



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS ASSOCIADOS AO
GRANITO ÁGUA BOA, PITINGA (AM): UM ESTUDO DOS
PROCESSOS HIDROTERMAIS GERADORES DE
MINERALIZAÇÕES ESTANÍFERAS.**

TESE APRESENTADA POR

RÉGIS MUNHOZ KRÁS BORGES

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: **23/10/2002**

Comitê de Tese:




ROBERTO DALL'AGNOL (Orientador)


KAZUO FUZIKAWA (Co-Orientador)


ROBERTO PEREZ XAVIER


NILSON FRANCISQUINI BOTELHO


RAIMUNDO NETUNO NOBRE VILLAS

Belém

*To the scientific worker no subject is too vast for his research, no object
so minute as to be unworthy of his most patient study.*

(Judd, 1888)

À minha esposa, Nádia, e à minha filha Alana

AGRADECIMENTOS

O autor da presente Tese agradece às seguintes pessoas e instituições, abaixo relacionadas, pelo apoio recebido durante a execução dos trabalhos, sem o qual não teria sido possível a sua realização.

Aos Profs. Roberto Dall'Agnol e Kazuo Fuzikawa, pela orientação do trabalho, e, principalmente, pelas correções dos desvios de rota do mesmo.

Ao Prof. Raimundo Netuno Nobre Villas, pelas estimulantes discussões sobre as inclusões fluidas.

Ao Grupo Paranapanema, na pessoa do geólogo José Thadeu Teixeira, pelo apoio geral concedido desde a época da Dissertação de Mestrado, através da liberação dos testemunhos de sondagem e autorização para a divulgação dos dados aqui presentes.

Aos pesquisadores do CDTN, geólogos Francisco Javier Rios, James Vieira Alves, e Prof. José Marques Correia Neves, pelo inestimável apoio durante a realização dos trabalhos e pelos momentos de descontração durante a estadia em Belo Horizonte. Um agradecimento especial ao Físico Waldemar A. A. Macedo, chefe da divisão de Física Aplicada e Técnicas Especiais do CDTN-CNEN, quem possibilitou o acesso irrestrito às dependências do Laboratório de Inclusões Fluidas.

Ao Prof. Marcos Assunção Pimenta e Prof^a Maria Sylvania S. Dantas, do Departamento de Física da UFMG, pelo apoio durante a realização das análises de inclusões fluidas por Espectroscopia micro-Raman, no Laboratório de Ótica.

Ao Prof. Cesar F. Ferreira Filho e ao técnico Onésio Rodrigues Nunes Filho, pelo auxílio na obtenção das análises químicas em minerais no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UnB. Ao geólogo e amigo Valmir Souza, pelo apoio logístico em Brasília, durante a realização das análises em microsonda. Ao Prof. Nilson Botelho, pelas discussões acerca da química mineral de cassiteritas e esfaleritas.

Ao geólogo Hilton T. Costi, pelas valiosas discussões sobre a geologia de Pitinga, e pelo auxílio durante a realização dos estudos mineralógicos em Microscópio Eletrônico de Varredura, no MPEG.

Ao químico Natalino Valente, do Laboratório de Análises Químicas do CG-UFGA, pela realização de algumas análises químicas em rocha.

Aos bibliotecários da Biblioteca Setorial do Centro de Geociências pelo apoio recebido nas diversas etapas do trabalho.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides, Cláudio Lamarão, Albano Leite (CVRD), Davis Carvalho, Alex Sardinha, Alan Cardek, Carlos E. M. Barros, José de Arimatéia, José Erimar, pelo convívio profissional e pelos momentos de descontração. Ao CNPQ, pela concessão de bolsa de doutorado.

O desenvolvimento da presente tese só foi possível com o apoio financeiro dos seguintes Projetos: CNPq (000400038/99 e 463196/00-7), PRONEX/CNPq (Projeto 103-98, processo 662103/1998-9), UFGA (Projetos 212-CG/PROINT 2000 e 128-CG/PROINT 2002), PNOFG/CNPq (Projeto 55.0739/01-7). O autor também agradece ao CNPq pela concessão de bolsa de Doutorado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 – INTRODUÇÃO	5
1.1 – APRESENTAÇÃO DO TEMA	5
1.2 – LOCALIZAÇÃO E ACESSO À MINA	6
1.3 – CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOCRONOLÓGICO REGIONAL	6
1.4 – GEOLOGIA DA REGIÃO DA MINA PITINGA	11
1.4.1 – Grupo Iricoumé	13
1.4.2 – Granitos alcalinos	13
1.4.2.1 – Granito Água Boa (GAB)	15
1.4.2.2 – Granito Madeira (GMD)	16
1.5 – APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	18
1.6 – OBJETIVOS	20
1.7 – METODOLOGIA	20
1.7.1 – Pesquisa bibliográfica	21
1.7.2 – Trabalhos de campo e amostragem	21
1.7.3 – Petrografia	21
1.7.4 – Geoquímica	22
1.7.5 – Mineralogia e Química Mineral	23
1.7.6 – Inclusões Fluidas	24
2 – GEOLOGIA, FEIÇÕES MESOSCÓPICAS, PETROGRAFIA E MINERALOGIA DOS GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS	27
2.1 – INTRODUÇÃO	27
2.2 - GEOLOGIA, PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DAS MICAS DOS GREISENS ESTANÍFEROS ASSOCIADOS AO PLÚTON ÁGUA BOA, PITINGA (AM)	28
RESUMO	30
ABSTRACT	30
INTRODUÇÃO	31
CONTEXTO GEOLÓGICO	32
ASPECTOS GEOLÓGICOS DOS GREISENS	33
FEIÇÕES MESOSCÓPICAS E MACROSCÓPICAS DOS GREISENS	34
Aspectos gerais	34
Descrição macroscópica do furo F2	35
Descrição macroscópica do furo F12	36
PETROGRAFIA MICROSCÓPICA DOS GREISENS E ROCHAS ENCAIXANTES	37
Aspectos gerais	37
Descrição microscópica do furo F2	38
GRANITO PÓRFIRO	38
GRANITO PITERLÍTICO CINZA	38
GRANITO GREISENIZADO	39
GREISEN 1 (GS1)	39
Descrição microscópica do furo F12	41
GRANITO PITERLÍTICO VERMELHO	41
ROCHAS EPI-SIENÍTICAS	41

GREISEN 2 (GS2).....	42
QUÍMICA MINERAL	43
Métodos analíticos	43
Micas trioctaédricas	44
Micas dioctaédricas.....	48
DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
Composições modais dos greisens estudados e natureza dos fluidos	51
As micas dos greisens estudados	52
AS MICAS DIOCTAÉDRICAS DO GREISEN 2	52
AS MICAS TRIOCTAÉDRICAS DO GREISEN 1	53
Agradecimentos	54
Referências	54
Figura 1	59
Figura 2	60
Figura 3	61
Figura 4	62
Figura 5	63
Figura 6	64
Figura 7	65
Figura 8	66
Figura 9	67
Tabela 1	68
Tabela 2	69
Tabela 3	70
2.3 – FEIÇÕES MESOSCÓPICAS E MACROSCÓPICAS GERAIS DOS GREISENS E ROCHAS ENCAIXANTES	71
2.3.1 – Granito piterlítico cinza	71
2.3.2 – Granito pórfiro	71
2.3.3 – Granito piterlítico avermelhado	72
2.3.4 – Granitos greisenizados	72
2.3.5 – Epi-sienitos potássicos	77
2.3.6 – Greisens	77
2.3.6.1 – Greisen 3	80
2.4 – PETROGRAFIA MICROSCÓPICA DOS GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS	83
2.4.1 – Greisen 1 (Gs1)	83
2.4.2 – Greisen 2 (Gs2) e Epi-sienitos potássicos (EpSK)	90
2.4.3 – Greisen 3 (Gs3)	96
3 – DADOS COMPLEMENTARES SOBRE A QUÍMICA MINERAL DOS GREISENS	99
3.1 – INTRODUÇÃO	99
3.2 – MICAS TRIOCTAÉDRICAS	99
3.3 – MICAS DIOCTAÉDRICAS	106
3.4 – CLORITAS	109
3.4.1 – Geotermometria da clorita	115
3.5 – CASSITERITA	122
3.6 – ESFALERITA	125
3.7 – MINERAIS DO GRUPO DO RUTILO	129
3.8 – MONAZITA	132
3.9 – XENOTÍMIO	132
3.10 – URANINITA	132
3.11 – ZIRCÃO	136

4 – INCLUSÕES FLUIDAS	138
4.1 – INTRODUÇÃO	138
4.2 – PETROGRAFIA DAS INCLUSÕES FLUIDAS DO CONJUNTO DE AMOSTRAS	138
4.3 – GREISEN 1 – ZONA RICA EM TOPÁZIO (GS1/ZT)	141
4.3.1 – Microscopia	141
4.3.1.1 – Quartzo 1	141
4.3.1.2 – Quartzo 2	141
4.3.1.3 – Topázio	142
4.3.2 – Microtermometria	142
4.3.3 – Espectroscopia micro-Raman	147
4.4 – GREISEN 1 – ZONA RICA EM SIDEROFILITA (GS1/ZS)	151
4.4.1 – Microscopia	151
4.4.2 – Microtermometria	151
4.4.3 – Espectroscopia micro-Raman	152
4.5 – VÊNULA ALOJADA NO GREISEN 1 – ZONA RICA EM TOPÁZIO	155
4.5.1 – Microscopia	155
4.5.2 – Microtermometria	157
4.5.3 – Espectroscopia micro-Raman	159
4.6 – GREISEN 3 (GS3)	160
4.6.1 – Microscopia	160
4.6.2 – Microtermometria	160
4.6.3 – Espectroscopia micro-Raman	163
4.7 – EPI-SIENITO POTÁSSICO (EPSK)	164
4.7.1 – Microscopia	164
4.7.2 – Microtermometria	165
4.8 – GREISEN 2 – ZONA RICA EM FENGITA (GS2/ZF)	167
4.8.1 – Microscopia	167
4.8.2 – Microtermometria	169
4.8.3 – Espectroscopia micro-Raman	169
4.9 – GREISEN 2 – ZONA RICA EM CLORITA (GS2/ZC)	173
4.9.1 – Microscopia	173
4.9.2 – Microtermometria	173
4.10 – DISCUSSÕES SOBRE A EVOLUÇÃO DOS FLUIDOS AQUO-CARBÔNICOS	175
4.10.1 – Variação composicional dos fluidos aquo-carbônicos	175
4.10.2 – Estados de oxidação dos fluidos aquo-carbônicos	179
4.10.3 – Modelo proposto para a oxidação e aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos	184
4.11 – CORRELAÇÃO ENTRE OS FLUIDOS AQUOSOS	188
4.12 – DISCUSSÕES SOBRE A EVOLUÇÃO GLOBAL DOS FLUIDOS	192
4.12.1 – Greisen 1 – Zona rica em topázio	192
4.12.2 – Greisen 2 – Zona rica em fengita	193
4.12.3 – Greisen 1 – Zona rica em siderofilita	195
4.12.4 – Greisen 3	196
4.12.5 – Vênula alojada no Greisen 1 – Zona rica em topázio	197
4.12.6 – Epi-sienito potássico	199
4.12.7 – Greisen 2 – Zona rica em clorita	200
4.13 – CONDIÇÕES DE P E T DE APRISIONAMENTO DOS FLUIDOS	201
4.14 – CORRELAÇÃO ENTRE OS FLUIDOS E ASSOCIAÇÕES MINERALÓGICAS DOS GREISENS	205
4.15 – ORIGEM DOS FLUIDOS HIDROTERMAIS E HISTÓRIA EVOLUTIVA DOS GREISENS	211

5 – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS PROCESSOS DE GREISENIZAÇÃO E EPI-SIENITIZAÇÃO POTÁSSICA	218
5.1 – INTRODUÇÃO	218
5.2 – GREISEN 1 (GS1)	218
5.2.1 – Geoquímica dos elementos maiores, menores e elementos-traço	218
5.2.2 – Geoquímica dos elementos Terras raras	225
5.3 – GREISEN 2 (GS2)	231
5.3.1 – Geoquímica dos elementos maiores, menores e elementos-traço	231
5.3.2 – Geoquímica dos elementos Terras Raras	238
5.4 – COMPARAÇÃO DOS <i>TRENDS</i> DE ALTERAÇÃO DOS GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS	244
5.5 – BALANÇO GEOQUÍMICO DE MASSA	248
5.5.1 – Introdução	248
5.5.2 – Método clássico de Gresens	249
5.5.3 – Método Isocon ou do diagrama das isóconas	250
5.5.4 – Aplicação da metodologia ao caso da formação do greisen 1	253
5.5.4.1 – Par granito rapakivi – granito fortemente greisenizado	254
5.5.4.2 – Par granito rapakivi – greisen 1 da zona rica em siderofilita	260
5.5.4.3 – Par granito rapakivi – greisen 1 da zona rica em topázio	266
5.5.4.4 – Relações entre as variações químicas e os fluidos hidrotermais no greisen 1	272
5.5.5 – Aplicação da metodologia ao caso da formação do greisen 2 e epi-sienitos potássicos ..	274
5.5.5.1 – Par granito rapakivi cinza – epi-sienito potássico	275
5.5.5.2 – Par epi-sienito potássico – greisen 2 da zona rica em fengita	281
5.5.5.3 – Par epi-sienito potássico – greisen 2 da zona rica em clorita	288
5.5.5.4 – Par epi-sienito potássico – epi-sienito potássico modificado	295
5.5.5.5 – Avaliação conjunta dos processos de epi-sienitização e greisenização	296
6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	302
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	308
Anexo 1 – Análises químicas em micas trioctaédricas	322
Anexo 2 – Análises químicas em micas dioctaédricas	327
Anexo 3 – Análises químicas em cloritas	331
Anexo 4 – Análises químicas em cassiteritas	335
Anexo 5 – Artigo “Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil (Costi et al. 2000)	342
Anexo 6 – Análises químicas em esfaleritas	351
Anexo 7 – Análises químicas em anatásio	357
Anexo 8 – Análises microtermométricas em inclusões fluidas	359

RESUMO

Na borda oeste do pluton Água Boa, na mina Pitinga (AM), ocorrem três tipos de greisens estaníferos associados espacialmente à fácies granito rapakivi: greisen 1 (Gs1), constituído principalmente por quartzo, topázio, siderofilita marrom e esfalerita; greisen 2 (Gs2), formado essencialmente por quartzo, fengita e clorita; greisen 3 (Gs3), constituído essencialmente por quartzo, fluorita e fengita, com quantidades subordinadas de siderofilita verde. Além disso, associado ao Gs2, ocorre um epi-sienito potássico (EpSK), formado pela dessilicificação do granito rapakivi. Apesar de suas diferenças composicionais e petrográficas, os greisens e epi-sienitos se formaram a partir do mesmo protólito granítico, um hornblenda-biotita-álcali-feldspato-granito a sienogranito.

O Gs1 apresenta uma zonação interna definida pela predominância de determinados minerais. Assim, ao longo de um halo de alteração contínuo, a zona rica em siderofilita (ZS) está em contato com o granito greisenizado, enquanto que a zona rica em topázio (ZT) situa-se mais afastada do granito. A siderofilita marrom apresenta teores moderados em Al, e sua variação composicional ocorre pela substituição de Fe^{+2} por Al^{+3} e Li nos sítios octaédricos, com geração de vacâncias, e concomitante substituição de Al^{+3} por Si^{+4} nos sítios tetraédricos. No Gs2, as zonas mineralógicas estão separadas espacialmente, em níveis onde predomina a fengita (ZF) ou a clorita (ZC). A fengita apresenta um mecanismo evolutivo em que o $^{\text{VI}}\text{Al}$ é substituído por Fe^{+2} nos sítios octaédricos, com enriquecimento acoplado de Si^{+4} às expensas de Al^{+3} nos sítios tetraédricos. Seus teores de Li calculado são ainda menores do que aqueles estimados para a siderofilita do Gs1. No Gs3, a siderofilita verde é composicionalmente mais rica em $^{\text{VI}}\text{Al}$ e mais pobre em F do que a siderofilita do Gs1, enquanto que a fengita subdivide-se em dois tipos composicionais: uma fengita mais aluminosa, pobre em Fe^{+2} , e uma mais rica em F e Fe^{+2} , que segue os mesmos *trends* evolutivos apresentados pela fengita do Gs2. A clorita dos três greisens é extremamente rica em Fe, do tipo dafnita. Na sua estrutura, a substituição de $^{\text{VI}}\text{Al}$ por cátions R^{+2} causa um aumento na ocupação tetraédrica do Si. As cloritas mais aluminosas apresentam as mais altas temperaturas de formação, segundo os geotermômetros clássicos propostos na literatura.

Os greisens são resultantes de diferentes processos de interação entre três fluidos principais: (1) fluido aquo-carbônico de baixa salinidade, rico em F, com temperaturas iniciais entre 400° e 350°C, presente durante a formação do Gs1 e Gs3; (2) fluido aquoso de baixa salinidade, e temperatura ao redor de 300°C e que, ao longo de um processo contínuo de salinização, gera um fluido residual de salinidade moderada a alta, com temperaturas entre 200° e 100°C, presente durante a formação do Gs2 e no estágio de silicificação do EpSK; (3)

fluido aquoso de baixa salinidade, com temperaturas entre 200° e 150°C, e que interagiu com os outros dois fluidos, contribuindo, em diferentes graus, para a formação de praticamente todas as rochas hidrotermais. Os dois primeiros fluidos aparentemente têm origem ortomagmática, enquanto que o último tem características de fluido superficial (meteórico?). Além destes, considera-se que o fluido responsável pelo estágio inicial do processo de epi-sienitização não ficou registrado nas amostras estudadas. Estes fluidos foram aprisionados em condições de pressão ao redor de 1 Kb, compatível com níveis crustais rasos, como parece ser o caso dos granitos estaníferos de Pitinga.

Tanto a epi-sienitização quanto a greisenização ocorreram sem mudanças no volume original do granito, enquanto as variações de massa decorrentes das transformações causaram as diferenças nas densidades das rochas alteradas. A greisenização causou uma grande remoção em Na₂O e K₂O, enquanto que SiO₂ permaneceu imóvel no Gs1 e foi parcialmente removido no Gs2. O Al₂O₃ sofreu perdas durante a formação do Gs2, mas foi parcialmente adicionado ao Gs1. Os responsáveis pelo aumento de massa durante a greisenização foram Fe₂O₃ (Fe total), Sn, S, voláteis (P.F.) e F. No Gs1, a diminuição da atividade do F e o aumento da fO_2 durante o resfriamento, causaram mudanças químicas nos fluidos, e a conseqüente diferenciação entre a ZT, nas porções mais internas dos condutos/fraturas, e a ZS, mais próxima do granito encaixante. O Gs3 foi formado sob condições mais oxidantes e por fluidos mais pobres em F do que aqueles aprisionados na ZS. A geração de cavidades de dissolução durante a epi-sienitização aumentou a permeabilidade das rochas alteradas, propiciando o aumento das razões fluido-rocha no sítio de formação do EpSK e Gs2. A interação dos fluidos aquosos com os feldspatos do EpSK, durante a formação do Gs2, causou um aumento contínuo na sua salinidade. A ZF foi formada nos estágios mais precoces desta interação, sob temperaturas relativamente mais altas, enquanto que a ZC é um produto dos fluidos aquosos residuais, mais salinos e mais frios. Estes fluidos residuais também foram aprisionados no quartzo de preenchimento de cavidades no EpSK durante o processo de silicificação tardia.

Desta forma, os greisens e epi-sienitos potássicos foram formados pela interação entre, pelo menos, três fluidos de origem aparentemente independente, a partir do mesmo protólito granítico, em condições de crosta rasa. As variações nas condições de fO_2 , atividade do F e salinidade, durante o resfriamento do sistema hidrotermal, e contrastes nas razões fluido-rocha causadas por diferenças de permeabilidade, foram fatores fundamentais para a diferenciação dos greisens. Estes fatores influenciaram sobremaneira as mudanças composicionais dos fluidos e foram responsáveis pela precipitação de cassiterita e sulfetos nos greisens, e pelo enriquecimento em Sn e S durante a greisenização tardia dos epi-sienitos potássicos.

ABSTRACT

Three stanniferous greisen types were characterized in the western border of Água Boa pluton, Pitinga mine (AM), associated with the rapakivi granite facies: greisen 1 (Gs1), composed mainly by quartz, topaz, brown siderophyllite and sphalerite; greisen 2 (Gs2), composed essentially by quartz, phengite and chlorite; greisen 3 (Gs3), composed of quartz, fluorite and phengite, with minor green siderophyllite. Besides these rocks, a potassic episyenite (EpSK) was identified associated with the Gs2. In spite of the compositional and petrographic differences, all of these hydrothermal rocks derived from a same protholith, a hornblende biotite alkali feldspar granite to syenogranite.

The Gs1 shows an inner mineralogical zoning defined by topaz or siderophyllite predominance. Along drill cores, the siderophyllite-rich zone occurs near the contact with the greisenized granite and the topaz-rich zone is situated far from the granite contact. The brown siderophyllite displays moderated Al contents, and its compositional changes can be explained by Fe^{+2} substitution for Al^{+3} and Li in octahedral sites, with a coupled Al^{+3} substitution for Si^{+4} in tetrahedral sites. The mineralogical zones in the Gs2 are physically separated in levels with phengite or chlorite predominance. The mica of Gs2 is a phengite, whose chemical variation is due to substitution of $^{\text{VI}}\text{Al}$ for Fe^{+2} , coupled with Si^{+4} enrichment. The calculated Li contents in phengites are lesser than those estimated in siderophyllite. The green siderophyllite from Gs3 is $^{\text{VI}}\text{Al}$ richer and F poorer than Gs1 brown siderophyllite, and the phengite displays two compositional types: an early Fe^{+2} -poor aluminous phengite and a later Fe^{+2} - F-rich one whose chemical variation is similar to that of Gs2 phengite. The chlorite from the three greisen is a Fe-rich daphnite, and its compositional range is due to $^{\text{VI}}\text{Al}$ substitution for R^{+2} cations, coupled with Si^{+4} enrichment. The aluminous chlorite displays higher temperature formation than ferrous one, according to the geothermometer proposed in the literature.

The Pitinga greisens were formed by different processes of interaction among three main fluids: (1) low salinity, F-rich, aquo-carbonic fluid, with initial temperatures between 400° - 350°C , present during Gs1 and Gs3 formation; (2) low salinity aqueous fluid, with a temperature around 300°C , which during a progressive salinity increasing process, originates a moderate to high salinity residual fluid, with temperatures between 200° - 100°C , present during the Gs2 formation and silicification stage of EpSK; (3) low salinity aqueous fluid, with temperatures between 200° - 150°C , which interplayed with the others two fluids in different grades, contributing to the formation of all the hydrothermal rocks. The first two fluids has seemingly an orthomagmatic origin while the latter has a surface characteristic (meteoric water?). Moreover, the data suggests that the fluid responsible by the initial stage of the episyenitization process

was not registered in the studied samples. These fluids were trapped in pressure conditions around 1 Kbar, representing high crustal levels conditions, similar to that of the stanniferous granites from Pitinga.

Both episyenitization and greisenization processes occurred without volume changes in the granitic protholith, and the density differences of the altered rocks were caused by the mass variations along the alteration processes. The greisenization process caused a extensive loss of Na_2O and K_2O , while SiO_2 showed a immobile behaviour in Gs1 but was partially removed in Gs2. The Al_2O_3 was depleted during the Gs2 formation but added in Gs1. The Fe_2O_3 (Fe total), Sn, S, volatiles (LOI) and F were the responsible by the mass increase at greisenization. In the Gs1, the chemical changes in the fluids were caused by F activity decrease and $f\text{O}_2$ increase during cooling. These changes also originated the differentiation between the ZT, in the inner portions of the fractures/conducts, and the ZS, nearest to surrounding granite. The Gs3 was formed in more oxidizing conditions by F-poorer fluids than those trapped in the ZS. The dissolution cavities generated during the episyenitization process increased the permeability of the altered rocks, providing an increase of fluid/rock ratios in the EpSK and Gs2 sites. The interaction between aqueous fluid and EpSK feldspar, during the Gs2 formation, caused a continuous salinity increase. The ZF was formed in the early stages of this interaction, at higher temperatures, while the ZC was originated by the more cold and saline, residual fluid. The latter was also trapped in the quartz filling cavities in the EpSK during the later silicification stage.

In this way, the greisens and the potassic episyenites were generated from interactions among, at least, three fluids of seemingly independent origin, from a same protholith, in shallow crust conditions. The $f\text{O}_2$, F activity and salinity variations, during the hydrothermal system cooling, and the contrast in fluid/rock ratios caused by permeability differences, were very important factors to greisen differentiation. These factors controlled greatly the fluids compositional changes, and caused the cassiterite and sulphides precipitation in the greisens and the Sn- S-enrichment during later greisenization of EpSK.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – APRESENTAÇÃO DO TEMA

A mina Pitinga é considerada, atualmente, uma das maiores produtoras mundiais de estanho, possuindo, além disso, consideráveis mineralizações de criolita e de metais raros, tais como Zr, Nb, Ta, Y e ETR (Horbe et al. 1991).

Até o final dos anos 80, a principal fonte da cassiterita explorada na mina eram os depósitos aluvionares existentes ao longo das drenagens estabelecidas sobre e em torno de dois corpos graníticos, denominados Madeira e Água Boa. Como consequência natural da intensificação dos trabalhos de pesquisa nestes corpos, o nível de conhecimento acerca das fontes primárias da cassiterita tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Algumas teses já foram apresentadas sobre os granitos estaníferos de Pitinga, como as de Daoud (1988), Lenharo (1998) e Costi (2000), versando sobre a sua petrologia, geoquímica, geocronologia e metalogenia.

No entanto, trabalhos paralelos têm sido desenvolvidos também nas outras fontes primárias da cassiterita de Pitinga, de modo que, até o presente momento, três tipos de mineralizações já foram aí identificadas: (1) associadas com a fácies albíta-granito do Granito Madeira, (2) relacionadas aos greisens e (3) epi-sienitos sódicos encontrados no Granito Água Boa (Costi et al. 1997).

Os greisens associados ao Granito Água Boa foram estudados petrograficamente e em termos de uma caracterização preliminar de sua química mineral, na dissertação de Mestrado do presente autor (Borges 1997). Os epi-sienitos sódicos presentes no mesmo corpo foram descritos pela primeira vez na região da mina de Pitinga por Costi et al. (1996a, 1996b), tendo sido estudados petrograficamente e geoquimicamente por Costi et al. (2002).

Estes greisens estaníferos representam, provavelmente, um dos raros exemplos, na Amazônia, de rochas hidrotermais mineralógica e quimicamente distintas, formadas a partir de um mesmo protólito granítico, em uma área relativamente restrita. Isso lhe confere um grande interesse tanto científico, quanto econômico, haja vista seu potencial metalogenético comprovado. Associadas espacialmente e geneticamente a um dos tipos de greisen, ocorrem rochas descritas como epi-sienitos potássicos, geradas pela dessilicificação do Granito Água Boa.

O tema central desta tese, então, é o estudo dos processos hidrotermais que levaram à formação dos diferentes tipos de greisens e dos epi-sienitos potássicos, procurando definir as

principais características dos fluidos que lhes deram origem e quais foram os parâmetros físicos e químicos que causaram a sua diferenciação.

1.2 – LOCALIZAÇÃO E ACESSO À MINA

A mina Pitinga está localizada na porção norte do estado do Amazonas, próximo à sua divisa com o estado de Roraima. Dista cerca de 250 km, em linha reta, de Manaus e situa-se no município de Presidente Figueiredo, no interflúvio dos rios Pitinga e Alalaú, tributários, respectivamente, dos rios Uatumã e Jauaperi (Figura 1.1). A área da mina está situada entre as coordenadas geográficas 0°30' S a 0°51' S e 60°15' W a 59°47' W.

O acesso rodoviário à área é feito através da BR-174 (Manaus-Caracaraí), de onde, a partir do km 250, segue-se por uma vicinal cerca de 100 km rumo leste. A mina também dispõe de pista de pouso para aviões de pequeno a médio porte e é dotada de um amplo sistema de estradas que serve uma superfície de aproximadamente 400 km², abrangendo principalmente a área de exposição dos corpos graníticos mineralizados.

1.3 – CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOCRONOLÓGICO REGIONAL

A região da mina Pitinga está localizada na porção sul do Escudo das Guianas (Almeida et al. 1981; Gibbs & Barron 1983), na província Amazônia Central, próximo da província Tapajós-Parima (Santos et al. 2000) do Cráton Amazônico (Figura 1.2a). Ambas províncias são caracterizadas por uma vasta ocorrência de complexos granitóides cálcico-alcalinos e seqüências vulcânicas do Supergrupo Uatumã, as quais são intrudidas por granitos rapakivi do tipo-A (Dall'Agnol et al. 1999b).

Embora muitos autores tenham admitido que a formação dessa região deu-se essencialmente no período Arqueano (p. ex., Hasui et al. 1984; Teixeira et al. 1989), não se tem até o momento nenhuma indicação concreta em termos geocronológicos de que efetivamente houve expressiva formação de crosta durante o Arqueano, não só na região em questão, como também no Estado de Roraima e na região do Alto Rio Negro (Gaudette & Olszewski Jr. 1985; Gaudette et al. 1996; Dall'Agnol & Macambira 1992; Sato & Tassinari 1997; Dall'Agnol et al. 1999b). Os dados geocronológicos disponíveis apontam para uma evolução da região iniciando no Paleoproterozóico, relacionada ao ciclo Transamazônico (2100 ± 100 Ma), e se estendendo até o Mesoproterozóico.

O conhecimento geológico regional que se tem dessa região remonta as décadas de 70 e 80, a partir dos trabalhos pioneiros executados através dos programas de mapeamento

geológico do RADAMBRASIL e CPRM, e obviamente, das várias pesquisas realizadas na região de Pitinga pelo Grupo Paranapanema S/A, ao longo do período de exploração da mina.

A seguir, será apresentada uma descrição sucinta das principais unidades litoestratigráficas regionais.

A unidade considerada mais antiga na região é constituída por granitóides cálcico-alcalinos metaluminosos a fracamente peraluminosos, agupados sob a denominação de Adamelito Água Branca (Veiga Jr. et al. 1979) e redefinidos como Suíte Intrusiva Água Branca (SIAB) por Oliveira et al. (1996) (Figura 1.2b). Determinações geocronológicas Rb-Sr indicam idades de 1951 Ma (Santos & Reis Neto 1982) a 1910 ± 47 Ma (Jorge João et al. 1985a), enquanto datações Pb-Pb, por evaporação em monocristal de zircão, fornecem idades mínimas de cristalização entre 1960 ± 1 e 1938 ± 37 Ma (Almeida et al. 1997) para esta unidade.

Veiga Jr. et al. (1979) dividiram o Supergrupo Uatumã em duas unidades, o Grupo Iricoumé e a Suíte Intrusiva Mapuera, sendo esta última designação por eles proposta. Os granitóides da SIAB, segundo Veiga Jr. et al. (1979) e Santos (1984), são cortados por rochas vulcânicas ácidas a intermediárias relacionadas ao Grupo Iricoumé, evidência geológica que seria suficiente para posicionar estratigraficamente o Grupo Iricoumé acima da SIAB. Porém, dados geocronológicos mais recentes (Tabela 1.1) têm fortalecido a hipótese do Supergrupo Uatumã ser formado por várias séries magmáticas, não obrigatoriamente contemporâneas (Santos 1984; Dall'Agnol et al. 1987, 1994). Na área da mina Pitinga, uma datação preliminar destas vulcânicas indicou idade U-Pb em zircão de $1962 \pm 42 - 33$ Ma (Schobbenhaus et al. 1994). Na região da vila Surumu, em Roraima, rochas vulcânicas interpretadas como pertencentes ao Supergrupo Uatumã têm idade U-Pb de 1966 ± 9 Ma (Schobbenhaus et al. 1994), e idades Pb-Pb em zircão de 2006 ± 4 Ma (Costa 1999), sendo ali denominadas Grupo Surumu. Por outro lado, Costi et al. (2000a) obtiveram em um riolito do Grupo Iricoumé, encaixante do Granito Madeira, em Pitinga, uma idade Pb-Pb em zircão de 1888 ± 3 Ma. Em riolitos correlacionáveis ao Grupo Iriri, na região do Tapajós, foram obtidas, pelo mesmo método, idades de 1888 ± 2 Ma (Dall'Agnol et al. 1999a), 1888 ± 6 Ma (Moura et al. 1999), 1888 ± 2 Ma (Vasquez et al. 1999) e 1890 ± 6 Ma (Lamarão 2001). Em linhas gerais, o Supergrupo Uatumã carece de uma melhor caracterização estratigráfica, geoquímica e tectônica, conforme ressaltado por Dall'Agnol et al. (1987, 1994, 1999b).

Na porção sul do Escudo das Guianas, os granitóides considerados genericamente como anorogênicos, que ocorrem associados às vulcânicas Uatumã, são geralmente interpretados como seus equivalentes plutônicos e têm sido agrupados sob a denominação de Suíte Intrusiva Mapuera (SIM). Entretanto, os dados geocronológicos obtidos em Pitinga (Costi et al. 2000a) revelam que os granitos da Suíte Madeira não são contemporâneos do vulcanismo

Iricoumé. A SIM é constituída por sienogranitos e, subordinadamente, monzogranitos. São rochas estruturalmente isotrópicas, tanto em escala de afloramento quanto a nível microscópico, mas localmente podem mostrar-se fortemente catacladasas. Jorge João et al. (1984, 1985b) realizaram estudos geocronológicos Rb-Sr no Granito Serra do Acari, correlacionando-o à SIM, determinando para ele uma idade isocrônica Rb-Sr de 1750 ± 16 Ma.

A unidade seguinte compreende uma seqüência de sedimentos flúvio-eólicos continentais e piroclásticas, que Veiga Jr. et al. (1979) denominaram de Formação Urupi. Segundo estes autores, a Formação Urupi é correlacionada informalmente ao Supergrupo Roraima, sendo composta por arenitos arcoseanos, quartzo-arenitos e siltitos, com intercalações de tufos finos na sua porção de topo. Seu posicionamento estratigráfico é, portanto, baseado na correlação feita com seqüências de rochas similares, que apresentam relações de contato discordante com as rochas vulcânicas do Supergrupo Uatumã, como é o caso do Supergrupo Roraima. Porém, tais relações de contato não foram verificadas no caso da Formação Urupi na região.

Rochas básicas toleíticas da Formação Quarenta Ilhas – diabásios, gabros e diferenciados ácidos – não datadas na região, são intrusivas nas rochas sedimentares da Formação Urupi, sendo correlacionadas ao magmatismo básico Avanavero (Mesoproterozóico) por Veiga Jr. et al. (1979).

A unidade seguinte são granitóides alcalinos anorogênicos, meta a peraluminosos, raramente peralcalinos, denominados Granito Abonari por Araújo Neto & Moreira (1976) e redefinidos como Suíte Intrusiva Abonari por Veiga Jr. et al. (1979). São sienos a feldspato alcalino-granitos, com termos monzograníticos subordinados, eqüigranulares de granulação grossa a média ou porfíricos. O Granito Abonari foi correlacionado ao evento Parguaza por Araújo Neto & Moreira (1976) por ser intrusivo em granitóides atribuídos ao Supergrupo Uatumã, apresentar quimismo alcalino e ter idade Rb-Sr modelo de 1520 ± 47 Ma, utilizando razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,705. Veiga Jr. et al. (1979) e Costi et al. (1984) mantiveram esta correlação, baseados adicionalmente na idade U-Pb em zircão de 1545 ± 20 Ma, determinada por Gaudette et al. (1978) para o Granito Parguaza, na Venezuela. Aventou-se a hipótese de os granitos da Suíte Madeira serem correlacionáveis aos da Suíte Abonari (cf. Costi et al. 2000a). Porém, as idades obtidas para os primeiros, em torno de 1830 a 1800 Ma (Fuck et al. 1993; Lenharo 1998; Costi et al. 2000a), não coincidem com aquela atribuída à Suíte Abonari, não justificando, portanto, a correlação.

