes and Feijó 1994; Góes 1995). In the Canindé Group, the Cabeças Formation which hosts the precious opals is composed of sigmoidal sandstones locally intercalated with diamictic sediments of the plataformal neritic zone, with periglacial influence (Góes and Feijó 1994; Góes et al. 1997; Pedreira da Silva et al. 2003). Both precious and orange opal varieties are found mainly as veins and veinlets, filling fractures in sandstones of the Canindé and Serra Grande groups, respectively. They also cement breccias in the contact zone between host rocks and mafic dikes that cross them. These primary deposits constitute the source of colluvial and paleochannel deposits. Apart from opals, numerous veins of barite and quartz, sometimes associated to goethite, are found in this region (Gomes and Costa 2001a; Gomes 2002). In general, precious opals from Pedro II exhibit a play-of-color effect which constitutes their main characteristic. These opals are mainly white, cream-colored or bluish with a milky appearance, semitranslucent to opaque, and do not contain apparent solid inclusions, except some dendrites which create a dark color. However, orange opals from Buriti dos Montes do not exhibit play-of-color, and thus represent a common type of opal. They are light yellow to brownish red in color, semitransparent to translucent, and contain a large variety of solid inclusions, some of which are similar those found in Mexican opals, also internationally recognized.

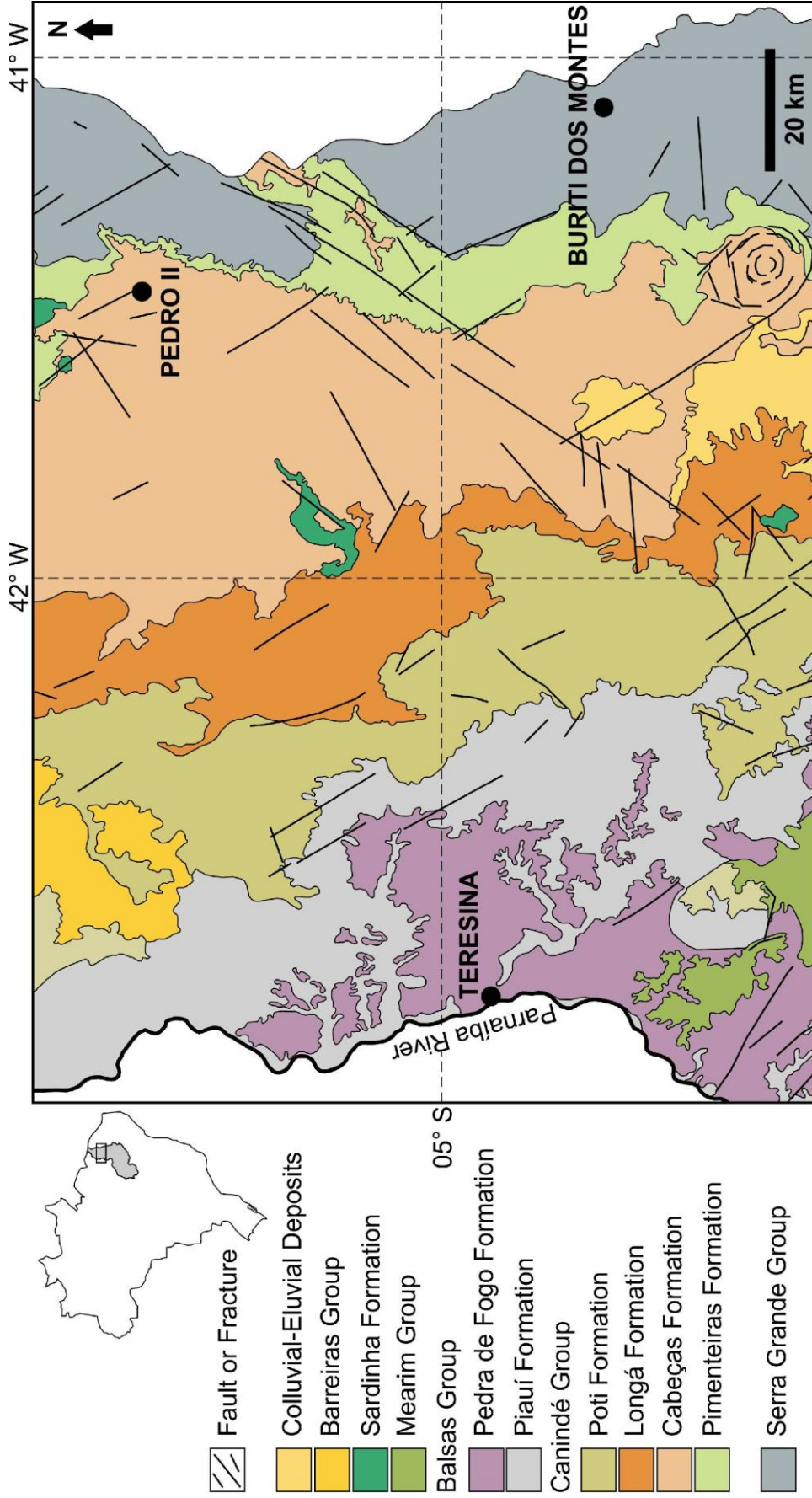


Fig. 1 Simplified geological map of the northeast of the Piauí State where are located the opal deposits from Pedro II and Buriti dos Montes (modified after CPRM 2006)

3 – Analytical methods

Several methods were used to characterize Piauí opals. Their order-disorder degrees and the mineralogical composition of solid inclusions were studied by X-ray powder diffraction (XRD) using a powder diffractometer (X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) by PANalytical with CuK α radiation (PW3373/00)) at the Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), Universidade Federal do Pará (UFPA). The XRD data were processed using the X'Pert Data Collector and X'Pert High Score software packages, both by PANalytical. The composition of some solid inclusions, the compositional variations in the opals, and the morphology of opals and quartz crystals were studied using a scanning electron microscope (ZEISS LEO-1430), with a SiriusSD energy dispersive detector coupled and cathodoluminescence (CL) (Gatan Mono-CL), at the Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) of UFPA. Samples were coated with gold for 2 min for energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis and 30 seconds for CL images, resulting in coat thicknesses of 15 and 3 nm, respectively. Major, minor and trace elements were identified using an induced coupled plasma - optical emission spectrometer/mass spectrometer (ICP-OES/MS) at the ACME Analytical Laboratories (Vancouver). Additionally, some chemical characterizations were carried out with an electron microprobe (JEOL JXA-8900), using 3 channels (TAP, PETJ, and LIF crystals) and synthetic crystal standards from the Ian Steele and Astimex collections, at the Laboratório de Microanálises (LMA), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). The petrography of solid inclusions found within opals and fluid inclusions hosted in quartz crystals was performed using a Zeiss Axiolab-Pol microscope at the Laboratório de Gemologia of UFPA. Microthermometric data were collected at the Laboratório de Inclusões Fluidas of UFPA, using a Linkham THMSG-600 heating–freezing stage. Additional microthermometric measurements were performed on a Linkham FTIR-600 heating–freezing stage and on a US-Fluid Inc. heating–freezing stage, both at the Laboratório

de Inclusões Fluidas e Metalogênese, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (LIFM-CDTN) of UFMG. A synthetic standard of pure water was used for the calibration by ice melting temperature ($T_{m_{ICE}}$) with estimated precision near 0.2°C . The data were processed with the aid of the Flnacor 1.4 software package. The salinity of the unsaturated and saturated fluids was calculated respectively from the $T_{m_{ICE}}$ values using the Bodnar (1993) equation of state, and from the halite dissolution temperature (T_{SH}) values using the method of Brown and Lamb (1989) on Flnacor. Densities of the unsaturated and saturated fluids also were calculated on Flnacor (Brown and Lamb 1989) using liquid-vapor homogenization temperatures ($T_{h_{L-V}}$) and $T_{m_{ICE}}$, and by $T_{h_{L-V}}$ and T_{SH} , respectively.

4 – Results

4.1 – Internal morphology and order-disorder of opals

The main visual difference between Pedro II and Buriti dos Montes opals is the play-of-color effect, which is present in the first type and absent in the second. Schwartz (1984) and Ward (2000) relate play-of-color to diameter and alignment of silica spheres, and the uniformity of their arrangement. These characteristics also reflect the order-disorder degree, or crystallinity of opals. Opals from Pedro II, which display play-of-color, contain regular packages of perfect silica spheres, all well-formed and with little or no opaline cement in the spaces between the spheres (Fig. 2 a, b). The diameter of the spheres ranges from 1 to $24\ \mu\text{m}$. On the other hand, in the orange opals from Buriti dos Montes the spheres are not perfect and they are irregularly arranged with much opaline cement in the interstices between them. This masks the typical subspherulitic aspect, and results in an almost massive feature (Fig. 2 c, d). In these opals, sphere diameters range from 150 to 500 nm.

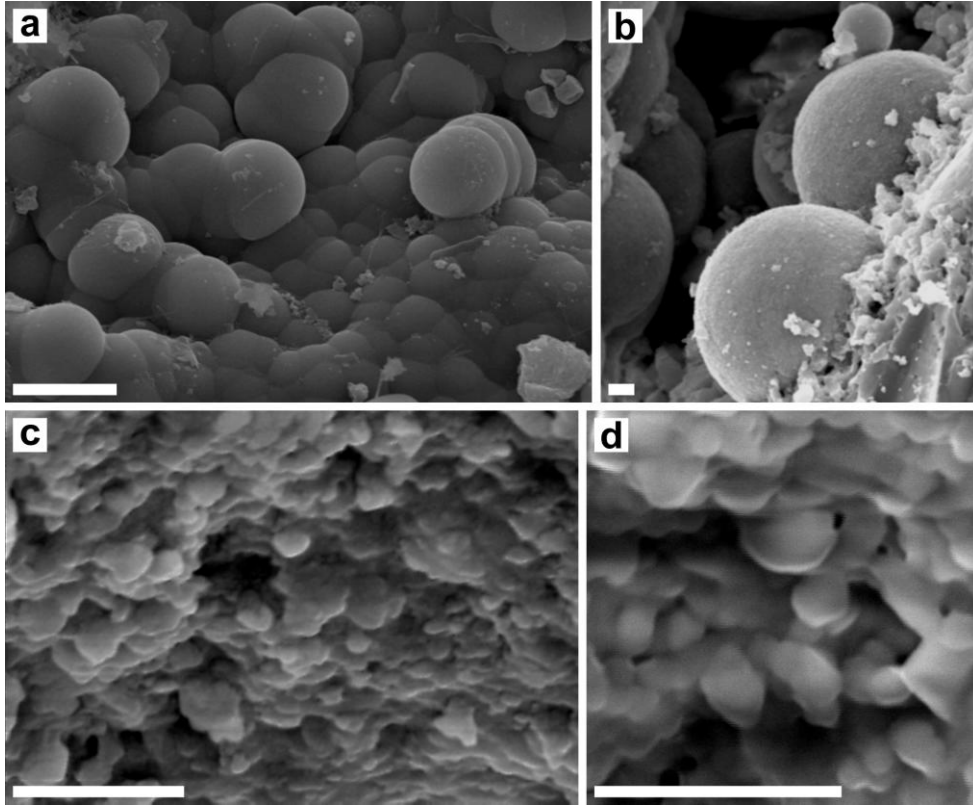


Fig. 2 Silica spheres that forming the internal structure of Pedro II (a, b) and Buriti dos Montes (c, d) opals in SEM images obtained in fresh surfaces of opal samples. Scale bar = 3 μm

The mineralogical analysis by XRD confirmed the different order-disorder degrees in Piauí opals indicated by SEM images, from amorphous opal (opal-A) to cristobalite-tridymite (opal-CT). The precious opal is a typical opal-A (Fig. 3 a). The XRD pattern of precious opal shows a single broad and diffuse peak at 4.11 \AA , and in some cases, small background elevations that indicate the 2.51 and 2.05 \AA d -spacing. These features and the high background between 5 and 40° 2θ are typical characteristics of amorphous opals. On the other hand the degree of crystallinity in orange opal varies widely, from opal-A to opal-CT (Fig. 3 b). Some samples display only the 4.11 and 2.51 \AA peaks, while others also show 4.32, 2.05 and 1.63 \AA reflections with greater peak definition and lower background elevation in the region before 40° 2θ . Inclusions of quartz crystals were revealed by a peak at 3.34 \AA in these diffraction patterns.