O último evento ígneo da região relaciona-se ao magmatismo básico alcalino potássico da Formação Seringa, do Neoproterozóico. São diabásios, basaltos e raros andesitos, formando derrames extensos, cuja gênese é relacionada a processos distensivos de escala crustal. Araújo Neto & Moreira (1976) apresentam idades K-Ar em hornblenda de 1079 ± 18 e 1090 ± 13 Ma para rochas desta unidade.

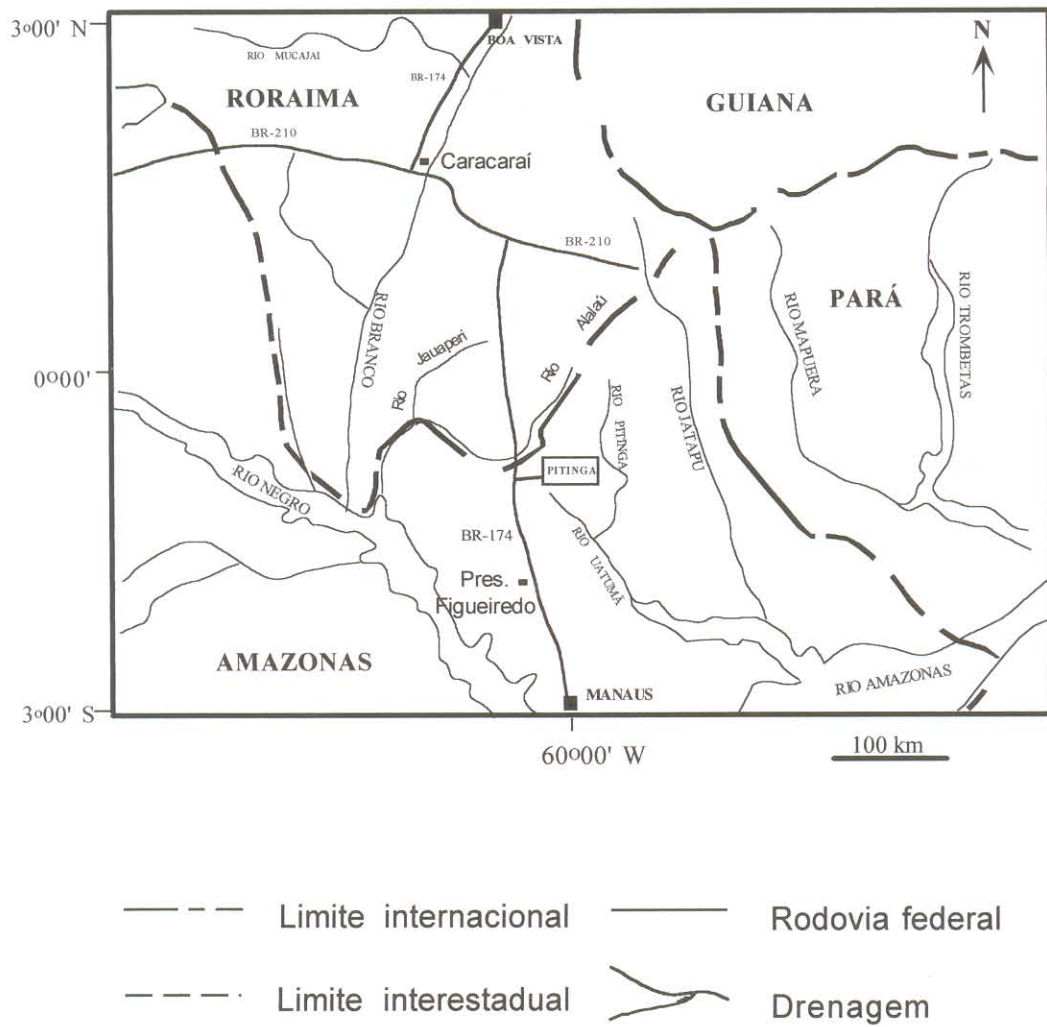


Figura 1.1. Mapa de localização e acesso da mina Pitinga (AM).

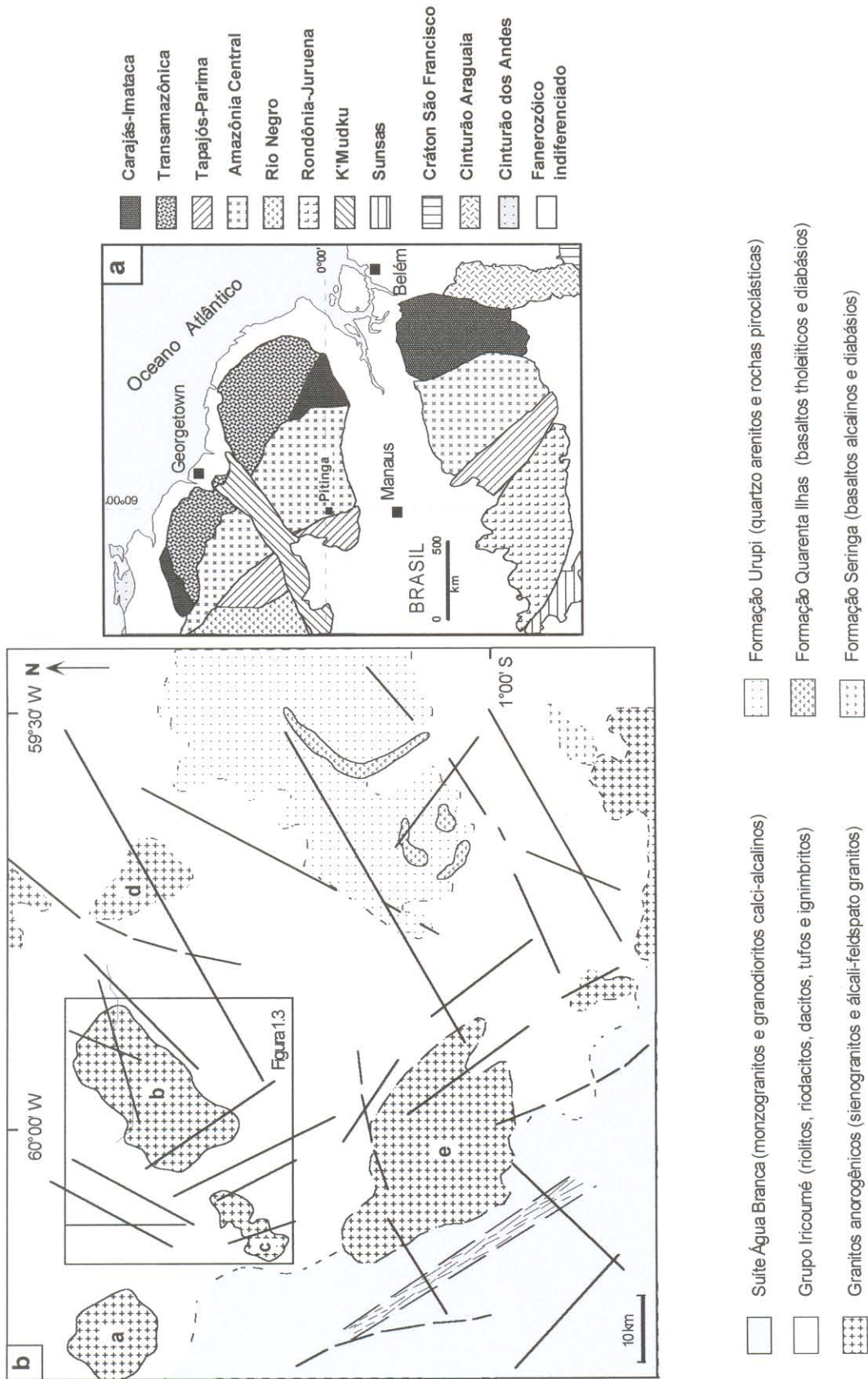


Figura 1.2 a. Mapa com a distribuição das províncias geocronológicas no Cráton Amazônico segundo Santos et al. (2000), e a localização da Província Pitinga. b. Mapa geológico regional da Província Pitinga, mostrando a distribuição dos granitos tipo-A: a: Granito Europa; b: Granito Água Boa; c: Granito Madeira; d: Granito Bom Futuro; e: Granito Simão. Baseado em Costi et al. (2000a), modificado. O retângulo em destaque refere-se à Figura 1.3.

1.4 – GEOLOGIA DA REGIÃO DA MINA PITINGA

A região da mina Pitinga abrange uma área formada predominantemente por rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé e por granitos intrusivos anorogênicos. Um significativo número de dados geocronológicos tem sido obtido para as rochas vulcânicas e os granitos estaníferos desta região nos últimos anos (Tabela 1.1). Em função destas novas idades publicadas, e dos dados obtidos através do mapeamento detalhado realizado pelas equipes do Grupo Paranapanema após 1988, exigidos e dirigidos pelas atividades de lavra, o panorama cronoestratigráfico desta área foi revisto por Costi (2000). Uma das principais dúvidas existentes dizia respeito às relações temporais entre as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé e os granitos alcalinos da área da mina. Este problema se agravava uma vez que os últimos eram correlacionados à Suíte Intrusiva Abonari, supostamente mais jovem, porém cuja idade permanece indefinida e cuja caracterização petrogenética e geoquímica é muito limitada (Costi 2000).

Segundo Costi et al. (2000a), a unidade mais antiga da área da mina Pitinga é o Grupo Iricoumé, com uma idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em zircão de 1888 ± 3 Ma. Essa seqüência vulcânica é intrudida por cinco corpos graníticos tipo-A (Figura 1.2). As idades obtidas por Costi et al. (2000a) para estes granitos podem ser visualizadas na Tabela 1.1, e nela se constata que todos os granitos são mais jovens do que as vulcânicas do Grupo Iricoumé. Estes autores demonstram que o contraste em idade existente entre o Grupo Iricoumé e os granitos Madeira + Europa sustenta a hipótese de que estes granitos não são intrusões subvulcânicas relacionadas às rochas extrusivas. Por outro lado, o Granito Europa, com idade um pouco mais antiga do que as várias fácies do Granito Madeira, também não deve ser comagmático com o albita-granito, mas ambos provavelmente estão relacionados ao mesmo evento magmático global. Estes autores propõem a inclusão dos granitos Europa, Madeira e Água Boa da Província Pitinga em uma nova unidade litoestratigráfica, denominada Suíte Madeira.

Lenharo (1998) obteve algumas idades U-Pb em zircão nos plutons Madeira (GMD) e Água Boa (GAB) e idades Ar-Ar em micas de um greisen associado ao GAB (Tabela 1.1). Especificamente no caso do GAB, as idades obtidas para as fácies rapakivi e topázio-granito são inconsistentes com os dados de campo que demonstram que a primeira é a fase mais precoce e a segunda a mais tardia na história de cristalização deste pluton. Baseado nestes dados, e nas similaridades composicionais e geoquímicas entre o GMD e GAB, é muito provável que a idade da fácies rapakivi, encaixante dos greisens, seja muito similar em ambos os granitos.

Tabela 1.1 - Dados geocronológicos de algumas rochas vulcânicas e graníticas do Cráton Amazônico¹

Unidade estratigráfica (rocha)	Região	Idade	Método	Referência
Rochas vulcânicas relacionadas ao Supergrupo Uatumã				
Grupo Iriri (R)	Xingu	1875 ± 79 Ma	Pb-Pb _{RT}	Teixeira et al. (1998)
Grupo Iriri (R)	Tapajós	1888 ± 2 Ma	Pb-Pb Zr ³	Vasquez et al. (1999)
Dacito Vila Riozinho	Tapajós	2001 ± 6 Ma	Pb-Pb Zr ³	Lamarão et al. (1999)
Ignimbrito Moraes Almeida	Tapajós	1877 ± 6 Ma	Pb-Pb Zr ³	Lamarão et al. (1999)
Riolito Moraes Almeida	Tapajós	1890 ± 6 Ma	Pb-Pb Zr ³	Lamarão (2001)
Grupo Iriri (R)	Tapajós	1888 ± 6 Ma	Pb-Pb Zr ³	Moura et al. (1999)
Grupo Iriri (R)	Tapajós	1888 ± 2 Ma	Pb-Pb Zr ³	Dall'Agnol et al. (1999c)
Grupo Iricoumé (Rd)	Pitinga	1962 +42/-33 Ma	U-Pb Zr	Schobbenhaus et al. (1994)
Grupo Iricoumé (R)	Pitinga	1888 ± 3 Ma	Pb-Pb Zr ³	Costi et al. (2000a)
Grupo Surumu (And)	Roraima	1966 ± 9 Ma	U-Pb Zr	Schobbenhaus et al. (1994)
Grupo Surumu (And)	Roraima	2006 ± 4 Ma	Pb-Pb Zr ³	Costa (1999)
Granitos da Província Pitinga				
Granitos Madeira /Água Boa ²	Pitinga	1689 ± 19 Ma	Rb-Sr _{RT}	Macambira et al. (1987)
Granito Madeira ²	Pitinga	1834 ± 6 Ma	U-Pb Zr	Fuck et al. (1993)
Granito Madeira – biotita-granito	Pitinga	1810 ± 6 Ma	U-Pb Zr ⁵	Lenharo (1998)
Granito Madeira – albita-granito ²	Pitinga	1794 ± 19 Ma	U-Pb Zr ⁶	Lenharo (1998)
Granito Água Boa - rapakivi ²	Pitinga	1798 ± 10 Ma	U-Pb Zr ⁶	Lenharo (1998)
Granito Água Boa – topázio-granito ²	Pitinga	1815 ± 10 Ma	U-Pb Zr ⁵	Lenharo (1998)
Granito Madeira – albita-granito ²	Pitinga	1782 ± 4,6 Ma	Ar-Ar ⁷	Lenharo (1998)
Granito Água Boa - greisen ²	Pitinga	1783 ± 5,2 Ma	Ar-Ar ⁷	Lenharo (1998)
Granito Europa - riebeckita-álcali-feldspato-granito	Pitinga	1829 ± 1 Ma	Pb-Pb ³	Costi et al. (2000a)
Granito Madeira - anfibólio-biotita-sienogranito	Pitinga	1824 ± 2 Ma	Pb-Pb ³	Costi et al. (2000a)
Granito Madeira – biotita-granito	Pitinga	1822 ± 2 Ma	Pb-Pb ³	Costi et al. (2000a)
Granito Madeira - feldspato alcalino granito porfirítico hipersolvus	Pitinga	1818 ± 2 Ma	Pb-Pb ³	Costi et al. (2000a)
Granitos estaníferos e granitos rapakivi relacionados (outras províncias)				
Granito Velho Guilherme ²	Xingu	1873 ± 13 Ma	Pb-Pb _{RT}	Rodrigues et al. (1992)
Granito Antonio Vicente ²	Xingu	1867 ± 4 Ma	Pb-Pb Zr ³	Teixeira et al. (1998)
Granito Serra do Acari	Mapuera	1750 ± 30 Ma	Rb-Sr _{RT}	Jorge João et al. (1985a)
Granito Moderna	Roraima	1814 ± 27 Ma	Pb-Pb Zr ⁴	Santos et al. (1997)
Granito Parguaza	Venezuela	1545 ± 20 Ma	U-Pb Zr	Gaudette et al. (1978)
Suite Surucucu ²	Roraima	1551 ± 5 Ma	U-Pb Zr ⁵	Santos et al. (1999)
Granito Mucajaí	Roraima	1544 ± 42 Ma	U-Pb Zr	Gaudette et al. (1996)
Granito Serra da Providência	Rondônia	1606 ± 24 Ma	U-Pb Zr	Bettencourt et al. (1999)
Granito São Lourenço ²	Rondônia	1309 ± 24 Ma	U-Pb Zr	Bettencourt et al. (1999)
Caripunas vulcânicas félsicas	Rondônia	1312 ± 3 Ma	U-Pb Zr	Bettencourt et al. (1999)
Granito Oriente Novo ²	Rondônia	1080 ± 27 Ma	U-Pb Zr	Bettencourt et al. (1999)
Granito Pedra Branca ²	Rondônia	998 ± 5 Ma	U-Pb Zr	Bettencourt et al. (1999)

¹Fonte: COSTI et al (2000a), modificado; (R):riolito; (Rd):riodacito; (And):andesito; ²granito mineralizado em Sn; ³²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb método de evaporação – duplo filamento; ⁴²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb método de evaporação – filamento único; ⁵U-Pb SHRIMP II; ⁶²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb SHRIMP II; ⁷Ar-Ar em micas; Zr: zircão; RT: rocha total.

A Figura 1.3 apresenta o mapa geológico da área da mina Pitinga, cujas unidades são descritas abaixo, conforme Costi (2000).

1.4.1 – Grupo Iricoumé

É a unidade de maior extensão em área dentro da mina Pitinga. É composta por lavas e piroclásticas ácidas, com composições predominantemente riolíticas a quartzo-traquíticas e raros riolacitos.

As rochas extrusivas apresentam estrutura cataclástica, sendo cortadas por vênulas e fissuras preenchidas por epidoto, calcita, clorita e quartzo, evidenciando os intensos processos hidrotermais induzidos pelas intrusões graníticas ou por reativações dos aparelhos vulcânicos. Além do fraturamento, outra característica marcante nas rochas vulcânicas da região é a constante presença de enclaves de rochas vulcânicas básicas a intermediárias, interpretadas como prováveis glóbulos de magma máfico, sugerindo processos de *mingling* e o envolvimento de magmas básicos na história evolutiva do vulcanismo.

As rochas piroclásticas são principalmente tufos de granulação fina, com estruturas de fluxo bem preservadas. Apresentam-se menos fraturadas do que as vulcânicas e raramente mostram enclaves distinguíveis macroscopicamente.

1.4.2 – Granitos alcalinos (Suíte Madeira)

Na área da mina Pitinga foram delimitados três corpos graníticos alcalinos. O de maior extensão superficial é o pluton Água Boa, seguido pelos plutons Europa e Madeira, todos correlacionados por Horbe et al. (1985), Daoud & Antonietto Jr. (1985) e Daoud (1988) à Suíte Intrusiva Abonari. Todavia, as determinações geocronológicas efetuadas por Costi et al. (2000a) demonstraram que esta hipótese de trabalho não é mais válida atualmente, levando-os a englobar os plutons mencionados da região de Pitinga na Suíte Madeira.

O Granito Europa situa-se a noroeste da área da mina, em uma região tornada reserva indígena, atualmente inacessível. O nível de conhecimento sobre este granito é apenas incipiente, sabendo-se basicamente que é um batólito semicircular (Figura 1.2b), composto por feldspato-alcalino-granitos contendo biotita e riebeckita, portanto peralcalinos. Não foram encontradas mineralizações de Sn associadas a este granito.

Tanto o Granito Madeira quanto o Granito Água Boa são fortemente mineralizados em Sn (Horbe et al. 1985, 1991; Daoud & Antonietto Jr. 1985, 1988; Daoud 1988; Daoud & Fuck 1990; Teixeira et al. 1992), detalhando-se a seguir a sua geologia.

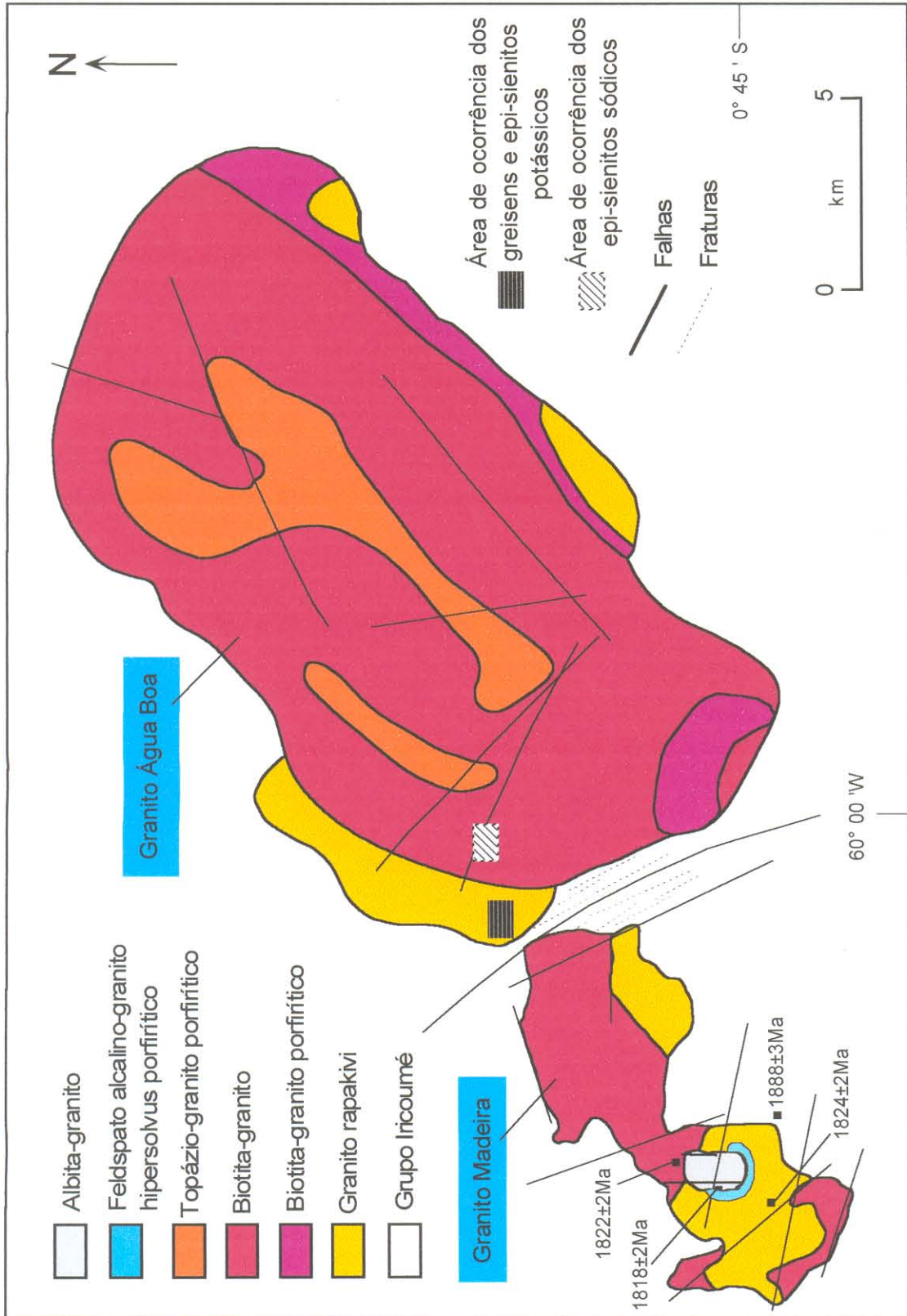


Figura 1.3. Mapa geológico da área da mina Pitinga, baseado em Costi et al. (1997, 2000a) e Lenharo (1998), modificado. As idades referem-se às datações obtidas por Costi et al. (2000a).

1.4.2.1 – Granito Água Boa (GAB)

O GAB tem um forma aproximadamente elíptica, alongada segundo a direção NE-SW e acha-se encaixado em rochas vulcânicas e piroclásticas (Figura 1.3). Daoud & Antonietto Jr. (1985), Daoud (1988), Horbe et al. (1991), Lenharo et al. (1997) e Lenharo (1998) apresentam as principais características petrográficas e geoquímicas deste batólito, a seguir resumidas.

O GAB é constituído por quatro fácies petrograficamente distintas, cuja ordem de colocação obedece a relações verificadas no campo.

A fácies precoce é constituída por um sienogranito eqüigranular de granulação média ou grossa, que ocorre ao longo das bordas noroeste e sudeste do batólito, em faixas com largura de algumas centenas de metros. Esparsamente mostra fenocristais de feldspato potássico com coroas de plagioclásio (textura rapakivi), sendo, em função disso, designado historicamente por Daoud & Antonietto Jr. (1985) como granito rapakivi. É composto mineralogicamente por feldspato potássico perítico, plagioclásio (oligoclásio) e quartzo, com proporções subordinadas de biotita e hornblenda e acessórias de fluorita, zircão, opacos e apatita. A distribuição desta fácies ao longo das porções marginais do batólito sugere que ela corresponda a uma intrusão anelar descontínua, semelhante às descritas por Lowell (1991) no complexo ignimbrítico-granítico Butler Hill, St. François Mountains (EUA).

A fácies colocada a seguir é um biotita-sienogranito porfírico, com fenocristais de feldspato potássico euédricos, de até 5 mm, e matriz de granulação fina, que também forma faixas alongadas e estreitas, dispostas próximo das bordas do corpo (Figura 1.3). É uma rocha de tendência alasquítica, composta essencialmente por feldspato potássico perítico, quartzo e plagioclásio, com proporções muito baixas de biotita, anfibólio, fluorita e opacos. Apresenta evidências da atuação de processos tardi-magmáticos de albitização dos feldspatos primários, além de cloritização da rara biotita.

A seguir, deu-se a colocação da fácies de maior extensão superficial do corpo, que é um biotita-feldspato alcalino-granito eqüigranular, composto essencialmente por feldspato potássico intensamente perítico (mesopertita) e quartzo, sendo o plagioclásio ausente ou ocorrendo em proporções muito subordinadas, o que confere à rocha um caráter *hipersolvus*. As rochas desta fácies são, juntamente com o topázio-granito, as hospedeiras das principais mineralizações estaníferas deste batólito.

A última fácies é representada por um topázio-granito porfírico, situado em uma zona alongada na porção central do corpo. É composto por fenocristais de quartzo e feldspato potássico em matriz de granulação fina rica em albita e topázio (Lenharo et al. 1997). Os máficos são representados por rara biotita e os acessórios zircão, fluorita e opacos. O topázio

ocorre tanto como fase magmática primária como em agregados intersticiais, aparentemente formados por substituição de feldspatos.

A mineralização primária de Sn no GAB ocorre em três estilos: (1) em quartzo-greissens com cassiterita, alojados ao longo de falhas que cortam o biotita-feldspato alcalino-granito; (2) em siderofilita-topázio greissens e clorita-fengita greissens desenvolvidos no granito rapakivi, próximo ao contato do mesmo com as rochas vulcânicas (Borges 1997); (3) em zonas metassomaticamente alteradas dentro do biotita-granito, onde são formados epi-sienitos sódicos fortemente enriquecidos em Sn (Costi et al. 1996a, b, 1997, 2002).

Geoquimicamente, as rochas do GAB são alcalinas, variando de metaluminosas a peraluminosas (Horbe et al. 1991), plotando no campo dos granitos tipo "A" de Whalen et al. (1987) e no de granitos intraplacas nos diagramas discriminatórios de Pearce et al. (1984).

Costi et al. (1996a,b) descreveram pela primeira vez a ocorrência de epi-sienitos sódicos mineralizados a Sn na região da mina Pitinga. Eles foram amostrados através de sondagem rotativa (Figura 1.3), e ocorrem na forma de corpos lenticulares gerados, a partir da fácies biotita-granito do Granito Água Boa, por intensa alteração hidrotermal (Costi et al. 2002). São rochas de coloração avermelhada a amarronzada, isótropas, de granulação média, e aspecto mosqueado dado pela interdigitação de albita e agregados escuros formados por clorita e micas.

A albita é o mineral dominante nos epi-sienitos sódicos. Dois tipos de cristais são distinguidos: (1) albita *chessboard* subédrica, gerada principalmente pela substituição do feldspato potássico do granito; (2) cristais retangulares euédricos de albita límpida, com macla polissintética característica, e interpretados como neo-formados. Ambos têm granulação média, mas a albita 1 é comparativamente maior. A albita 2 está comumente associada com clorita e muscovita, e evidências texturais sugerem que estes minerais estão geralmente preenchendo cavidades, geradas pela dissolução do quartzo. A clorita é a principal fase máfica nos epi-sienitos. Ela ocorre tipicamente interdigitada com muscovita, e está freqüentemente oxidada. A muscovita mostra cores amareladas, e é do tipo fengita, tornando-se mais abundante quando a clorita é oxidada. As outras fases presentes na rocha são: agregados irregulares anédricos de cassiterita marrom avermelhado; fluorita, em pequenos grãos irregulares; zircão, em raros grãos subédricos; feldspato potássico em cristais turvos (adulária?); minerais opacos.

1.4.2.2 – Granito Madeira (GMD)

O GMD é um *stock* alongado na direção SW-NE (Figura 1.3), e apresenta quatro fácies, distintas em termos petrográficos, geoquímicos e metalogenéticos. As relações temporais e

espaciais entre as fácies, tal como no Granito Água Boa, foram determinadas principalmente com base em dados de campo, apoiadas por dados adicionais obtidos durante a extensa etapa de sondagem realizada no GMD.

A fácies precoce é um anfibólio-biotita-sienogranito (ABSG) eqüigranular a porfirítico, ocorrendo ao longo das bordas noroeste, nordeste e sudeste do *stock*. Estas rochas, desde os trabalhos iniciais executados no GMD (Carvalho Filho et al. 1984; Horbe et al. 1985), têm sido historicamente agrupadas sob a denominação de "granito rapakivi". São compostas essencialmente por feldspato potássico peritítico, quartzo e plagioclásio, com biotita, hornblenda, zircão, fluorita e opacos como acessórios. Tal como no GAB, estas rochas também apresentam fenocristais ou cristais de feldspato potássico envolvidos por uma coroa de plagioclásio, em um arranjo tipo rapakivi bastante característico, muito mais comum do que no GAB. Nos tipos porfiríticos a matriz apresenta abundantes intercrescimentos micrográficos, sendo também comuns os intercrescimentos simplectíticos entre biotita e anfibólio. Por estas características texturais, indicativas de cristalização a níveis crustais relativamente rasos, é provável que também esta fácies represente uma intrusão anelar, posicionada em zonas de fraturas originadas por subsidência de caldeira.

A fase seguinte é um biotita-feldspato alcalino-granito (BTG) eqüigranular ou, localmente, porfirítico, de granulação média ou grossa, composto essencialmente por feldspato potássico intensamente peritítico e quartzo, com proporções reduzidas ou nulas de plagioclásio, conferindo à rocha um caráter hipersolvus. A biotita é o único varietal presente, sendo um termo rico em ferro, provavelmente annita. As fases acessórias são fluorita, opacos, zircão e topázio. O BTG é intrusivo no ABSG, apresentando enclaves de dimensões centimétricas a métricas deste último.

Geoquimicamente, tanto o ABSG quanto o BTG são alcalinos, com o primeiro sendo metaluminoso e o segundo variando de meta a peraluminoso.

Seguindo o BTG, foi identificada uma rocha porfirítica de coloração róseo-avermelhada, classificada como feldspato alcalino-granito hipersolvus porfirítico (FAGHP). As relações de contato desta rocha com as rochas das fácies precedentes não foram visualizadas em campo, já que a maior parte de sua ocorrência foi registrada apenas através de sondagem. Esta rocha ocorre em volta da fácies albita-granito, tendo sido inicialmente identificada por Teixeira et al. (1992) como biotita-granito, texturalmente modificado por ação da colocação do albita-granito.

A última fase do GMD é o albita-granito (ABG), anteriormente referida por Horbe et al. (1985, 1991) e Teixeira et al. (1992) como apogranito, em analogia à denominação dada por Beus et al. (1962) e Beus (1982) para rochas fortemente albitizadas mineralizadas em metais raros.

1.5 – APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

As mais importantes mineralizações de Sn conhecidas na região Amazônica estão associadas a greisens e rochas ricas em albita. Os complexos graníticos ou as fácies dos complexos nas quais essas rochas são mais freqüentes, são potencialmente favoráveis para hospedar depósitos de Sn. Na última década, algumas teses de Mestrado e Doutorado têm contribuído para o conhecimento geológico de depósitos estaníferos associados a greisens na Amazônia (p. ex. Frank 1990; Borges 1997; Teixeira 1999; Leite Jr. 2002). Entretanto, ainda não se dispõe de estudos mineralógicos, geoquímicos e de inclusões fluidas detalhados sobre estas rochas e, em decorrência, pouco se conhece sobre os seus processos de formação e sobre a gênese das mineralizações que contêm.

Na mina Pitinga até agora foram identificadas três tipos de mineralizações primárias de cassiterita: (1) associada com a fácies albita-granito do Granito Madeira, (2) relacionadas a greisens e (3) epi-sienitos sódicos, os dois últimos encontrados no Granito Água Boa (Costi et al. 1997).

Os albita-granitos e epi-sienitos sódicos são ambas rochas ricas em albita, mineralizadas em Sn. Entretanto, elas diferem entre si pelo fato de que as primeiras são interpretadas como rochas magmáticas (Daoud 1988; Costi 2000), enquanto que as últimas estão, ao que tudo indica, relacionadas a processos metassomáticos, como sugerido por suas características mineralógicas, petrográficas e geoquímicas (Costi et al. 2002). Os albita-granitos são extremamente enriquecidos em F, Rb, Li e ETRP. Essas feições não foram observadas nos epi-sienitos sódicos (Costi et al. 2002).

Os greisens se distinguem dos albita-granitos e epi-sienitos sódicos pelas suas assembléias minerais. Embora os processos responsáveis pela sua gênese sejam metassomáticos, eles devem diferir em alguns aspectos daqueles observados nos epi-sienitos.

No Granito Água Boa os greisens associados à fácies granito rapakivi (Figura 1.3), bem como os epi-sienitos sódicos associados à fácies biotita-granito, constituem as únicas fontes primárias identificadas no próprio corpo, que podem ter contribuído para as mineralizações estaníferas extensivamente encontradas nas redes de drenagem do batólito.

A partir de estudos petrográficos realizados em amostras de testemunhos de uma sondagem realizada na borda oeste do GAB, Borges (1997) distinguiu duas tipologias de greisens com base em suas características texturais e paragêneses minerais: greisen 1 (Gs1), constituído principalmente por quartzo, topázio, siderofilita e esfalerita e greisen 2 (Gs2), formado essencialmente por quartzo, fengita, clorita e pirita. Na presente tese, foi identificado um terceiro tipo de greisen (Gs3), constituído essencialmente por quartzo, fluorita e fengita,

além de epi-sienitos potássicos (EpSK), que ocorrem associados espacialmente ao Gs2 em alguns furos de sondagem. Os EpSK são rochas metassomáticas formadas pela dessilicificação do granito rapakivi; entretanto, diferentemente dos epi-sienitos sódicos descritos por Costi et al. (2002), não estão mineralizados em cassiterita.

Os estudos petrográficos de detalhe demonstraram que os greisens 1 e 2 apresentam zonações mineralógicas internas associadas à predominância de determinadas fases minerais nas suas paragêneses. Além disso, as relações de contato indicaram que há uma associação espacial direta entre o tipo de rocha hidrotermal e seu envelope de rochas encaixantes, definindo um halo de alteração característico para cada tipo de greisen. Assim, enquanto os EpSK ocorrem como as encaixantes imediatas do Gs2, as rochas encaixantes dos greisens 1 e 3 são, respectivamente, granitos greisenizados esbranquiçados a amarelados e granitos avermelhados oxidados.