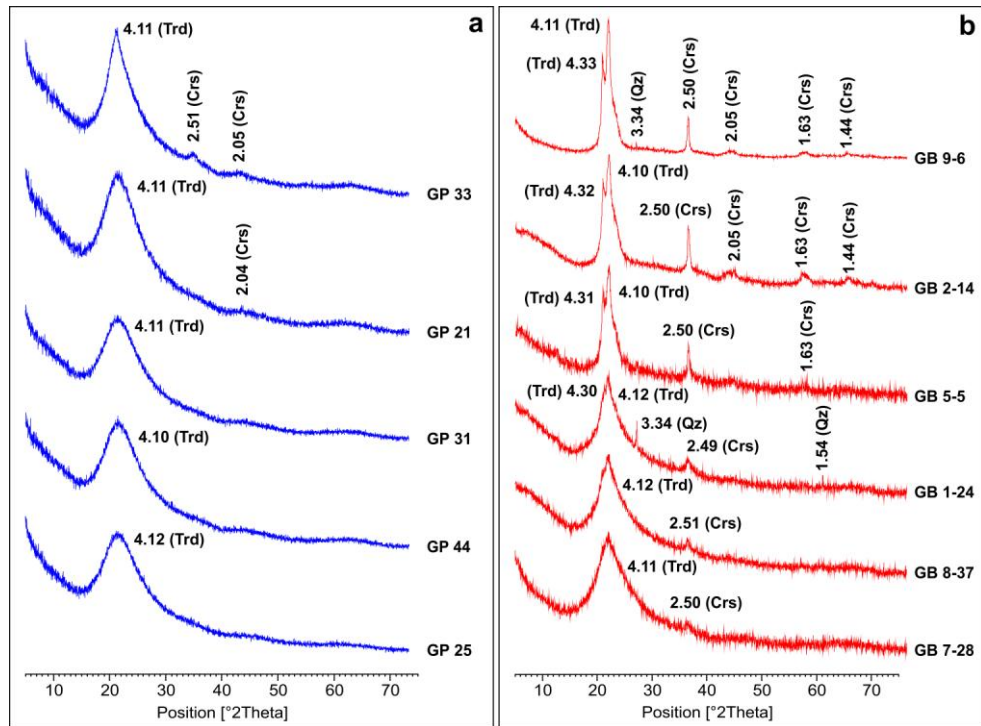


Fig. 3 Comparison of XRD patterns of Pedro II (a) and Buriti dos Montes (b) opals. The order-disorder degrees increase from base to upwards. Mineral names according to Whitney and Evans (2010)

4.2 – Morphology and mineralogy of solid inclusions

Piauí opals contain a wide variety of solid inclusions (Fig. 4), which were classified according to morphology emphasizing their shapes, colors, sizes and textures. The solid inclusions are not visible (Fig. 4 a, b, d) in most samples of precious opals from Pedro II, but microcrystals and dendrites are the main types of inclusions in these opals. Orange opals display bubbles, dendrites, microcrystals, nodules, tubes, as well as botryoidal, lamellar and helicitic aggregates which were previously described by Marques (2011) and Marques et al. (2012). However, the mineralogical composition of the solid inclusions is more complex in precious opals than in the orange variety.

Hollandite dendrites (Fig. 4 b, c, e) are common in opals from Pedro II, and they occur in isolation or associated to thin blades of barite. Dendrites formed by grouped and partially dissolved cubic microcrystals of halite-sylvite were also observed. Apatite (Fig. 4 e)

constitutes the most common microcrystal included in the precious opals. In general these crystals are euhedral, forming hexagonal prisms, and contain traces of F, Cl, Ce and Sr, which may substitute each other in the internal structure of apatite at the M and X sites, respectively. Occasionally, these crystals are extremely corroded. Co-pentlandite microcrystals (Fig. 4 g) occur agglomerated, and rarely associated to rosettes of barite, but always into green precious opals. Their shapes are euhedral such as cubes and octahedrons, with sizes of approximately 2-3 μm . In general, barite forms thin blades which constitute rosettes and are associated with hollandite, halite-silvite, Co-pentlandite, pyrite (Fig. 4 f) and Cr-magnetite crystals. In some samples of precious opals euhedral crystals of pyrite were occasionally observed, and more rarely anhedral microcrystals of Cr-magnetite.

In the orange opals, the solid inclusions named nodules, tubes, lamellar (Fig. 4 m) and botryoidal aggregates (Fig. 4 l) are composed of kaolinite in the light-colored areas, and Fe-oxyhydroxides in the dark areas. The majority of bubbles (Fig. 4 h, i) are empty, constituting only cavities. However, some bubbles are lined by a white kaolinite film. A single occurrence of a bubble filled by white opal and Fe-oxyhydroxides in the center also was found. Dendritic (Fig. 4 k) and helicitic inclusions (Fig. 4 n) as well as patches of color (Fig. 4 o) are formed by thin particles of Fe-oxyhydroxides, which produce the red and orange colors in the surrounding opal. Euhedral hyaline quartz microcrystals (Fig. 4 j) are included in the orange opals and at vein boundaries. Locally, pseudomorphs of barite fill small cavities in the orange opals, where EDS analysis indicated only Si and O. This shows that silica replaced these inclusions completely and preserved the crystal shape.

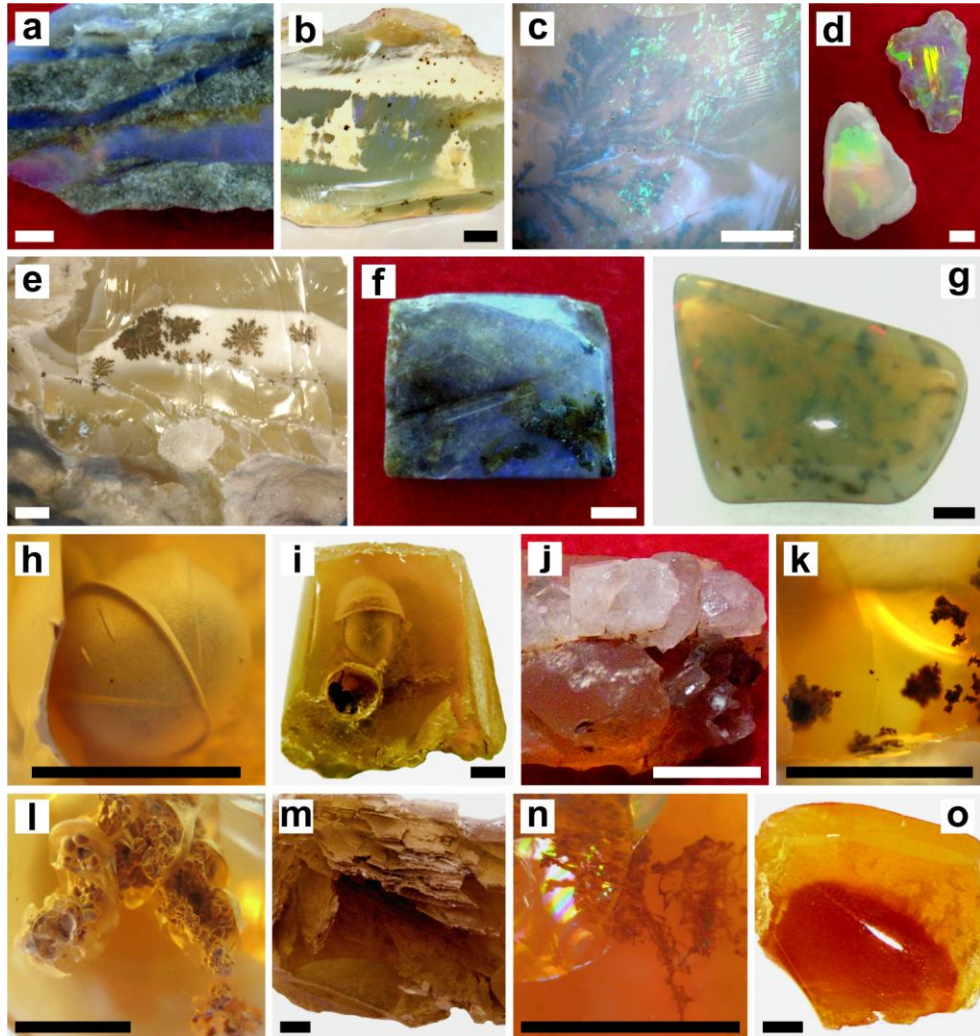


Fig. 4 Main types of solid inclusions in samples of precious (a-g) and orange opals (h-o). a – Precious opal with bluish play-of-color venules hosted in diabase, where is not possible to identify any inclusion. b – Green and white opal sample with small hollandite inclusions (black points). c – Hollandite dendrite into precious opal with bluish green play-of-color. d – Precious opal samples with multicolor play-of-color and without apparent solid inclusions. e – Pale greenish opal with white patches, which contain hollandite dendrites in the center, and apatite microcrystals in the white cavities in the basis of image. f – Bluish opal with pyrite microcrystals included (dark patches). g – Green opal with reddish play-of-color and dark patches formed by Co-pentlandite microcrystals agglomerated. h, i – Bubbles with micro-concretionary aspect into yellow opal samples. j – Quartz microcrystals included in orange opal. k – Fe-oxyhydroxides dendrites included in yellow opal. l – Botryoidal inclusions surrounded by tension fractures into orange opal. m – Orange opal sample with lamellar inclusions. n – Helicite inclusions into orange opal. o – Red patch in yellow opal. Scale bar = 2 mm

4.3 – Chemical composition of opals

In general, Piauí opals are composed mainly of SiO_2 and water (given by loss on ignition, LOI). Al and Fe were the major elements in precious opals, with average contents of 92.01 wt % SiO_2 , 8.03 wt % H_2O , 1.32 wt % Al_2O_3 and 0.2 wt % Fe_2O_3 . In orange opals, these averages are 90.14 wt % SiO_2 , 6.53 wt % H_2O , 0.91 wt % Al_2O_3 and 0.12 wt % Fe_2O_3 . No contrasting chemical compositions were found between the two types of opals. The Al content could potentially represent Si replacement. The largest amount of Al_2O_3 (3.92 wt % - Fig. 5) was found in the GB 4 sample, and is due to inclusions of minerals such as kaolinite. Similarly, the Fe_2O_3 contents can be related to hematite/goethite inclusions. Ca contents is greater in precious opals which have many apatite inclusions, despite phosphorus contents being near the detection limit (0.01 wt %).