Apesar de suas diferenças composicionais e petrográficas, os greisens e epi-sienitos potássicos se formaram a partir do mesmo protólito, um hornblenda-biotita-álcali-feldspato-granito a sienogranito, que constitui a fácies granito rapakivi do GAB. Dessa forma, a partir do quadro geológico estabelecido com base nas relações entre os granitos e seus produtos de transformação metassomática, as seguintes questões parecem ser pertinentes ao estudo e caracterização destas rochas hidrotermais:

- (1) Quais são as composições químicas das fases minerais que definem as diferentes paragêneses hidrotermais? Quais as relações entre tais composições e os processos de formação das rochas hidrotermalizadas?
- (2) Quais são as composições químicas das rochas encaixantes e dos greisens e epi-sienitos potássicos?
- (3) Qual a natureza dos fluidos responsáveis pela geração dos diferentes greisens e dos epi-sienitos potássicos?
- (4) Quais as condições de T, P, atividade de F e fO_2 que controlaram a ação dos fluidos em cada caso?
- (5) Quais as mudanças químicas e físicas ocorridas no protólito granítico para gerar os diferentes produtos hidrotermalizados? Teriam estas mudanças controlado a formação das zonações dos greisens?
- (6) Dentre o(s) processo(s) responsável(veis) pela formação dos greisens e epi-sienitos potássicos qual ou quais estão associados à precipitação de cassiterita?
- (7) Quais as relações genéticas e temporais entre os processos de greisenização e epi-sienitização, e a sua importância relativa para as mineralizações?

1.6 – OBJETIVOS

Em função da problemática apresentada na seção anterior, pretende-se atingir os seguintes objetivos com esta pesquisa:

- (1) realizar um estudo mais refinado dos greisens, bem como dos epi-sienitos potássicos, para uma melhor definição das seqüências paragenéticas dessas rochas; é fundamental uma caracterização mais aprimorada da química mineral dos filossilicatos representativos das principais paragéneses dos greisens, principalmente das micas dioctaédricas do Gs₂, que apresentaram problemas analíticos no estudo inicial (Borges 1997);
- (2) caracterizar geoquimicamente os granitos, greisens e epi-sienitos potássicos, a fim de se estabelecer as composições químicas dos protólitos graníticos e de seus produtos hidrotermalizados;
- (3) caracterizar os fluidos hidrotermais responsáveis pela formação dos diferentes greisens e epi-sienitos potássicos. Com isso, pretende-se definir em que condições de T, P, fO_2 e atividade de F estes fluidos foram aprisionados e, a partir destes parâmetros, estabelecer as diferenças composicionais entre os fluidos envolvidos na formação das rochas hidrotermais;
- (4) estimar as perdas e ganhos absolutos causados pelos processos hidrotermais, e estudo da mobilidade relativa dos elementos químicos durante a greisenização e epi-sienitização potássica;
- (5) estabelecer as relações entre os processos de greisenização e epi-sienitização potássica, a partir dos dados geológicos, petrográficos, químicos e de inclusões fluidas, avaliando sua importância relativa para as mineralizações;
- (6) propor um modelo integrado para explicar os processos de formação dos greisens e epi-sienitos potássicos associados ao Granito Água Boa;
- (7) comparar, geoquímica e geologicamente, os greisens e epi-sienitos potássicos com os epi-sienitos sódicos identificados na fácies biotita-granito (Costi et al. 2002).

1.7 – METODOLOGIA

Para que os objetivos propostos fossem alcançados, foram adotados os seguintes métodos e técnicas analíticas:

1.7.1 – Pesquisa bibliográfica

Levantamento sistemático de bibliografia pertinente a: (1) geologia regional do Cráton Amazônico, com maior destaque para aquela relacionada com o magmatismo granítico anorogênico mineralizado em estanho e, sobretudo, aquele concernente aos granitos de Pitinga; (2) processos hidrotermais associados ao magmatismo granítico e suas mineralizações associadas, com ênfase em sistemas com Sn, no tocante à sua geoquímica, processos, inclusões fluidas, etc; (3) outras províncias estaníferas brasileiras (Rondônia, Xingu, Goiás, Itu) e de outras regiões do globo (Sudeste da Ásia, Nigéria), bem como sobre processos hidrotermais atuantes em granitos análogos aos estudados (Finlândia, Canadá, Austrália).

1.7.2 – Trabalhos de campo e amostragem

Aproveitou-se para a presente pesquisa o material coletado em campanha de campo realizada durante o Mestrado do autor (setembro de 1994).

Foi realizada uma segunda etapa de campo na mina Pitinga (novembro de 1998) com o objetivo de reavaliar e adensar a amostragem de alguns furos de sondagem nas áreas de ocorrência de greisens e epi-sienitos potássicos, que apresentaram lacunas de amostragem na época da dissertação de Mestrado. O conjunto de material coletado serviu de base para os estudos petrográficos e mineralógicos de detalhe realizados durante a presente tese.

1.7.3 – Petrografia

Para a dissertação de Mestrado, foram amostrados no campo os vinte e três furos que constituem a malha de sondagem realizada na borda oeste do Granito Água Boa. Desse total, foram selecionados oito furos para estudos petrográficos de detalhe, em função de sua representatividade e por apresentarem um razoável desenvolvimento de faixas e/ou zonas greisenizadas contínuas em testemunhos de sondagem. Foram confeccionadas 148 lâminas delgadas para o estudo dos granitos, greisens e rochas hidrotermalizadas associadas. Para a classificação e nomenclatura destas rochas, foram realizadas análises modais em 18 amostras de granitos e 24 amostras de greisens. As análises modais foram realizadas em um contador de pontos da marca SWIFT, por meio da contagem de 1500 pontos, em média, por amostra.

Como um dos pontos mais importantes para estabelecer uma base consistente para o estudo dos processos hidrotermais, foi realizada uma intensiva reavaliação macroscópica e microscópica das amostras dos testemunhos de sondagem. Essa reavaliação foi

complementada através do reexame no campo dos testemunhos de sondagem, seguida de amostragem e nova etapa de petrografia macro e microscópica, visando a complementar e aprimorar os dados obtidos no Mestrado. Este trabalho foi muito importante para a definição do zoneamento mineralógico nos perfis verticais dos greisens, e também serviu de apoio para a seleção de amostras de granitos, greisens e epi-sienitos potássicos para análise química em rocha total.

A petrografia microscópica foi realizada em microscópio ótico de luz polarizada. Também foram realizadas algumas análises minerográficas em seções polidas, para o estabelecimento das paragêneses sulfetadas (Cu, Pb, Zn) nas rochas metassomáticas, utilizando-se um microscópio ótico de luz refletida.

1.7.4 – Geoquímica

A partir da reavaliação petrográfica realizada, selecionaram-se amostras dos epi-sienitos potássicos, greisens e granitos encaixantes para análise química em rocha total, sendo que as amostras do greisen 1 foram selecionadas no furo F2, enquanto que as amostras do greisen 2 e epi-sienitos potássicos foram selecionadas no furo F12.

Foram realizadas 30 (trinta) análises químicas em rocha total, no laboratório da Lakefield-Geosol Ltda, com análises de elementos maiores, traço e terras raras em 17 amostras, e análises apenas de elementos maiores e elementos-traço em 13 amostras. Os teores de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 (como Fe total), MgO , MnO , P_2O_5 e perda ao fogo foram determinados por fluorescência de raios-X, fusão com tetraborato de lítio, e o F pelo método do eletrodo de íon específico. Os conteúdos de Th, Ba, Nb, Cs, U, Rb, Sr, Y, Zr, Cl, S, Sn, Ga e V foram obtidos por fluorescência de raios-X, pó prensado. Os elementos terras raras foram dosados por ICP.

Os resultados obtidos foram tratados em diagramas de variação de Harker de óxidos de elementos maiores e menores em relação ao SiO_2 , além de diagramas de variação de elementos-traço em relação a óxidos de elementos maiores (Rollinson 1993). Foram confeccionados igualmente diagramas de padrões de terras raras normalizadas aos valores do condrito (Evensen et al. 1978). Finalmente, as concentrações em milicátions de SiO_2 , Na_2O e K_2O foram utilizadas em um diagrama Q-F (La Roche 1964) para a análise comparativa dos processos de greisenização e epi-sienitização.

As concentrações de óxidos e elementos obtidas nas análises químicas também foram utilizadas para os cálculos de perdas e ganhos (balanço geoquímico de massa) que acompanharam as mudanças químicas durante os processos de greisenização e epi-

sienitização. Para tanto, foram utilizados comparativamente os métodos de Gresens (1967) e Grant (1986) para o estudo da mobilidade relativa dos componentes químicos durante os processos metassomáticos.

1.7.5 – Mineralogia e Química Mineral

Na dissertação de Mestrado foram realizadas 132 análises pontuais quantitativas (WDS) em minerais dos greisens 1 e 2 e granitos encaixantes, no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UFRGS. Foram analisados a biotita, o anfibólio e o plagioclásio do granito encaixante, bem como os filossilicatos dos greisens 1 e 2.

Durante a tese de Doutorado foram realizadas mais duas sessões de análises em microsonda eletrônica (maio de 1999 e outubro de 2000), com o objetivo de melhorar, principalmente, a caracterização química dos filossilicatos dos greisens, uma vez que as análises realizadas anteriormente apresentaram problemas analíticos. Além disso, também foram realizadas análises em cassiterita, esfalerita, galena e anatásio dos greisens 1 e 2, bem como uma caracterização preliminar dos minerais do greisen 3, a partir de análises em seus filossilicatos, cassiterita e esfalerita.

Além dos elementos maiores e menores comumente analisados na rotina dos laboratórios, uma atenção especial foi dada para F, Rb_2O e ZnO , não analisados anteriormente. O F é um elemento de grande importância em ambientes hidrotermais, e os seus teores, função do grau de sua incorporação na estrutura de minerais como, por exemplo, filossilicatos, auxiliam na compreensão dos processos de formação dos greisens. O Zn foi incorporado à estrutura dos filossilicatos dos greisens, principalmente na clorita, enquanto que os maiores conteúdos de Rb e F foram detectados nas micas trioctaédricas.

As novas análises químicas foram realizadas em uma microsonda modelo CAMECA SX – 50, no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, sob as seguintes condições operacionais:

- (a) micas e clorita: tensão de aceleração de 15 Kv e corrente de feixe de 25 nA;
- (b) cassiterita: tensão de aceleração de 15 Kv e corrente de feixe de 25 nA para Ti, Sn, Fe e In e tensão de aceleração de 20 Kv e corrente de feixe de 40 nA para Nb, Ta, U e Y;
- (c) anatásio: tensão de aceleração de 15 Kv e corrente de feixe de 25 nA para Ti, Sn, Al e Fe e tensão de aceleração de 20 Kv e corrente de feixe de 40 nA para Nb e Ta;
- (d) esfalerita e galena: tensão de aceleração de 20 Kv e corrente de feixe de 40 nA.

Um diâmetro do feixe de 5 μm e um tempo de exposição do feixe de 10 segundos foram utilizados para todos os minerais analisados.

Os dados analíticos relativos às cloritas dos greisens foram utilizados tentativamente como base para cálculos geotermométricos. Conforme Caritat et al. (1993), para se compreender bem as relações entre a composição da clorita e sua temperatura de formação, deve-se determinar como alguns parâmetros podem influenciar sua composição. Estes parâmetros são fO_2 e pH da solução, bem como a composição global e a razão $Fe/(Fe+Mg)$ da rocha hospedeira (Zang & Fyfe 1995). Assim, além da metodologia de Cathelineau (1988), que estabeleceu uma relação empírica entre a ocupação tetraédrica do Al nas cloritas e as temperaturas medidas em sistemas geotermiais, foram avaliados outros métodos de cálculo existentes na literatura sobre geotermometria da clorita. Estes dados foram comparados com aqueles obtidos através de métodos alternativos de estimativa de paleotemperaturas, como por exemplo inclusões fluidas, e foram utilizados em discussões sobre as temperaturas de formação da clorita nos greisens estudados.

A caracterização mineralógica dos greisens foi complementada através de estudos em microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados, feitas observações detalhadas de relações texturais entre fases e confirmada a natureza dos minerais presentes, inclusive aqueles de dimensões inferiores às acessíveis com microscópio ótico. As imagens foram obtidas no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi, utilizando-se um microscópio eletrônico LEO modelo 1450VP. As amostras, montadas em lâminas polidas, foram metalizadas com C. Em todas as imagens utilizou-se uma aceleração de voltagem de 20 kV. As micro-análises foram realizadas através de detector de EDS marca Gresham, equipado com janela de Be, acoplado ao MEV. Todas as análises foram obtidas com aceleração de voltagem de 20 kV e tempo de contagem de 30".

1.7.6 – Inclusões Fluidas

O estudo de inclusões fluidas (IF) em amostras representativas dos greisens e episenitos potássicos foi realizado em duas etapas de trabalho. A primeira etapa foi iniciada no Laboratório de Inclusões Fluidas do Centro de Geociências - CG da UFPA, contando-se com a colaboração do Prof. Raimundo Netuno Nobre Villas, e foi complementado através de um estágio de treinamento no Laboratório de Inclusões Fluidas (LIF), vinculado à CT2 – Supervisão de Física Aplicada e Técnicas Especiais do CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, em Belo Horizonte, sob a orientação do Prof. Kazuo Fuzikawa. Após a avaliação dos resultados obtidos na primeira etapa, foi realizado um segundo estágio no LIF/CDTN, para a obtenção de novos dados, onde também se realizou análises em minerais não estudados na

primeira etapa. Durante a segunda etapa, também realizaram-se análises de IF por espectroscopia micro-Raman no Laboratório de Ótica do Departamento de Física da UFMG, sob responsabilidade do Prof. Marcos A. Pimenta.

Os principais métodos de estudo utilizados durante estas etapas foram: microscopia, microtermometria e espectroscopia micro-Raman.

A microscopia é a etapa inicial nestes estudos, quando se dá o mapeamento e descrição das diferentes populações de IF presentes, estabelecendo a sua cronologia relativa, quando possível.

A microtermometria se constitui na principal ferramenta no estudo das mudanças de fases e na definição dos sistemas correspondentes aos fluidos encontrados nas inclusões. Durante o estágio da criometria, é possível observar mudanças de fases nas inclusões e, com base nelas, determinar a composição e salinidade dos fluidos. Nos testes de aquecimento obtêm-se as temperaturas de homogeneização de fases, consideradas, na maioria dos casos, como temperaturas mínimas de aprisionamento dos fluidos. A partir de então, pode-se obter informações adicionais sobre pressão de aprisionamento, densidade, fração molar e proporções entre fases.

A espectroscopia micro-Raman é um método de estudo utilizado para se obter informações qualitativas e quantitativas do conteúdo das inclusões fluidas. Com ela, identificam-se e determinam-se, com precisão muito boa, as proporções de hidrocarbonetos, CO_2 , N_2 , H_2S , HS^- e H_2 e vapor d'água presentes na fase gasosa das inclusões. O equipamento consiste de uma microssonda Dilor a laser, que é constituída de: (1) um microscópio de alta resolução ótica, o qual focaliza, na fase de interesse da inclusão, a radiação emitida, (2) um sistema ótico coletor de radiação Raman espalhada resultante da interação, e (3) de um sistema mono ou multicanal para análise dos espectros produzidos (Javier Rios 1995). O efeito de dispersão Raman é originado a partir de colisões inelásticas de moléculas poliatômicas, ou grupos moleculares em vibração, que produzem mudanças de energia na emissão de luz que interage com, por exemplo, fluidos na inclusão. O espectro Raman é representado pela intensidade da dispersão versus a variação de energia perdida que é expressa em números de onda (cm^{-1}) em relação à fonte. Os picos no espectro correspondem às energias vibracionais das diferentes espécies presentes na amostra (Burke 1994).

O equipamento do laboratório do CG-UFGA é constituído por uma platina de aquecimento/resfriamento CHAIXMECA, acoplada a um microscópio ORTHOLUX, que realiza medições no intervalo de -180° até 600°C . O resfriamento é obtido pela circulação de N_2 líquido através da platina. O aquecimento é conseguido por meio de uma resistência elétrica, que é controlada eletronicamente.

No LIF/CDTN os estudos microtermométricos foram executados em uma platina de aquecimento/ resfriamento FLUID INC., onde se pode realizar medições no intervalo de -196° a 700°C . A platina está acoplada a um microscópio petrográfico ORTHOLUX (LEITZ) e a um sistema de câmera, monitor e vídeo-printer SONY.

O sistema FLUID INC. utiliza um cilindro de N_2 gasoso que, acoplado a um botijão de N_2 líquido por intermédio de uma serpentina de cobre, injeta vapor de N_2 sob pressão no compartimento da platina. A criometria das amostras ocorre, então, mais rapidamente do que no sistema CHAIXMECA, da mesma forma que o reaquecimento espontâneo/fusão das inclusões. O aquecimento das IF é executado pela passagem de uma corrente elétrica, gerada a partir de um transformador (termostato), através de um fluxo de ar ativado por um compressor. O sistema FLUID INC. transfere calor pelo sistema convectivo, que é muito mais eficiente e permite o uso de taxas de aquecimento maiores.

Em função do controle petrográfico e do contexto geológico das rochas hidrotermais, o estudo das IF foi realizado em sete amostras: (1) greisen 1 – zona rica em topázio; (2) greisen 1 – zona rica em siderofilita; (3) greisen 2 – zona rica em fengita; (4) greisen 2 – zona rica em clorita; (5) greisen 3; (6) epi-sienito potássico modificado; (7) vênula de quartzo alojada no greisen 1 – zona rica em topázio.

O principal mineral estudado nas amostras foi o quartzo, em função de sua transparência e abundância. Além dele, também foram estudados topázio, no greisen 1 da zona rica em topázio, e fluorita, no greisen 3, pela sua importância nas paragêneses minerais das respectivas rochas. No epi-sienito potássico, foi estudado o quartzo secundário que preenche cavidades de dissolução na rocha.

As análises por espectroscopia micro-Raman foram realizadas em IF aquo-carbônicas e carbônicas em quartzo e topázio do greisen 1 e em quartzo do greisen 3 e da vênula, e em IF aquosas em quartzo do greisen 2. Nestas análises foram utilizadas as seguintes condições operacionais: feixe laser monocromático verde; diâmetro do feixe de $1\ \mu\text{m}$; tempo de contagem de 10 segundos, com 10 acumulações; calibração da luz fluorescente (Hg – mercúrio): 1122,4 (espectro X-14).

2 – GEOLOGIA, FEIÇÕES MESOSCÓPICAS, PETROGRAFIA E MINERALOGIA DOS GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS

2.1 – INTRODUÇÃO

O presente capítulo sobre a geologia, petrografia e mineralogia dos greisens e epi-sienitos potássicos é apresentado mesclando textos preparados no estilo clássico de teses, associados a um artigo submetido à publicação na Revista Brasileira de Geociências (RBG), o qual contém inúmeras informações versando sobre estes assuntos. Obviamente, em função das limitações impostas pelas normas editoriais da RBG, vários aspectos relacionados à caracterização geológica e petrográfica dos greisens foram apresentados de uma maneira sucinta no texto do manuscrito submetido. Assim, ao longo deste capítulo, são apresentados dados complementares relacionados à geologia, feições mesoscópicas, macroscópicas e microscópicas dos greisens e epi-sienitos potássicos, inclusive com os dados geológicos relativos ao greisen 3, não abordado no artigo submetido.

A seguir, será apresentado, na íntegra, o texto do manuscrito submetido à RBG, e, posteriormente, os dados complementares relativos à geologia e petrografia e mineralogia dos greisens e epi-sienitos potássicos.

2.2 – GEOLOGIA, PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DAS MICAS DOS GREISENS ESTANÍFEROS ASSOCIADOS AO PLUTON ÁGUA BOA, PITINGA (AM).

GEOLOGIA, PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DAS MICAS
DOS GREISENS ESTANÍFEROS ASSOCIADOS
AO PLUTON ÁGUA BOA, PITINGA (AM)

Régis Munhoz Krás Borges, Roberto Dall’Agnol & Hilton Tulio Costi

Manuscrito submetido à publicação na Revista Brasileira de Geociências,
em janeiro de 2002, atualmente em revisão

**GEOLOGIA, PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DAS MICAS DOS GREISENS
ESTANÍFEROS ASSOCIADOS AO PLUTON ÁGUA BOA, PITINGA (AM)**

3 Tabelas

9 Figuras

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO

CONTEXTO GEOLÓGICO

ASPECTOS GEOLÓGICOS DOS GREISENS

FEIÇÕES MESOSCÓPICAS E MACROSCÓPICAS DOS GREISENS

Aspectos gerais

Descrição macroscópica do furo F2

Descrição macroscópica do furo F12

PETROGRAFIA MICROSCÓPICA DOS GREISENS E ROCHAS ENCAIXANTES

Aspectos gerais

Descrição microscópica do furo F2

GRANITO PÓRFIRO

GRANITO PITERLÍTICO CINZA

GRANITO GREISENIZADO

GREISEN 1 (Gs1)

Descrição microscópica do furo F12

GRANITO PITERLÍTICO VERMELHO

ROCHAS EPI-SIENÍTICAS

GREISEN 2 (Gs2)

QUÍMICA MINERAL

Métodos analíticos

Micas trioctaédricas

Micas dioctaédricas

DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Composições modais dos greisens estudados e natureza dos fluidos

As micas dos greisens estudados

AS MICAS DIOCTAÉDRICAS DO GREISEN 2

AS MICAS TRIOCTAÉDRICAS DO GREISEN 1

Agradecimentos

Referências

**GEOLOGIA, PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DAS MICAS DOS GREISENS
ESTANÍFEROS ASSOCIADOS AO PLUTON ÁGUA BOA, PITINGA (AM)**

RÉGIS MUNHOZ KRÁS BORGES¹; ROBERTO DALL'AGNOL²; HILTON TÚLIO COSTI³

1 Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – Centro de Geociências – UFPA. Campus Universitário do Guamá. Caixa Postal 1611. CEP 66075-900. Belém (PA). E-mail: munhoz@ufpa.br

2 Departamento de Geoquímica e Petrologia – Centro de Geociências – UFPA. Campus Universitário do Guamá. Caixa Postal 1611. CEP 66075-900. Belém (PA). E-mail: robdal@ufpa.br

3 Museu Paraense Emílio Goeldi – MPEG – Av. Perimetral, 1901. CEP 66077-530. Belém (PA). E-mail: tulio@museu-goeldi.br

RESUMO Na borda oeste do pluton Água Boa, na Província Estanífera de Pitinga (AM), ocorrem duas tipologias de greisens estaníferos associados espacialmente à fácies granito rapakivi: greisen 1 (Gs1), constituído principalmente por quartzo, siderofilita, topázio e esfalerita, e greisen 2 (Gs2), formado essencialmente por quartzo, fengita e clorita. Apesar de suas diferenças composicionais e petrográficas, estes greisens se formaram a partir do mesmo protólito granítico, um hornblenda-biotita-álcali-feldspato-granito a sienogranito.

As análises químicas realizadas em microsonda eletrônica comprovam que a mica do Gs1 é uma siderofilita com teores moderados em Al, cuja variação composicional ocorre pela substituição de Fe^{+2} por Al^{+3} e Li nos sítios octaédricos, com geração de vacâncias, e concomitante substituição de Al^{+3} por Si^{+4} nos sítios tetraédricos. Por sua vez, as micas do Gs2 apresentam composição de fengita, cujo principal mecanismo evolutivo é dado pela substituição de ^{VI}Al por Fe^{+2} nos sítios octaédricos, com enriquecimento acoplado de Si^{+4} às expensas de Al^{+3} nos sítios tetraédricos. Seus teores de Li calculado são ainda menores do que aqueles estimados para a siderofilita do Gs1.

Nos greisens estudados, as maiores concentrações de cassiterita estão associadas ao Gs2 rico em clorita, que também apresenta volumes consideráveis de pirita ± galena. O Gs1, por sua vez, também está mineralizado em esfalerita, além de cassiterita.

Palavras-chave: Pitinga, Granito Água Boa, greisens, cassiterita, petrografia, química mineral

ABSTRACT *GEOLOGY, PETROGRAPHY AND MINERAL CHEMISTRY OF MICAS FROM TIN GREISEN ASSOCIATED WITH THE ÁGUA BOA PLUTON, PITINGA (AM)* Two main greisen types were characterized in the western border of Água Boa pluton, Pitinga Province:

greisen 1 (Gs1), composed mainly by quartz, siderophyllite, topaz and sphalerite, and greisen 2 (Gs2), composed essentially by quartz, phengite and chlorite. In spite of the compositional and petrographic differences, both greisens were formed from the same parent rock, a hornblende-biotite alkali feldspar granite to syenogranite.

Chemical analyses carried out in electron microprobe showed the mica of Gs1 is a siderophyllite which displays moderated Al contents. The compositional range of these micas can be explained by Fe^{+2} substitution for Al^{+3} and Li in octahedral sites, with a coupled Al^{+3} substitution for Si^{+4} in tetrahedral sites. The mica of Gs2 is a phengite, whose chemical variation is due to substitution of $^{\text{VI}}\text{Al}$ for Fe^{+2} , coupled with Si^{+4} enrichment. The calculated Li contents in phengites are lesser than those estimated in siderophyllite.

Petrographic data indicate that the higher cassiterite contents occur in the chlorite-rich Gs2, which shows also high pyrite \pm galena contents. The Gs1 is mineralized in sphalerite, besides cassiterite.

Keywords: Pitinga, Água Boa pluton, greisens, cassiterite, petrography, mineral chemistry

INTRODUÇÃO

A Província Estanífera de Pitinga está situada na porção sul do Escudo das Guianas (Gibbs & Barron 1983), mais especificamente no contexto geológico-geocronológico da borda oeste da Província Amazônia Central. Esta província foi palco de extensos eventos vulcano-plutônicos de idade paleo a mesoproterozóica, que cobrem amplas áreas do cráton (Dall'Agnol *et al.* 1994, 1999). A Província Estanífera de Pitinga, juntamente com a Província Estanífera de Rondônia, localizada na porção SW do Escudo do Brasil Central, são consideradas as duas principais províncias estaníferas do Cráton Amazônico (Bettencourt *et al.* 1995, Dall'Agnol *et al.* 1999).

Dall'Agnol *et al.* (1993) compararam alguns granitos estaníferos da Suite Velho Guilherme, situada na porção oriental do Cráton Amazônico, com granitos mesozóicos da Província Peninsular da Tailândia (Ishihara *et al.* 1980), estes últimos representantes dos granitos estaníferos do SE asiático. Estes dois grupos de granitos diferem em vários aspectos (Dall'Agnol *et al.* 2000): os granitos do Cráton Amazônico apresentam idades paleo a mesoproterozóica, são do tipo-A e pertencem à série rapakivi, e colocam-se em um contexto tectônico distensivo, anorogênico, enquanto que os granitos estaníferos do SE asiático têm idade mesozóica, são do tipo-S, da série à ilmenita, e se alojaram em um ambiente compressivo, colisional.

A mina Pitinga apresenta importantes jazimentos de cassiterita associados aos granitos Água Boa e Madeira (Daoud & Antonietto Jr. 1985, Horbe *et al.* 1985). Esta mina é uma das

maiores produtoras mundiais de estanho, além de conter expressivas mineralizações de criolita e de metais raros, tais como Zr, Nb, Ta, Y, REE, etc (Horbe *et al.* 1991). Três tipos de mineralizações primárias de cassiterita foram aí identificadas: associadas com a fácies albita-granito do pluton Madeira (1); relacionadas a greisens (2) e epi-sienitos sódicos (3) encontrados no pluton Água Boa (Costi *et al.* 1997).

Greisens são uma das principais fontes primárias de mineralizações estaníferas, não somente na Amazônia, como também em várias regiões produtoras do mundo. A exceção dos trabalhos realizados nos greisens Taboquinha, associados ao Complexo Granítico Santa Bárbara em Rondônia (Frank & Pires 1991; Sparrenberger & Bettencourt 2000), e do greisen de Potosi (Yokoi *et al.* 1987), que foi estudado metalogeneticamente, mas sem a divulgação de análises mineralógicas e geoquímicas, praticamente não se dispõem de estudos sistemáticos em greisens na Amazônia. Na mina Pitinga, Daoud & Antonietto Jr. (1985) descreveram ocorrências descontínuas de greisens filoneanos fortemente condicionados por zonas de fraturamentos na borda oeste do Granito Água Boa, que somente foram localizados devido às exposições geradas pela lavra de depósitos aluvionares.

Os greisens associados ao Granito Água Boa foram estudados a nível de petrografia e em termos de uma caracterização preliminar de sua química mineral, na Dissertação de Mestrado do primeiro autor (Borges 1997). Os objetivos do presente trabalho são apresentar os aspectos geológicos e fazer a caracterização petrográfica destes greisens, além de aprofundar a discussão sobre a química mineral das micas presentes nos mesmos.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A mina Pitinga está localizada na porção norte do estado do Amazonas, próximo à sua divisa com o estado de Roraima (Fig. 1A). As rochas mais antigas desta região são os granitóides cálcico-alcálicos da Suíte Água Branca (Fig. 1B), que ocorrem em contacto com as rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé. Esta última é a unidade geológica de maior distribuição na área da mina, sendo intrudida por cinco corpos graníticos do tipo-A: Madeira, Água Boa, Europa, Simão e Bom Futuro (Horbe *et al.* 1991, Costi 2000). Esses granitos são seguidos na estratigrafia por sedimentos clásticos e rochas piroclásticas da Formação Urupi, e por um conjunto de *sills* toleíticos e diques da Formação Quarenta Ilhas. Os diabásios e basaltos alcalinos da Formação Seringa, com idade de aproximadamente 1100 Ma (Veiga Jr. *et al.* 1979) são as rochas magmáticas mais jovens identificadas nesta área.

Figura 1. A. Mapa de localização da região de Pitinga. B. Mapa geológico da região de Pitinga, com a distribuição dos granitos tipo-A: (a) Granito Europa; (b) Granito Água Boa; (c) Granito

Madeira; (d) Granito Bom Futuro; (e) Granito Simão. C. Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa. Baseado em Costi *et al.* (2000), modificado.

Um significativo número de dados geocronológicos foi obtido para as rochas vulcânicas e os granitos estaníferos da área da mina Pitinga nos últimos anos. Costi *et al.* (2000a) obtiveram através do método Pb-Pb em zircão uma idade de 1888 ± 3 Ma para o Grupo Iricoumé. Tanto o Granito Europa (1829 ± 1 Ma, Costi *et al.* 2000a), quanto as diferentes fácies dos plutons Madeira (1824 ± 2 Ma a 1818 ± 2 Ma, Costi *et al.* 2000a) e Água Boa (1815 ± 10 Ma a 1798 ± 10 Ma, Lenharo 1998) são mais jovens que esta seqüência vulcânica, o que sustenta a hipótese destes granitos não serem cogenéticos com as rochas extrusivas. Em função das fortes similaridades petrogenéticas e metalogenéticas entre os granitos Europa, Madeira e Água Boa, Costi *et al.* (2000a) sugerem que estes plutons sejam agrupados em uma mesma unidade litoestratigráfica, sob a denominação de Suíte Madeira.

Os granitos Madeira e Água Boa (Fig. 1C) são os portadores das mineralizações de Sn exploradas na mina Pitinga, e foram estudados em detalhe por diversos autores (Macambira *et al.* 1987, Daoud 1988, Horbe *et al.* 1991, Costi *et al.* 1995, Lenharo *et al.* 1997, Lenharo 1998, Costi e Dall'Agnol 1999, Costi 2000).

O Granito Água Boa é um batólito de aproximadamente 350 km^2 , alongado segundo a direção NE-SW, composto por quatro fácies petrográficas (Daoud 1988, Lenharo 1998). Evidências de campo indicam que a fácies mais precoce é um hornblenda-biotita-granito com feições rapakivíticas, denominado genericamente de granito rapakivi (Fig. 1C). Esta fácies é seguida sucessivamente por um biotita-granito porfirítico fino, um biotita-granito de granulação média a grossa, e finalmente por um topázio-granito porfirítico.

As mineralizações estaníferas primárias no pluton Água Boa estão associadas com greisens (Daoud 1988, Borges 1997) e epi-sienitos (Costi *et al.* 1997, em impr.), mas somente depósitos de cassiterita aluvionar foram até hoje explorados (Daoud 1988).

ASPECTOS GEOLÓGICOS DOS GREISENS

Em 1992, o Grupo Paranapanema deu início a um programa de sondagem rotativa na borda oeste do pluton Água Boa para avaliar as ocorrências de greisens filoneanos detectados em superfície quando da abertura de frente de lavra aluvionar. A malha de sondagem situa-se nos domínios da fácies rapakivi do granito, considerada a sua fase mais precoce e menos evoluída (Fig. 1C). Ela é composta por vinte e três furos dispostos em uma área retangular de aproximadamente 500 metros de comprimento por 400 metros de largura (segundo os Az = 305° e 35° , respectivamente; Fig. 2). Os furos são verticais, de profundidades variáveis, e têm

uma distância média de 25 metros ao longo das linhas de sondagem, sendo estas últimas eqüidistantes de 100 metros.

Figura 2. Mapa esquemático apresentando a distribuição dos furos de sondagem na área de ocorrência dos greisens, na borda oeste do pluton Água Boa (ver Figura 1C).

Daoud (1988) sugeriu que os expressivos depósitos aluvionares de cassiterita vinculados ao Granito Água Boa foram frutos da erosão de uma cúpula granítica intensamente greisenizada, capaz de gerar reservas de grande porte. Neste modelo, os veios de greisens estudados no presente trabalho representariam as raízes desta cúpula erodida. Segundo a conceituação de Shcherba (1970), tais greisens são endogreisens do tipo fissural.

Nos furos estudados, os contactos dos greisens com os granitos encaixantes geralmente são bruscos, segundo ângulos de 45° e 60° com o eixo vertical dos testemunhos. Os greisens ocorrem interdigitados com granitos greisenizados, podendo formar zonas bem definidas e bastante homogêneas, com espessura máxima contínua de 5 metros, ou vênulas milimétricas a centimétricas encaixadas nos granitos (Borges 1997). Nestas zonas de interdigitação é muito comum também a ocorrência de vênulas de quartzo leitoso e/ou quartzo + feldspato, bem como de níveis centimétricos onde se observa uma forte caolinização no granito. Localmente ocorrem texturas brechóides devidas à deformação rúptil mais intensa da rocha.

FEIÇÕES MESOSCÓPICAS E MACROSCÓPICAS DOS GREISENS

Aspectos gerais

A malha de sondagem é constituída de vinte e três furos verticais, denominados F0 a F22, tendo sido recuperado um total de aproximadamente 820 metros de testemunhos de rocha não intemperizada. Na etapa de campo todos estes furos foram estudados no local da mina, inclusive a cobertura saprolítica, visto que em vários níveis desta cobertura ocorrem greisens intemperizados. A amostragem foi sempre realizada abaixo da interface saprólito-rocha, procurando-se obter uma ampla distribuição espacial e cobrir os principais intervalos representativos dos greisens e suas rochas encaixantes. Posteriormente, foram selecionados oito furos para os estudos de petrografia microscópica (Borges 1997).

No estudo petrográfico realizado, distinguiram-se duas tipologias de greisens com base em suas características mineralógicas e texturais (Borges 1997):

- (a) greisen 1 (Gs1): é uma rocha de cor preta a cinza clara, com textura granular média, xenomórfica a hipidiomórfica, composta essencialmente por quartzo, topázio, siderofilita marrom e esfalerita, acompanhados por quantidades variáveis de cassiterita, pirita, calcopirita, zircão, fluorita, siderita e anatásio;

(b) greisen 2 (Gs2): é uma rocha verde acinzentada escura a verde clara, com textura granular média xenomórfica. É constituída essencialmente por quartzo, fengita e clorita, com quantidades subordinadas de cassiterita, pirita, galena, esfalerita, zircão, rutilo, berilo e fluorita.