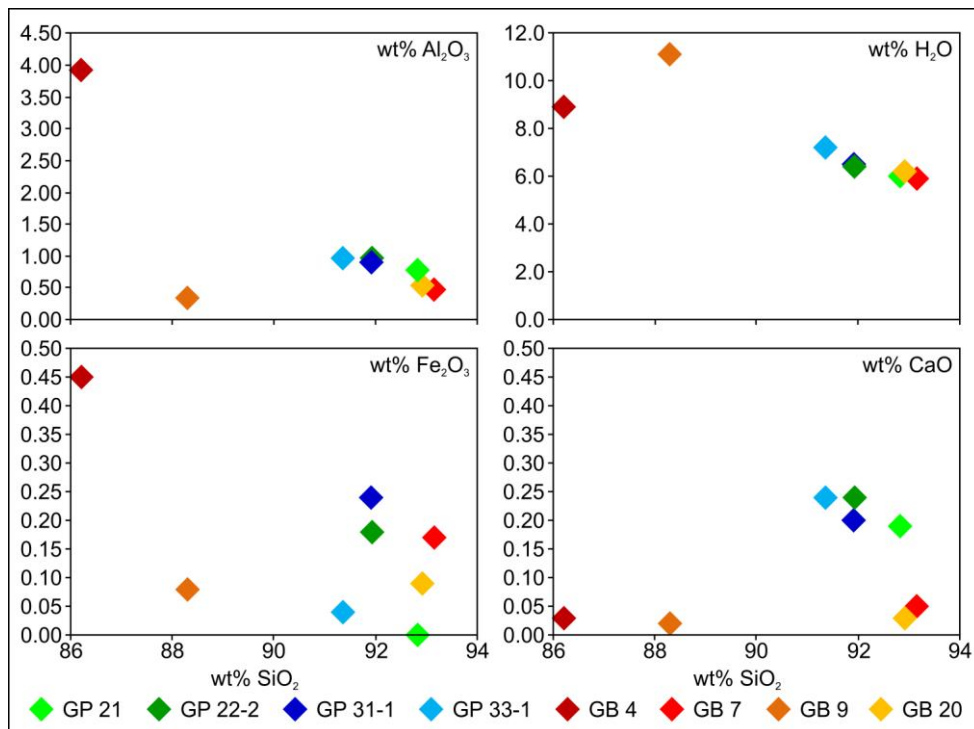


Fig. 5 Dispersion diagrams of oxides (Al_2O_3 , Fe_2O_3 and CaO) and H_2O in relation to SiO_2 , showing that the sample GB 4 is the most enriched in Al and Fe, whereas the samples from Pedro II have the highest contents of Ca, and all the samples are very similar in water

The content of trace element Ba ranged from 195 to 1373 ppm, and averaged 808 ppm (Fig. 6). This element may occur as barite inclusions in the opaline body, as indicated by SEM analysis. Additionally, the content of Sr, Rb, Ni and Co is slightly enriched compared to other elements. Sample GB 4, which is the most enriched in Al_2O_3 and Fe_2O_3 , displays the highest content of LREE (Fig. 7). Two hypotheses may explain this occurrence. The first and most probable is that the LREE are associated with kaolinite inclusions, which represent the only difference among the orange opal samples which were analyzed. According to McLennan (1989) and Aja (1998), kaolinite can absorb REE during hydrothermal processes, weathering and diagenesis. The second hypothesis is the REE enrichment of fluids during the percolating of the host rocks, which contain REE minerals such as monazite and xenotime. Similarly, sample GP 22-2 contained the greatest amount of HREE which is most likely related to apatite inclusions since such inclusions include these elements. Clark (1984) described Ce as the dominant REE in apatite while Nd, Gd, Dy or Yb are also present, and Åmli (1975) demonstrated the relative mobility of the REE in apatite by the exsolution of monazite and xenotime inclusions in this mineral.

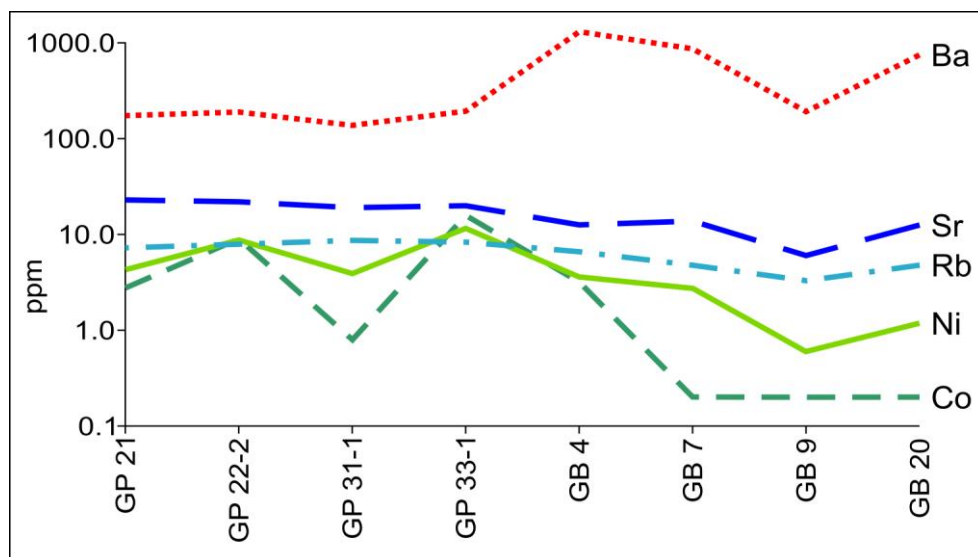


Fig. 6 Distribution of the main trace elements in Piauí opals, displaying the highest contents of Ba, which reach 1373 ppm in GB 4 sample

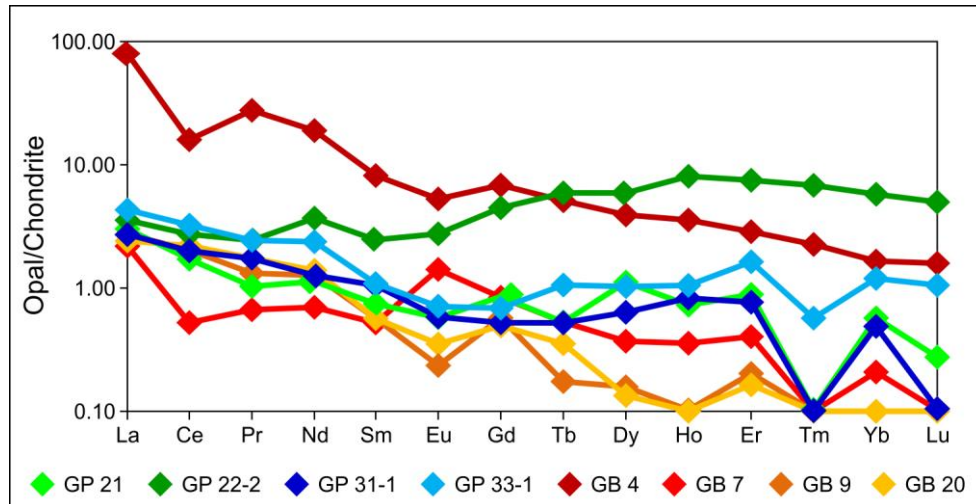


Fig. 7 REE diagram showing that GB 4 and GP 22-2 samples are the most enriched in LREE and HREE, respectively. The contents were normalized by chondrite of Taylor and McLennan (1985)

4.4 – Morphology and chemistry of associated quartz

The CL images were obtained in polished thin sections representative of the ore veins, host sandstones and the boundaries between them. The opal, which constitutes the center of veins, does not display any features under CL, therefore it was not imaged. On the contrary, quartz exhibits various textures which allow the different types of the mineral to be distinguished. Detrital quartz grains of sandstones (Qz1 - Fig. 8 a) are sub-rounded to sub-angular and fractured. They are homogeneous under CL, with some patches but without any zoning pattern. These grains represent the first generation of this mineral named Qz1 which obviously was formed before mineralization events. Near the veins, Qz1 become corroded, fractured, and are gradually replaced by subhedral crystals (Fig. 8 b, c). This new type of quartz is represented by small veinlets or fillets of hydrothermal quartz (Qz2 - Fig. 8 d), which is strongly zoned and displays varying intensities of luminescence. Qz2 was formed in the interstices of pre-existing grains, outlining the remains of Qz1. These veinlets produce features similar to those of resorption surfaces described by Müller et al. (2000), even though the latter refer to the growth of magmatic crystals. Larsen et al. (2009) also describe the

appearance of the first alteration of magmatic quartz crystals from the accumulation of hydrothermal fluids at the edges of the crystals. In this case, the grains of detrital quartz in contact with active hydrothermal fluids may have been partially dissolved along the edges and reabsorbed on some surfaces, followed by overgrowth/recrystallization in the form of Qz2. In other words, such features suggest that a silica-rich fluid was precipitated between the quartz grains of sandstones and at the same time overgrew them by dissolving the edges of Qz1, which was followed by immediate resorption and formation of Qz2.

Gradually, the veinlets increase in size and begin to form large crystals of hydrothermal quartz (Qz3 - Fig. 8 e, f, g, h), with euhedral shapes and strong growth zoning. These zones are arranged concentrically yielding crystal symmetry, perpendicular to the *c*-axis and displaying various intensities of luminescence. Some Qz3 crystals exhibit fractures healed by non-luminescent quartz (Qz4 - Fig. 8 i) that cut across Qz3 growth zoning. This indicates that Qz4 was produced after others types, as previously suggested by Müller et al. (2000) and Larsen et al. (2009). Also, dissolution/corrosion textures (Qz5 - Fig. 8 j) interrupt Qz3 zoning. Qz5 is CL-dark and similar to the cobweb texture described by Rusk and Reed (2002). Qz5 can originate from partial dissolution of Qz3 due to the development of intense networks of healed fractures (Qz4), followed by the mixing of resultant fluids and resorption/recrystallization as Qz5. Larsen et al. (2009) associated corrosion textures to the infiltration of hydrothermal fluids through cracks and the production of a new generation of the mineral. The features described here enable an easy distinction between quartz crystals and non-luminescent opal, where Qz2, Qz3 and opal correspond to the main mineralization stage. On the other hand, Qz4 and Qz5 correspond to subsequent hydrothermal processes.

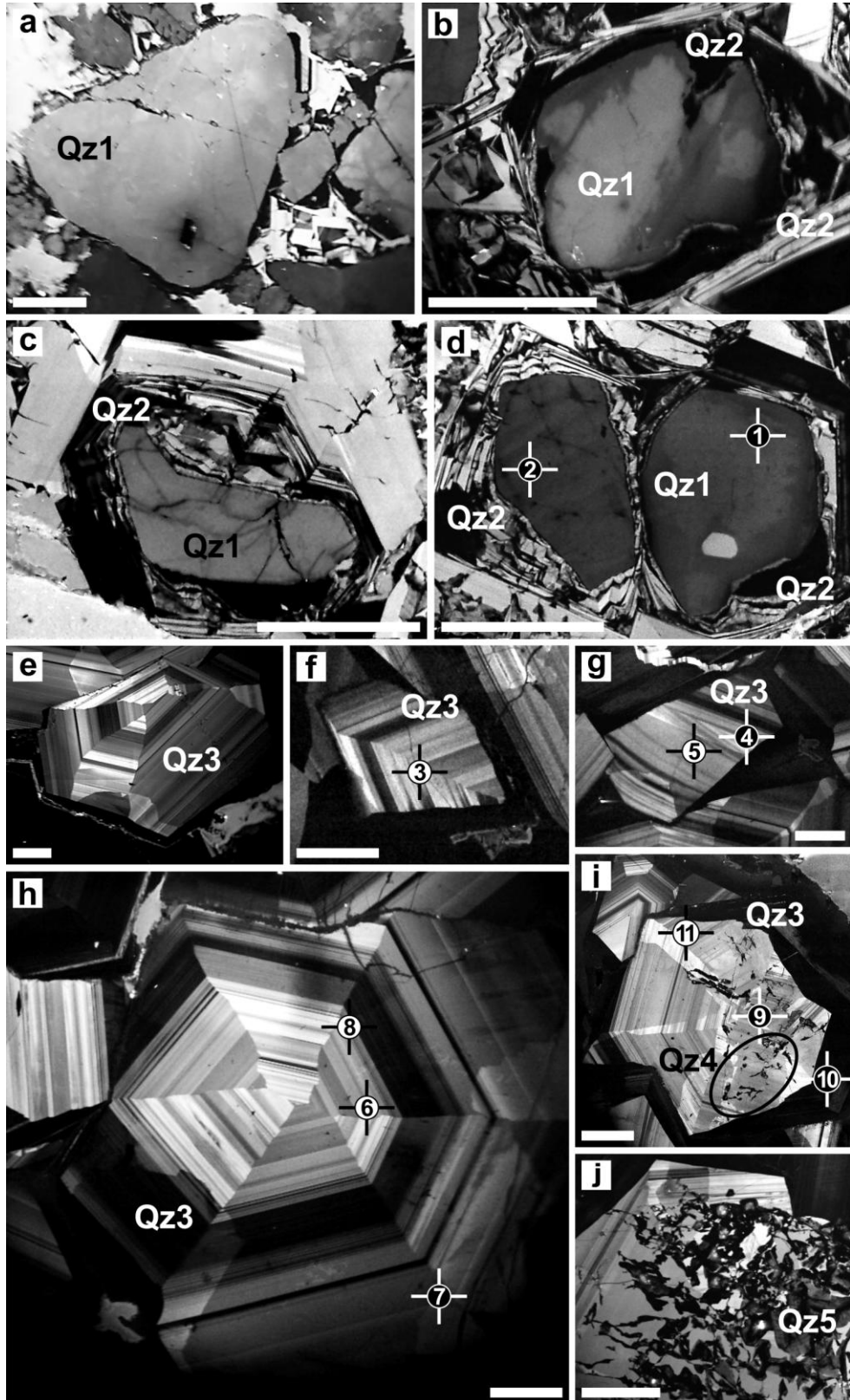


Fig. 8 Quartz crystals in SEM-CL images. a – Detrital quartz grains (Qz1) of ore host sandstones. b – Edges partially corroded of detrital quartz grain (Qz1), which is surrounded by small venules of hydrothermal quartz (Qz2). c, d – Hydrothermal quartz overgrowth (Qz2) modifying the original shape of detrital quartz grains (Qz1).

e, f, g, h – Large euhedral crystals of hydrothermal quartz (Qz3), whose growth zoning show various intensities of luminescence. i – Healed fractures by non-luminescent quartz (Qz4) in Qz3 crystal. j – Dissolution/corrosion textures (Qz5) completely stopping Qz3 zoning. The numbers into circles represent some points analyzed by electron microprobe and that are summarized in Table 1. Scale bar = 100 μm . Mineral names according to Whitney and Evans (2010)

Zoning in quartz crystals is associated to several factors such as the presence of CL-activator elements (Boggs et al. 2001; Rusk and Reed 2002; Rusk et al. 2006; Jacamon and Larsen 2009), among which Al and Ti are considered to be the most important (Marshall 1988; Rusk et al. 2008; Larsen et al. 2009). In this study, Na, K, Ge, Al, Ti, Fe and Ba were analyzed by electron microprobe in crystals of hydrothermal quartz (Qz3) representative of the mineralized veins, and in two specimens of detrital quartz originated from the host sandstones. Of these, data could be obtained only for Al and Ti. Amounts of other elements were not quantified or were below the detection limits. Contents of Al were highly variable, particularly in the Buriti dos Montes samples where it ranged between 50 and 6,012 ppm. Contents of Ti always remained below 210 ppm (Table 1). In samples from Pedro II, Al contents ranged from 50 to 2,424 ppm, and Ti contents were below the detection limit. The low values for Ti as well as the absence of K and Ge suggest that the temperatures of hydrothermal fluids were low, $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (as per Rusk et al. 2008). Additionally, no relationship between Al and Ti contents was observed except that the hydrothermal fluid at Pedro II had greater mobility than at Buriti dos Montes, since Ti contents were low and this is a poorly mobile element.

Table 1 Al and Ti elemental concentration (ppm) in relation to CL-intensity into quartz crystals analyzed by electron microprobe. Al and Ti limits of detection (LOD) = 50 ppm

Point	Opal Deposit	CL-Intensity	Al (ppm)	Ti (ppm)
1	Buriti dos Montes	Dark-grey	1,233	138
2	Buriti dos Montes	Dark-grey	64	66
3	Buriti dos Montes	Dark-grey	3,466	18
4	Buriti dos Montes	Medium-grey	1,963	36
5	Buriti dos Montes	Medium-grey	2,440	90
6	Buriti dos Montes	Medium-grey	2,053	0
7	Buriti dos Montes	Dark-grey	529	0
8	Buriti dos Montes	Light-grey	455	0
9	Buriti dos Montes	Medium-grey	69	186
10	Buriti dos Montes	Black	6,012	210
11	Buriti dos Montes	Light-grey	206	162
12	Buriti dos Montes	Medium-grey	4,271	162
13	Buriti dos Montes	Dark-grey	191	54
14	Buriti dos Montes	Medium-grey	5	66
15	Pedro II	Medium-grey	2,011	36
16	Pedro II	Medium-grey	1,863	6
17	Pedro II	Light-grey	11	24
18	Pedro II	Dark-grey	2,360	12
19	Pedro II	Dark-grey	2,424	0
20	Pedro II	Medium-grey	693	0
21	Pedro II	Dark-grey	603	0
22	Pedro II	Dark-grey	1,953	6
23	Pedro II	Medium-grey	1,402	0
24	Pedro II	Medium-grey	1,048	0

4.5 – Fluid inclusions

4.5.1 – Petrography

Fluid inclusions studies were performed on polished wafers of quartz, which is a constituent of the mineralization and given that opals did not show any fluid inclusions. The only exception was a single sample from Pedro II with a two-phase (L+V) aqueous fluid inclusion, measuring an exceptional 0.5 cm, but which leaked during the preparation of the section. The studied fluid inclusions were trapped in the quartz crystals, and are aqueous two-phase (L+V) and three-phase (L+V+S) types at room temperature. Sizes and shapes of the

two-phase fluid inclusions are extremely variable, however those measuring 6-16 μm , oval or stretched, spherical and negative crystals predominated. The degrees of fill (f) of these inclusions ranged from 0.5 to 0.95, with the greatest frequency at 0.8. Two-phase fluid inclusions occur in samples from both Pedro II and Buriti dos Montes, as primary clusters and isolated, and also as pseudosecondary trails. The three-phase (L+V+S) fluid inclusions were found only in samples from Pedro II. They are stretched and spherical in shape and $f \sim 0.8$, following the general tendency of other populations. Among these L+V+S inclusions, some measure 6-16 μm in size and occur in isolation and as pseudosecondary trails, while others are larger inclusions (40-350 μm) whose primary occurrence is marked by a clear distribution along growth lines of host quartz crystal. The solid phase of the L+V+S inclusions is represented by cubic halite crystals. Some these inclusions became multiphased after freezing/reheating cycles due to their high metastability, resulting in L+V+S₁+S₂ and L+V+S₁+S₂+S₃ inclusions, where the solid phases are formed by large halite crystals and smaller sylvite crystals.

4.5.2 – Fluid composition

Among the fluid inclusions analyzed, were identified H₂O–NaCl–KCl, H₂O–NaCl–FeCl₂ and H₂O–NaCl–KCl–CaCl₂ systems through eutectic temperatures (Te), which were not recognized in some samples. Systems containing NaCl–KCl and FeCl₂ were found in both opal occurrences. However, frequency histograms (Fig. 9 a, b) show that NaCl–KCl fluid is more frequent at Pedro II, and appears as unsaturated and saturated inclusions whereas CaCl₂ fluids were found only in samples from Buriti dos Montes. Two-phase fluid inclusions of the H₂O–NaCl–KCl and H₂O–NaCl–FeCl₂ systems are always spatially related whereas NaCl–KCl-saturated fluids (L+V+S inclusions) occur in isolation in samples from Pedro II. On the other hand, in samples from Buriti dos Montes L+V fluid inclusions containing FeCl₂ are

associated to both $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ systems, whereas $\text{NaCl}-\text{KCl}$ - and CaCl_2 -rich fluids are not correlated. In general, T_{mICE} data reveals wide variation in salinity in the two-phase inclusions of the three aqueous systems identified in samples from both deposits (Fig. 9 c). T_{mICE} range from approximately -23 to -1 °C. As expected, T_{mICE} of the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ three-phase inclusions were lowest due to the greater salinity, but they also varied widely. Additionally, the T_{mICE} of three- and two-phase fluid inclusions are similar. Antarcticite was not identified in the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ fluid inclusions during the freezing/reheating cycles. Furthermore, the melting behavior of hydrohalite was metastable, making it impossible to measure the hydrohalite melting temperature (T_{mHH}), which is also reported as final melting temperature of ice (T_{fmICE}). The frequency histogram for T_{HT} (Fig. 9 d, e) shows that deposits behaved differently. Fluid inclusions from Pedro II homogenized at the two main intervals, one between approximately 65 and 140 °C, and the other around 240-340 °C. Conversely, fluid inclusions from Buriti dos Montes homogenized mainly at 45-95 °C. Microthermometric data are summarized in Table 2.

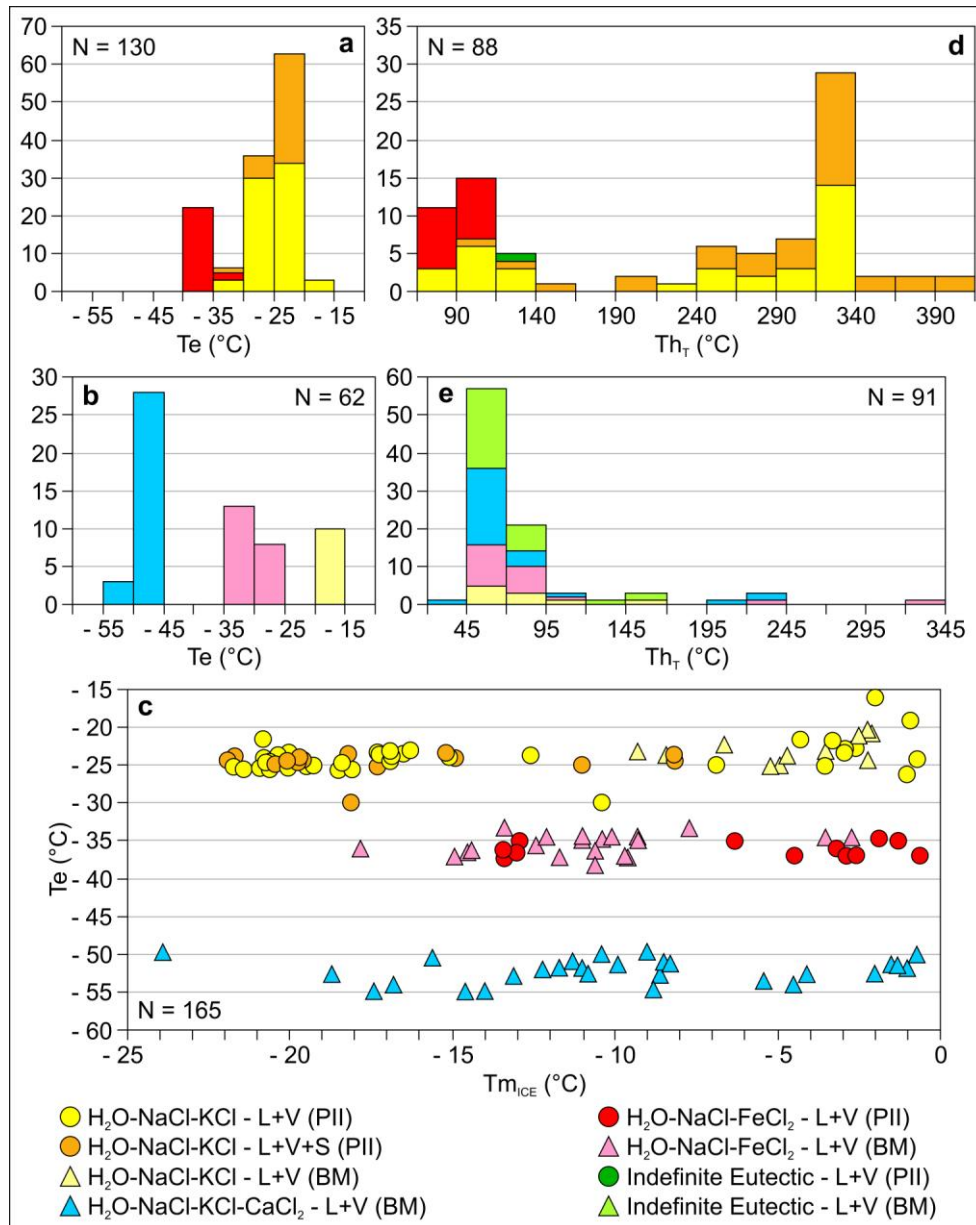


Fig. 9 a, b – Frequency histograms to the measurements of Te showing that H₂O–NaCl–KCl and H₂O–NaCl–KCl–CaCl₂ are the main components of Pedro II (a) and Buriti dos Montes (b) fluid systems. c – Tm_{ICE} versus Te diagram emphasizing the variation of Tm_{ICE} to each fluid system identified on both deposits. d, e – Distribution of Th_T data in frequency histograms revealing two main intervals of fluids trapping to Pedro II (d), and only one to Buriti dos Montes (e). PII = Pedro II, BM = Buriti dos Montes