Um dos aspectos macroscópicos mais característicos dos greisens ao longo dos furos de sondagem é sua distribuição em zonas verticais bem definidas, onde a transição para as rochas graníticas encaixantes é marcada por granitos greisenizados, no caso dos Gs1, ou por rochas muito hidrotermalizadas, correspondendo geralmente a rochas de tendência episenítica, ou granitos fortemente oxidados, no caso dos Gs2.

Para a apresentação e discussão dos dados petrográficos neste trabalho, foram selecionados o furo F2 (Fig. 3), representativo da zona de ocorrência do Gs1, e o furo F12, representativo da zona de ocorrência do Gs2 (Fig. 4).

Descrição macroscópica do furo F2

No furo F2 (Fig. 3), a partir da interface saprólito-rocha sã, foi amostrado um granito pórfiro a porfírico, de cor marrom clara a escura, com fenocristais médios englobados por uma proporção variável de matriz fina. Esta rocha ocorre sob a forma de dique, em contacto brusco com um granito piterlítico, sendo observadas bordas de resfriamento no granito pórfiro. A seguir, tem-se o biotita-granito piterlítico grosso, cinza a cinza rosado, que é a fácies dominante na borda oeste do corpo Água Boa. É uma rocha isótropa, com fenocristais ovóides, grossos (até 2 cm) de feldspato alcalino, localmente envolvido por coroas de plagioclásio, em matriz média a fina. A textura piterlítica grada localmente para porfírica ou seriada, grossa a média. O padrão de fraturamentos observado é muito heterogêneo e, onde ele é mais intenso, o granito torna-se muito oxidado, com cores avermelhadas a amarronadas. Os fraturamentos são milimétricos, com pequeno espaçamento entre si e, normalmente, estão preenchidos por quartzo, fluorita e clorita em proporções variáveis. Entre 24,68 m e 29,90 m ocorre a zona greisenizada (ZG), constituída por uma intercalação de greisens e granitos greisenizados. Estes últimos foram intensamente afetados pelas transformações hidrotermais, porém em grau bem menor que os greisens, e apresentam cores cinza amarelado a cinza rosado. Os Gs1 são rochas de densidade relativamente alta (2,75 a 2,93). Apresentam zonas de predominância modal de topázio ou siderofilita ao longo do perfil vertical (Fig. 3), o que lhes confere um caráter zonado. Macroscopicamente, as rochas mais ricas em siderofilita mostram uma cor cinza escura a preta, enquanto que aquelas enriquecidas em topázio têm uma coloração cinza clara. Em 27,47 m ocorre uma vênula ou bolsão de quartzo leitoso + clorita + sulfetos, com contactos algo difusos com o greisen. Da base da zona greisenizada até o final do furo, ocorre novamente

o granito cinza piterlítico grosso, que, além da biotita, também apresenta hornblenda como máfico varietal.

Figura 3. Perfil esquemático do furo F2, representativo da zona de ocorrência do greisen 1 (Gs1). As setas indicam a localização de amostras com análise modal (ver Tab. 2). ZT: zona com dominância de topázio; ZS: zona com dominância de siderofilita; G: granito greisenizado; sid + top: zona com proporções modais semelhantes de siderofilita e topázio; clor: clorita.

Descrição macroscópica do furo F12

No furo F12 (Fig. 4), abaixo da interface saprólito-rocha sã, foi amostrado um granito rosado a alaranjado, intemperizado e muito fraturado. Este granito está em contacto brusco com uma rocha "sienítica" de coloração vermelha a alaranjada. Esta rocha é formada por feldspato alcalino perfitico, plagioclásio sericitizado e cavidades abertas ou preenchidas por albita + argilo-minerais (?) + quartzo + hematita + zircão. Considera-se que esta rocha resultou inicialmente da dessilicificação do granito, sendo genericamente designada como um epi-sienito (Charoy & Pollard 1989, Costi *et al.* em impr.). Num estágio subsequente houve deposição de minerais secundários, principalmente quartzo, nas cavidades. A rocha epi-sienítica passa gradualmente para um granito avermelhado oxidado e muito fraturado. Este granito é produto da intensa oxidação do granito cinza piterlítico, e nele os máficos primários foram substituídos por clorita. Vênulas preenchidas por quartzo + argilo-minerais (?), cavidades abertas e níveis milimétricos brechados são comuns em todo o intervalo. Este granito grada novamente para uma rocha epi-sienítica avermelhada intensamente fraturada e oxidada. Entre 49,93 m e 57,63 m tem-se a zona greisenizada (ZG), constituída por intercalação dos Gs2 e rochas epi-sieníticas greisenizadas. Os contactos superior e inferior da ZG com as rochas epi-sieníticas são bruscos. As rochas epi-sieníticas acham-se, geralmente, intensamente afetadas por deformação rúptil e mesmo brechadas, sendo, neste caso, constituídas de fragmentos angulosos a sub-angulosos de feldspatos muito fraturados e impregnados por óxidos de Fe, e cavidades coalescentes preenchidas por quartzo poligonizado, clorita e micas brancas. Os Gs2 têm textura granular média xenomórfica, e são rochas muito porosas, com baixa densidade (2,41 a 2,74). Eles ocorrem em dois níveis distintos, apresentando variações mineralógicas. No nível superior da ZG, a rocha tem coloração verde clara e predominância de fengita sobre clorita (zona da fengita), enquanto que no nível inferior o greisen tem uma cor verde acinzentada escura, e mostra predominância de clorita sobre fengita (zona da clorita). Entre 49,93 m e 51,60 m, ocorre um nível de Gs2 muito oxidado e friável, bastante fraturado, com manchas ocres e verde claras, que provavelmente corresponde à zona da fengita. Abaixo da ZG, a rocha epi-sienítica apresenta-se muito fraturada e oxidada, e tem um aspecto poroso dado por muitas cavidades

abertas (Fig. 4). Quando preenchidas, as cavidades mostram uma associação de quartzo + clorita + hematita (?) + fluorita + argilo-minerais (?). Esta rocha possui um contacto inferior brusco com um granito eqüigranular fino, rosado. Abaixo deste foi amostrado somente o granito piterlítico avermelhado, pouco fraturado e oxidado.

Figura 4. Perfil esquemático do furo F12, representativo da zona de ocorrência do greisen 2 (Gs2). As setas indicam a localização das amostras com análise modal (ver Tab. 2). ZF: zona com dominância de fengita; ZC: zona com dominância de clorita; G: rocha parcialmente greisenizada; ox: zona de oxidação intensa; Av: granito avermelhado, menos intensamente oxidado; Ep: zona de dominância de rocha epi-sienítica; Δ : zona brechada ou com deformação rúptil.

PETROGRAFIA MICROSCÓPICA DOS GREISENS E ROCHAS ENCAIXANTES

Aspectos gerais

A Tabela 1 apresenta o conteúdo modal, em percentagem, de amostras selecionadas dos granitos encaixantes, evitando-se aquelas mais intensamente hidrotermalizadas. As análises modais foram realizadas com a contagem de 1500 pontos por seção delgada. Para a classificação e nomenclatura das rochas foram utilizadas as recomendações de Streckeisen (1976). Os granitos encaixantes de ambos tipos de greisens são mineralogicamente bastante homogêneos, sendo classificados quase sempre como álcali-feldspato granitos a sienogranitos, com variações devidas à presença ou não de hornblenda ou refletindo as transformações dos máficos primários.

Tabela 1. Composições modais de amostras representativas dos granitos encaixantes dos greisens do pluton Água Boa.

As duas tipologias de greisens, já mencionadas, apresentam características texturais e paragêneses minerais distintas. As análises modais (Tab. 2) foram realizadas com a contagem de 2000 pontos por seção delgada, em média. A classificação destes greisens foi baseada na abundância relativa dos seus principais constituintes mineralógicos, sendo greisens poliminerálicos (Stemprok 1987). Os estudos microscópicos de detalhe, associados com os dados de análise modal, demonstraram a existência de variações mineralógicas internas em cada um dos greisens, definidas pela predominância de determinados constituintes minerais. A distribuição espacial e a natureza destes pode ser visualizada nas Figuras 3 e 4. A distribuição das amostras dos greisens no diagrama triangular de Kühne *et al.* (1972, modificado) (Fig. 5) ressalta algumas diferenças mineralógicas importantes entre as duas tipologias. Assim, o Gs1 é nitidamente mais rico em quartzo e minerais de F, enquanto que o Gs2 é relativamente pobre em quartzo (<50%), mas mais rico em filossilicatos do que o Gs1. Por outro lado, a separação

entre os dois subtipos mineralógicos de greisen é mais marcante para o Gs1, enquanto que os dois subtipos do Gs2 se superpõem no diagrama, em parte porque fengita e clorita estão colocados em um mesmo vértice.

Tabela 2. Composições modais de amostras representativas dos greisens 1 e 2 associados ao Granito Água Boa (Pitinga).

Os dados modais (Tab. 2) ressaltam algumas diferenças composicionais marcantes entre os dois greisens. Enquanto que no Gs2 os filossilicatos essenciais são fengita e clorita, no Gs1 o filossilicato da associação é a siderofilita. Neste último, a fengita e, principalmente, a clorita, ocorrem como minerais de alteração tardia da siderofilita. No Gs1 ocorrem duas fases portadoras de F, sendo o topázio a predominante, seguida pela fluorita; no Gs2, ocorre muito raramente fluorita e sempre em pequenas quantidades. A mineralogia de sulfetos também é diferenciada, sendo que o Gs1 é rico em esfalerita, além de calcopirita e pirita, enquanto que no Gs2 ocorrem pirita, calcopirita e galena, com as maiores proporções modais na zona da clorita. Por outro lado, os maiores conteúdos de cassiterita foram registrados no Gs2. Minerais de berílio ocorrem em pequenas quantidades no Gs2, sob a forma de berilo (Tab. 2), ou, localmente sob a forma de helvita no furo F1, preenchendo cavidades no granito piterlítico. Os minerais do grupo do rutilo (TiO_2) estão representados pelo anatásio no Gs1 e pelo rutilo no Gs2, distinguíveis por suas características óticas.

Figura 5. Distribuição dos greisens associados ao Granito Água Boa no diagrama triangular de Kühne *et al.* (1972, modificado). O vértice representado pelas micas, no diagrama original, foi adaptado para os filossilicatos (siderofilita + fengita + clorita), em função das associações minerais observadas nas amostras estudadas. Gs1: greisen 1; Gs2: greisen 2; ZS: zona de dominância da siderofilita; ZT: zona de dominância do topázio; ZF: zona de dominância da fengita; ZC: zona de dominância da clorita.

Descrição microscópica do furo F2

GRANITO PÓRFIRO

Este granito apresenta uma textura porfírica onde fenocristais médios a grossos de quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio e biotita estão imersos em uma matriz fina à base de quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio, biotita, minerais opacos, zircão, pistacita, alanita, fluorita e albita.

GRANITO PITERLÍTICO CINZA

Trata-se de um feldspato alcalino-granito, com plagioclásio muito subordinado ou ausente. Hornblenda e biotita são os máficos varietais; alanita, minerais opacos, zircão, fluorita

e apatita são os acessórios, enquanto que clorita, pistacita e carbonatos são os minerais secundários.

O feldspato alcalino apresenta intercrescimentos pertíticos do tipo *patch*, principalmente, além dos tipos *string* e *rod* (Smith 1974). O volume do componente sódico das pertitas é considerável, mas não chegam a corresponder a mesopertitas. Uma das feições mais notáveis associada aos feldspatos alcalinos é o variável grau de albitização a que foram submetidos, ocorrendo texturas do tipo *chessboard* (Smith 1974) nos estágios mais avançados.

O quartzo apresenta-se em três tipos morfológicos: em agregados de cristais com embaiamentos (texturas de corrosão?), em intercrescimentos granofíricos com feldspato alcalino e associado aos minerais máficos, em intercrescimentos simplectíticos.

A biotita e a hornblenda, apresentando graus variáveis de cloritização, ocorrem seguidamente em agregados poliminerálicos, onde a primeira forma-se nitidamente às expensas da segunda. Em várias amostras ocorrem pseudomorfos à base de clorita ou biotita ± carbonato ± minerais opacos secundários ± fluorita sobre a hornblenda.

GRANITO GREISENIZADO

Nesta variedade, a textura primária do granito está relativamente bem preservada e as principais transformações ocorrem a nível de mineralogia. Os feldspatos alcalinos albitizados e os plagioclásios do granito apresentam-se substituídos, em variáveis graus, por agregados à base de clorita, sericita e fluorita. À medida que a greisenização avança os feldspatos são substituídos por topázio, siderofilita marrom e mica branca em diferentes proporções. Texturas de dissolução, com substituição de feldspato alcalino, albita e micas por quartzo, são observadas em alguns níveis próximos do contacto com o greisen. Localizadamente, em zonas de contacto com o greisen, observa-se uma intensa formação de carbonatos, substituindo tanto os plagioclásios, quanto os feldspatos alcalinos.

A biotita primária, associada com anatásio, que localmente se coloca paralelo às suas clivagens, fluorita roxa, zircão e minerais opacos, mostra-se intensamente transformada para clorita verde ou oliva pálida. Uma mica marrom escura ocorre, localmente, em finos agregados lamelar-radiados substituindo cloritas ou preenchendo fissuras.

GREISEN 1 (Gs1)

O Gs1 apresenta uma textura granular média a fina, xenomórfica a hipidiomórfica, sendo uma de suas características mais notáveis o desenvolvimento de uma zonação mineralógica interna na zona greisenizada (ZG). Nas zonas de contacto com os granitos greisenizados esses greisens são relativamente enriquecidos em siderofilita, enquanto que nas

porções mais centrais do perfil se enriquecem em topázio (ver Fig. 3 e Tab. 2). Estes níveis foram denominados de zona da siderofilita (ZS) e zona do topázio (ZT), respectivamente.

Na Figura 5, as amostras da ZT distribuem-se principalmente ao longo do campo III, com algumas no campo II, e são classificadas como mica-topázio-quartzo-greisen a topázio-quartzo-greisen, respectivamente. As amostras da ZS ocupam principalmente o campo IV, com algumas no campo V, correspondendo a topázio-mica-quartzo-greisen com variação para mica-quartzo-greisen, segundo os critérios de Kühne *et al.* (1972). Por outro lado, as duas amostras mais ricas em siderofilita da ZS ocupam os campos VIII e IX, correspondendo, respectivamente, a quartzo-topázio-mica-greisen e quartzo-mica-greisen.

Nestes greisens, o quartzo desenvolve cristais anédricos, comumente fraturados, com 0,2 a 4,5 mm. Nos contactos com os granitos greisenizados, observam-se texturas de dissolução em minerais como albita, feldspato alcalino e micas, com posterior substituição por quartzo, resultando em mosaicos de grãos com contactos interdigitados.

O topázio ocorre principalmente em massas ou agregados, na forma de prismas curtos, fraturados, com dimensão média em torno de 0,2 mm. Os dados modais (Tab. 2) e as evidências petrográficas indicam que nas amostras onde o topázio é mais abundante há uma sensível diminuição no conteúdo de siderofilita, observando-se nesses casos feições de substituição com a formação de contactos côncavo-convexos entre os minerais.

A siderofilita constitui agregados de lamelas subédricas a euédricas, com dimensões entre 0,3 e 1,2 mm, e com pleocroísmo entre marrom claro e creme. Apresenta-se parcialmente substituída por clorita verde oliva em alguns níveis, principalmente próximo a vênulas tardias. Em algumas amostras, a clorita é verde escura, e ocorre em lamelas euédricas associadas a esfalerita em cavidades. De modo geral, a clorita é escassa (Tab. 2).

A cassiterita ocorre disseminada e apresenta-se basicamente sob duas formas: (a) em cristais anédricos a subédricos, marrom avermelhados a incolores (>1 mm), associados a anatásio, siderofilita, esfalerita e quartzo, e (b) em grãos anédricos, incolores a vermelho pálido (<1 mm), associados ou inclusos em topázio, quartzo, esfalerita, calcopirita e siderofilita parcialmente cloritizada. Uma textura particular, associada ao tipo (b), é a ocorrência da cassiterita em delgadas coroas descontínuas ao redor de esfalerita e/ou pirita. Ambos tipos apresentam uma zonação composicional irregular, do tipo "em manchas" (Borges *et al.* 2000, Costi *et al.* 2000b), e um discreto pleocroísmo.

A esfalerita forma grãos de cor avermelhada a alaranjada, com dimensões entre 0,2 e 2 mm, em geral subédricos a euédricos. É uma fase mineral importante nesse greisen, atingindo proporções modais expressivas em várias amostras. É muito comum a formação de

texturas de exsolução de calcopirita em esfalerita, a primeira ocorrendo como pequenas bolhas (*blebs*) no interior do hospedeiro. A calcopirita também ocorre em grãos individuais maiores.

A pirita se apresenta em agregados de grãos euédricos a subédricos, seguidamente associada a esfalerita e/ou cassiterita. Localmente apresenta-se desestabilizada e substituída por clorita verde oliva, gerando pseudomorfos. Nesses agregados também se observam, mais raramente, lamelas finas de mica branca.

É comum a associação de siderofilita com anatásio e fluorita. O anatásio normalmente apresenta-se em cristais quadráticos ou prismáticos de cor escura com tom azulado, de relevo muito alto, e dimensão média de 0,3 mm. A fluorita ocorre como inclusão em filossilicatos, ou como grãos intersticiais mais desenvolvidos, com dimensão média de 0,5 mm. Apresenta-se em cristais incolores ou roxos, seguidamente associados com anatásio.

O zircão normalmente ocorre em prismas curtos ou alongados euédricos, por vezes zonados, com dimensões médias de 0,25 mm.

Os carbonatos formam grãos intersticiais, com dimensão média de 0,3 mm, associados preferencialmente à pirita e/ou esfalerita, sugerindo, juntamente com suas propriedades óticas, uma composição de siderita.

Descrição microscópica do furo F12

GRANITO PITERLÍTICO VERMELHO

É a variação do granito piterlítico cinza mais comumente observada na malha de sondagem, sendo resultante de seu intenso fraturamento e oxidação. Este granito é desprovido de hornblenda (Tab. 1) e quase sempre muito enriquecido em clorita, que passa a ser o máfico predominante no granito. Além de formar agregados com zircão, opacos, hematita, fluorita e quartzo, a clorita substitui o feldspato alcalino, e preenche fraturas.

Nesta variedade os feldspatos alcalinos estão impregnados por hematita em diversos graus e, provavelmente, também encontram-se substituídos por argilo-minerais (?), o que lhes confere um aspecto turvo em seção delgada.

As fraturas, em geral, estão preenchidas por quartzo, fluorita, albita, agregados minerais de baixa dureza e birrefringência (argilo-minerais?), hematita, sericita e, localmente, esfalerita e zircão.

ROCHAS EPI-SIENÍTICAS

Estas rochas também apresentam fraturamento e oxidação bastante intensos, mas a sua característica mais marcante é a total dissolução do quartzo magmático do granito cinza piterlítico, com formação de cavidades (*vugs*) seguidamente vazias, ou então preenchidas, em

proporções variáveis, por quartzo poligonizado, fluorita, albita, clorita, sericita, sulfetos e argilo-minerais (?). Um aspecto comum é a interligação das cavidades entre si, por coalescência ou através de finas fraturas. Nos níveis de rochas brechadas, associados a processos de quebramento rúptil, fragmentos angulosos de feldspatos muito fraturados e oxidados estão cimentados por quartzo secundário.

A greisenização parcial das rochas epi-sieníticas se manifesta pela substituição dos feldspatos por agregados formados por quartzo, siderofilita verde, fengita e clorita. Estes dois últimos minerais seguidamente ocorrem interdigitados, em associação com cassiterita fina. Nestas rochas, o quartzo ocorre em grãos poligonizados preenchendo cavidades, juntamente com fluorita, berilo e minerais opacos.

GREISEN 2 (Gs2)

O Gs2 apresenta uma textura granular média a fina, com variações locais para rochas de granulação mais grossa. Na zona greisenizada (ZG) do perfil do furo F12 (Fig. 4) também foi detectada uma zonação mineralógica interna, definida tanto pela abundância relativa dos filossilicatos, quanto pela sua distribuição espacial diferenciada ao longo do furo. Assim, no nível superior da ZG ocorre um greisen com predomínio de fengita sobre clorita (zona da fengita - ZF), enquanto que no nível inferior o filossilicato predominante é a clorita (zona da clorita - ZC). Este subtipo enriquecido em clorita também mostra um volume maior em sulfetos (Tab. 2).

No diagrama da Fig. 5, tanto as amostras da ZF quanto aquelas da ZC se distribuem principalmente ao longo do campo IX, com algumas no campo V, e são classificadas como quartzo-mica-greisen, com variação para mica-quartzo-greisen, segundo os critérios de Kühne *et al.* (1972). No caso específico do Gs2, o termo "mica" abrange os filossilicatos de maneira geral.

Uma feição textural característica deste greisen é a formação de pseudomorfos sobre os componentes primários do granito. Tais pseudomorfos são resquícios dos estágios iniciais de greisenização, sendo formados por fragmentos angulosos de feldspato alcalino, fraturados e hematitizados, substituídos por agregados minerais constituídos por quartzo, clorita, fengita, minerais opacos e, eventualmente, berilo e zircão. Além disso, o Gs2 apresenta uma grande densidade de fraturamentos, bem como um volume considerável de cavidades, abertas ou preenchidas, o que lhes confere um aspecto microscópico diferenciado, quando comparado ao Gs1.

O quartzo ocorre principalmente sob a forma de cristais poligonais, preenchendo cavidades drusiformes, com dimensões entre 0,4 e 4 mm. Grãos anédricos ocorrem localmente. Nas zonas de contacto com as rochas epi-sieníticas é comum a substituição de

albita, fengita e clorita por quartzo, sugerindo texturas de dissolução. Nestes casos, o quartzo neoformado tem bordas difusas e contactos interdigitados com os minerais substituídos.

A fengita apresenta um leve pleocroísmo entre amarelo claro e incolor, e suas dimensões variam de 0,3 a 1 mm. Ocorre na forma de agregados lamelares a lamelar-radiados finos (bolsões ?) substituindo os componentes do granito primário ou em lamelas maiores, bem desenvolvidas, associada com clorita, e disposta paralelamente às suas clivagens.

A clorita ocorre em grãos subédricos (0,4 a 1 mm) e apresenta pleocroísmo em tons de verde. Além da associação com a fengita, forma agregados em roseta preenchendo cavidades ou constitui pseudomorfos sobre feldspatos alcalinos.

A cassiterita ocorre disseminada na rocha, em grãos fraturados e alongados (0,3 a 0,7 mm, localmente 3,5 mm), que formam agregados. Caracteristicamente, ela ocorre sob duas formas: (a) como grãos anédricos a subédricos, vermelho escuros a incolores, irregularmente zonados, seguidamente corroídos, associados a agregados finos de fengita e quartzo (ZF), e (b) como grãos subédricos a anédricos, vermelho claro a incolores, irregularmente zonados, localmente corroídos, associados a clorita, quartzo e pirita (ZC) (Borges *et al.* 2000, Costi *et al.* 2000b). Os seus conteúdos modais são maiores do que no Gs1 (Tab. 2).

A pirita atinge proporções modais expressivas em diversas amostras da zona da clorita, que contém o maior volume de sulfetos da malha. Em geral seus cristais são euédricos, com dimensões médias de 0,6 mm, estando muitas vezes associados à cassiterita. Em alguns locais acha-se parcialmente dissolvida, sendo seu espaço ocupado por fengita, com a qual se associam cristais de cassiterita.

A esfalerita acha-se quase sempre ausente (Tab. 2). Quando ocorre, forma grãos euédricos a subédricos, de cores amareladas a ocre, com dimensão média em torno de 0,5 mm, quase sempre com bordas de minerais opacos.

Em algumas amostras a galena ocorre em quantidades razoáveis, associada aos demais sulfetos do greisen. Normalmente apresenta pequenas inclusões arredondadas de calcopirita, semelhantes a *blebs*. A calcopirita também ocorre em grãos maiores, disseminados pela rocha.

O berilo ocorre em diminutos cristais euédricos a subédricos, basicamente associado ao quartzo como preenchimento de cavidades. Rutilo e zircão ocorrem em cristais finos, normalmente associados aos filossilicatos.

QUÍMICA MINERAL

Métodos analíticos

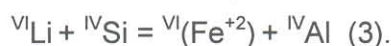
Dymek (1983) e de substituição muscovítica por Sun & Yu (1999), certamente exerceu um papel determinante nas variações composicionais das micas trioctaédricas do Gs1. Portanto, as variações composicionais das siderofilas do Gs1 foram fortemente influenciadas por uma substituição envolvendo trocas de Fe^{+2} por $^{\text{VI}}\text{Al}$ com aumento paralelo da vacância no sítio octaédrico. Porém, esta substituição não explica a correlação negativa entre Si^{+4} e Fe^{+2} (Fig. 6b), nem a correlação positiva entre Si e Al total. Logo, as variações de Si podem ter auxiliado a compensar a carga negativa criada na camada octaédrica, mas isto não se deu devido à substituição acoplada de $\text{Fe}^{+2} + \text{Si}^{+4}$ por Al^{+3} e sim através de trocas envolvendo Si^{+4} e Fe^{+2} que não podem ser explicadas pelas reações anteriores.

Figura 6. a) Distribuição das micas trioctaédricas do greisen 1 (Gs1) no diagrama $^{\text{VI}}\text{Al}$ x $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ de Guidotti (1984, modificado). Membros conforme Sun & Yu (1999): Ann: annita; Sid_0 , Sid_1 , Sid_2 : variedades de siderofilita. b) até e) diagramas de correlação de cátions das micas estudadas. ZS: zona da siderofilita; ZT: zona do topázio. a.f.u: átomos por fórmula unitária.

Por outro lado, um dos problemas na análise de micas trioctaédricas é a impossibilidade de efetuar dosagem de Li em microsonda eletrônica. Este fato limita o estudo de micas de granitos evoluídos ou de rochas hidrotermais, tendo em vista que, no caso de micas portadoras de Li, a não dosagem deste elemento causa erros sistemáticos no cálculo de suas fórmulas estruturais, bem como a perda de importantes informações de caráter petrogenético. Conteúdos de até 2% deste óxido podem ser encontrados em siderofilas (Tindle & Webb 1990).

Para a obtenção de análises mais completas, uma alternativa é a determinação do Li por outros métodos, diretamente a partir de concentrados de micas (Moura & Botelho 1994) ou, excepcionalmente, através do emprego de sonda iônica (Charoy *et al.* 1994, Costi 2000). Para contornar as dificuldades analíticas, também foram desenvolvidos métodos para a estimativa dos conteúdos de lítio em micas (Monier & Robert 1986b, Stone *et al.* 1988, Tindle & Webb 1990, Tischendorf *et al.* 1997), aplicados por vários autores (Moura & Botelho 1994, Costi 2000). Basicamente, o método consiste na estimativa do Li_2O com base em equações de regressão linear pela correlação entre o Li_2O determinado por via úmida e outros óxidos analisados por via úmida e/ou em microsonda eletrônica. No geral, são relevantes para o método as boas correlações positivas entre o F e o Li_2O (apesar de, como assinalado por Moura & Botelho 1994, o F ser de dosagem pouco precisa, por ser volátil), a boa correlação negativa entre o FeO_t e o Li_2O (substituição do Fe^{+2} pelo Li nos sítios octaédricos) e a excelente correlação positiva entre SiO_2 e Li_2O . Segundo Foster (1960c), Monier & Robert (1986b), Henderson *et al.* (1989) e Charoy *et al.* (1994), para as micas trioctaédricas litiníferas contendo

Fe, da série siderofilita-zinnwaldita-polilitionita, a boa correlação $\text{Li}_2\text{O} \times \text{SiO}_2$ é explicada pelo mecanismo de substituição:



O exame das fórmulas estruturais das micas trioctaédricas do Gs1, onde se observa uma ocupação octaédrica entre 4,93 e 5,49, e valores de SiO_2 das análises similares àqueles das micas de Fe-Li estudadas por Foster (1960c), sugere a existência de teores significativos de Li nas micas do Gs1. Em razão disto, os teores de Li da siderofilita do Gs1 foram estimados pela equação: $\text{Li}_2\text{O} = (0,287 \times \text{SiO}_2) - 9,552$ (Tindle & Webb 1990), resultando, de modo geral, teores de Li_2O inferiores a 1% em peso (Tab. 3). A forte correlação negativa existente entre o Fe^{+2} e o Li calculado para as micas do greisen 1 (Fig. 6e) sugere que o Li pode ter sido um componente importante nos mecanismos de substituição catiônica, segundo a equação (3) ou similares.

As fórmulas estruturais das micas do Gs1 com o menor e o maior teor de Li_2O calculado são, respectivamente:



e



A Figura 7a apresenta a distribuição das micas trioctaédricas do Gs1 no diagrama $\text{Li}-\text{R}^{+2}-\text{R}^{+3}$ de Foster (1960c). Neste diagrama, o pólo Sid_0 corresponde ao mesmo tempo à siderofilita da série de micas de Fe-Li desta autora (campo 3) e à siderofilita₀ de Sun & Yu (1999). Os pólos Sid_1 e Sid_2 correspondem a variedades de siderofilita que apresentam menores conteúdos de ${}^{\text{VI}}\text{Al}$ do que a Sid_0 (Sun & Yu 1999; ver Figs. 6a e 8a). As micas estudadas foram plotadas ainda no diagrama $\text{Li}-\text{Al}-\text{M}^{+2}$ (Monier & Robert 1986b), onde também estão situados os pólos correspondentes à Sid_0 , Sid_1 e Sid_2 (Fig. 7b). Em ambos diagramas, as micas trioctaédricas do Gs1 distribuem-se muito próximo da junta que define a série siderofilita₁-trilitionita, distinguindo-se das micas desta série por apresentar um ligeiro enriquecimento em Li.

Figura 7. Distribuição das micas trioctaédricas e dioctaédricas dos greisens associados ao pluton Água Boa: **a.** no diagrama $\text{Li} - \text{R}^{+2} - \text{R}^{+3}$ (Foster 1960c, modificado); **b.** no diagrama $\text{Li} - \text{Al} - \text{M}^{+2}$ (Monier & Robert 1986b, modificado). Campos: **1:** micas trioctaédricas do greisen 1 (representadas pelo símbolo +); **2:** micas dioctaédricas do greisen 2 (representadas pelo símbolo X); **3:** série siderofilita-polilitionita (Foster 1960c). $\text{M}^{+2} = \text{R}^{+2} = \text{Fe}^{+2} + \text{Mg} + \text{Mn}$; $\text{R}^{+3} = {}^{\text{VI}}\text{Al} + \text{Ti}^{+4}$; $\text{Al} = {}^{\text{IV}}\text{Al} + {}^{\text{VI}}\text{Al}$; Ann = annita; Pol = polilitionita; Tri = trilitionita; Zin = zinnwaldita; Fen = fengita; Mus = muscovita; Sid_0 , Sid_1 e Sid_2 = variedades de siderofilita, conforme Sun & Yu (1999).

A grande complexidade das séries de micas ferrosas litíferas fica muito bem evidenciada nos trabalhos de Cerný & Burt (1984) e Sun & Yu (1999). Os últimos autores propuseram um arcabouço geométrico visual para micas litíferas ferrosas ideais. Na Figura 8a é mostrado o comportamento das micas trioctaédricas do Gs1, representadas pelas suas composições com teores mínimo e máximo de Li [fórmulas (4) e (5)], rebatidas no plano $Li = 0$ do poliedro proposto por Sun & Yu (1999) (triângulo formado pelos vértices Ann–Sid₀–Fe–Eas). A composição mais pobre em Li, representada pelo quadrado, e aquela mais enriquecida em Li, representada pelo círculo, situam-se entre Sid₁ e Sid₀ e muito próximas da junta Sid₀–Annita, mostrando, porém, um ligeiro empobrecimento em Si. Este diagrama indica que as substituições apresentadas pelas micas estudadas tenderam a aproximá-las da composição da Sid₀, seguindo o *trend* da substituição muscovítica, porém, como ao mesmo tempo elas se enriqueciam em Li, seguiram na realidade a junta Sid₁–trilitionita (Fig. 7a).

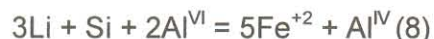
Figura 8. Comportamento das micas trioctaédricas do greisen 1: **a.** no poliedro das micas de Fe–Al–Li (Sun & Yu 1999, simplificado). O triângulo Ann – Fe–Eas – Sid₀ representa as micas trioctaédricas no plano composicional $Li = 0$. Ann: annita; Sid₀, Sid₁, Sid₂, Sid₃, Sid₄, Fe–Eas: variedades de siderofilita; ^{VI}□: vacâncias octaédricas. **b.** no diagrama de Cerný & Burt (1984). Li, Si, Al_T (^{VI}Al + ^{IV}Al), Fe (Fe⁺² + Mn + Mg): total de cátions desses elementos. O vetor tracejado no canto superior esquerdo representa o mecanismo substitucional assumido para as micas analisadas. Em ambos diagramas, o quadrado representa a composição aproximada do termo mais pobre em Li, enquanto que o círculo representa a composição do termo mais enriquecido em Li das micas analisadas neste estudo.

No diagrama da Figura 8b está representado esquematicamente o espaço composicional K–Li–Fe–Al–Si para micas litíferas trioctaédricas com ^{VI}(□) = 0, conforme Cerný & Burt (1984). Neste diagrama também foram lançadas as composições aproximadas dos termos mais pobre e mais enriquecido em Li das micas do Gs1, sendo que a seta indica a variação composicional entre os dois termos extremos. Apesar dos pontos plotados nos diagramas não corresponderem rigorosamente às fórmulas químicas obtidas, sobretudo porque os conteúdos de Li das micas do Gs1 são bem inferiores aos sugeridos pelo diagrama, eles permitem uma visualização do *trend* de substituição com a participação do Li que teria influenciado a evolução destas micas. Os vetores assinalados no canto superior esquerdo da Fig. 8b indicam os principais mecanismos de substituição visualizados por Cerný & Burt (1984) para este espaço composicional. O vetor tracejado é o mecanismo de substituição com a participação do Li sugerido para as micas do Gs1. Este *trend* é intermediário entre aqueles representados pelas equações (6) e (7), porém aproxima-se mais daquele da equação (6):



$\text{Li} + \text{Al}^{\text{VI}} = 2\text{Fe}^{+2}$, com Si constante (7).

Estas duas equações podem ser combinadas resultando:



Equações similares são propostas por Sun & Yu (1999):



As equações (8), (9) e (10) explicariam a correlação negativa entre Si e Fe^{+2} e sua correlação positiva com o ${}^{\text{VI}}\text{Al}$ no caso das micas estudadas. Porém, os conteúdos de Li das micas do Gs1 parecem nitidamente inferiores aos sugeridos por estas equações. Isto se deve ao fato que a substituição muscovítica, representada pela equação (2), que não envolve o Li, exerceu uma influência tão ou mais importante que as das equações acima nas substituições. Uma equação alternativa, levando em conta os aspectos mencionados, seria:



Este mecanismo de substituição é intermediário entre os vetores de substituição Fe-eastonita-trilitionita (ET) e annita-trilitionita (AT) de Sun & Yu (1999), mas não parece se enquadrar perfeitamente nos diversos vetores definidos por estes mesmos autores. Ele se aproxima mais do vetor ET, porém ao invés da Fe-eastonita deveria ser considerada uma série partindo da siderofilita₁ no caso específico das micas do Gs1. Também deve ser levado em conta que, as limitações na definição dos conteúdos de Li e os seus baixos teores, não contribuem para uma definição mais rigorosa da série.

Micas dioctaédricas

Na Tabela 3 são apresentadas análises químicas representativas das micas dioctaédricas do greisen 2, juntamente com suas fórmulas estruturais.