Table 2 Summary of the properties of fluid inclusions analyzed. N = number of fluid inclusions analyzed, Sal = salinity, T_{Ss} = sylvite dissolution temperature, P = primary fluid inclusions, PS = pseudosecondary fluid inclusions

Properties	Pedro II		
	H ₂ O–NaCl–KCl (L+V+S)	H ₂ O–NaCl–KCl (L+V)	H ₂ O–NaCl–FeCl ₂ (L+V)
N	23	83	24
Type	P-PS	P-PS	P-PS
<i>f</i>	0.8	0.5 / 0.95	0.7 / 0.9
T_e (°C)	– 30 / – 23	– 30 / – 15.9	– 37.3 / – 34.8
$T_{m_{ICE}}$ (°C)	– 21.9 / – 8.2	– 21.7 / – 0.7	– 13.4 / – 0.6
Density (g/cm ³)	1.086 / 1.190	0.906 / 0.977	0.974 / 1.025
Sal (eq. wt% NaCl)	28.27 / 45.85	1.23 / 23.05	1.05 / 9.6
Th_T (°C)	91.3 / 405	90.1 / 325	82.3 / 111.1
T_{SH} (°C)	132.3 / 385	-	-
T_{Ss} (°C)	100.4 / 127.2	-	-

Properties	Buriti dos Montes		
	H ₂ O–NaCl–KCl (L+V)	H ₂ O–NaCl–FeCl ₂ (L+V)	H ₂ O–NaCl–KCl–CaCl ₂ (L+V)
N	10	21	31
Type	P-PS	P-PS	P-PS
<i>f</i>	0.8 / 0.9	0.8 / 0.9	0.8 / 0.9
T_e (°C)	– 24.5 / – 20.7	– 38.4 / – 33.6	– 55.1 / – 50.0
$T_{m_{ICE}}$ (°C)	– 9.3 / – 21	– 17.8 / – 2.7	– 23.9 / – 0.7
Density (g/cm ³)	1.0 / 1.077	0.896 / 1.088	0.982 / 1.135
Sal (eq. wt% NaCl)	3.55 / 13.18	4.49 / 20.82	1.23 / 21.47
Th_T (°C)	58.8 / 165.2	58.6 / 333.5	45 / 238.3

Two main groups can be observed when plotting Th_T data against salinity (Fig. 10). The first (region indicated by a dashed line) is composed of fluid inclusions of Buriti dos Montes samples where aqueous fluids containing NaCl–KCl, FeCl₂ and CaCl₂ coexist, Th_T are generally lower ranging from 50 to 100 °C, and salinity reaches 20 eq. wt % NaCl. The second group consists only of H₂O–NaCl–KCl fluid inclusions from Pedro II, and displays a dilution trend (dashed arrow). Three-phase fluid inclusions with Th_T ranging from 150 to 400 °C, with 28 to 46 eq. wt % NaCl, are scattered following the halite saturation curve. The salinity and Th_T of two-phase inclusions of this composition decrease gradually from

approximately 23 eq. wt % NaCl at 340 °C to 5 eq. wt % NaCl at 100 °C. Between these groups, some fluid inclusions from Buriti dos Montes including those with indefinite eutectics are found. The latter have weakly high temperatures or correspond to leakage or necking down phenomena. Assuming that Th_T corresponds to the minimum temperature of fluid trapping, at least two trapping events are possible: one involving hot brine and the other involving a cold and less saline fluid.

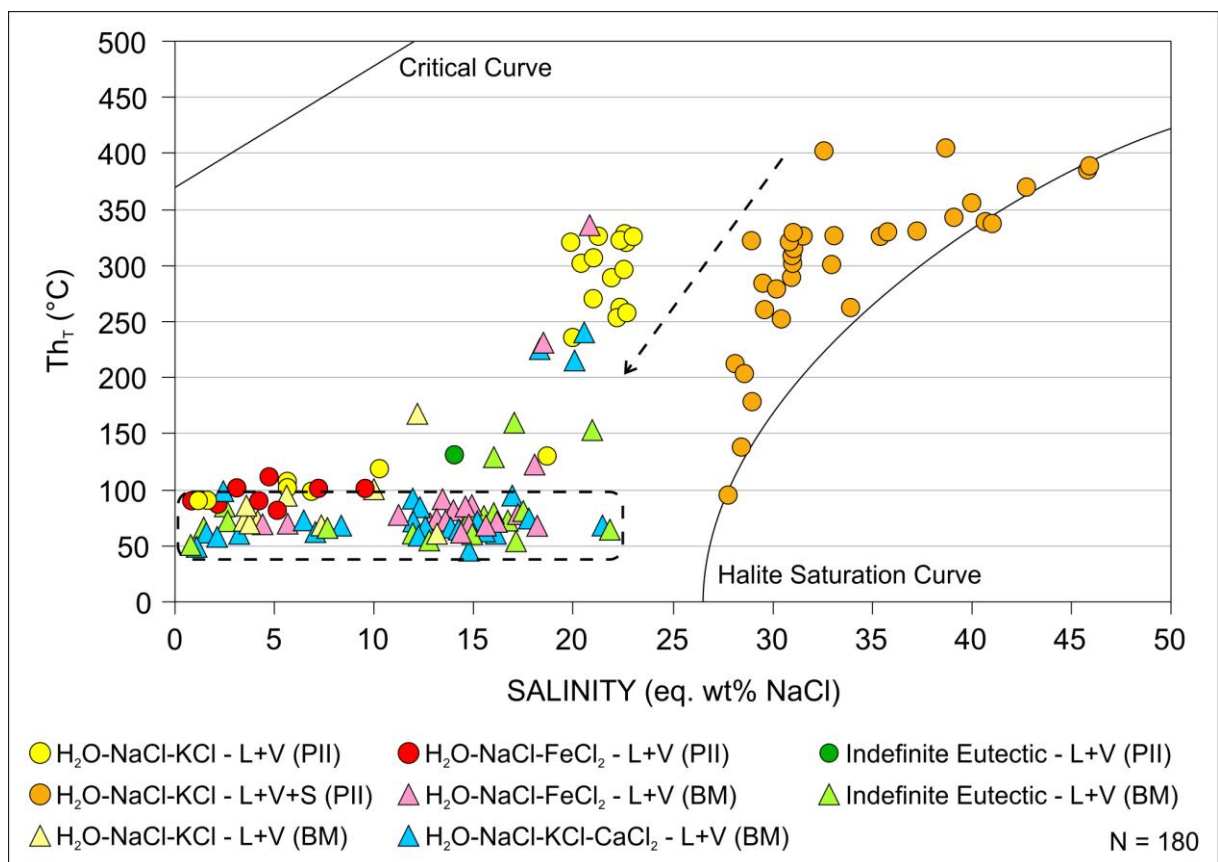


Fig. 10 Salinity versus Th_T diagram suggesting at least two different fluids. Dashed area represents the group formed by fluid inclusions on samples from Buriti dos Montes with low Th_T and salinity. Dashed arrow indicates a dilution trend related to other fluid from Pedro II, with initially high Th_T and salinity. PII = Pedro II, BM = Buriti dos Montes

5 – Discussion

5.1 – Opal crystallinity and gemological properties

Piauí opals have outstanding gemological properties, including optical effects and transparency. These features result from internal arrangements and are influenced by solid inclusions. The perfect and aligned silica spheres in precious opals form a three-dimensional network that causes the diffraction of visible light, and thus the play-of-color effect (Sanders 1964; Murray and Sanders 1980). This effect may be accentuated by others factors, such as the white body color and the absence of opaline cement, for example. In precious opals from Pedro II the absence of cement or any other material in the spaces between the spheres, as confirmed by SEM images and without any HF attack, plays a role in the beautiful play-of-color, which is intensified by the white background. In contrast, this effect is not present in orange opals due to the irregular arrangement of the deformed silica spheres. Despite this, orange opals are more transparent than precious opals due to the presence of smaller silica spheres (Schwartz 1984), between 150-500 nm. Solid inclusions are present in booth precious and orange opals, but are more evident in the second type given the greater transparency. Body color and its variations, including color patches and zoning, also represent gemological qualities which contribute to the value of orange opals.

5.2 – Solid inclusions as causal agents for color in opals

The color of minerals, and especially of gemological varieties, has been the object of many studies. Color can result from internal factors such as color centers and chromophore elements in the chemical composition, or from the influence of other phases including mineral inclusions. Many authors have demonstrated that the colors in opals are frequently associated to inclusions. Fritsch et al. (1999, 2002) showed that the orange body color of fire opal is attributed to nanoinclusions of Fe oxides, and that the intensity of the orange color correlates

with Fe concentration. Pink opals from Mexico and Peru display this color due to inclusions of palygorskyte associated with an organic substance which belongs to the quinone family, adsorbed by the palygorskyte (Fritsch et al. 2004), whereas the blue color of opals from Peru results from inclusions of chrysocoll, which is a Cu-silicate mineral (Fritsch et al. 1999). Here we observed that the color of Piauí opals is also related to mineral inclusions. All studied green opal samples from Pedro II contained Co-pentlandite microcrystals ($\sim 3 \mu\text{m}$) that were identified by SEM-EDS and XRD analyzes (Fig. 11 a, b). These crystals are euhedral and grown according to cubic and octahedral forms. As observed by optical microscopy, in thicker areas of opal where these crystals agglomerate (Fig. 11 a), the intensity of the green color increases, while in thinner areas where less inclusions are found, the green color is attenuated. Small dissolution halos were also observed around these crystals. In orange opals from Buriti dos Montes, color and its variations are related to Fe-oxyhydroxides. Greater contents of Fe (2380-3660 ppm - Fig. 12 a) were found by SEM-EDS analysis in patches and zones of darker color than in the opal's matrix. Similarly, reaction borders surrounding helicitic and dendritic inclusions contained more Fe, over 3,000 ppm, compared to the surrounding opal with an average Fe content of 1,770 ppm (Fig. 12 b). These features reveal that hydrothermal fluids interacted with solid inclusions, which allowed the dissolution phenomena.

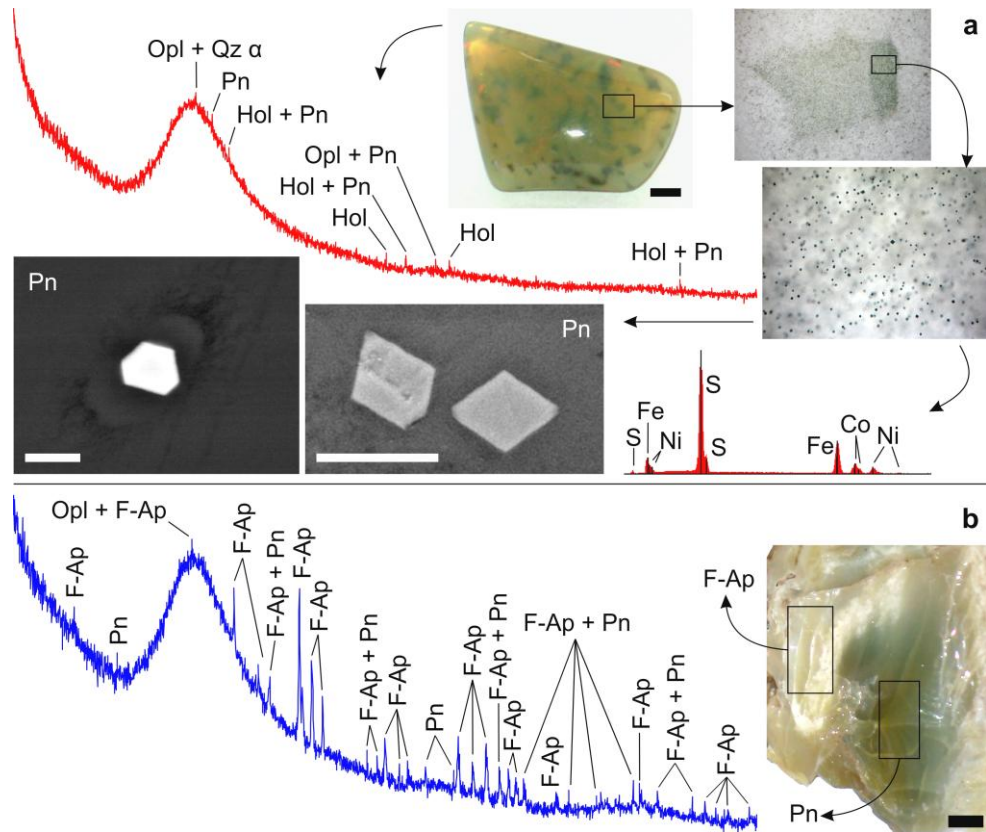


Fig. 11 a – Photomicrographs and SEM images showing that the color patches into green opal are formed by Copentlandite microcrystals agglomerated, which also were identified by XRD and EDS analysis. b – XRD pattern indicating microcrystals of F-apatite and pentlandite as the main components of the white and green zones on the green opals from Pedro II. Black scale bar = 2 mm, white scale bar = 3 μ m. Mineral names according to Whitney and Evans (2010)

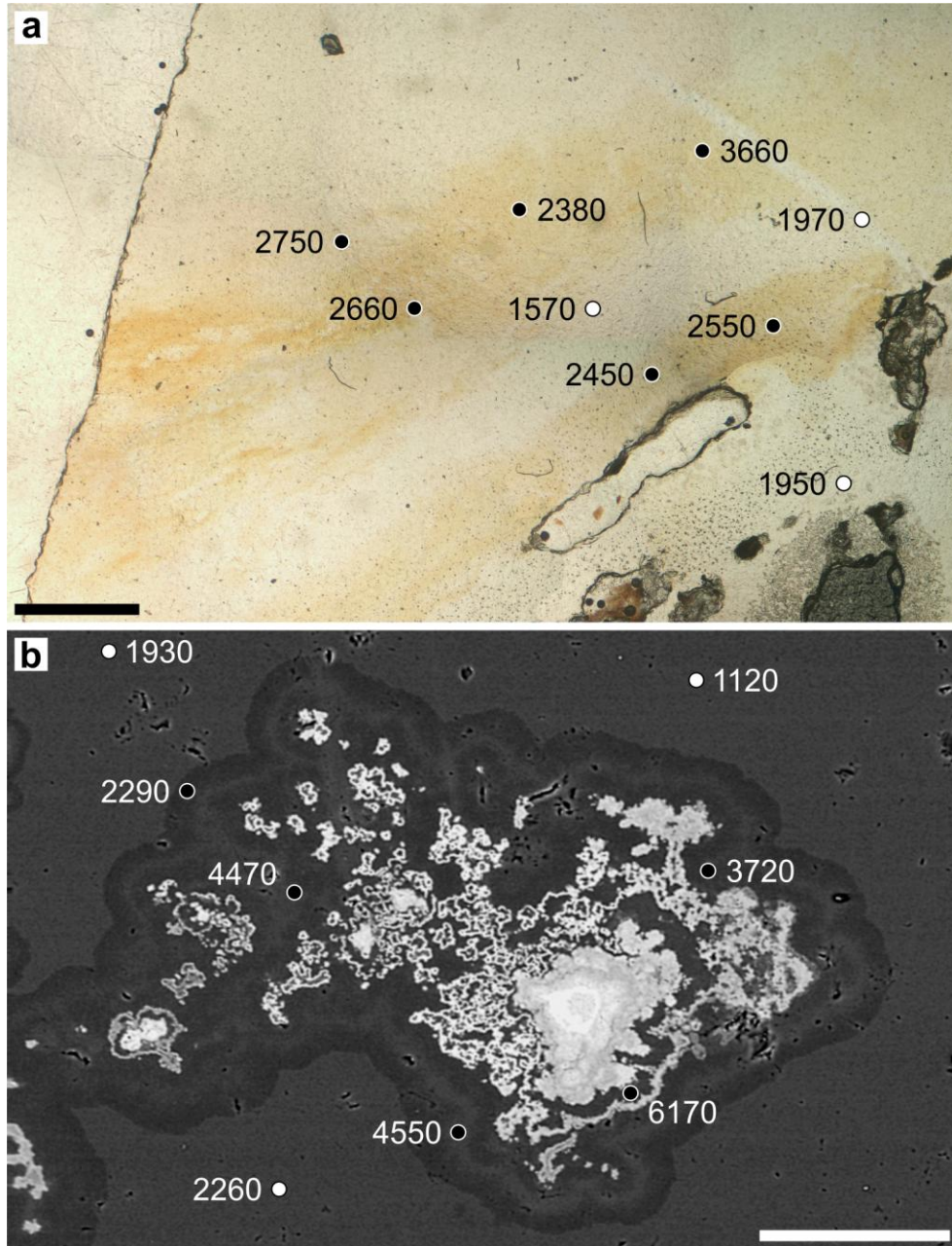


Fig. 12 a – Photomicrograph showing that the Fe contents is higher than 2000 ppm in zonings of orange color (black points) and lower than 2000 ppm in the surrounding opal (white points). b – Solid inclusion composed by Fe-oxyhydroxides in opal. It is possible to observe a reaction border in the contact zone between the inclusion and host opal, formed by partial dissolution of this inclusion. This aspect is confirmed by Fe contents that increase with the proximity of the inclusion (black points) and decrease in the surrounding opal (white points). All analyzes were performed by SEM-EDS on samples from Buriti dos Montes and are expressed in ppm. Black scale bar = 1 mm, white scale bar = 100 μ m

5.3 – Hydrothermal origin

In an attempt to develop genetic models to understand Piauí opal deposits, multiple occurrences have been studied over the years. The origin of Piauí opals was the subject of conflicting hypotheses for several decades. Oliveira et al. (1979) and Rosa (1988) were the first to study them, and they concluded that Piauí opals originated from lateritic processes. Later, Gomes (1990, 2002), Gomes and Costa (2001a, 2001b, 2007) and Marques et al (2012) suggested a hydrothermal genesis based on various criteria, but none of these authors studied the hydrothermal fluids responsible for the mineralization. No genetic model was formally proposed, and this resulted in confusing interpretations.

Collyer and Kotschoubey (2000) agreed that Piauí opals are of hydrothermal origin. They suggested a possible relationship between the hydrothermal processes which originated opals in São Geraldo do Araguaia (State of Pará, Brazil), and a stage of the hydrothermal activity which occurred from the Late Jurassic to the Late Cretaceous in the Parnaíba Basin, as a consequence of the opening of the Atlantic Ocean. We believe that Piauí opals originated from hydrothermal processes, because all data converge to this hypothesis. Additionally, there is a similarity between occurrences of Piauí opals and the mineralization of amethyst, chalcedony, agate and opal in the State of Rio Grande do Sul. Both deposits occur in analogous geologic contexts marked by the presence of sedimentary rocks, mainly sandstones such as Botucatu and Cabeças/Serra Grande, in association with basaltic rocks. These deposits developed by hydrothermal events, which in turn were caused by Cretaceous basic magmatism that affected the Parnaíba and Paraná basins, i.e., the events were controlled by the same regional geological factors.

All data from the various analyses carried out in this study point to a hydrothermal origin for Piauí opals, including the mineralogy and morphology of solid inclusions, the geochemical signature of opals and the morphology of quartz under CL, in addition to the

physico-chemical characteristics of hydrothermal fluids revealed by microthermometry. The morphology and mineralogy of different types of solid inclusions, and the beautiful effects produced by them, result from hydrothermal processes that lead to the formation of opals. The mineralogical assembly indicates a hydrothermal origin, because it is dominated by minerals often associated with this type of environment such as quartz, barite, kaolinite and Fe-oxyhydroxides. Crystal morphology is another important factor: perfectly euhedral crystals of halite, sylvite, Co-pentlandite and apatite are common inclusions in precious opals. According to Jamtveit (1999), hydrothermal systems can produce spectacular examples of naturally grown mineral crystals, which occasionally reach sizes of several centimeters. Thus, it is improbable that crystals with such perfect habits originated by processes other than hydrothermal.

Conversely, reaction borders around helicitic and dendritic inclusions of Fe-oxyhydroxides and pseudomorphs of barite were observed in orange opals. Extremely corroded apatite crystals which were partially replaced by opaline silica were found in the precious opals. These features indicate that late hydrothermal fluids promoted the partial dissolution of some minerals, which were certainly the earliest to form. Similarly, corrosion/dissolution features were observed in quartz crystals on CL images. Larsen et al. (2009) described similar textures in quartz crystals in the magmatic-hydrothermal transition of Oslo Rift granites. The CL images revealed various stages of mineralization. It is possible to identify small veinlets of hydrothermal quartz in the interstices of detrital grains. In most altered areas of the rock, veinlets thickness increase gradually whereas the cores of remaining detrital quartz become smaller and take on a subhedral aspect. This indicates that the hydrothermal fluid caused the dissolution of pre-existing quartz and then precipitated the hydrothermal phase of the mineral, which constitutes the veins coupled with opal.

Some elements such as Al, Fe, Ca, Ba, Ni, Co and REE play an important role in the chemical composition of these opals because they are directly related to the solid inclusions. These elements were likely incorporated into hydrothermal fluids through the partial dissolution of solid inclusions and of host rocks during the flow. Therefore the high REE content in the opal samples also indicates a hydrothermal environment. REE were certainly available on the sedimentary and basic host rocks during the hydrothermal event, because some EDS analyses confirmed the presence of monazite and xenotime on diabases. According to Clark (1984), clay minerals such as kaolinite are usually abundantly present in sedimentary rocks, and may contain the bulk of the REE present in the bulk rock because these minerals have much greater REE and Y concentrations than carbonates or quartz.

The absence or low contents of Ti in the quartz crystals analyzed by electron microprobe suggest that temperatures of hydrothermal fluids were low, < 400 °C as per Rusk et al. (2008). These temperatures were corroborated by microthermometric data, which revealed fluid trapping at 50-100 °C at Buriti dos Montes and from this temperature range to 400 °C at Pedro II. These temperature ranges are perfectly compatible with many hydrothermal systems of the world, and are in agreement with the temperatures proposed by Collyer and Kotschoubey (2000) for opals from São Geraldo do Araguaia, State of Pará. Likewise, the models discussed by Gilg et al. (2003), Duarte et al. (2009) and Hartmann et al. (2012) to explain the genesis of amethyst-chalcedony-agate-opal from the State of Rio Grande do Sul propose low temperatures for these deposits.

5.4 – A genetic model for Piauí opals

The breaking of Gondwana caused the opening of the South-Atlantic Ocean and the separation of the South-American and African plates. These tectonic events of global scale occurred starting around 135 Ma (Jurassic) until approximately 60 Ma (Cretaceous), causing

the reactivation of several large structures such as the Transbrasilian Lineament, and consequently driving the basic magmatism that affected a great portion of the Parnaíba and Paraná basins. These events are associated with widespread basic magmatism which affected the entire Gondwana continent at that time (Góes et al. 1993; Veiga Júnior 2000; Pedreira da Silva et al. 2003).

The sills and dikes of the Sardinha Formation cut across the bottom of this basin (Fig. 13 a, b), where the Serra Grande Group and Cabeças Formation (Canindé Group) sandstones occur and where the volume of dikes is greater. These mafic intrusions constituted the main heat source, which was fundamental to the initiation and development of the hydrothermal environment. It is also likely that these intrusions provided fluid for the final stages of magmatic crystallization in the hydrothermal system. This hypothesis would explain the occurrence of three-phase fluid inclusions, with considerably greater salinity and temperature than other populations. However, more information including stable isotope data would be necessary to confirm this. The Cabeças and Serra Grande sandstones, home to the homonymous aquifers, provided the water necessary to increase the volume of fluids. Also, their high porosity and intense fracturing served to transport, trap and cool hydrothermal fluids. Therefore, the intrusion of Sardinha diabases increased the thermal gradient in this region, generating convective cells of hot fluids, which started to migrate through fractures and pores of sandstones (Fig. 13 c) while also opening new fractures by thermal expansion, due to the temperature difference in relation to the host rocks. These fluids were subsequently trapped and cooled as opal and quartz, and their mineral inclusions (Fig. 13 d).