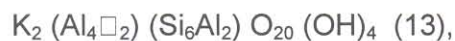
Foster (1960a) demonstrou que, nas micas dioctaédricas com estrutura de muscovita, a substituição de um cátion trivalente por um bivalente, íon por íon, gera uma carga negativa na camada octaédrica, balanceada por um aumento relativo na carga positiva da camada tetraédrica, pela substituição de ${}^{\text{IV}}\text{Al}$ por Si, segundo a equação (1). Essa reação de substituição preserva a carga da camada composta, que é compensada pela carga positiva do sítio intercamada.

Monier & Robert (1986a) apresentam os resultados de um estudo experimental de soluções sólidas de muscovita no sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{M}^{+2}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-(\text{HF})$, onde $\text{M}^{+2} = \text{Mg}^{+2}$ ou Fe^{+2} , no intervalo de 300 a 700°C, a 2 kbar de $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$. O sistema ferroso foi estudado em menor detalhe que o magnesiano, limitando-se às juntas muscovita-annita e muscovita-celadonita a temperaturas de 600° e 400°C e $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ Kbar. A extensão do domínio de solução sólida da

muscovita é muito mais restrita no sistema ferroso do que no magnésiano, considerando-se temperaturas idênticas. Soluções sólidas de muscovita podem ser descritas, nesse sistema, como o resultado de duas substituições. Uma é a substituição fengítica (x), a qual preserva o caráter dioctaédrico puro da mica; a segunda é a substituição biotítica (y), a qual leva no sentido de uma estrutura trioctaédrica e não muda a composição da camada tetraédrica Si_3Al (Fig. 9e). Nesse sistema, considerando-se meia célula, a fórmula estrutural geral da muscovita é:



As micas brancas naturais sem lítio são geralmente descritas como soluções sólidas entre um membro final muscovita:



onde \square representa os sítios octaédricos vagos, e um membro final celadonita (ou Fe-Al-celadonita):



com $\text{M}^{+2} = \text{Mg}^{+2}$ e/ou Fe^{+2} , correspondendo à denominada série fengítica. O termo intermediário desta série é a fengita, com fórmula ideal:



De uma forma análoga ao caso das micas trioctaédricas, alguns autores também desenvolveram métodos para estimar indiretamente as concentrações de Li em micas dioctaédricas, a partir de análises em microsonda eletrônica, através de abordagens empíricas baseadas em correlações de elementos. Tischendorf *et al.* (1997), a partir de uma compilação na literatura de análises químicas em micas dioctaédricas, não observaram variação sistemática do Li_2O com Al_2O_3 ou SiO_2 , mas demonstraram que o F mostra uma boa correlação positiva com o Li. Apresentaram, em razão disso, uma equação para o cálculo de Li a partir das concentrações de F obtidas em análises de microsonda eletrônica:

$$\text{Li}_2\text{O} = 0,3935 \times \text{F}^{1,326} \quad (16).$$

Moura & Botelho (1994) também encontraram uma boa correlação positiva entre F e Li_2O em fengitas aluminosas de rochas greisenizadas associadas ao Maciço Mangabeira na Província Estanífera de Goiás, segundo a equação:

$$\text{Li}_2\text{O} = 0,155\text{F} - 0,036 \quad (17),$$

porém preferiram utilizar a forte correlação negativa entre Li_2O e Al_2O_3 para calcular o Li das análises através da equação:

$$\text{Li}_2\text{O} = 4,813 - 0,149\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (18),$$

por apresentar uma regressão melhor do que aquela entre F e Li_2O .

Uma análise das fengitas aluminosas de Moura & Botelho (1994) demonstra que seus teores de Al_2O_3 e F situam-se, respectivamente, entre 26,22% e 31,44%, e 1,92% e 4,30%,

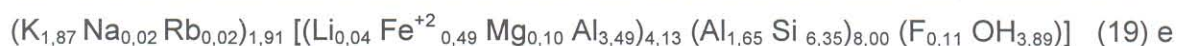
enquanto que as micas dioctaédricas do greisen 2 apresentam teores de Al_2O_3 entre 28,54% e 32,30%, e conteúdo máximo de F de 1,69%. A simples aplicação da equação (18) em análises com concentrações de Al_2O_3 acima de 31,5% (várias análises do Gs2) gera valores de Li_2O insignificantes, sugerindo ou a ausência de teores expressivos de Li_2O ou que esta equação não seria a mais propícia para calcular Li para a faixa de valores de Al_2O_3 das micas do Gs2. A aplicação da equação (17) às micas dioctaédricas do Gs2 produz valores de Li_2O ainda menores do que aqueles obtidos com o uso do Al_2O_3 . Por outro lado, Tischendorf *et al.* (1997) utilizaram em seu estudo várias análises de micas dioctaédricas que apresentam muitas similaridades composicionais com as micas do Gs2. Optou-se, então, pelo cálculo do Li_2O segundo a equação (16), apesar das dificuldades analíticas para uma perfeita dosagem do F em microsonda eletrônica. Ainda assim, os teores de Li_2O resultantes são muito baixos (Tab. 3), sugerindo uma presença muito restrita de Li nestas micas.

A análise conjunta das fórmulas estruturais das micas do Gs2 e de alguns diagramas de correlação entre cátions demonstra que a substituição de $^{\text{VI}}\text{Al}$ pelo Fe^{+2} (Fig. 9a) é o principal mecanismo de acomodação de cátions nos sítios octaédricos destas micas. O diagrama $\text{Fe}^{+2} + \text{Si}$ vs $^{\text{VI}}\text{Al} + ^{\text{IV}}\text{Al}$ (Fig. 9b) revela a importância da substituição fengítica ou tschermaquítica na evolução das micas dioctaédricas do Gs2. Por outro lado, a correlação negativa observada no diagrama $\text{Li} \times ^{\text{VI}}\text{Al}$ (Fig. 9c) sugere um aumento na ocupação do Li à medida que o $^{\text{VI}}\text{Al}$ é substituído pelo Fe^{+2} na camada octaédrica dessas micas.

Figura 9. **a)** até **d)** diagramas de correlação de cátions das micas dioctaédricas do greisen 2 (Gs2); **e)** comportamento das micas dioctaédricas no diagrama $\text{Al} - \text{M}^{+2} - \text{Si}$ de Monier & Robert (1986a). Mus: muscovita; Fen: fengita; Cel: celadonita; Ann: annita; Flo: flogopita; $\text{Al} = ^{\text{VI}}\text{Al} + ^{\text{IV}}\text{Al}$; $\text{M}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$; (x) = substituição fengítica; (y) = substituição biotítica; ZC = zona de dominância da clorita; ZF = zona de dominância da fengita; a.f.u.: átomos por fórmula unitária.

No diagrama $\text{Al}-\text{M}^{+2}-\text{Si}$ (Monier & Robert 1986a) as micas do Gs2 se colocam a meio caminho entre os pólos da muscovita e da fengita (Fig. 9e). Esta distribuição segundo um alinhamento paralelo à junção $\text{Mu} - \text{Cel}$ é resultante não somente dos mecanismos de substituição fengítica, mas também do aumento na ocupação octaédrica, que poderia refletir teores de Li crescentes, mas muito mais provavelmente se deve à contribuição da substituição biotítica.

Desta forma, as micas dioctaédricas do Gs2 podem ser classificadas como fengitas, possivelmente contendo pequenos teores de Li. As fórmulas estruturais utilizadas nos vários diagramas para os termos com o menor e o maior teor de Li calculado são, respectivamente:





Segundo Monier & Robert (1986b), um dos mecanismos que explica a fixação do Li na estrutura das muscovitas é dado pela equação:



a qual modifica o caráter dioctaédrico puro da muscovita e preserva a sua camada tetraédrica. Este mecanismo também é utilizado por Moura & Botelho (1994) para explicar, em parte, a série fengita-zinnwaldita por eles descrita nas rochas do Maciço Mangabeira. Por outro lado, Foster (1960c) interpreta a série de micas de Al-Li como resultado da substituição isomórfica de 1 ${}^VI Al$ por 2 a 3 Li, o que acarreta uma diminuição na ocupação do ${}^VI Al$ e ${}^IV Al$, e um aumento na ocupação do ${}^IV Si$ e na ocupação octaédrica na estrutura da muscovita. No entanto, as composições das micas do Gs2 não se enquadram nesta última série, uma vez que seus conteúdos de R^{+2} são consideráveis. Nos diagramas Li- R^{+2} - R^{+3} e Li-Al- M^{+2} (Figs. 7a e 7b) as micas do Gs2 plotam em um campo situado entre as séries muscovita-zinnwaldita e fengita-zinnwaldita. No entanto, os *trends* de enriquecimento global em Fe^{+2} e Si sugerem que as micas do Gs2 foram fortemente influenciadas pela substituição fengítica, através do mecanismo da equação (1), enquanto que os teores de Li poderiam ser explicados em parte pela equação (21). Paralelamente a estes mecanismos substitucionais, a fengita do Gs2 apresenta um enriquecimento em F acoplado ao aumento do Fe^{+2} em seus sítios octaédricos, tanto na ZF quanto na ZC (Fig. 9d), sendo que os maiores teores de F ocorrem nas micas da ZC.

DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Composições modais dos greisens estudados e natureza dos fluidos

A distribuição dos greisens estudados e das suas diferentes zonas mineralógicas, em diagrama construído com base em seus principais constituintes minerais (Fig. 5), fornece informações sobre as atividades relativas de alguns constituintes presentes nos fluidos responsáveis pela sua formação. Normalmente, greisens ocorrem em ambientes muito ricos em SiO_2 e F, e uma vez que este último componente é facilmente incorporado em minerais como topázio, fluorita e micas, os seus conteúdos são uma indicação da atividade do HF nos ambientes em que se formaram. Os conteúdos de quartzo refletem a atividade da sílica na fase fluida, enquanto que a abundância de micas (\pm clorita) pode ser um indicativo da atividade do ion H^+ nos fluidos.

Uma das principais diferenças entre os dois greisens é a abundância de topázio no Gs1, principalmente na ZT, que sugere um ambiente de formação com maior aHF do que aquele do Gs2. Por outro lado, o grande volume modal de filossilicatos no Gs2 é indicativo de uma maior

disponibilidade de íons H^+ em solução, propiciando um aumento das reações de decomposição por hidrólise e, conseqüentemente, a maior formação de minerais hidratados. O Gs1 é mais rico em quartzo do que o Gs2 (Fig. 5), sugerindo que o grau de saturação em SiO_2 foi maior nos fluidos formadores do Gs1, propiciando maior precipitação de quartzo nestas rochas. Deste modo, como ressaltado por Hemley & Jones (1964), as diferentes zonas mineralógicas - sua distribuição relativa, espessura e conteúdo mineral - refletem fundamentalmente a natureza e as atividades relativas dos vários componentes presentes na fase fluida atuante em diferentes pontos dentro dos sítios afetados pelos processos hidrotermais.

As micas dos greisens estudados

As micas, pela sua habilidade para trocar componentes com fluidos ou fases sólidas e sua grande sensibilidade às mudanças nas condições de aHF , fH_2O , fO_2 e outras espécies voláteis, são excelentes monitores dos ambientes físico-químicos nos quais se formam (Tischendorf *et al.* 1997). O acentuado contraste entre os filossilicatos presentes nas associações minerais dos greisens 1 e 2, torna o estudo destes minerais particularmente relevante.

AS MICAS DIOCTAÉDRICAS DO GREISEN 2

Dados experimentais (Monier & Robert 1986a) indicam que as fengitas do Gs2 devem ter se formado em um ambiente hidrotermal *subsolidus* de baixa temperatura, pois a extensão da substituição fengítica aumenta com as temperaturas decrescentes e as fengitas do Gs2, tanto da ZF quanto da ZC, apresentam ampla substituição e estão distribuídas bem abaixo da isoterma de 400°C (Fig. 9e). Esta estimativa de temperatura é reforçada pela aplicação do geotermômetro de Zang & Fyfe (1995) para o cálculo de temperaturas de formação da clorita associada ao greisen 2 (dados inéditos), que indica valores entre 320°C e 265°C na ZC, e valores entre 285°C e 235°C na ZF. Além disso, estudos preliminares das inclusões fluidas presentes no quartzo de ambas as zonas (R. M. K. Borges, em prep.) também fornecem baixas temperaturas (250° a 100°C) para os fluidos envolvidos na formação dessa associação mineral.

Velde (1965) demonstrou através de estudos experimentais que a fengita é um mineral formado tipicamente em condições de baixa temperatura e alta pressão parcial de H_2O , onde $P_{H_2O} = P_{total}$. Este autor estudou a estabilidade de assembléias minerais com muscovita e clorita em sedimentos argilosos submetidos a condições metamórficas de grau muito baixo. A baixa temperatura e com um aumento da P_{H_2O} , a muscovita da paragênese original enriquece-se em Fe^{+2} , dando origem a uma fengita, enquanto que a clorita em equilíbrio torna-se relativamente mais empobrecida no componente R^{+2} e mais aluminosa. No greisen 2, a fengita da ZC tem

uma composição mais rica em Fe^{+2} do que aquela da ZF, enquanto que a clorita em equilíbrio (R. M. K. Borges, em prep.) é mais empobrecida em Fe^{+2} e mais rica em Al^{+3} do que aquela da ZF, sugerindo que a associação do Gs2 da zona da fengita formou-se a maior temperatura do que aquela da zona da clorita, apesar das similaridades entre elas.

Evidências petrográficas e dados de termometria de inclusões fluidas (R. M. K. Borges, em prep.) sugerem que ambas zonas são contemporâneas na história evolutiva do Gs2. Uma possibilidade é que mudanças locais na composição dos fluidos (aumento na $P_{\text{H}_2\text{O}}$?), associadas ao decréscimo de temperatura, tenham levado ao reequilíbrio da associação mineralógica, resultando em uma fengita mais rica em Fe^{+2} e uma clorita mais enriquecida em Al^{+3} na ZC. Os dados composicionais das fengitas sugerem que este reequilíbrio foi alcançado bem abaixo de 400°C (Fig. 9e). As fengitas da ZC são relativamente enriquecidas em F (Fig. 9d), o que sugere que uma maior extensão da substituição fengítica possa estar relacionada a uma maior a_{HF} nos fluidos hidrotermais neste sítio do Gs2.

AS MICAS TRIOCTAÉDRICAS DO GREISEN 1

No greisen 1, estudos de inclusões fluidas (IF) em quartzo e topázio da ZT e em quartzo da ZS (Borges *et al.* 2001), revelam que, na ZT, as temperaturas mínimas de aprisionamento de fluidos primários aquo-carbônicos variam entre 380°C e 210°C , enquanto que aquelas dos fluidos aquosos variam entre 310°C e 165°C . Nestas rochas, a ocorrência de siderofilita preenchendo cavidades em granito greisenizado é uma evidência textural de sua formação nos primeiros estágios do processo de greisenização, anterior a precipitação do próprio quartzo do greisen. Assim, as temperaturas obtidas nas IF do quartzo do Gs1 podem ser consideradas como temperaturas mínimas de formação para a siderofilita. Por outro lado, os dados de IF obtidos na ZS sugerem que as associações mineralógicas desta zona se formaram ou se reequilibraram a temperaturas mais baixas do que na ZT.

Na Amazônia, o Gs1 é uma das poucas ocorrências de greisen contendo siderofilita em sua composição mineralógica primária. Dos exemplos conhecidos, é provável que a rocha que mais se aproxima composicionalmente do Gs1 seja o topázio-protolitionita-quartzo-greisen associado ao Maciço Santa Bárbara em Rondônia (Sparrenberger & Bettencourt 2000), e que a mica descrita como "protolitionita", termo em desuso na literatura, seja uma siderofilita litinífera. Na Província Estanífera do Sul do Pará também foram descritos greisens estaníferos com siderofilita, associados principalmente ao Granito Antônio Vicente, pertencente à Suíte Intrusiva Velho Guilherme (Teixeira 1999). No entanto, não foram realizadas análises químicas nesta "siderofilita", o que acarreta incertezas quanto à sua composição. Em nível de ocorrências

mundiais, Bowden & Kinnaird (1984) descrevem greisens com siderofilita litinífera associados a biotita granitos mesozóicos dos complexos anelares anorogênicos da Nigéria.

Apesar das diferenças entre seus protólitos, hornblenda-biotita-granito no caso do Gs1, e biotita-granito no caso da Província Nigeriana, constata-se que ambas ocorrências estão nitidamente associadas a granitos tipo-A, da série rapakivi no caso dos granitos da Amazônia. Desta maneira, o Gs1 apresenta características mineralógicas que o diferenciam da maior parte dos greisens descritos na literatura mundial, associados a granitos do tipo-S, peraluminosos, cujo principal filossilicato é a muscovita.

Agradecimentos

Este trabalho é parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, que agradece ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos. Os autores são gratos ao Grupo Parapanema S/A pela liberação dos testemunhos de sondagem e o apoio logístico nas etapas de campo. Ao Laboratório de Microsonda Eletrônica da UnB pelas análises químicas, e ao Prof. Nilson Botelho (UnB) por discussões acerca da petrografia e mineralogia dos greisens estudados. A dois revisores da RBG, pelas críticas e sugestões.

Referências

- Bettencourt J. S., Tosdal R. M., Leite Jr W. B., Payolla B. L. 1995. Overview of the rapakivi granites of the Rondônia Tin Province (RTP). In: International Symposium on Rapakivi Granites and Related Rocks, 6th, Belém, IGCP PROJECT 315 *Excursion Guide: The rapakivi granites of the Rondônia Tin Province and associated mineralization*. 48 p.
- Borges R. M. K. 1997. *Petrografia e química mineral dos greisens associados ao Granito Água Boa - mina Pitinga (AM): um estudo dos processos de formação de greisens*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Dissertação de Mestrado, 190 p.
- Borges R. M. K., Costi H. T., Dall'Agnol R. 2000. Mineral chemistry of magmatic and hydrothermal cassiterites from Pitinga, Amazonian craton, Brazil. In: SBG, International Geological Congress, 31st, Rio de Janeiro, *Abstracts*. CD-ROM.
- Borges R. M. K., Fuzikawa K., Dall'Agnol R., Costi H. T., Pimenta M. A. 2001. Fluidos hidrotermais associados aos greisens estaníferos da Mina Pitinga (AM), Cráton Amazônico: caracterização preliminar. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 7, Belém, *Resumos Expandidos*, CD-ROM.
- Bowden P. & Kinnaird J. A. 1984. Geology and mineralization of the Nigerian anorogenic ring complexes. *Geol. Jahrb.*, **B56**: 3-65.

- Cerný, P. & Burt, D. M. 1984. Paragenesis, crystallochemical characteristics and geochemical evolution of micas in granite pegmatites. In: S. W. Bailey (ed.). *Micas - Reviews in Mineralogy*. New York. Mineralogical Society of America. 257-298.
- Charoy B., Chaussidon M., Noronha F. 1995. Lithium zonation in white micas from the Argemela microgranite (central Portugal): an in-situ ion-electron-microprobe and spectroscopic investigation. *Eur. J. Mineral.*, **7**: 335-352.
- Charoy, B. and Pollard, P.J. (1989) Albite-rich, silica-depleted metasomatic rocks at Emuford, Northeast Queensland: mineralogical, geochemical, and fluid inclusion constraints on hydrothermal evolution and tin mineralization. *Econ. Geol.*, **84**:1850-1874.
- Costi H. T. 2000. *Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do albita-granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará, Belém. Tese de Doutorado, 345 p.
- Costi H. T., Borges R. M. K., Dall'Agnol R. 1997. Primary mineralizations of the Pitinga tin province, Amazonian craton, north Brazil. In: SGM, International Symposium on Granites and Associated Mineralizations, 2nd, Salvador. *Extended Abstracts*: 44-45.
- Costi H. T., Dall'Agnol R., Moura C. A. V. 2000a. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Intern. Geol. Rev.* **42**: 832-849.
- Costi H. T., Horbe A. M. C., Borges R. M. K., Dall'Agnol R., Rossi A., Sighnolfi G. 2000b. Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* **30(4)**: 775-782.
- Dall'Agnol R., Teixeira N. P., Magalhães M. S. 1993. Diagnostic Features of the tin-specialized granites of the Eastern Amazonian Region. *An. Acad. bras. Ci.* **65**: 33-50.
- Dall'Agnol R., Lafon J. M., Macambira M. J. B. 1994. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian craton: geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineral. Petrol.* **50**: 113-138.
- Dall'Agnol R., Costi H. T., Leite A. A. S., Magalhães M. S., Teixeira. N. P. 1999. Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas. *Prec. Res.*, **95**: 9-39.
- Dall'Agnol R., Bettencourt J. S., Botelho, N. F., Klein, E. L. 2000. Tin, gold and granitoids in Brazil. In: SBG, International Geological Congress, 31st, Rio de Janeiro, *Extended Abstracts*. CD-ROM.
- Daoud W. El K. 1988. *Granitos Estaníferos de Pitinga, Amazonas: contexto geológico e depósitos minerais associados*. Departamento de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 194 p.

- Daoud W. El K. & Antonietto Jr. A. 1985. Geologia do Granito Água Boa, Pitinga (AM). In: SBG, Simpósio de Geologia da Amazônia, 2, Belém. *Anais*. **3**: 17-33.
- Dymek R. F. 1983. Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. *Amer. Mineral.*, **68**: 880-889.
- Foster M. D. 1960a. Layer charge relations in the dioctahedral and trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, **45**: 383-398.
- Foster M. D. 1960b. *Interpretation of the composition of trioctahedral micas*. Washington, Geol. Surv. Prof. Paper, 49 p. (354-B).
- Foster M. D. 1960c. *Interpretation of the composition of lithium micas*. Washington, Geol. Surv. Prof. Paper, 36 p. (354-E).
- Frank R. E. & Pires F.R. 1991. Mineralizações estaníferas do Complexo Granítico Santa Bárbara, Rondônia. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 3, Belém. *Anais*: 307-321.
- Gibbs A. K. & Barron C. 1983. The Guiana shield reviewed. *Episodes*, **6**: 7-14.
- Guidotti C. V. 1984. Micas in metamorphic rocks. In: S. W. Bailey (ed.) *Micas. Reviews in Mineralogy*. New York. Mineralogical Society of America. 357- 467.
- Hemley, J. J. & Jones, W. R. 1964. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Econ. Geol.*, **59**: 538-569.
- Henderson C. M. B., Martini J. S., Mason R. A. 1989. Compositional relations in Li-micas from S. W. England and France: an ion- and electron-microprobe study. *Mineral. Mag.*, **53**: 427-449.
- Horbe M. A., Horbe A. C., Costi H. T., Teixeira J. T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from Pitinga Mine, northwestern Brazil - a review. *Jour. Geochem. Explor.*, **40**: 227-249.
- Ishihara S., Sawata H., Shibata K., Terashima S., Arrykul S., Sato K. 1980. Granites and Sn-W deposits of Peninsular Thailand. *Mining Geology Spec. Issue*. **8**: 223-241.
- Kühne R., Wasternack J., Schulze H. 1972. Post-magmatische Metasomatose im Endo-Exokontakt der jüngeren postkinematischen Granite des Erzgebirges. *Geologie*. **21(4/5)**: 494-520.
- Lenharo S. L. R. 1998. *Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. São Paulo, Escola Técnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo. Tese de Doutorado. 290 p.
- Lenharo S. L. R., Pollard P. J., Born H., Costi H. T. 1997. Topaz-bearing porphyritic phases within the Água Boa granite, Pitinga tin mine, Amazonas, north Brazil. In: SGM, International Symposium on Granites and Associated Mineralizations, 2nd, Salvador. *Extended Abstracts*: 60-61.

- Macambira M. J. B., Teixeira J. T., Daoud W. K., Costi H. T. 1987. Geochemistry, mineralizations and age of tin-bearing granites, from Pitinga, Northwestern Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, **17(4)**: 562-570.
- Monier G. & Robert J. 1986a. Muscovite solid solutions in the system $K_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: an experimental study at 2 Kbar PH_2O and comparison with natural Li-free white micas. *Mineral. Mag.*, **50**: 257-266.
- Monier G. & Robert J. 1986b. Evolution of the miscibility gap between muscovite and biotite solid solutions with increasing lithium content: an experimental study in the system $K_2O-Li_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ at $600^\circ C$, 2Kbar PH_2O : comparison with natural lithium micas. *Mineral. Mag.*, **50**: 641-651.
- Moura M. A. & Botelho N. F. 1994. Estudo de micas litiníferas e sua importância para a caracterização das rochas da Zona Greizenizada Principal do maciço estanífero Mangabeira, GO. *Bol. de Geoc. do Centro-oeste*, **17(1/2)**: 39-48.
- Shcherba G. N. 1970. Greisens. *Intern. Geol. Rev.*, **12(2)**: 114-150.
- Shcherba G. N. 1970. Greisens. *Intern. Geol. Rev.*, **12(3)**: 239-255.
- Smith J. V. 1974. Chemical and textural properties. In: B. F. Smith (ed.) *Feldspar Minerals*. Berlin, Springer-Verlag. 1-686.
- Sparrenberger I. & Bettencourt J. S. 2000. The tin mineralization at the Santa Bárbara Massif, Rondônia Tin Province, Brazil. In: SBG, International Geological Congress, 31st, Rio de Janeiro, *Extended Abstracts*. CD-ROM.
- Stemprok M. 1987. Greisenization (a review). *Geologische Rundschau - Int. Jour. of Earth Sci.*, **76(9)**: 169-175.
- Streckeisen A. 1976. To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev.*, **(12)**: 1-33.
- Sun S. & Yu J. 1999. Fe-Li micas: a new approach to the substitution series. *Mineral. Mag.* **63(6)**: 933-945.
- Teixeira N. P. 1999. *Contribuição ao estudo das rochas granitóides e mineralizações associadas da Suite Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará*. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. USP. Vol. 1 e 2, Tese de Doutorado. 508 p.
- Tindle A. G. & Webb P. C. 1990. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. *Eur. J. Mineral.*, **2**: 595-610.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Förster H. J., Trumbull R. B. 1997. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Mineral. Mag.*, **61**: 809-834.

- Velde B. 1965. Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence. *Am. J. Sci.*, **263**: 886-913.
- Yokoi O.Y., Viglio E.P., Waghorn J. G., Jones J. P., Figueroa L. A. 1987. Potosi, a primary tin deposit in Rondônia. *Rev. Bras. Geoc.*, **17(4)**: 557-561.
- Zang W. & Fyfe W. S. 1995. Chloritization of the hidrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineral. Deposita*, **30**:30-38.

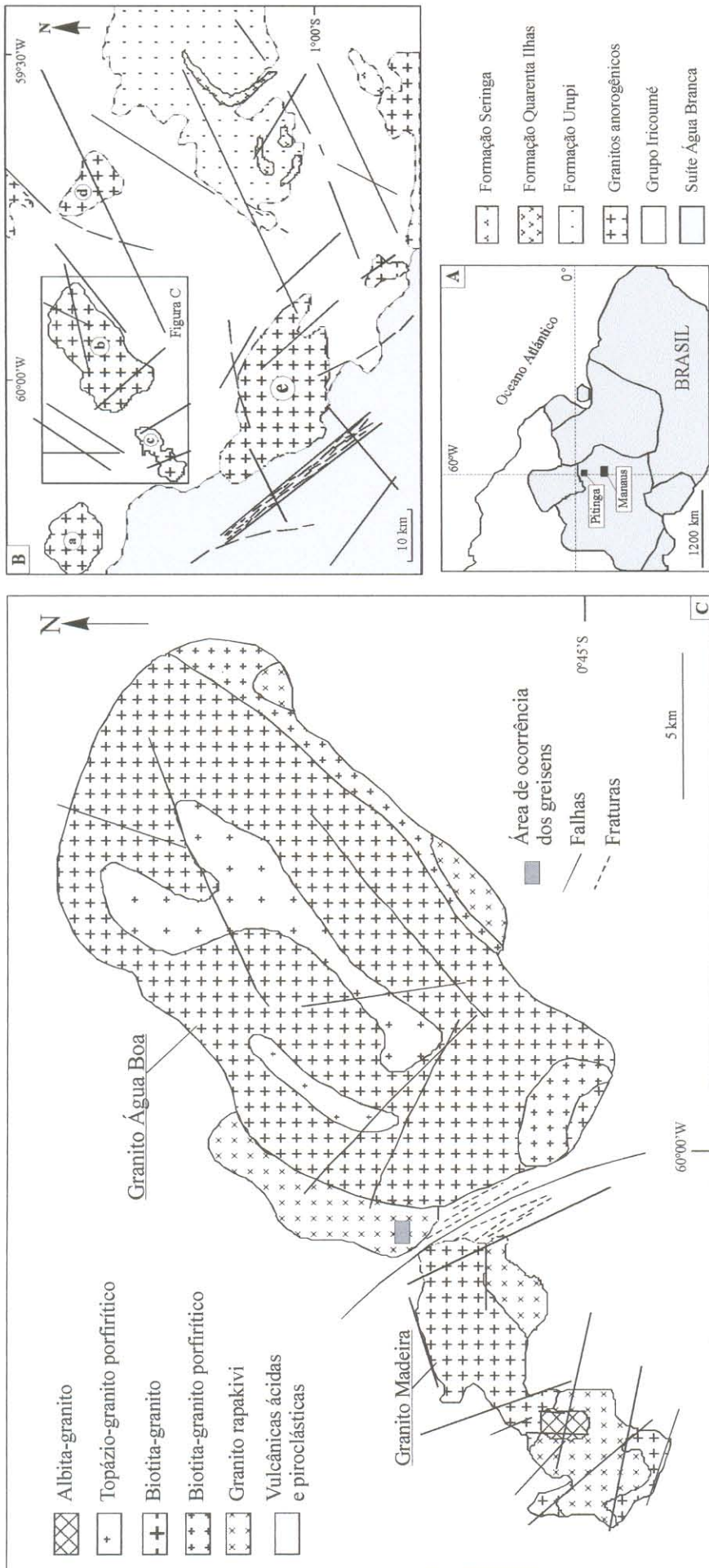


Figura 1. A. Mapa de localização da região de Pitinga, com a distribuição dos granitos tipo-A: (a) Granito Europa; (b) Granito Água Boa; (c) Granito Madeira; (d) Granito Bom Futuro; (e) Granito Simão. C. Mapa geológico dos granitos Madeira e Água Boa. Baseado em Costi *et al.* (2000), modificado.

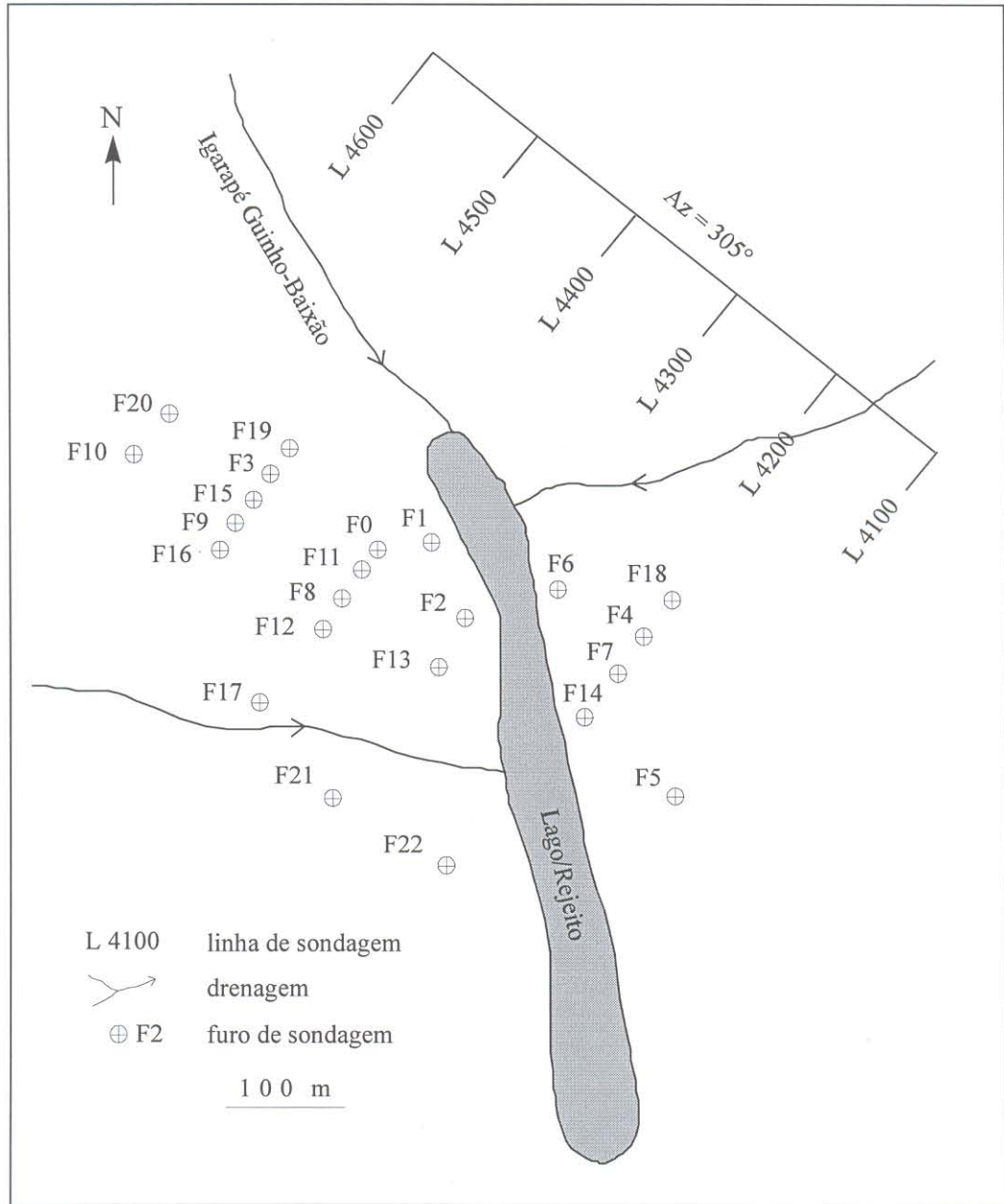


Figura 2. Mapa esquemático apresentando a distribuição dos furos de sondagem na área de ocorrência dos greisens, na borda oeste do pluton Água Boa (ver Figura 1C).

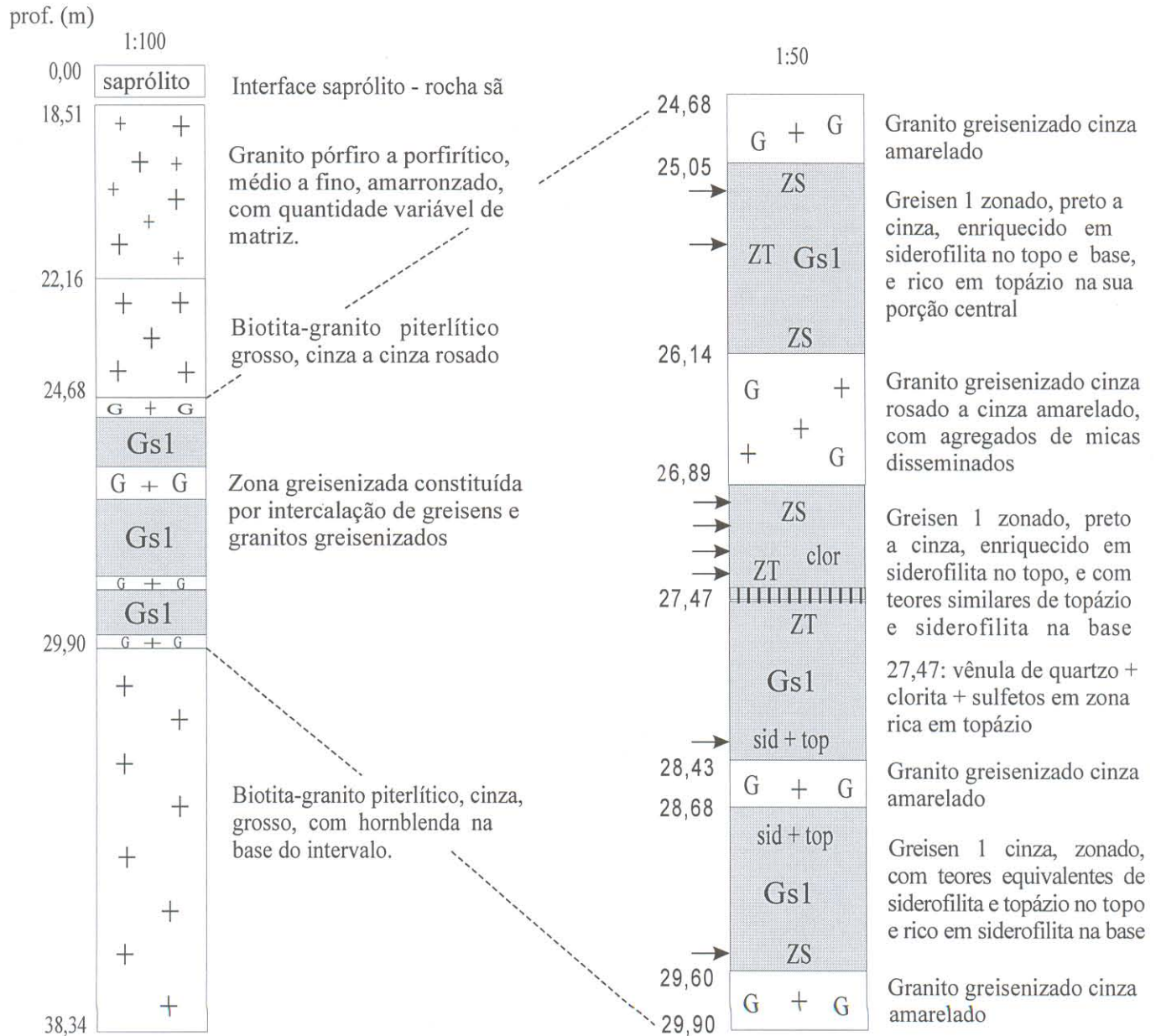


Figura 3. Perfil esquemático do furo F2, representativo da zona de ocorrência do greisen 1 (Gs1). As setas indicam a localização de amostras com análise modal (ver Tab. 2). ZT: zona com dominância de topázio; ZS: zona com dominância de siderofilita; G: granito greisenizado; sid + top: zona com proporções modais semelhantes de siderofilita e topázio; clor: clorita.

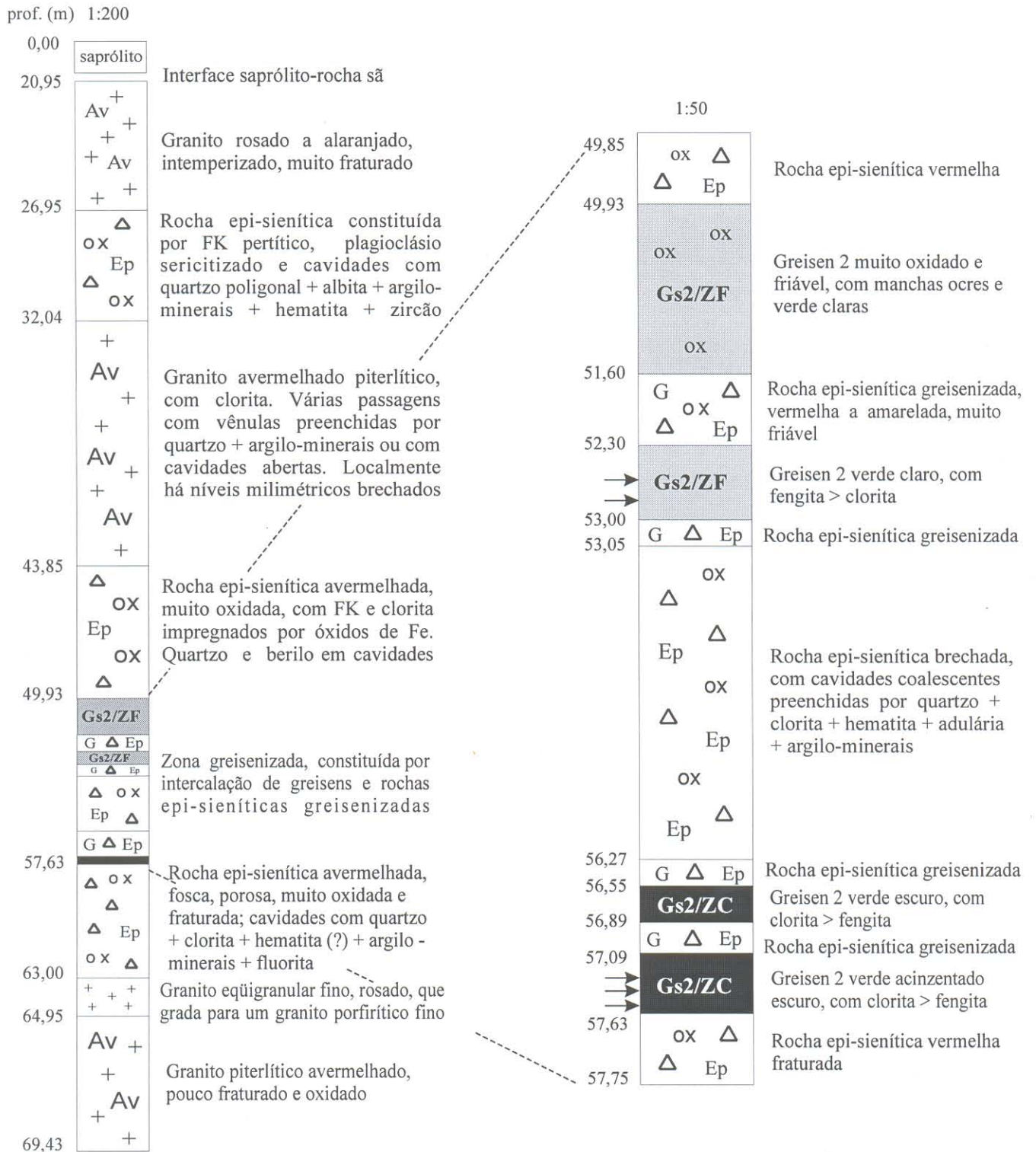
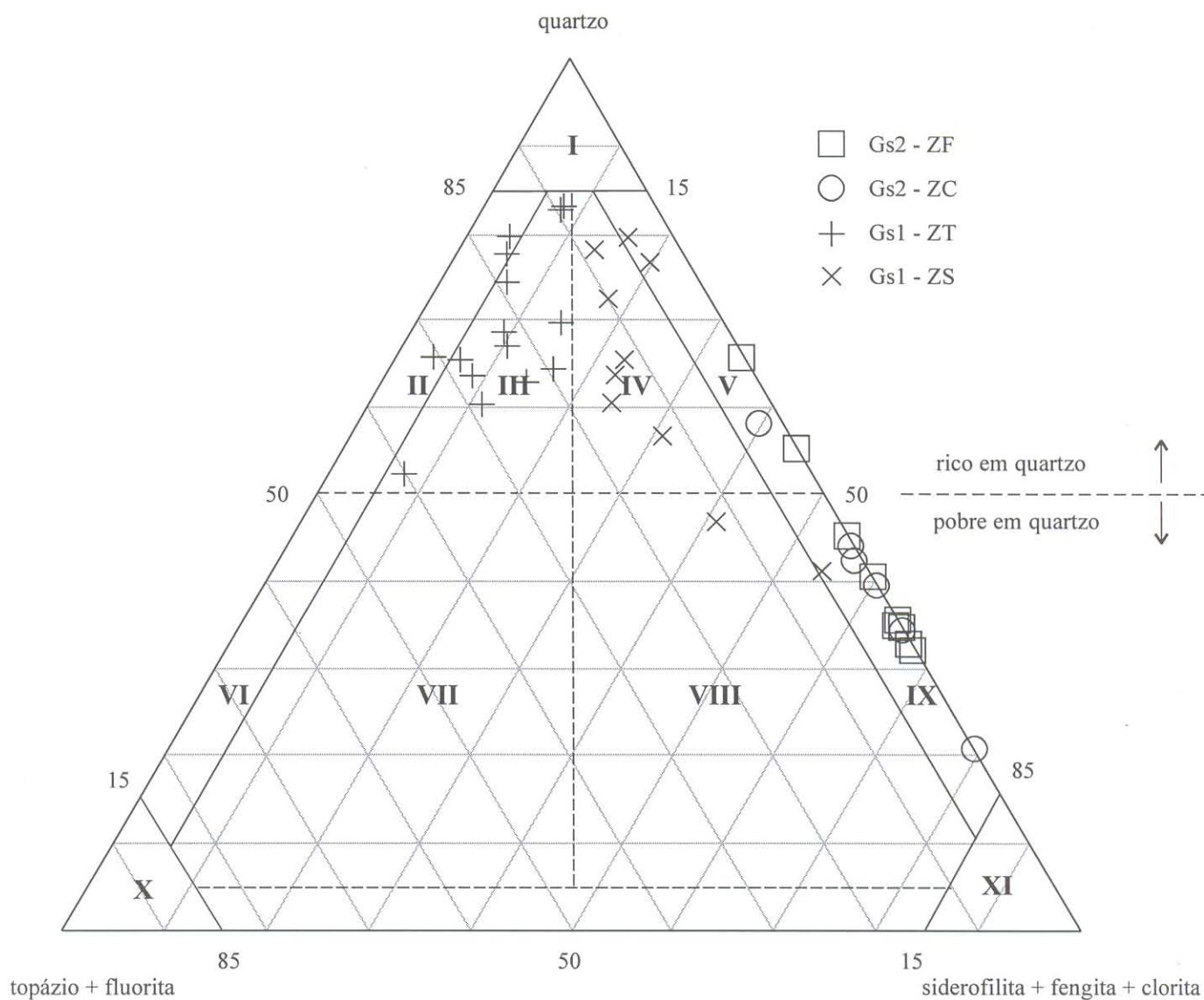


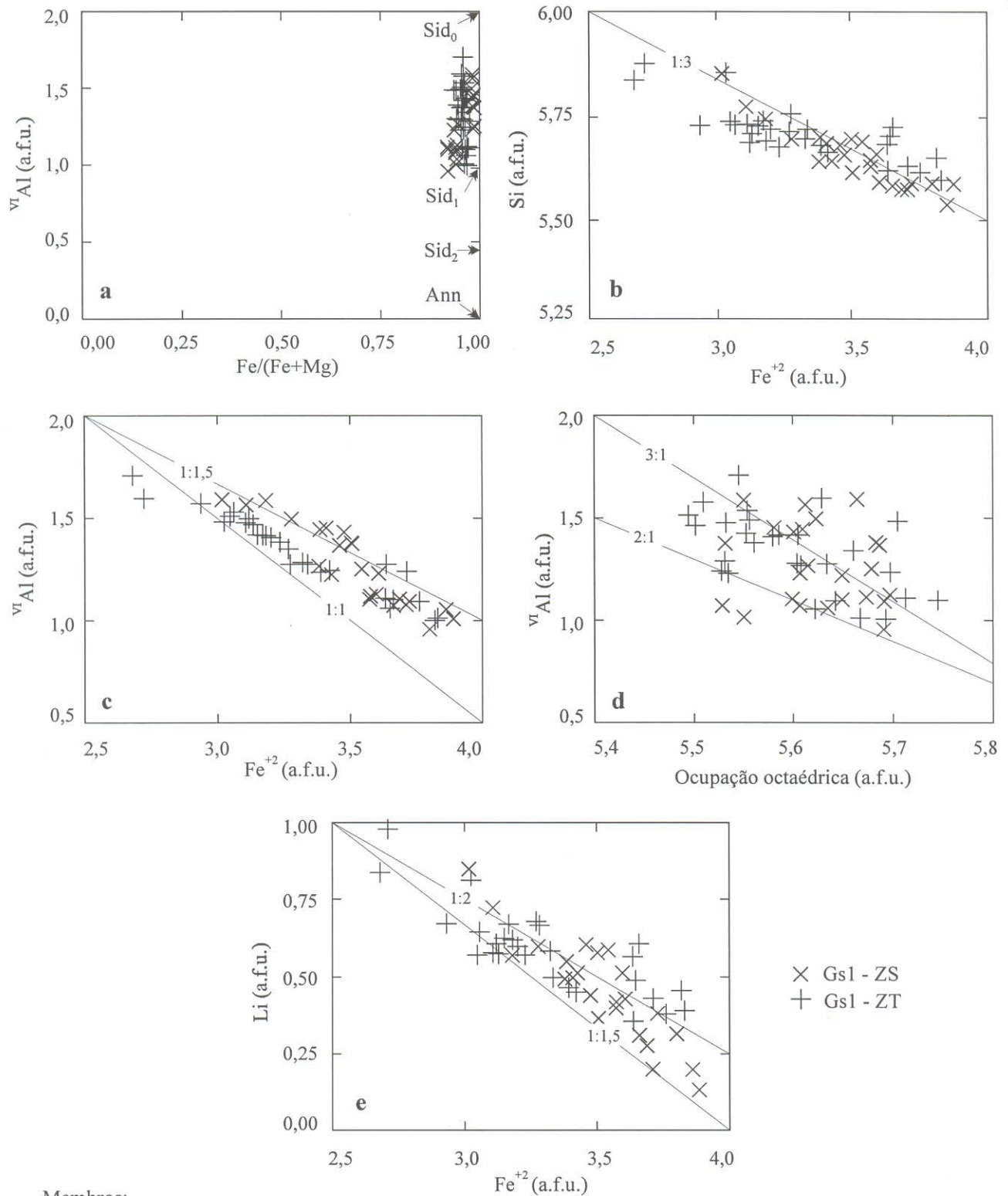
Figura 4. Perfil esquemático do furo F12, representativo da zona de ocorrência do greisen 2 (Gs2). As setas indicam a localização das amostras com análise modal (ver Tab. 2). ZF: zona com dominância da fengita; ZC: zona com dominância da clorita; G: rocha parcialmente greisenizada; ox: zona de oxidação intensa; Av: granito avermelhado, menos intensamente oxidado; Ep: zona de dominância de rocha epi-sienítica; △: zona brechada ou com deformação rúptil intensa.



Campos:

- | | | | |
|-----|------------------------------|------|------------------------------|
| I | Quartzo-greisen | VII | Quartzo-mica-topázio-greisen |
| II | Topázio-quartzo-greisen | VIII | Quartzo-topázio-mica-greisen |
| III | Mica-topázio-quartzo-greisen | IX | Quartzo-mica-greisen |
| IV | Topázio-mica-quartzo-greisen | X | Topázio-greisen |
| V | Mica-quartzo-greisen | XI | Mica-greisen |
| VI | Quartzo-topázio-greisen | | |

Figura 5. Distribuição dos greisens associados ao Granito Água Boa no diagrama triangular de Kühne *et al.* (1972, modificado). O vértice representado pelas micas, no diagrama original, foi adaptado para os filossilicatos (siderofilita + fengita + clorita), em função das associações minerais observadas nas amostras estudadas. Gs1: greisen 1; Gs2: greisen 2; ZS: zona de dominância da siderofilita; ZT: zona de dominância do topázio; ZF: zona de dominância da fengita; ZC: zona de dominância da clorita.



Membros:

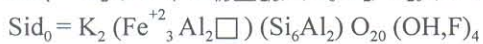
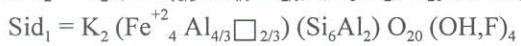
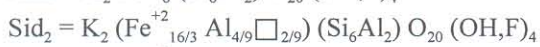


Figura 6: a) Distribuição das micas trioctaédricas do greisen 1 (Gs1) no diagrama $VI Al \times Fe/(Fe+Mg)$ de Guidotti (1984), modificado. Membros conforme Sun & Yu (1999): Ann: annita; Sid₀, Sid₁, Sid₂: variedades de siderofilita. b) até e) diagramas de correlação de cátions das micas estudadas. ZS: zona da siderofilita; ZT: zona do topázio. a.f.u.: átomos por fórmula unitária.

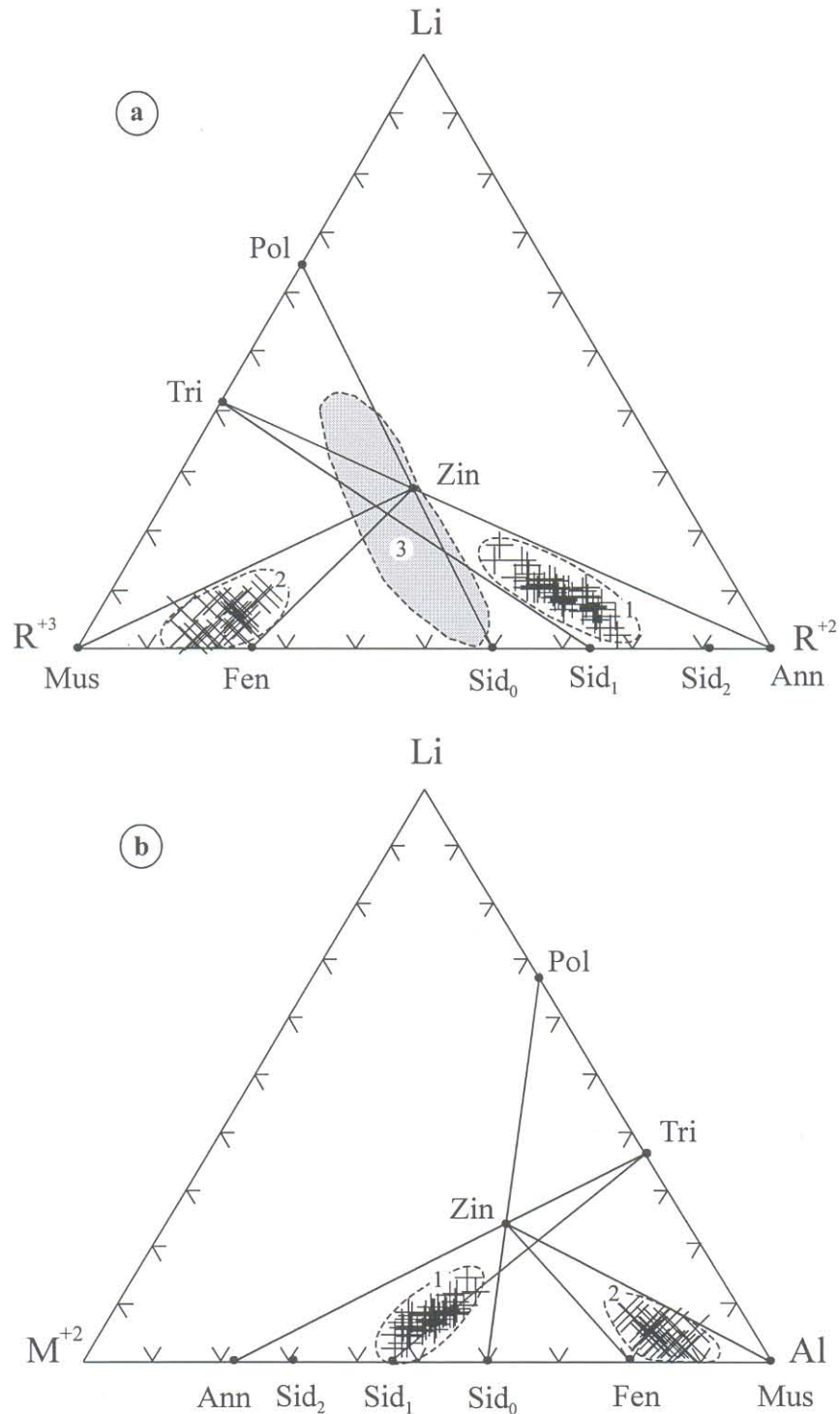


Figura 7. Distribuição das micas trioctaédricas e dioctaédricas dos greisens associados ao pluton Água Boa: **a.** no diagrama Li - R²⁺ - R³⁺ (Foster 1960c, modificado); **b.** No diagrama Li - Al - M²⁺ (Monier & Robert 1986b, modificado). Campos: 1: micas trioctaédricas do greisen 1 (representadas pelo símbolo +); 2: micas dioctaédricas do greisen 2 (representadas pelo símbolo x); 3: série siderofilita-polilitionita (Foster 1960c). M²⁺ = R²⁺ = Fe⁺² + Mg + Mn; R³⁺ = ^{VI}Al + Ti⁺⁴; Al = ^{IV}Al + ^{VI}Al; Ann = annita; Pol = polilitionita; Tri = trilitionita; Zin = zinnwaldita; Fen = fengita; Mus = muscovita; Sid₀, Sid₁ e Sid₂: variedades de siderofilita, conforme Sun & Yu (1999).

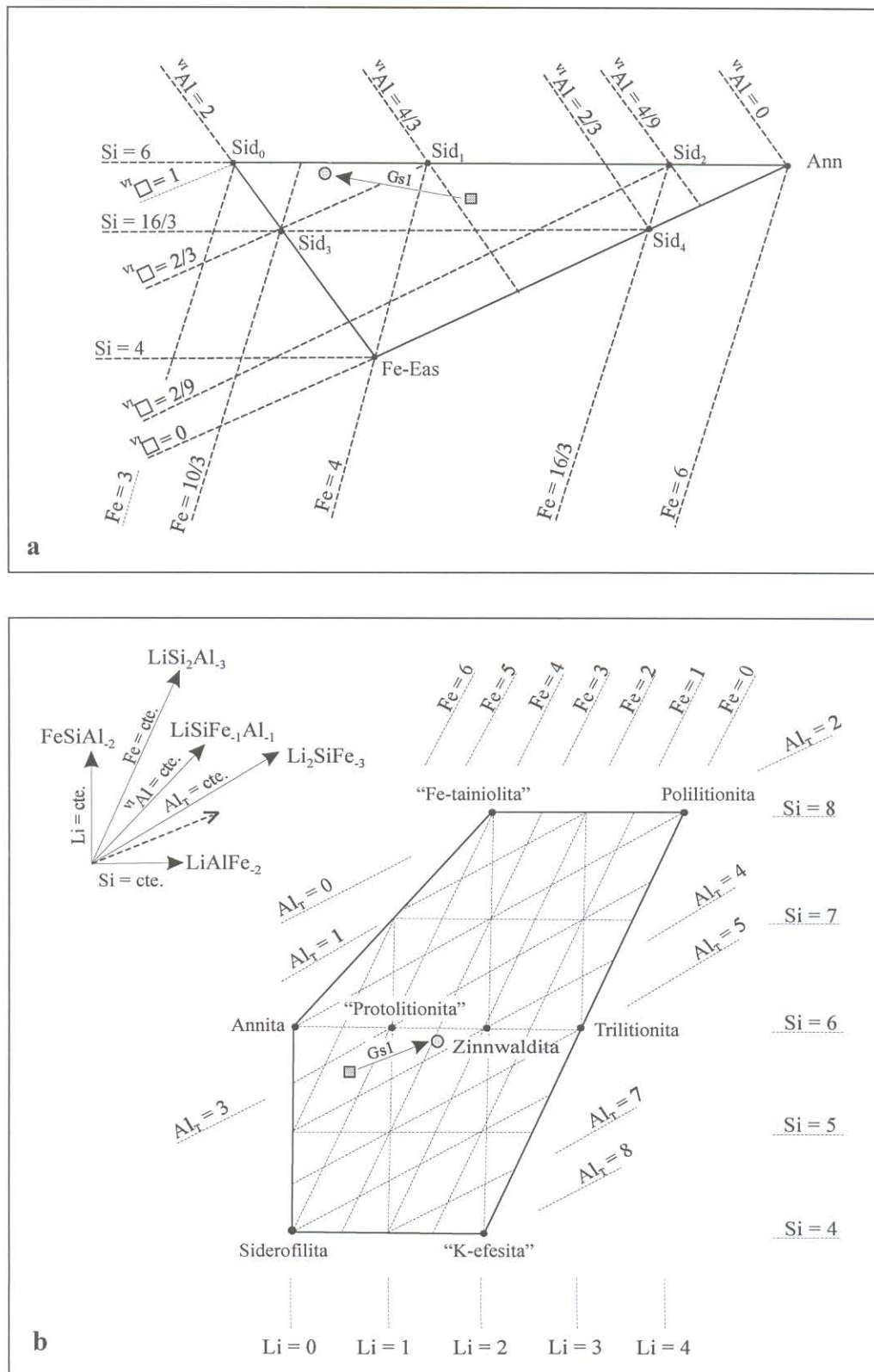


Figura 8. Comportamento das micas trioctaédricas do greisen 1: **a.** no poliedro das micas de Fe-Al-Li (Sun & Yu 1999, simplificado). O triângulo Ann - Fe-Eas - Sid₄ representa as micas trioctaédricas no plano composicional Li = 0. Ann: annita; Sid₀, Sid₁, Sid₂, Sid₃, Sid₄ Fe-Eas: variedades de siderofilita; v_{\square} : vacâncias octaédricas. **b.** No diagrama de Cerný & Burt (1984). Li, Si, Al_r (^{VI}Al + ^{IV}Al), Fe (Fe²⁺ + Mn + Mg): total de cátions desses elementos. O vetor tracejado no canto superior esquerdo representa o mecanismo substitucional assumido para as micas analisadas. Em ambos diagramas, o quadrado representa a composição aproximada do termo mais pobre em Li, enquanto que o círculo representa a composição do termo mais enriquecido em Li das micas analisadas neste estudo.

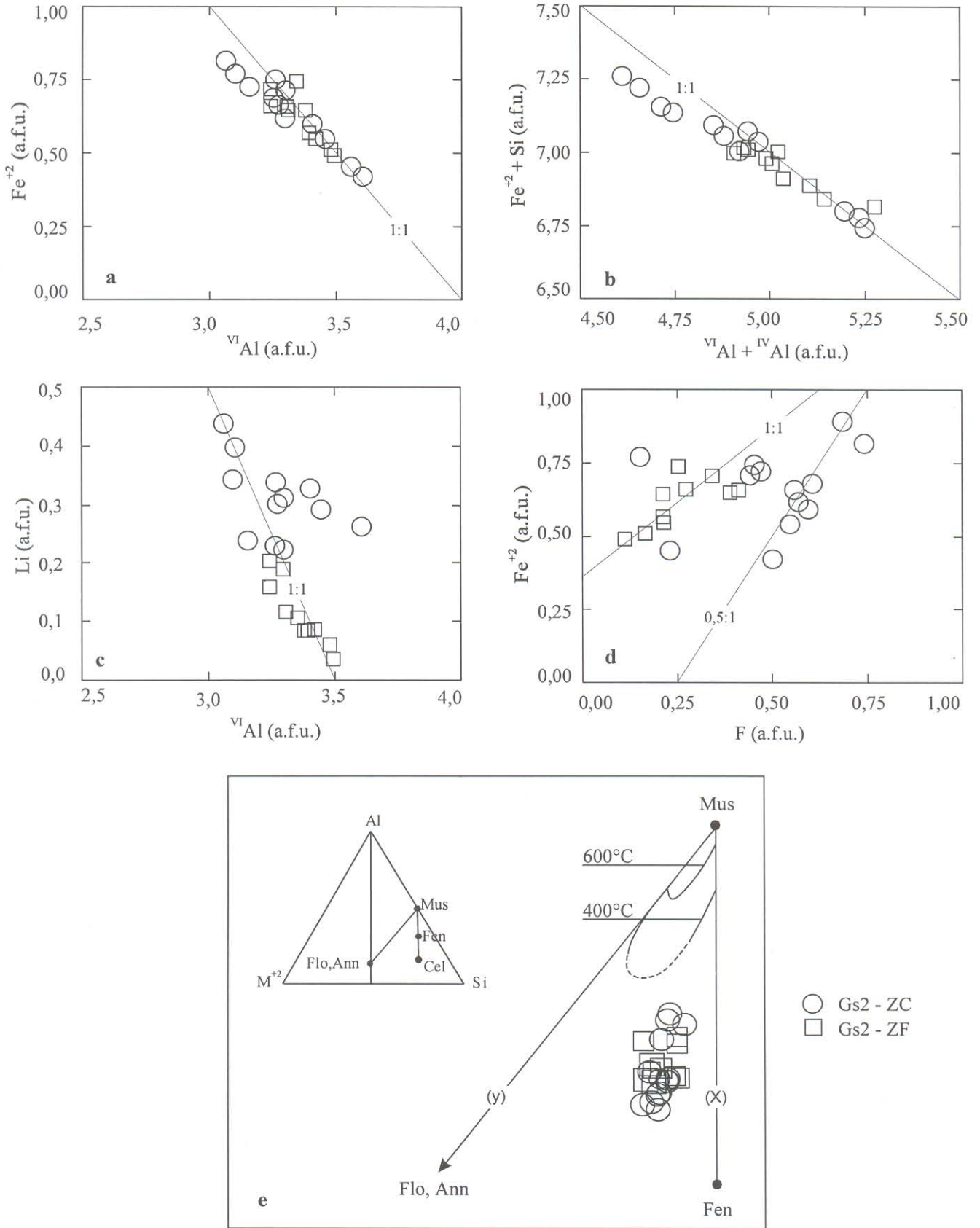


Figura 9. a) até d) diagramas de correlação de cátions das micas dioctaédricas do greisen 2 (Gs2); e) comportamento das micas dioctaédricas no diagrama Al - M^{+2} - Si de Monier & Robert (1986a). Mus: muscovita; Fen: fengita; Cel: celadonita; Ann: annita; Flo: flogopita; $Al = ^{VI}Al + ^{IV}Al$; $M^{+2} = Fe^{+2}, Mg^{+2}$; (x) = substituição fengítica; (y) = substituição biotítica; ZC = zona de dominância da clorita; ZF = zona de dominância da fengita; a.f.u. = átomos por fórmula unitária

Tabela 1. Composições modais de amostras representativas dos granitos encaixantes dos greisens do pluton Água Boa.

Amostra	falc	plag	qzo	biot	horn	clor	fluo	zir	epid	opac	Varietade	Classificação
F2/23,87	64,5	0,7	27,1	2,7	tr.	3,7	tr.	0,4	tr.	0,8	gran. piterl. cinza	biot-falc-granito
F2/29,90	54,4	4,4	21,3	11,3	-----	4,1	1,0	1,2	tr.	2,3	gran. piterl. cinza	biot-falc-granito
F7/37,54	48,6	8,8	32,3	6,3	1,9	0,7	0,3	0,2	0,1	0,7	gran. piterl. cinza	horn-biot-sienogranito
F7/49,13	59,5	0,9	31,8	3,8	-----	2,5	0,8	0,3	tr.	0,4	gran. piterl. cinza	biot-falc-granito
F13/16,62	64,2	1,2	29,5	3,0	0,8	tr.	1,2	tr.	tr.	tr.	gran. piterl. cinza	horn-biot-falc-granito
F13/47,20	48,3	2,1	43,6	2,1	1,3	1,1	tr.	0,2	tr.	1,2	gran. piterl. cinza	horn-biot-falc-granito
F9/42,30	52,3	2,8	38,1	-----	-----	5,7	0,4	0,2	-----	0,5	gran. piterl. verm.	clor-falc-granito
F9/54,25	51,6	2,7	23,0	0,2	-----	18,1	1,7	1,2	-----	1,5	gran. piterl. verm.	clor-falc-granito
F12/68,70	69,1	0,7	28,2	-----	-----	-----	0,6	tr.	-----	1,4	gran. piterl. verm.	falc-granito
F16/19,80	65,5	6,4	24,0	0,1	-----	2,9	0,3	0,3	-----	0,5	gran. piterl. verm.	clor-falc-granito

falc: feldspato alcalino; plag: plagioclásio; qzo: quartzo; biot: biotita; horn: hornblenda; clor: clorita; fluo: fluorita; zir: zircão; epid: epidoto; opac: minerais opacos; tr.: traços; gran. piterl. verm.: granito piterítico vermelho. Amostras dos furos F2, F7 e F13 são encaixantes dos greisens 1, enquanto que aquelas dos furos F9, F12 e F16 são encaixantes dos greisens 2.

Tabela 2. Composições modais de amostras representativas dos greisens 1 e 2 associados ao Granito Água Boa (Pitinga).

Amostra	qzo	sid	feng	clor	top	fluo	cass	esf	sulf	anat/rut	zir	carb	ber	Classificação	Zona mineralógica
F2/25,13	74,3	19,2	-----	traços	3,5	traços	traços	0,2	2,5	0,2	0,1	-----	-----	top-sid-qzo Gs1	siderofilita
F2/25,67	71,3	4,2	-----	0,4	15,3	0,8	0,4	4,9	1,7 ²	0,6	0,1	-----	-----	sid-esf-top-qzo Gs1	topázio
F2/26,95	78,9	15,7	-----	0,1	3,8	0,7	traços	0,5	traços	traços	0,3	-----	-----	top-sid-qzo Gs1	siderofilita
F2/27,15	57,3	12,9	-----	traços	20,9	traços	1,1	5,4	1,9 ²	0,2	0,1	0,1	-----	esf-sid-top-qzo Gs1	topázio
F2/27,25*	56,5	0,5	1,5	5,9	24,4	0,3	0,6	5,2	4,5	0,2	0,1	0,1	-----	esf-clor-top-qzo Gs1	topázio
F2/27,34*	64,6	1,4	-----	7,2	20,2	0,6	1,0	3,4	0,7	0,3	0,3	traços	-----	esf-clor-top-qzo Gs1	topázio
F2/28,40	63,5	13,0	-----	traços	14,0	0,7	0,4	4,1	0,9	0,7	0,5	2,2	-----	esf-sid-top-qzo Gs1	Zona de contato ⁽⁺⁾
F2/29,58	63,0	22,0	-----	traços	11,6	traços	1,0	0,6	traços	0,1	0,3	-----	-----	top-sid-qzo Gs1	siderofilita
F13/43,66	45,0	38,7	-----	1,2	8,7	3,1	0,5	0,8	0,1	0,9	1,0	traços	-----	top-sid-qzo Gs1	siderofilita
F13/43,90	58,5	4,1	1,4	0,4	24,6	0,4	0,5	7,6	2,0	0,1	0,1	-----	-----	sid-esf-top-qzo Gs1	topázio
F13/44,70	48,2	3,2	traços	3,6	35,2	1,6	0,8	6,2	0,4 ¹	0,2	0,3	-----	-----	sid-esf-top-qzo Gs1	topázio
F13/45,70	60,4	21,6	-----	0,2	12,1	0,5	0,7	2,0	1,8 ¹	0,2	0,2	-----	-----	esf-top-sid-qzo Gs1	siderofilita
F13/45,80	41,0	52,5	-----	traços	2,9	1,3	0,7	1,0	traços	traços	0,6	-----	-----	top-qzo-sid Gs1	siderofilita
F12/52,65	38,1	-----	44,5	13,1	-----	-----	1,9	0,2	2,1 ³	-----	0,3	-----	traços	clor-qzo-feng Gs2	fengita
F12/52,74	33,6	-----	58,4	2,8	-----	-----	3,2	-----	1,9 ²	traços	0,1	-----	-----	qzo-feng Gs2	fengita
F12/57,43	32,1	-----	7,4	32,5	-----	-----	3,8	-----	23,4 ³	-----	0,6	-----	-----	feng-pir-qzo-clor Gs2	clorita
F12/57,50	17,4	-----	19,6	46,4	-----	-----	2,5	-----	13,4 ²	traços	0,7	-----	-----	pir-qzo-feng-clor	clorita
F12/57,55	30,3	-----	3,8	55,3	-----	0,2	3,2	-----	4,4 ²	0,6	1,0	-----	0,9	feng-pir-qzo-clor Gs2	clorita
F9/32,28	53,2	-----	5,2	22,8	-----	-----	3,7	traços	13,8 ³	0,5	0,4	-----	-----	feng-pir-clor-qzo Gs2	clorita
F9/32,38	50,9	-----	25,7	15,8	-----	-----	2,5	-----	4,3	0,5	0,3	-----	-----	clor-feng-qzo Gs2	fengita
F9/33,73	39,6	-----	4,4	45,5	-----	-----	1,8	-----	7,4 ²	0,5	0,6	-----	-----	feng-pir-qzo-clor Gs2	clorita
F9/34,00	35,5	-----	13,2	39,3	-----	-----	3,2	-----	5,7 ²	1,2	0,9	-----	0,8	pir-feng-qzo-clor Gs2	clorita

qzo: quartzo; sid: siderofilita; feng: fengita; clor: clorita; top: topázio; fluo: fluorita; cass: cassiterita; esf: esfalerita; sulf: pirita ± calcopirita ± galena; anat/rut: anatásio (Gs1) e rutilo (Gs2); zir: zircão; pir: pirita; carb: carbonato; ber: berilo; * amostras próximas de veio com qzo + clor + sulf; ⁽⁺⁾ zona de contato de greisen 1 com granito greisenizado; ¹ predomínio de calcopirita sobre pirita; ² predomínio de pirita sobre calcopirita; ³ galena associada a pirita e calcopirita.

Tabela 3. Análises químicas representativas das micas dos greisens associados ao Granito Água Boa.

Amostra Análise	Micas trioctaédricas – Greisen 1						Micas dioctaédricas – Greisen 2									
	Zona do topázio - ZT			Zona da siderofilita - ZS			Zona da fengita - ZF			Zona da clorita - ZC						
	F2/27,15 RM66M	F14/51,75 RM73M	RM74M	F13/45,70 RM81	RM82M	RM92M	F7/43,72 RM92M	RM92M	F12/52,65 RM121M	RM123	RM123M	F9/33,90 RM102	RM106	RM106		
SiO ₂	35,96	36,98	35,74	36,85	36,39	36,00	34,98	35,58	46,62	46,05	47,45	47,01	46,10	46,47	44,54	44,87
TiO ₂	1,58	1,38	1,64	0,97	0,25	0,41	1,40	1,14	0,00	0,03	0,04	0,05	0,12	0,05	0,00	0,06
Al ₂ O ₃	17,90	19,17	19,22	20,73	20,65	20,24	17,88	18,68	30,59	31,42	30,87	32,29	29,06	30,09	31,65	29,75
MgO	0,57	0,62	0,67	0,55	0,24	0,23	1,38	1,34	0,89	0,81	0,50	0,52	0,09	0,26	0,09	0,13
CaO	0,04	0,04	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00
MnO	0,73	0,82	0,52	0,53	0,85	0,86	0,71	0,71	0,11	0,05	0,00	0,00	0,16	0,18	0,18	0,22
FeO	27,51	25,16	25,79	23,50	24,09	25,82	28,43	27,01	5,79	5,71	4,99	4,34	7,72	5,74	5,08	6,33
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,17	0,13	0,01	0,20	0,15	0,07	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,19
Na ₂ O	0,14	0,08	0,10	0,12	0,16	0,19	0,10	0,10	0,09	0,08	0,08	0,06	0,13	0,10	0,10	0,14
K ₂ O	9,68	9,56	9,75	9,70	9,56	9,62	9,45	9,55	11,39	11,35	10,89	10,86	10,92	10,99	10,94	10,72
Rb ₂ O	0,85	0,87	0,81	0,77	0,96	0,87	0,87	0,91	0,12	0,16	0,16	0,21	0,42	0,27	0,09	0,16
F	3,38	4,31	3,90	4,47	4,11	4,13	3,49	3,67	0,96	0,91	0,49	0,27	1,57	1,28	1,35	1,02
Li ₂ O*	0,77	1,06	0,71	1,02	0,89	0,78	0,48	0,66	0,37	0,34	0,15	0,07	0,71	0,54	0,58	0,40
Total	99,11	100,05	98,86	99,39	98,28	99,18	99,37	99,50	97,00	96,95	95,63	95,71	97,00	96,00	94,64	93,99
-O=F	1,42	1,81	1,64	1,88	1,73	1,74	1,46	1,54	0,40	0,38	0,21	0,11	0,66	0,54	0,56	0,43
TOTAL	97,69	98,24	97,22	97,51	96,55	97,44	97,91	97,96	96,60	96,57	95,42	95,60	96,34	95,46	94,08	93,56
Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio																
Si	5,708	5,759	5,658	5,729	5,746	5,686	5,590	5,630	6,339	6,261	6,449	6,352	6,372	6,395	6,206	6,324
IV Al	2,292	2,241	2,342	2,271	2,254	2,314	2,410	2,370	1,661	1,739	1,551	1,648	1,628	1,605	1,794	1,676
VI Al	1,057	1,278	1,244	1,528	1,588	1,453	0,957	1,115	3,240	3,296	3,393	3,494	3,107	3,275	3,402	3,266
Ti	0,189	0,162	0,195	0,114	0,030	0,049	0,168	0,135	0,000	0,003	0,005	0,006	0,013	0,006	0,000	0,006
Mg	0,136	0,144	0,157	0,128	0,057	0,054	0,329	0,316	0,182	0,164	0,101	0,105	0,019	0,053	0,020	0,028
Mn	0,099	0,109	0,070	0,069	0,113	0,115	0,096	0,095	0,013	0,006	0,000	0,000	0,019	0,021	0,021	0,026
Fe	3,652	3,277	3,415	3,056	3,181	3,409	3,801	3,575	0,658	0,650	0,567	0,491	0,893	0,660	0,592	0,746
Zn	0,000	0,000	0,000	0,020	0,015	0,001	0,024	0,018	0,007	0,004	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,019
Li	0,490	0,665	0,449	0,641	0,567	0,497	0,313	0,419	0,203	0,189	0,084	0,036	0,396	0,302	0,327	0,229
Sítio O	5,623	5,635	5,531	5,556	5,550	5,578	5,688	5,673	4,303	4,310	4,150	4,132	4,446	4,319	4,366	4,320
Ca	0,006	0,007	0,001	0,002	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,043	0,025	0,029	0,038	0,050	0,060	0,032	0,031	0,025	0,021	0,023	0,017	0,035	0,028	0,029	0,038
K	1,960	1,901	1,969	1,924	1,925	1,937	1,928	1,928	1,975	1,969	1,889	1,871	1,926	1,931	1,945	1,927
Rb	0,099	0,087	0,083	0,077	0,097	0,088	0,089	0,093	0,010	0,014	0,014	0,019	0,037	0,024	0,008	0,015
Sítio A	2,095	2,020	2,083	2,041	2,072	2,090	2,049	2,058	2,010	2,004	1,929	1,912	1,999	1,983	1,982	1,982
F	1,696	2,121	1,953	2,202	2,053	2,066	1,764	1,836	0,412	0,389	0,212	0,112	0,685	0,557	0,594	0,455

*Cálculo de Li₂O segundo a equação $Li_2O = (0,287 \times SiO_2) - 9,552$ (Tindle & Webb 1990), para as micas trioctaédricas, e segundo a equação $Li_2O = 0,3935 \times F_{1-326}$ (Tischendorf *et al.* 1997) para as micas dioctaédricas.

2.3 – FEIÇÕES MESOCÓPICAS E MACROSCÓPICAS GERAIS DOS GREISENS E ROCHAS ENCAIXANTES

A seguir são apresentadas as principais características mesoscópicas e macroscópicas dos granitos, greisens e epi-sienitos potássicos, com o objetivo de ilustrar melhor as relações geológicas entre os diversos litotipos estudados na malha de sondagem. Conforme discutido no item 2.2 (artigo submetido à RBG), os furos 2 e 12 foram escolhidos como representativos, respectivamente, das zonas de ocorrência dos greisens 1 e 2. No caso do greisen 3, será apresentado um perfil de detalhe do furo F21, escolhido como representativo da zona de ocorrência deste greisen.

2.3.1 – Granito piterlítico cinza

A fácies do Granito Água Boa que domina amplamente na borda oeste do corpo tem cores cinza a cinza rosada, é isotrópica, e exibe uma textura piterlítica grossa (Figuras 2.1a, 2.2), com fenocristais ovóides, grossos (até 2 cm) de feldspato alcalino em matriz média a fina. Localmente apresenta os fenocristais de feldspatos alcalinos envolvidos por coroas de plagioclásios. A textura piterlítica grada localmente para porfirítica ou seriada, grossa a média.

De modo geral, o granito piterlítico cinza é a variedade menos afetada pelos processos hidrotermais, contém hornblenda e biotita como principais fases máficas e conteúdos modais pouco expressivos de clorita. São classificados como álcali-feldspato-granitos ou sienogranitos. São provenientes dos furos situados nas porções central e sudeste da malha de sondagem: F2, F13, F21, F7 e F14 (ver Figura 2 do manuscrito da RBG).

O padrão de fraturamentos observado é muito heterogêneo, e onde ele é mais intenso o granito torna-se muito oxidado, com cores avermelhadas a amarronzadas. Os fraturamentos são milimétricos, com pequeno espaçamento entre si, e em geral formam ângulos entre 30° e 60° com o eixo vertical dos testemunhos, com planos subverticais em menor proporção. Normalmente estão preenchidos por quartzo, fluorita e clorita em proporções variáveis.

2.3.2 – Granito pórfiro

Constitui-se em uma das variações faciológicas do Granito Água Boa nesta borda do corpo, ocorrendo sob a forma de diques com espessura máxima de 3,5 metros. É uma rocha de cor marrom clara a escura, com textura porfirítica (Figura 2.1a, 2.2), onde fenocristais

médios a grossos de quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio e biotita estão imersos em uma matriz fina à base de quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio, biotita, minerais opacos, zircão, pistacita, alanita, fluorita e albita, conforme os estudos de microscopia ótica.

Ocorre nas porções central e leste da área estudada, mais precisamente nos furos F13, F14, F2 e F7. Em geral, o contato entre o granito pórfiro e o granito cinza é brusco, em ângulos que variam entre 45° e 60° com o eixo do testemunho. O contato superior é sempre marcado por uma borda de resfriamento no granito mais fino, constituída por minerais de granulação muito fina, não identificáveis mesmo ao microscópio ótico.

Além de estar restrita à borda centro-leste da malha, essa variedade não sofreu qualquer tipo de oxidação, estando associada tão somente ao granito cinza piterlítico.

Dentro de um nível de dique observa-se nitidamente uma variação textural, sendo que a granulação torna-se relativamente mais grossa nas suas porções mais centrais (Figura 2.1a).

2.3.3 – Granito piterlítico avermelhado

É a variação do granito piterlítico cinza mais comumente observada. Ocorre praticamente em toda a malha de sondagem, mas seus principais domínios situam-se nos furos F16, F9 e F21 (Figuras 2.1d, e, f).

A feição mais constantemente associada, e talvez a responsável pela forte oxidação do granito, é o intenso fraturamento presente em seus níveis de ocorrência no corpo. Os feldspatos alcalinos, principalmente, estão impregnados por hematita em diversos graus e, provavelmente, também encontram-se substituídos por argilo-minerais, o que confere ao granito cores vermelhas a amarronzadas (Figura 2.4). A hematita também ressalta as fraturas que cortam a rocha.

Em geral, essas fraturas estão preenchidas por hematita, clorita, quartzo e fluorita.

Os granitos avermelhados oxidados são desprovidos de hornblenda e quase sempre muito enriquecidos em clorita, que passa a ser o principal mineral máfico nessas zonas, pela desestabilização total da hornblenda e parcial da biotita.

2.3.4 – Granitos greisenizados

Os granitos greisenizados são litotipos intensamente afetados pelas transformações hidrotermais, porém em grau bem menor que os greisens. Ocorrem normalmente intercalados ou associados aos greisens 1 nos furos de sondagem (Figuras 2.1b, 2.3). Em geral os seus

contatos com os greisens são bruscos, exibindo ângulos de 60° (Figura 2.1b) ou, localizadamente, subortogonais com o eixo dos testemunhos.

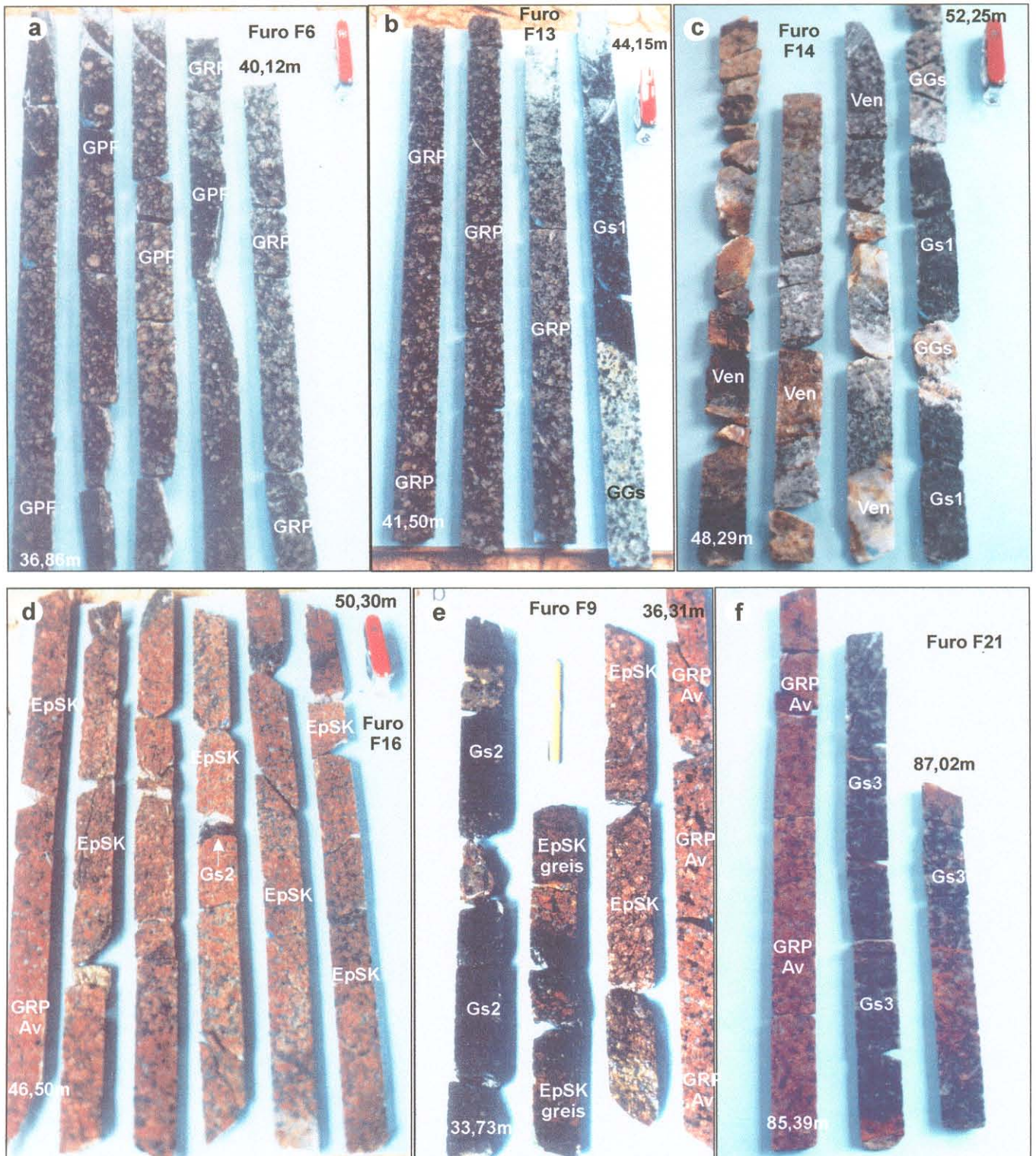


Figura 2.1. Feições mesoscópicas e macroscópicas gerais dos granitos, greisens e epi-sienitos potássicos da borda oeste do pluton Água Boa. **a.** relações de contato entre o granito piterlítico cinza (GRP) e o granito pórfiro (GPF); **b.** passagem do GRP para o granito greisenizado (GGs) e deste para o greisen 1 (Gs1); **c.** interdigitação do Gs1 com GGs e vênulas (Ven) de quartzo leitoso em zonas de intenso fraturamento; **d.** passagem do granito piterlítico avermelhado (GRP Av) para o epi-sienito potássico (EpSK), este último com cavidades preenchidas por quartzo, sulfetos e fluorita; **e.** passagem do GRP Av para o EpSK, epi-sienito potássico greisenizado (EpSKgreis) e greisen 2 (Gs2), em zona de intenso fraturamento e oxidação. A caneta marca um intervalo de extrema desagregação de rocha; **f.** passagem do greisen 3 (Gs3) para o GRP Av. As profundidades assinaladas marcam o topo e a base das seqüências de testemunhos de sondagem em cada furo.

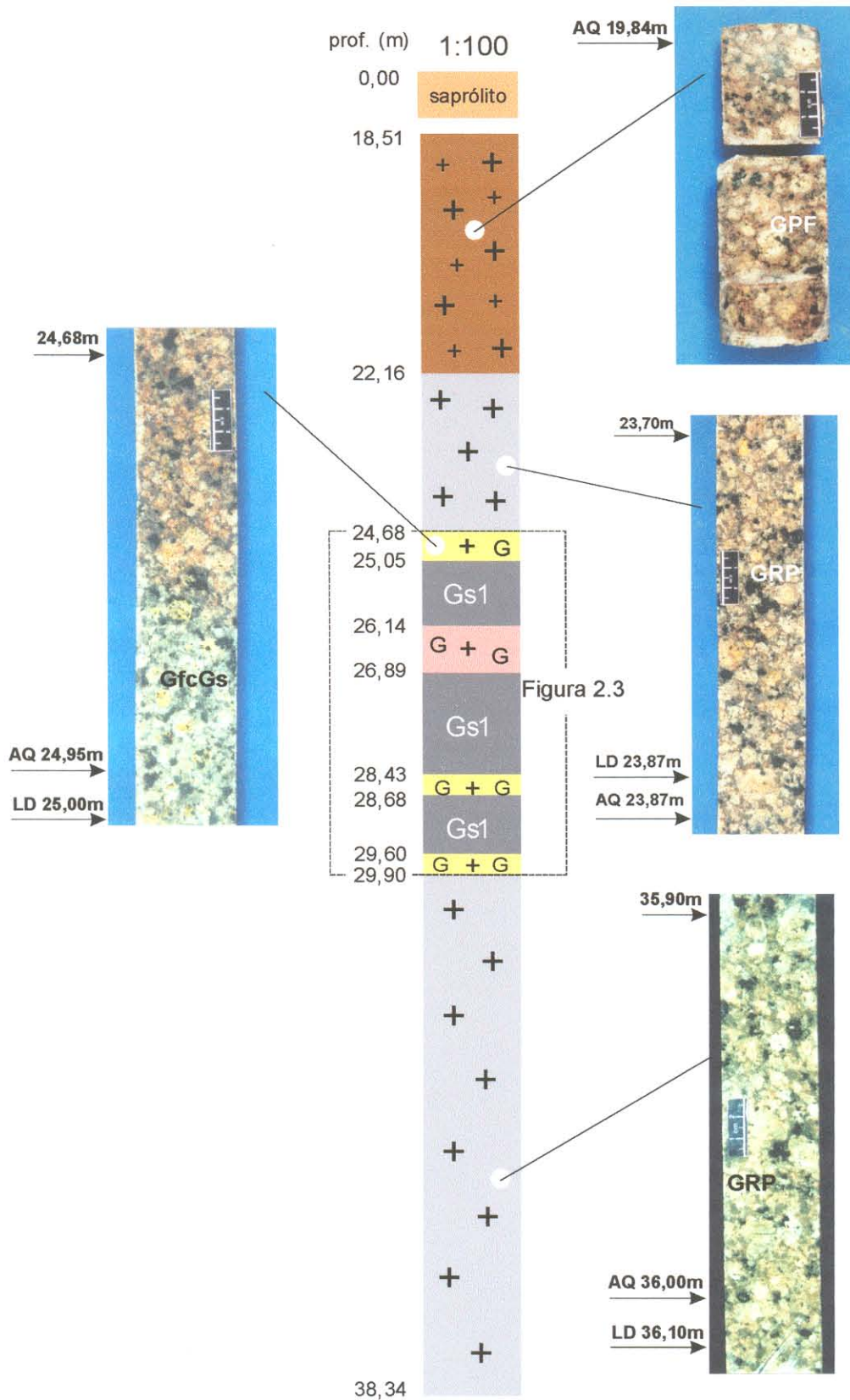


Figura 2.2. Perfil vertical do furo F2, representativo da zona de ocorrência do greisen 1, apresentando amostras do granito pórfiro, granito piterlítico cinza e granitos greisenizados encaixantes dos greisens. O retângulo marcado corresponde à zona greisenizada, detalhada na Figura 2.3. As setas marcam as profundidades dos testemunhos de sondagem, e indicam a localização de amostras com análises químicas em rocha total (AQ) e análises petrográficas (LD). AQ: análise química; LD: lâmina delgada; GRP: granito rapakivi; GPF: granito pórfiro; GfcGs: granito fracamente greisenizado; Gs1: greisen 1. A descrição completa do furo F2 é apresentada na página 59 (Figura 3 do manuscrito submetido à RBG).

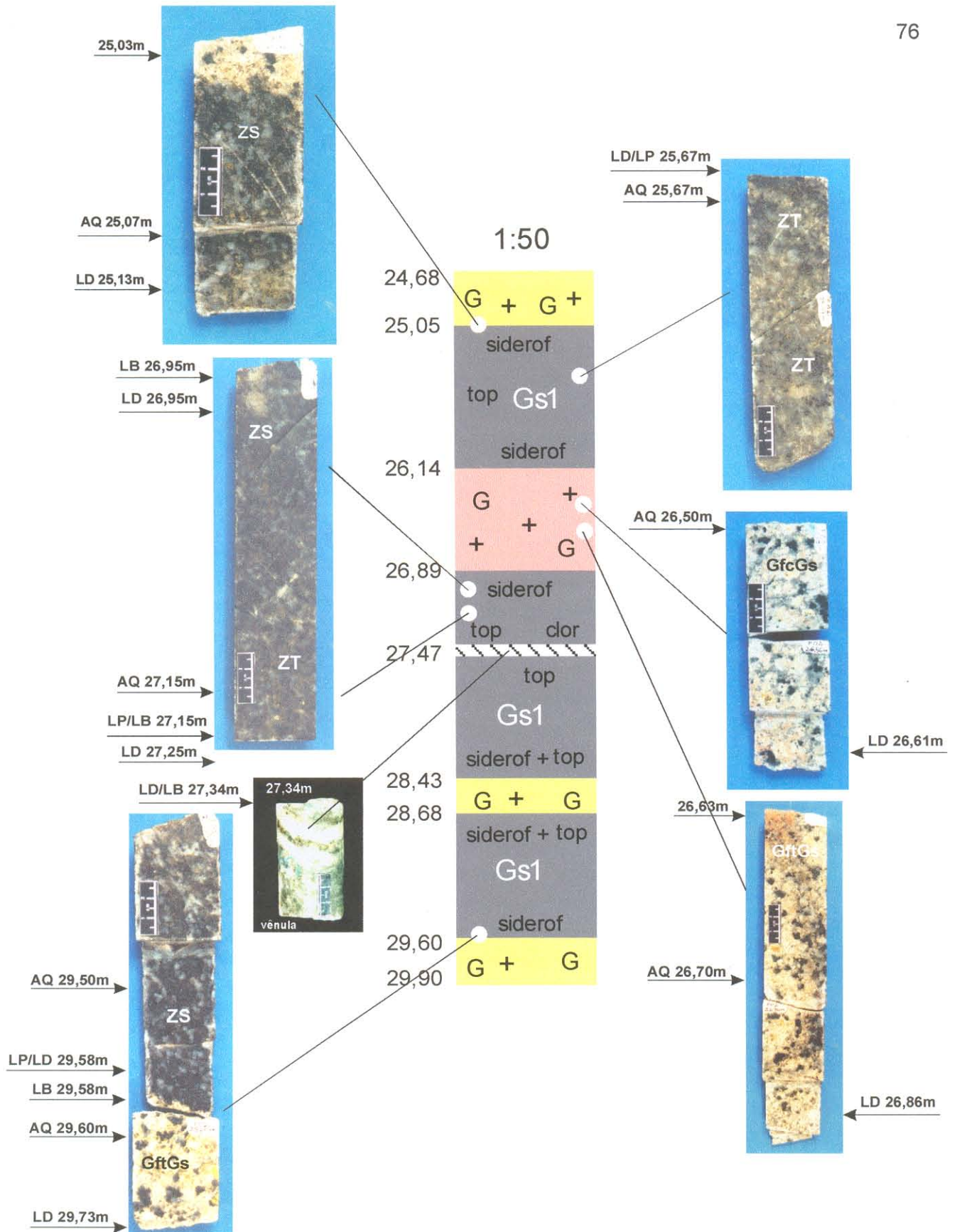


Figura 2.3. Detalhe da zona greisenizada do furo F2, apresentando amostras do greisen 1 e granitos greisenizados interdigitados, e da vênula de quartzo alojada no greisen. As setas marcam as profundidades dos testemunhos de sondagem, e indicam a localização de amostras com análises químicas em rocha total (AQ), análises químicas de minerais em microsonda eletrônica ou em microscópio eletrônico de varredura (LP), análises petrográficas (LD) e com estudos de inclusões fluidas (LB). LP: lâmina polida; LB: lâmina bipolida; GftGs: granito fortemente greisenizado. As demais simbologias conforme a Figura 2.2.

Os granitos greisenizados apresentam cores variando de cinza amarelado a esbranquiçado (Figuras 2.2, 2.3), resultantes da descoloração do granito piterlítico, e sua ocorrência está restrita às bordas central e sudeste da área estudada. Nestas zonas de interdigitação com os greisens 1, os granitos greisenizados ocorrem como lentes de dimensão decimétrica, confirmando o caráter heterogêneo dos processos hidrotermais greisenizantes.

2.3.5 – Epi-sienitos potássicos

São rochas de cor rosa a avermelhada, porosas, com grau de fraturamento variável, e forte hematitização dos feldspatos alcalinos (Figuras 2.4 e 2.5). Estas rochas ocorrem na porção sudoeste da malha de sondagem, nos furos F9, F12 e F16 (Figuras 2.1d, e; 2.4; 2.5).

A feição mais importante associada a esses domínios é a intensa formação de cavidades de dissolução no granito piterlítico cinza, por processos de lixiviação hidrotermal.

No caso extremo, representado pelo domínio do furo F16, a evolução do processo gerou rochas de cor vermelha tijolo (*red brick*), onde o grau de oxidação dos feldspatos alcalinos é muito grande, e o volume de quartzo na rocha resultante é muito pequeno, evidenciando uma mudança nas texturas originais do granito. Além do aspecto poroso resultante da grande quantidade de cavidades abertas, quando preenchidas, essas cavidades comumente apresentam uma associação de quartzo, pirita, clorita e fluorita (Figura 2.1d). Em alguns níveis, também ocorre albita preenchendo estas cavidades.

A maior ocorrência dos epi-sienitos potássicos, no entanto, é no furo F12, com uma seqüência contínua de aproximadamente 20 metros. A exemplo do que ocorre no furo F16, as texturas originais do granito foram modificadas. Nessa zona, várias intercalações de rochas brechadas são observadas, associadas aos níveis de maior quebraimento rúptil, onde fragmentos angulosos a sub-angulosos de feldspatos alcalinos, muito fraturados e hematitizados, estão “cimentados” por quartzo secundário (Figura 2.5). Neste furo, as cavidades são principalmente preenchidas por quartzo, sericita e argilo-minerais.

2.3.6 – Greisens

Os greisens associados ao Granito Água Boa, nos furos estudados, são controlados por juntas e estão localizados nas porções apicais do granito. Seguindo conceituação de Shcherba (1970), trata-se de endogreisens do tipo filoneano.

Os contatos com as rochas encaixantes geralmente são bruscos, segundo ângulos de 45° e 60° com o eixo vertical dos testemunhos de sondagem (Figuras 2.1b, e, f).

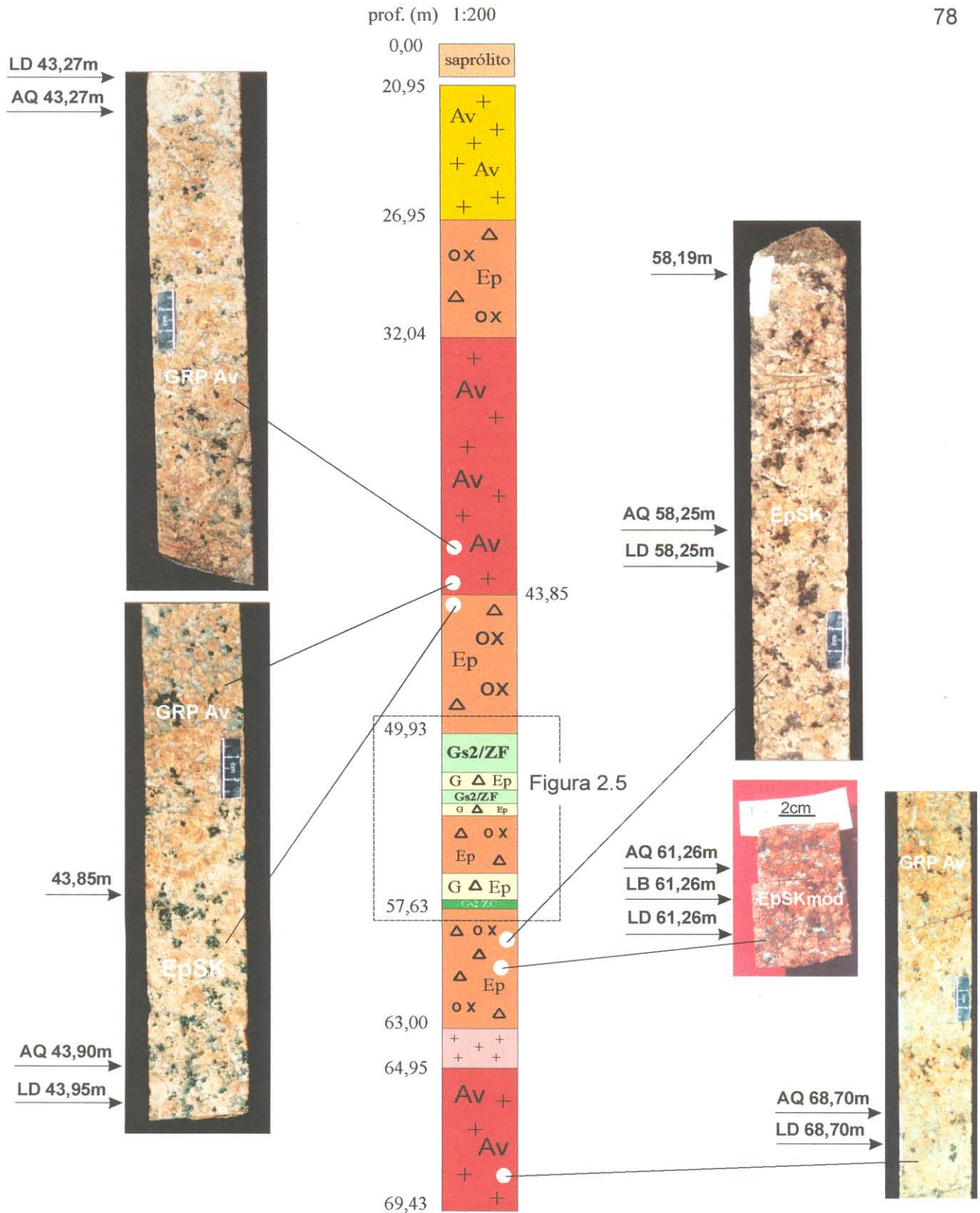


Figura 2.4. Perfil vertical do furo F12, representativo da zona de ocorrência do greisen 2, apresentando amostras do granito piterlítico avermelhado e epi-sienitos potássicos encaixantes dos greisens. O retângulo marcado corresponde à zona greisenizada, detalhada na Figura 2.5. As setas marcam as profundidades dos testemunhos de sondagem, e indicam a localização de amostras com análises químicas em rocha total (AQ), análises petrográficas (LD) e com estudos de inclusões fluidas (LB). AQ: análise química; LD: lâmina delgada; LB: lâmina bipolida. GRP Av: granito rapakivi avermelhado; EpSK: epi-sienito potássico; EpSKmod: epi-sienito potássico modificado. A descrição completa do furo F12 é apresentada na página 60 (Figura 4 do manuscrito submetido à RBG).

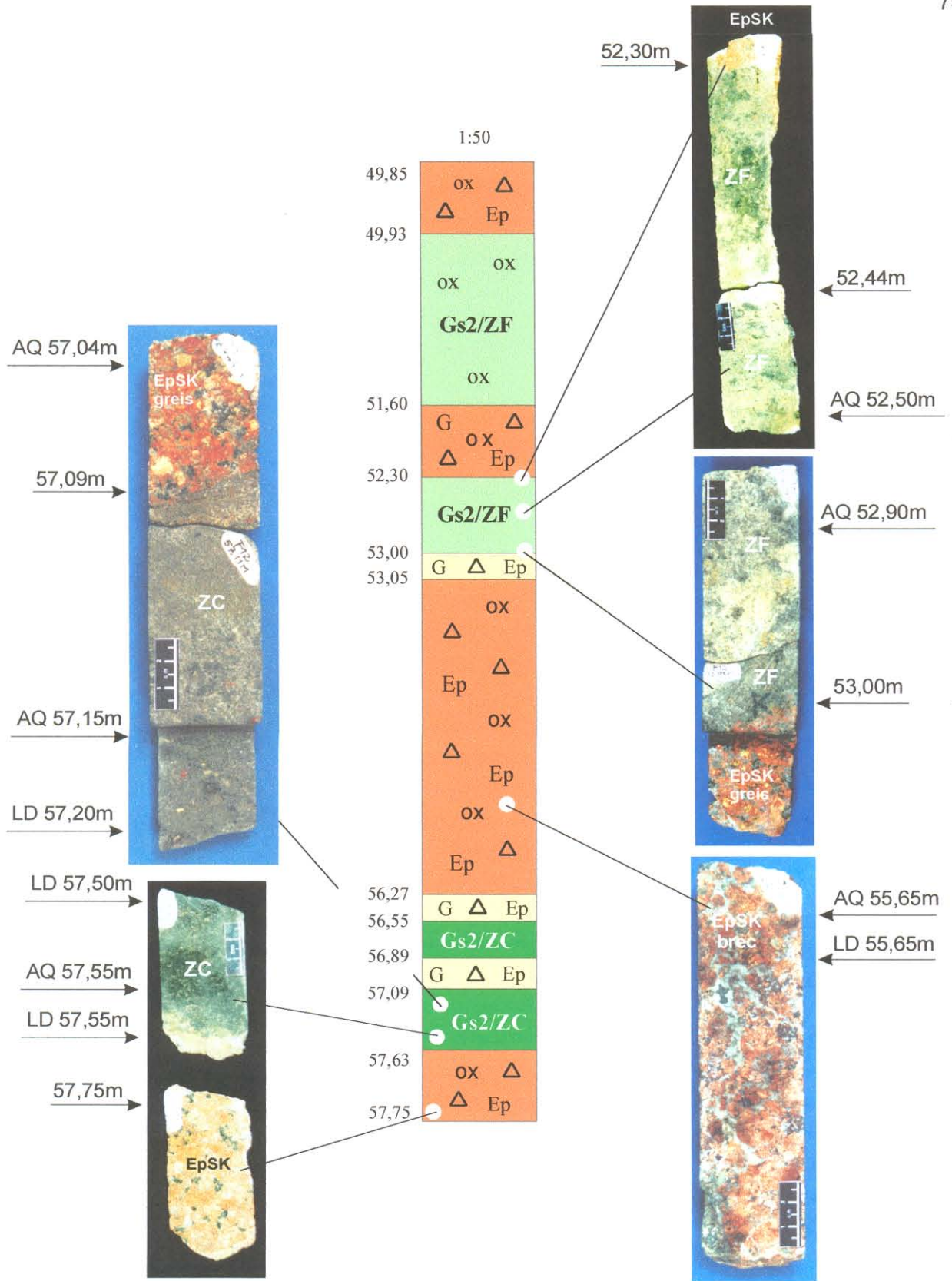


Figura 2.5. Detalhe da zona greisenizada do furo F12, apresentando amostras dos greisens 2 e epi-sienitos potássicos encaixantes. As setas marcam as profundidades dos testemunhos de sondagem, e indicam a localização de amostras com análises químicas em rocha total (AQ) e análises petrográficas (LD). AQ: análise química; LD: lâmina delgada. ZF: zona rica em fengita; ZC: zona rica em clorita; EpSK: epi-sienito potássico; EpSKbrec: epi-sienito potássico brechado; EpSKgreis: epi-sienito potássico greisenizado.

Ocorrem interdigitados com granitos greisenizados (caso do Gs1), com epi-sienitos potássicos (caso do Gs2) ou com granitos avermelhados (caso do Gs3), em zonas com espessura máxima contínua de 5 metros, e não raro em vênulas milimétricas a centimétricas encaixadas nos granitos. Nas zonas de maior fraturamento é muito comum também a ocorrência de vênulas de quartzo leitoso (Figuras 2.1c, 2.3) ou de rochas intensamente desagregadas e intensamente oxidadas (Figura 2.1e).

O greisen 1 é o que apresenta a maior expressão em área, formando zonas contínuas de até 5 metros, interdigitado com granitos greisenizados. Ocorrem na porção central e sudeste da malha de sondagem, principalmente nos furos F7, F2, F13 e na base do furo F14.

É uma rocha de cor preta a cinza escura (Figuras 2.1b, 2.3), com textura granular média, xenomórfica a hipidiomórfica, e composta essencialmente por quartzo, siderofilita marrom e topázio. Quantidades variáveis de esfalerita, pirita, calcopirita, cassiterita, covelita, zircão, fluorita, siderita e anatásio e, localmente, clorita e muscovita, complementam a mineralogia, estudada em detalhe na petrografia microscópica.

O greisen 2 ocorre, normalmente, como faixas ou veios de até 3,5 metros de espessura, interdigitado com os epi-sienitos potássicos (Figuras 2.1e, 2.5). Ocorrem na porção sul e sudoeste da malha, principalmente nos furos F12, F9 e F16.

É uma rocha maciça, de cor verde acinzentada escura a verde clara (Figura 2.5), com textura granular média xenomórfica, e variações locais para rochas de granulação mais grossa. A composição mineralógica essencial é quartzo, clorita e fengita. Zircão, fluorita, anatásio, esfalerita, pirita, calcopirita, galena, cassiterita e, localmente, berilo, complementam a mineralogia, estudada em detalhe na petrografia microscópica.

2.3.6.1 – Greisen 3

O greisen 3 (Gs3) não foi abordado no manuscrito submetido à RBG, mas também foi estudado em detalhe, assim como suas rochas encaixantes. O furo F21 foi escolhido como representativo da zona de ocorrência do Gs3, e um perfil vertical do mesmo é apresentado na Figura 2.6.

O Gs3 ocorre em faixas de, no máximo, 1,5 metro de espessura, interdigitado com granitos rapakivi avermelhados (Figuras 2.1f, 2.6). Ele foi detectado principalmente no furo F21, mas também ocorre, mais localizadamente, nos furos F9, F16, F13 e F14.

É uma rocha acinzentada a preta (Figura 2.1f), de granulação média, xenomórfica a hipidiomórfica, composta essencialmente por quartzo, fengita e fluorita. Siderofilita verde, clorita, topázio, cassiterita, esfalerita, rutilo, zircão e pirita complementam a mineralogia.

Um dos aspectos geológicos mais interessantes do F21 é a ocorrência de rochas dessilicificadas (profundidade de 39,03m-41,08m no perfil da Figura 2.6), similares aos epi-sienitos potássicos do furo F12, porém com intensa formação de albita e fluorita. A albita ocorre tanto como substituição dos feldspatos potássicos magmáticos como em cristais límpidos preenchendo cavidades juntamente com fluorita. Esta última também ocorre em fraturas. Estas texturas de dissolução de quartzo magmático e preenchimento tardio de cavidades são características de processos de epi-sienitização, mas a intensa formação de albita sugere que tais rochas sejam, na verdade, epi-sienitos sódicos (EpSNa). No entanto, estas rochas do furo F21 necessitam ser estudadas com maior detalhe, e, portanto, não serão mais abordadas dentro da presente tese.

Como será retomado adiante, durante os capítulos referentes aos estudos geoquímicos e de inclusões fluidas, uma das principais diferenças geológicas entre os três tipos de greisens refere-se às relações com suas encaixantes. Conforme foi ressaltado nas discussões acima, enquanto as rochas encaixantes do greisen 1 são granitos greisenizados amarelados a esbranquiçados (Figura 2.1b), e as encaixantes do greisen 2 são os epi-sienitos potássicos (Figura 2.1e), o greisen 3 ocorre associado a granitos avermelhados intensamente oxidados e fraturados (Figura 2.1f). A não ser a ocorrência local de rochas que aparentemente sofreram processos de dessilicificação (EpSNa?), no furo F21 não há evidências de formação de epi-sienitos potássicos como no furo F12, e isto é decorrente das diferenças composicionais entre os fluidos hidrotermais que originaram os greisens 2 e 3, conforme será discutido nos próximos capítulos. Um dos minerais mais marcantes e presentes em praticamente toda a extensão do F21 é a fluorita, ressaltando uma particularidade dos fluidos hidrotermais nesta área do granito.

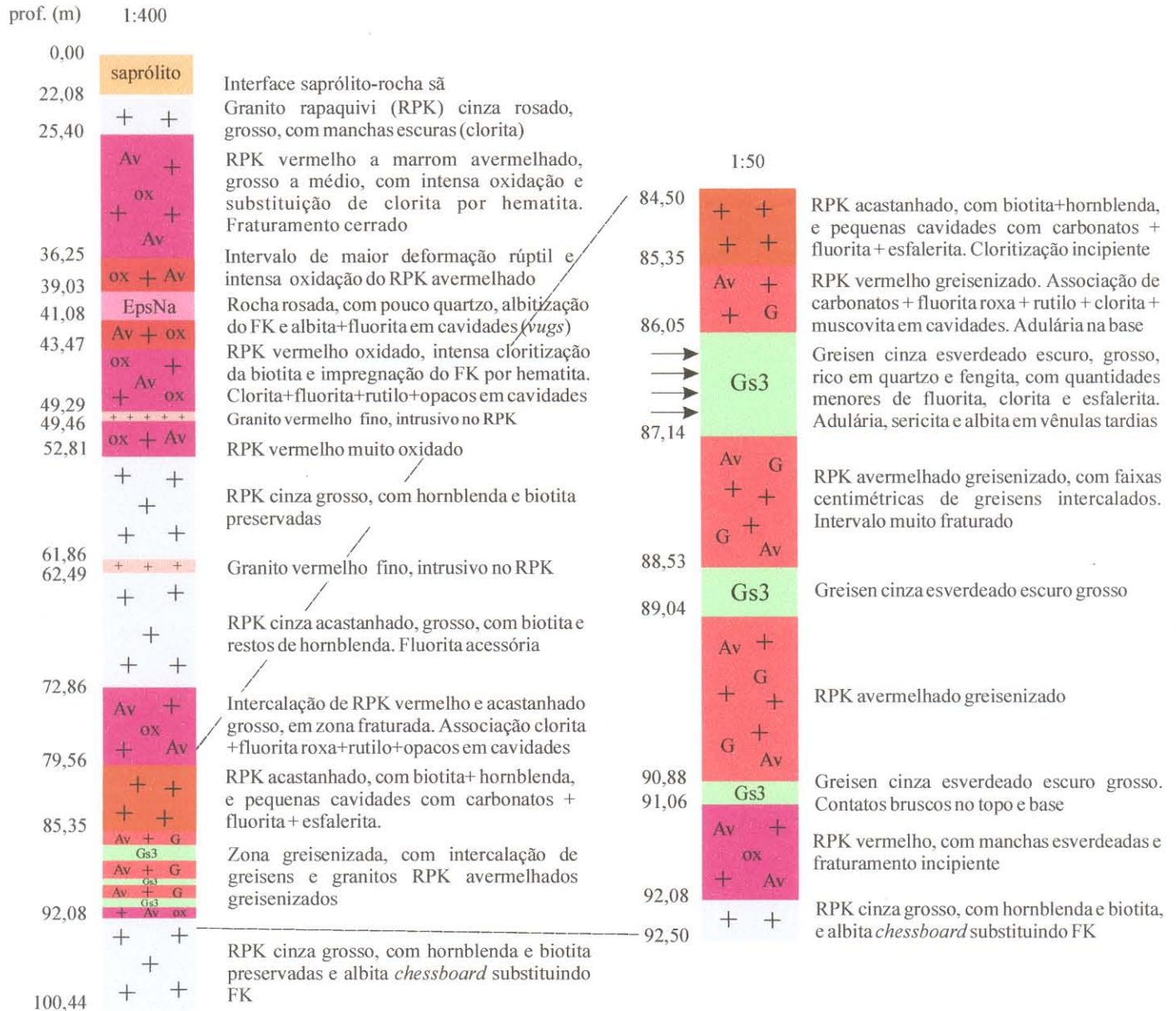


Figura 2.6. Perfil vertical do furo F21, representativo da área de ocorrência do greisen 3 (Gs3). As setas indicam a localização de amostras com análise modal (ver Tabela 2.2). RPK: granito rapakivi; Av: granito avermelhado; ox: zona de intensa oxidação; G: rocha parcialmente greisenizada; EpSNa: epi-sienito sódico. FK: feldspato potássico

2.4 – PETROGRAFIA MICROSCÓPICA DOS GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS

O principal objetivo deste item é complementar os dados sobre a petrografia microscópica dos greisens e epi-sienitos potássicos apresentados no manuscrito submetido à RBG, através de ilustrações das relações de contato e das suas associações mineralógicas. As ilustrações não ficaram restritas somente a amostras dos furos 2 e 12, uma vez que outros furos também foram estudados com o mesmo grau de detalhe. Além dos dados referentes aos greisens 1 e 2, também são apresentadas informações adicionais sobre o greisen 3 e sobre os epi-sienitos potássicos.

2.4.1 – Greisen 1 (Gs1)

O Gs1 é constituído basicamente por quartzo, topázio e siderofilita marrom, com esfalerita ocorrendo em quantidades significativas em várias amostras, podendo também ser considerada um mineral essencial na associação mineralógica desta rocha. Os estudos petrográficos de detalhe demonstraram a existência de uma zonação mineralógica interna no Gs1, definida pela predominância de siderofilita ou topázio nos perfis verticais dos furos de sondagem (vide Figura 2.3). No entanto, estes dois minerais não são mutuamente exclusivos, e ocorrem associados ao longo de todo o intervalo da zona greisenizada estudada (Figuras 2.7a, c).

As análises modais realizadas no Gs1 (Tabela 2.1) demonstram que, além daquelas amostras onde há um predomínio de siderofilita ou topázio, há algumas com conteúdos modais muito semelhantes entre estes dois minerais, confirmando a heterogeneidade composicional dos greisens estudados. A distribuição destas rochas no diagrama triangular de Kühne et al. (1972, modificado) (Figura 2.8) mostra que elas são ricas em quartzo, em geral com conteúdos maiores do que 55%. As duas amostras com quartzo < 50% (campo demarcado na Figura 2.8) pertencem a zonas de contato do greisen com granitos greisenizados, onde o Gs1 é extremamente rico em siderofilita. Estas mesmas amostras apresentam os maiores conteúdos de fluorita detectados no Gs1 (Tabela 2.1), o que parece ser uma característica marcante destas zonas de contato com os granitos greisenizados encaixantes. A fluorita, então, é a segunda fase mineral portadora de F no Gs1, além da siderofilita, em que foram detectados teores significativos de F, conforme será discutido adiante.

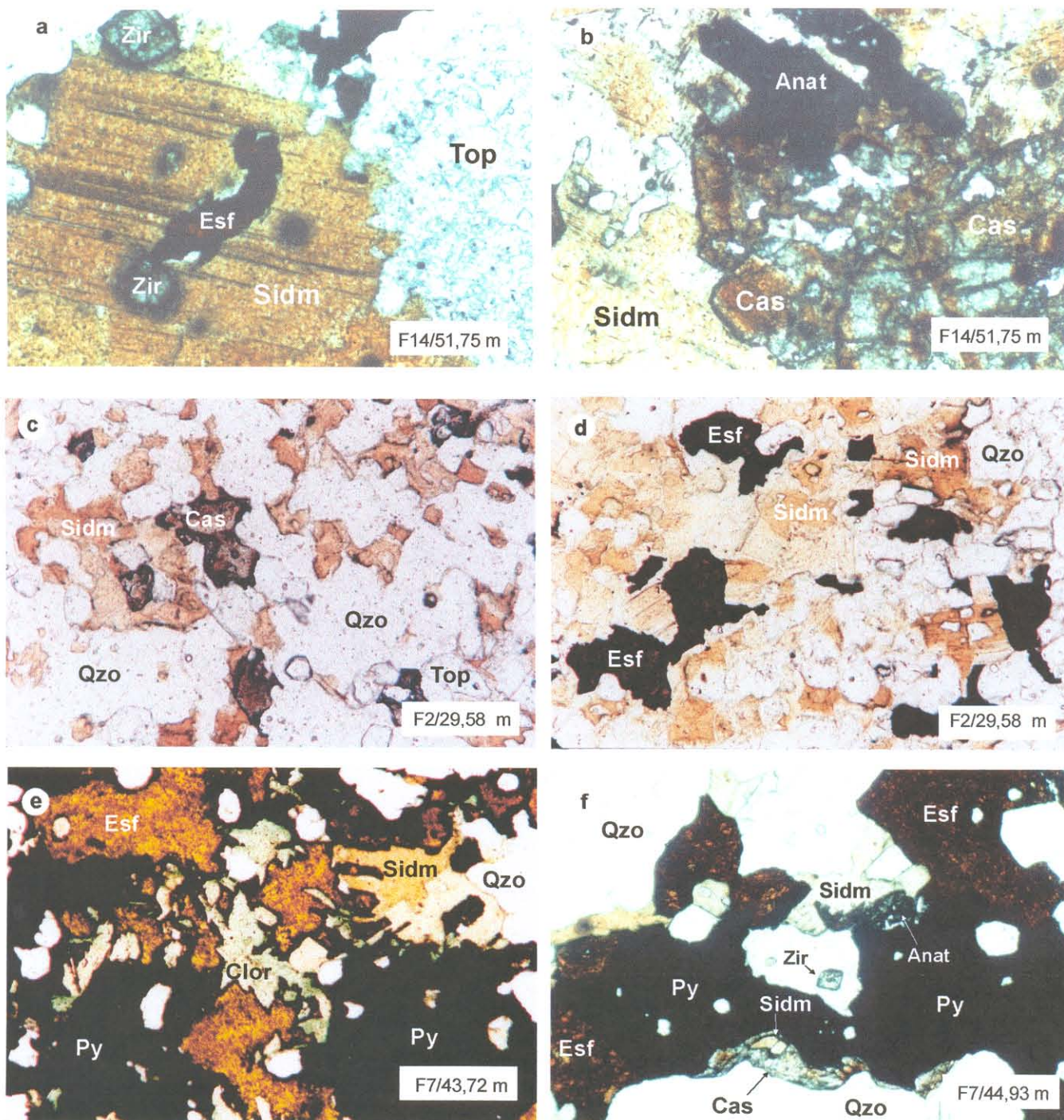


Figura 2.7. Associações minerais características do greisen 1. **Zona rica em topázio:** a. associação de siderofilita marrom (Sidm), topázio (Top), esfalerita (Esf) e zircão (Zir); b. associação de Sidm, cassiterita (Cas) e anatásio (Anat); **Zona rica em siderofilita:** c. associação de Sidm, quartzo (Qzo), Cas e Top; d. associação de Sidm, Esf e Qzo; e. associação de clorita (Clor), Esf, pirita (Py), Sidm e Qzo, preenchendo cavidades na rocha; f. associação de Qzo, Esf, Cas, Py, Sidm, Anat e Zir. Notar a ocorrência de cassiterita nos interstícios entre Qzo e Py, e as inclusões de Sid na Cas. A largura das fotomicrografias c e d é de 4,2 mm; a das outras corresponde a 1,05 mm. A identificação das amostras está marcada nas fotos. Fotos em nicóis paralelos.

Tabela 2.1. Composições modais dos greisens 1 (Gs1) associados ao Granito Água Boa, com contagem mínima de 1500 pontos por amostra.

Amostra	qzo	sidm	feng	clor	top	flt	cas	esf	sulf	anat	zir	carb	Classificação	Zona mineralógica
F02/25,13 ⁸ (AQ)	74,3	19,2		tr	3,5	tr	tr ^c	0,2	2,5	0,2	0,1		top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F02/25,67	67,8	5,7		0,4	17,4	tr	tr ^c	6,1	2,5	tr	tr		sidm-esf-top-qzo-Gs1	topázio
F02/25,67 [%] (AQ)	71,3	4,2		0,4	15,3	0,8	0,4 ^c	4,9	1,7 ³	0,6	0,1		sidm-esf-top-qzo-Gs1	topázio
F02/26,95 (IF) (AQ)	78,9	15,7		0,1	3,8	0,7	tr	0,5	tr	tr	0,3		top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F02/27,15 [%] (IF) (ME-MeV) (AQ)	57,3	12,9		tr	20,9	tr	1,1	5,4	1,9 ¹	0,2	0,1	0,1	esf-sidm-top-qzo-Gs1	topázio
F02/27,25	56,5	0,5	1,5*	5,9	24,4	0,3	0,6 ^c	5,2	4,5	0,2	0,1	0,1	esf-clor-top-qzo-Gs1	topázio
F02/27,34 (IF)	64,6	1,4		7,2	20,2	0,6	1,0	3,4	0,7	0,3	0,3	tr	esf-clor-top-qzo-Gs1	topázio
F02/28,40 (AQ)	63,5	13,0		tr	14,0	0,7	0,4	4,1	0,9	0,7	0,5	2,2	esf-sidm-top-qzo-Gs1	sidm = top
F02/29,58 (AQ)	55,9	30,7		tr	11,9	0,4	0,3	0,2	tr	0,1	0,5		top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F02/29,58 [%] (MeV)	63,0	22,0		tr	11,6	tr	1,0	0,6	tr	0,1	0,3		top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F07/43,72 [%] (ME-MeV)	69,6	16,3		1,0	8,6	0,8	0,2 ^c	2,2	0,3	0,4	0,2		esf-top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F07/43,72	71,6	10,5		2,1	6,9	0,8	tr ^c	7,1	0,7 ³	0,2	0,1		top-esf-sidm-qzo-Gs1	sidm = top
F07/43,98	56,2	10,6		tr	26,6	tr	tr ^c	4,2	2,3	tr	tr		esf-sidm-top-qzo-Gs1	topázio
F07/44,93	74,9	6,8		0,3	7,3	0,8	0,3 ^c	5,0	2,4	0,9	0,5	0,5	esf-sidm-top-qzo-Gs1	sidm = top
F13/43,66 (ME)	45,0	38,7		1,2	8,7	3,1	0,5	0,8	0,1	0,9	1,0	tr	top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F13/43,90 [%]	58,5	4,1	1,4*	0,4	24,6	0,4	0,5 ^c	7,6	2,0	0,1	0,1		sidm-esf-top-qzo-Gs1	topázio
F13/44,70	48,2	3,2	tr*	3,6	35,2	1,6	0,8	6,2	0,4	0,2	0,3		sidm-esf-top-qzo-Gs1	topázio
F13/44,70 [*]	59,4	1,1	tr*	2,3	26,8	0,8	1,5	6,3	0,8 ²	0,6	0,1		sidm-esf-top-qzo-Gs1	topázio
F13/45,70	58,8	23,0		0,5	14,8	0,4	tr ^c	1,4	0,6	0,1	0,2		esf-top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F13/45,70 [%] (ME)	60,4	21,6		0,2	12,1	0,5	0,7	2,0	1,8 ²	0,2	0,2		esf-top-sidm-qzo-Gs1	siderofilita
F13/45,80 (ME)	41,0	52,5		tr	2,9	1,3	0,7	1,0	tr	tr	0,6		top-qzo-sidm-Gs1	siderofilita
F14/51,10	75,5	4,0		tr	15,1	tr	0,8	4,2	tr	tr	0,1		sidm-esf-top-qzo-Gs1	topázio
F14/51,75	60,3	9,3		tr	20,1	0,2	1,8	6,9	0,7	0,2	0,5		esf-sidm-top-qzo-Gs1	topázio
F14/51,75 [%] (ME-MeV)	59,0	15,0		tr	18,4	tr	0,8	5,0	0,8 ⁴	0,4	0,5		esf-sidm-top-qzo-Gs1	sidm = top
F14/51,75 [*] (ME-MeV)	77,6	0,6	tr*	6,6	8,4	0,5	tr ^c	2,1	3,2 ⁴	0,2	0,2	tr	clor-top-qzo-Gs1	topázio

¹proporções modais semelhantes entre pirita e calcopirita, ²predomínio de calcopirita sobre pirita, ³predomínio de pirita sobre calcopirita, *mica branca fina associada a sulfetos + clorita (substituição?); ⁸1300 pontos; [%]2000 pontos; [#]2500 pontos; ^{F14/51,75}: lâmina polida; [°] finas "coroas" de cassiterita ao redor de sulfetos; **1,2**: clorita formada pela cloritização da siderofilita; ⁴galena associada à pirita e calcopirita; **(MeV)**: análises em Microscópio Eletrônico de Varredura; **(ME)**: análises químicas em Microsonda Eletrônica; **(AQ)**: análises químicas em rocha total; **(IF)**: estudos de inclusões fluidas. As abreviaturas dos minerais correspondem àquelas utilizadas nas ilustrações da Figura 2.7; feng: fengita; flt: fluorita; sulf: sulfetos de Cu, Fe e Pb; carb: carbonatos; sidm = top: amostra com conteúdos muito similares de siderofilita marrom e topázio; tr: traços.

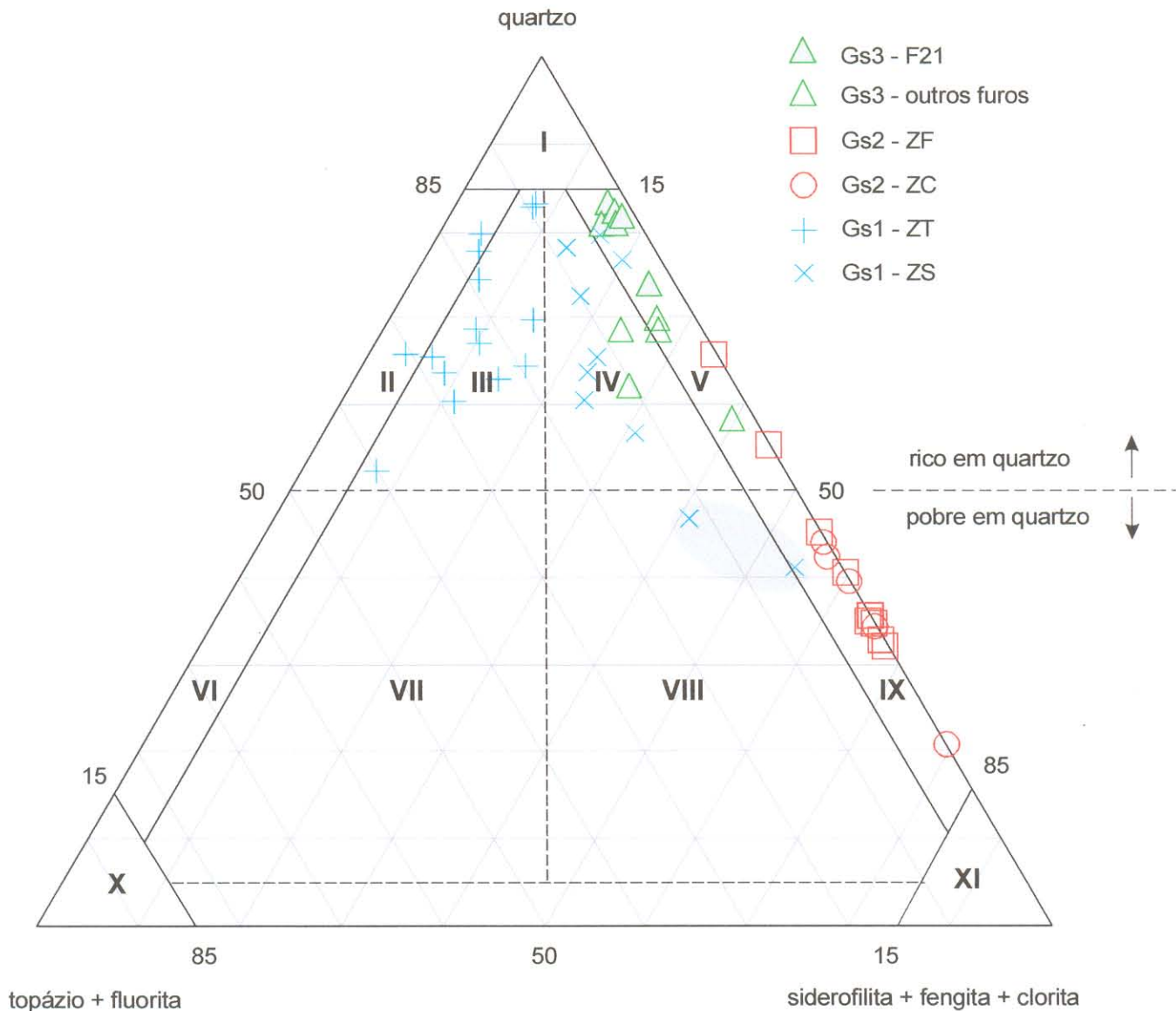
A siderofilita e o topázio apresentam uma correlação negativa nas amostras estudadas (Figura 2.9a), o que em princípio até poderia estar relacionado a processos de substituição mútua, como é sugerido por relações texturais em alguns locais (Figura 2.7a). Além disso, a siderofilita também apresenta uma correlação negativa com esfalerita (Figura 2.9b), apesar de não muito bem definida. Já topázio e esfalerita mostram uma correlação positiva (Figura 2.9c, e), o que torna a última um mineral importante na zona rica em topázio. A esfalerita ocorre em dois tipos textural e composicionalmente distintos: (a) em grãos com coloração vermelha escura (Figura 2.7d), relativamente mais ricas em Fe, conforme as análises químicas em microsonda eletrônica (capítulo adiante), e (b) em grãos ocre/laranja, quimicamente mais pobres em Fe. Esta última ocorre associada a clorita e pirita em cavidades (Figura 2.7e), e aparentemente está vinculada a uma geração mais tardia dentro da seqüência paragenética do Gs1.

A clorita não faz parte da associação mineralógica primária do Gs1, mas em zonas de fraturas ela substitui intensamente a siderofilita marrom (Figura 2.10e), além de preencher cavidades juntamente com sulfetos, como citado acima. Nas áreas de cloritização mais intensa, aparentemente há um incremento nos conteúdos de topázio, conforme indicado pelos dados modais (Tabela 2.1). Nos estudos de caracterização mineralógica em microscópio eletrônico de varredura, detectou-se a ocorrência de inclusões muito finas de clorita em topázio (Figura 2.10b), o que sugere uma associação genética entre a clorita e este topázio fino (20 μ m), em alguns locais do Gs1.

Anatásio e fluorita ocorrem seguidamente associados em cavidades ou como inclusões em outros minerais (Figura 2.10d). O anatásio (mineral do grupo do rutilo) foi assim definido em função de sua cor azulada escura característica, e análises químicas indicaram conteúdos significativos de Nb em sua estrutura.

A cassiterita ocorre em, pelo menos, dois tipos morfológicos distintos: (a) em grãos com dimensões > 1 mm, idiomórficos a hipidiomórficos, marrom avermelhados a incolores, associados a siderofilita, anatásio, esfalerita e quartzo (Figuras 2.7b, c; 2.10c), e (b) em cristais finos intersticiais (20-100 μ m), incolores a vermelho claros, formando delgadas "coroas" ao redor de sulfetos, topázio e quartzo (Figuras 2.7f; 2.10a, e, f). Ambos tipos apresentam um zoneamento irregular, tipo em "manchas", e um leve pleocroísmo. O zoneamento da cassiterita mais avermelhada é causado pela presença de pequenos conteúdos de Ti e Nb, enquanto a cassiterita incolor é quimicamente mais pura (Costi et al. 2000b; Anexo 5).

Inclusões de monazita em anatásio e cassiterita (Figura 2.10d) e de xenotímio em siderofilita, foram detectadas em microscópio eletrônico de varredura, e são responsáveis pela formação de halos pleocróicos nos minerais hospedeiros.



Campos:

- | | | | |
|-----|------------------------------|------|------------------------------|
| I | Quartzo-greisen | VII | Quartzo-mica-topázio-greisen |
| II | Topázio-quartzo-greisen | VIII | Quartzo-topázio-mica-greisen |
| III | Mica-topázio-quartzo-greisen | IX | Quartzo-mica-greisen |
| IV | Topázio-mica-quartzo-greisen | X | Topázio-greisen |
| V | Mica-quartzo-greisen | XI | Mica-greisen |
| VI | Quartzo-topázio-greisen | | |

Figura 2.8 . Distribuição dos greisens associados ao Granito Água Boa no diagrama triangular de Kühne et al. (1972, modificado). O vértice representado pelas micas, no diagrama original, foi adaptado para os filossilicatos (siderofilita + fengita + clorita), em função das associações minerais observadas nas amostras estudadas. Gs1: greisen 1; Gs2: greisen 2; Gs3: greisen 3; ZS: zona rica em siderofilita; ZT: zona rica em topázio; ZF: zona rica em fengita; ZC: zona rica em clorita. O campo demarcado corresponde às amostras da ZS nos contatos do Gs1 com os granitos greisenizados, onde o enriquecimento em siderofilita é extremamente alto. As amostras do furo 21 (F21) são as mais enriquecidas em quartzo do Gs3.

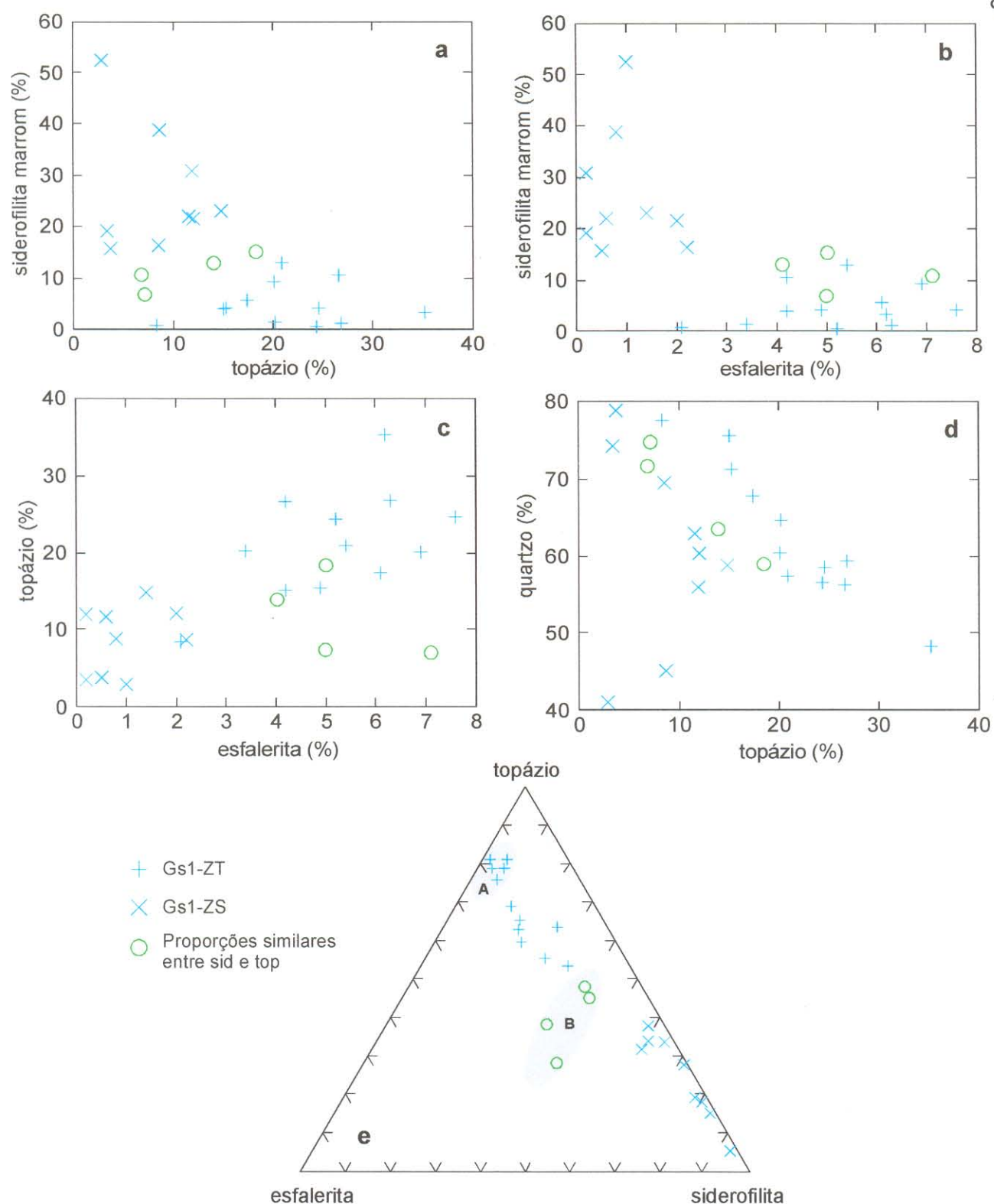


Figura 2.9. Diagramas de correlação entre minerais do greisen 1: **a.** correlação negativa entre siderofilita marrom e topázio; **b.** correlação negativa entre siderofilita marrom e esfalerita; **c.** correlação positiva entre topázio e esfalerita; **d.** correlação negativa entre topázio e quartzo. Este diagrama demonstra, na realidade, que para um mesmo conteúdo de quartzo as amostras da ZT são, obviamente, mais ricas em topázio. As duas amostras do canto inferior esquerdo situam-se nas zonas de contato do Gs1 com os granitos greisenizados; **e.** distribuição das amostras das zonas ricas em siderofilita e topázio, onde também se observa a correlação positiva entre topázio e esfalerita, e a correlação negativa entre siderofilita e topázio. O campo **A** abrange as amostras da ZT com intensa cloritização da siderofilita, e o campo **B** refere-se às amostras com proporções semelhantes de topázio e siderofilita.