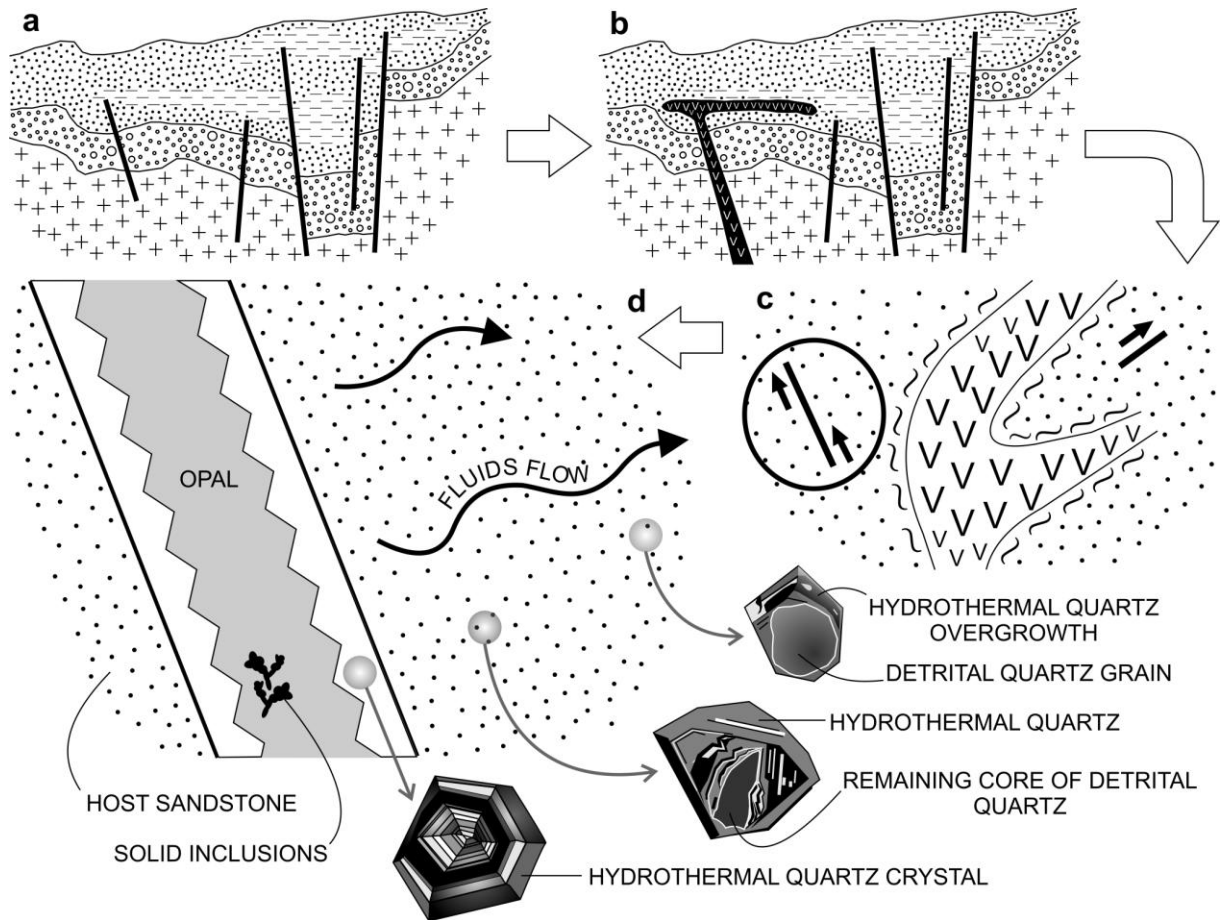


Fig. 13 Schematic model summarizing the main process involved in the genesis of Piauí opal deposits. a, b – Firstly, the sedimentary rocks of Parnaíba Basin were intercepted by diabase sills and dikes of the Sardinha Formation. C – In follow, the heat generated by this, in addition to the water and silica available, starts the hydrothermal fluids circulation, through fractures and porosity of the sandstones. D – The hydrothermal fluids were subsequently focused in the fractures and deposited as opal and quartz, and their mineral inclusions

In the area of Pedro II, the hydrothermal fluid which originated from the interaction of these factors certainly received more heat, and perhaps some contribution of magmatic water, due to the greater amount of intrusions as compared to Buriti dos Montes. This resulted in fluids with initially different temperatures and salinity. The halite-bearing fluid inclusions, homogenization temperatures and salinity data confirm that hydrothermal fluids reached higher temperatures (at least ~ 400 °C) and were more enriched in salt at Pedro II (reaching 45 eq. wt % NaCl), whereas the majority of the temperatures and salinities were lower in both

opal deposits, especially in Buriti dos Montes (~ 100 °C and 3-20 eq. wt % NaCl). This gradual decrease in temperature and salinity suggests the dilution and cooling of the hot brine by mixing with a less saline and cooler fluid, in the Pedro II region. This cold and less saline fluid could be meteoric water or groundwater from the sandstones, however more data is required to determine its origin.

Meanwhile, the fluid initially containing H₂O–NaCl–KCl received Fe and Ca ions that were mixed in and originated in fluids containing FeCl₂ and CaCl₂ at both locations. However, Ca in the Pedro II fluid was completely consumed to form apatite inclusions, due to the considerable amount of phosphate which was available in this environment. This was not the case at Buriti dos Montes, where opals do not contain apatite inclusions. This hypothesis explains the absence of fluid inclusions of the system H₂O – NaCl – KCl – CaCl₂ in Pedro II samples. Similarly, Co-pentlandite crystals were formed in green opals from Pedro II. Fe, Ni and Co available in the diabases were partially removed from mafic minerals, sufficiently to form Co-pentlandite microcrystals, which precipitated as inclusions in opals. The other solid inclusions were formed by analogous processes.

The action of hydrothermal fluids on host sandstones can be observed more clearly in SEM-CL images where the fluids gradually percolated through the detrital quartz grains, dissolving them and recrystallizing as hydrothermal quartz overgrowth at the edges (less altered rock areas) and as euhedral hydrothermal quartz crystals (in the ore veins). The fast cooling of fluids resulted in opal bodies and quartz. However, it seems that the continuous flow of fluid at the borders of the veins allowed heat exchange with the host rock for a prolonged period, long enough to cause slow cooling at the borders of the veins and, consequently, the growth of quartz crystals.

6 – Conclusions

The hydrothermal system responsible for the formation of Pedro II and Buriti dos Montes opal deposits was one of the consequences of the magmatic events associated to the break of Gondwana, and similarities with the geological setting of the amethyst deposits of Rio Grande do Sul support this idea. Diabase dikes were the main heat source in this system, given the absence of other alternatives. But the source of the fluids is not yet clearly understood. Based on our data there are three potential sources of hydrothermal fluids: 1 – magmatic waters provided by igneous intrusions, 2 – groundwater contained in Cabeças and Serra Grande sandstones, and 3 – meteoric waters.

Despite the differences between the opals and associated minerals in both deposits, we believe that the ore was formed from various processes within a single hydrothermal system that affected the entire region. Moreover, Piauí opals would be equivalent to the amethyst deposits from the State of Rio Grande do Sul, with differences in scale and intensity. In general, the minimum trapping temperature of fluids was low, between 50 and 100 °C at Buriti dos Montes and reaching approximately 400 °C at Pedro II. The reaction borders around solid inclusions and features of corrosion found in these minerals and in quartz crystals reveal that subsequent late hydrothermal fluids were superimposed on each other. Geochemistry data confirmed that the opal body colors are influenced directly by the solid inclusions. We did not determine why Co-pentlandite microcrystals cause a green color in Pedro II opals, but the relationship between the green color and the presence of these inclusions was clearly established.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) for the master's degree scholarship conceded to the first author, to

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica / Universidade Federal do Pará (PPGG-UFGPA) and Laboratório de Inclusões Fluidas e Metalogênese / Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (LIFM-CDTN) for the support. We also appreciate to anonymous reviewers for their constructive reviews.

References

- Aja SU (1998) The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25 °C. *Clays and Clay Minerals* 46(1): 103-109
- Åmli R (1975) Mineralogy and rare earth geochemistry of apatite and xenotime from the Gloserheia granite pegmatite, Froland, southern Norway. *Am Mineral* 60:607-620
- Bodnar RJ (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 57(3):683-684
- Boggs SJR., Krinsley DH, Goles GG, Seyedolali A, Dypvik H (2001) Identification of shocked quartz by scanning cathodoluminescence imaging. *Meteor Planet Sci* 36:783-791
- Brown PE, Lamb WN (1989) Flincor 1.4: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Am Mineral* 74:1390-1393
- Clark AM (1984) Mineralogy of the Rare Earth Elements. In: Henderson P (ed). *Rare Earth Element Geochemistry*, 1st edn. Elsevier, Amsterdam, pp 33-61
- Collyer TA, Kotschoubey B (2000) The São Geraldo do Araguaia opal deposit, Pará, Brazil. *Rev Bras Geociênc* 30(2):251-255
- CPRM-Serviço Geológico do Brasil (2006) Mapa geológico do Estado do Piauí. 2nd edn. CPRM/RETE, Teresina, CD-ROM
- Duarte LC, Hartmann LA, Vasconcellos MAZ, Medeiros JTN, Theye T (2009) Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná volcanic province. *J Volcanol Geotherm Res* 184:427–436

- Fritsch E, Rondeau B, Ostrooumov M et al (1999) Découvertes récentes sur l'opale. *Revue de Gemmologie a.f.g.* 138/139:34-40
- Fritsch E, Ostrooumov M, Rondeau B et al (2002) Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of color and comparison with other common opals of gemmological significance. *Aust Gemmol* 21:230-233
- Fritsch E, Gaillou E, Ostrooumov M, Rondeau B, Devouard B, Barreau A (2004) Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. *Eur J Mineral* 16:743-752
- Gilg HA, Morteani G, Kostitsyn Y, Preinfalk C, Gatter I, Strieder AJ (2003) Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Miner Deposita* 38:1009-1025
- Góes AM (1995) A Formação Poti (Carbonífero Superior) da Bacia do Parnaíba. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo
- Góes AMO, Feijó FJ (1994) Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 8(1):57-67
- Góes AMO, Souza JMP, Teixeira LB (1990) Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Bol. Téc. da Petrobras* 4(1):56-64
- Góes AMO, Travassos WAS, Nunes KC (1993) Projeto Parnaíba – Reavaliação da Bacia e Perspectivas Exploratórias. PETROBRÁS/DENOR, Belém
- Góes AM, Coimbra AM, Nogueira ACR (1997) Depósitos costeiros influenciados por tempestades e marés da Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba. In: Costa ML, Angélica RS (ed). *Contribuições à Geologia da Amazônia*. FINEP/SBG-NO, Belém, pp 285-306

- Gomes ER (1990) Contribuição à mineralogia, geoquímica e gênese das opalas de Pedro II, Piauí. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará
- Gomes ER (2002) Mineralogia e gemologia da opala laranja de Buriti dos Montes (Piauí, Brasil). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará
- Gomes ER, Costa ML (2001a) Inclusões sólidas na opala laranja de Buriti dos Montes, Piauí. Anais do Simpósio de Geologia do Nordeste 19: 214
- Gomes ER, Costa ML (2001b) Feições rúpteis na opala do Piauí. Anais do Simpósio de Geologia da Amazônia 7: CD-ROM
- Gomes ER, Costa ML (2007) Opalas do Piauí, Pedro II – Buriti dos Montes (Parte II). Diamond News 8:54-59
- Hartmann LA, Duarte LC, Massonne HJ et al (2012) Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. Intern Geol Rev 54:1-14
- Jacamon F, Larsen RB (2009) Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: the Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation. Lithos 107(3-4):281-291
- Jamtveit B (1999) Crystal growth and Intracrystalline Zonation Patterns in hydrothermal Environments. In: Jamtveit B, Meakin P (ed). Growth, dissolution and pattern formation in Geosystems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 65-84
- Larsen RB, Jacamon F, Kronz A (2009) Trace element chemistry and textures of quartz during the magmatic hydrothermal transition of Oslo Rift granites. Mineral Mag 73(4):691-707
- Marques GT (2011) Inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí – Brasil): morfologia, mineralogia e composição química. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará

- Marques GT, Costa ML, Gomes ER, (2012) As fascinantes inclusões sólidas das opalas laranja de Buriti dos Montes (PI). *Diamond News* 37:45-52
- McLennan SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev Mineral* 21:170-200
- Marshall DJ (1988) Cathodoluminescence of geological materials. *Geol J* 26(4):1-146
- Müller A, Seltmann R, Behr HJ (2000) Application of cathodoluminescence to magmatic quartz in a tin granite: case study from the Schellerhau Granite Complex, Eastern Erzgebirge, Germany. *Miner Deposita* 35(2-3):169-189
- Murray MJ, Sanders JV (1980) Close-packed structures of spheres of two different sizes. II. The packing densities of likely arrangements. *Phil Mag A* 42:721-740
- Oliveira JC, Cardoso CET, Quinho JS, Amorim HJ (1979) Projeto Opala em Pedro II (Relatório Final). DNPM/CPRM, Recife
- Pedreira da Silva AJ, Lopes RC, Vasconcelos AM, Bahia RBC (2003) Bacias sedimentares Paelozóicas e Mesosóicas Interiores. In: Bizzi LA, Schobbenhaus C, Vidotti RM, Gonçalves JH (ed). *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, CPRM, Brasília, pp 55-85
- Rosa DB (1988) Les gisements d'opales nobles de la region de Pedro II, dans l'etat de Piauí. PhD Thesis, Université de Lorraine
- Rusk BG, Reed MH (2002) Scanning electron microscope-cathodoluminescence analysis of quartz reveals complex growth histories in veins from the Butte porphyry copper deposit, Montana. *Geology* 30(8):727-730
- Rusk BG, Reed MH, Dilles JH, Kent AJR (2006) Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana. *Am Mineral* 91(8): 1300-1312

- Rusk BG, Lowers HA, Reed MH (2008) Trace elements in hydrothermal quartz: relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology* 36(7):547-550
- Sauer JR (1982) Brazil, paradise of gemstones. Riex, Rio de Janeiro
- Sanders JV (1964) Colour of precious opal. *Nature* 204:1151-1153
- Schwartz D (1984) Gemas policristalinas e amorfas. *REM* 27:34-43
- Taylor SR, McLennan SM (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publication, Oxford
- Veiga Júnior JP (2000) Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. São Luís NE/SE, Folhas SA.23-X e SA.23-Z. Estados do Maranhão e Piauí. CPRM, Brasília
- Ward F (2000) *Opals – the Fred Ward gem book series*. Gem Book Publishers, Bethesda
- Whitney D, Evans BW (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Am Mineral* 95:185-187

CAPÍTULO – 6

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A morfologia e as texturas das inclusões sólidas não se limitam aos belos efeitos que produzem, mas representam testemunhos dos processos hidrotermais que originaram as opalas estudadas. Algumas delas, como nódulos, agregados botrioidais e dendríticos, por exemplo, representam relictos dos arenitos encaixantes que foram assimilados pelos fluidos que geraram as opalas. Dentre outras inclusões, as formas dos microcristais, indicam que vários minerais se formaram durante o hidrotermalismo, juntamente com as opalas.

Além disso, algumas das propriedades gemológicas mais importantes das opalas estão diretamente ligadas às inclusões. Jogo de cores, transparência e cor certamente são os aspectos mais representativos dessa relação. O jogo de cores típico da opala preciosa de Pedro II é provocado pelo empacotamento regular das esferas de sílica que as constituem, e a ausência de cimento ou qualquer outra partícula entre elas reforça a beleza desse efeito. As opalas laranja, por outro lado, não apresentam jogo de cores, mas têm maior transparência devido ao tamanho das esferas. Tais características refletem com veracidade a cimentação original das amostras porque nenhuma delas foi previamente exposta ao vapor de HF como vários autores recomendam, ou seja, nenhuma amostra foi estruturalmente alterada.

Os matizes das opalas de Buriti dos Montes, que variam de vermelho a amarelo, passando pelo laranja, são claramente produzidos pela solubilização do Fe na sílica opalina, especialmente ao redor das inclusões dendríticas e helicíticas constituídas por oxihidróxidos de Fe. Similarmente, os dados obtidos indicam que a cor verde nas opalas preciosas é causada pela interação destas com as inclusões de Co-pentlandita.

O conjunto de minerais associados às opalas conduz a uma assinatura mineralógico-geoquímica marcada pelos elevados teores de Fe e Al nas opalas com inclusões de hematita/goethita e caulinita, e assim também com aumento considerável dos teores de ETR nas opalas em que se concentram as inclusões de caulinita e apatita. Entre os elementos-traço, Ba é o principal, e provavelmente foi incorporado pelo fluido hidrotermal, tendo em vista que veios de barita são encontrados com frequência nessa região da Bacia do Parnaíba.

As estruturas de fluxo observadas nas opalas laranja, a corrosão e dissolução parcial dos cristais de quartzo hialino e de várias inclusões mineralógicas, as vênulas de quartzo hidrotermal sobrecrescidas aos grãos de quartzo detrítico dos arenitos hospedeiros, assim como o próprio zoneamento dos cristais de quartzo corroboram decisivamente a hipótese de que essas opalas têm origem hidrotermal. Os intervalos de temperatura obtidos para a mineralização coincidem exatamente com a estimativa baseada nos teores de titânio no

quartzo hidrotermal sugerida por Rusk *et al.* (2008), que relaciona a ausência ou baixos teores de Ti com temperaturas inferiores a 400 °C.

Apesar da diferença entre os tipos de opala que ocorrem em Pedro II e Buriti dos Montes, é provável que o sistema hidrotermal responsável pela gênese desses depósitos tenha sido parte de um conjunto de eventos hidrotermais em escala continental. Isso porque, considerando-se os depósitos de opala do Piauí e de ametista-calcidônia-ágata-opala do Rio Grande do Sul, inúmeros fatores sustentam essa hipótese: 1 – as semelhanças entre os tipos de mineralização, 2 – o contexto geológico local e regional, 3 – a compatibilidade entre as idades das rochas envolvidas, e 4 – as temperaturas de formação das mineralizações.

Nesse contexto, a ruptura do Gondwana teria provocado reativações do Lineamento Transbrasiliano e um grande magmatismo básico fissural, que por sua vez foi responsável pelo aporte de calor, e talvez de fluidos, que gerou as primeiras células convectivas de fluidos quentes. A partir disso, a água contida nos arenitos certamente alimentou o sistema e se enriqueceu em sílica através dos próprios arenitos. Este fluido hidrotermal foi posteriormente aprisionado em sistemas de fraturas e nelas se resfriou, precipitando a opala e minerais associados.

Ainda restam dúvidas quanto à(s) verdadeira(s) fonte(s) de fluido(s), mas os dados obtidos indicam pelo menos duas. Uma delas certamente forneceu fluidos quentes e salinos que atingiram cerca de 400 °C e 45 eq. wt% NaCl, enquanto a outra contribuiu com fluidos de temperaturas e salinidades extremamente baixas, com aproximadamente 100 °C e 3-20 eq. wt% NaCl. A resposta para esse questionamento poderia ser alcançada através do estudo dos isótopos estáveis dos dois depósitos de opala, de Pedro II e Buriti dos Montes, que poderiam enriquecer estas interpretações ou apontariam outras hipóteses.

REFERÊNCIAS

REFEFÊNCIAS

- Aguiar G.A. 1969. Bacia do Maranhão: geologia e possibilidades de Petróleo. Belém: Petrobras, 55p. (Petrobras, Relatório Interno, 371).
- Brito Neves B.B. 1998. The Cambro-ordovician of the Borborema Province. *Série Científica - USP*, **29**:175-193.
- Chamani M.A.C. 2011. Tectônica intraplaca e deformação sinsedimentar induzida por abalos sísmicos: o Lineamento Transbrasiliano e estruturas relacionadas na Província Parnaíba, Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo.
- CPRM-Serviço Geológico do Brasil. 2006. Mapa geológico do Estado do Piauí. 2 ed. CPRM/RETE, Teresina, CD-ROM.
- Destro N., Szatmari P., Ladeira E. 1994. Post-Devonian transpressional reactivation of a Proterozoic ductile shear zone in Ceará, NE Brazil. *Journal of Structural Geology*, **16 (1)**: 35-45.
- Eckert A.W. 1997. *The world of opals*. Chichester: John Wiley & Sons. 471p.
- Góes A.M. 1995. A Formação Poti (Carbonífero Superior) da Bacia do Parnaíba. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- Góes A.M. & Feijó F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás* **8(1)**:57-67.
- Góes A.M., Rossetti D.F. 2001. Gênese da Bacia de São Luís–Grajaú, Meio-Norte do Brasil. In: Rossetti, D.F., Góes, A.M., Truckenbrodt, W. (eds.). *O Cretáceo na Bacia de São Luís–Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, 15-29.
- Góes A.M., Travassos W.A.S., Nunes K.C. 1993. Projeto Parnaíba – Reavaliação da Bacia e Perspectivas Exploratórias. PETROBRÁS/DENOR, Belém.

Góes A.M., Coimbra A.M., Nogueira A.C.R. 1997. Depósitos costeiros influenciados por tempestades e marés da Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba. In: Costa ML, Angélica RS (ed). Contribuições à Geologia da Amazônia. FINEP/SBG-NO, Belém, pp 285-306.

Gomes E.R. 1990. Contribuição à mineralogia, geoquímica e gênese das opalas de Pedro II, Piauí. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará.

Gomes E.R. 2002. Mineralogia e gemologia da opala laranja de Buriti dos Montes (Piauí, Brasil). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará.

Gomes E.R. & Costa M.L. 2001a. Inclusões sólidas na opala laranja de Buriti dos Montes, Piauí. Anais do Simpósio de Geologia do Nordeste, **19**: 214.

Gomes E.R. & Costa M.L. 2001b. O Fogo do Piauí: uma Opala Laranja com 23.000 ct. Anais do Simpósio de Geologia do Nordeste, **19**: 215.

Gomes E.R. & Costa M.L. 2001c. Feições rúpteis na opala do Piauí. Anais do Simpósio de Geologia da Amazônia, **7**: CD-ROM.

Gomes E.R. & Costa M.L. 2007. Opalas do Piauí, Pedro II – Buriti dos Montes (Parte II). Diamond News, **8**: 54-59.

Marques G.T. 2011. Inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí – Brasil): morfologia, mineralogia e composição química. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará.

Marques G.T., Costa M.L., Gomes E.R., 2012. As fascinantes inclusões sólidas das opalas laranja de Buriti dos Montes (PI). Diamond News, **37**: 45-52.

Nem L.H.B. & Urbano Filho C. 1974. A opala brasileira no Piauí. Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, **28(1)**: 593-595.

Oliveira J.F. & Soares Filho A.R. 1983. Garimpos de opalas da região de Pedro II, Piauí. In: Brasil, DNPM, Brasília **5**:119-136.

Oliveira J.C., Cardoso C.E.T., Quinho J.S., Amorim H.J. 1979. Projeto Opala em Pedro II (Relatório Final). DNPM/CPRM, Recife.

Pedreira da Silva A.J., Lopes R.C., Vasconcelos A.M., Bahia R.B.C. 2003. Bacias sedimentares Paleozóicas e Mesosóicas Interiores. In: Bizzi LA, Schobbenhaus C, Vidotti RM, Gonçalves JH (eds). Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil, CPRM, Brasília, cap. **5**: 55-85.

Rosa D.B. 1988. Les gisements d'opales nobles de la region de Pedro II, dans l'etat de Piauí. PhD Thesis, Université de Lorraine.

Rossetti D. F. 2001. Arquitetura Depositional da Bacia de São Luís–Grajaú, Meio-Norte do Brasil. In: Rossetti, D. F., Góes, A. M., Truckenbrodt, W. (eds.). O Cretáceo na Bacia de São Luís–Grajaú. Belém: Editora do Museu Paraense Emílio Goeldi, 246p. cap. **3**: 31-46.

Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H. 2008. Trace elements in hydrothermal quartz: relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology* **36(7)**: 547-550.

Sauer J.R. 1982. Brazil, paradise of gemstones. Riex, Rio de Janeiro.

Veiga Júnior J. P. 2000. (Org.) Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. São Luís NE/SE, Folhas SA.23-X e SA.23-Z. Estados do Maranhão e Piauí. Escala 1:500.000. Brasília: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM.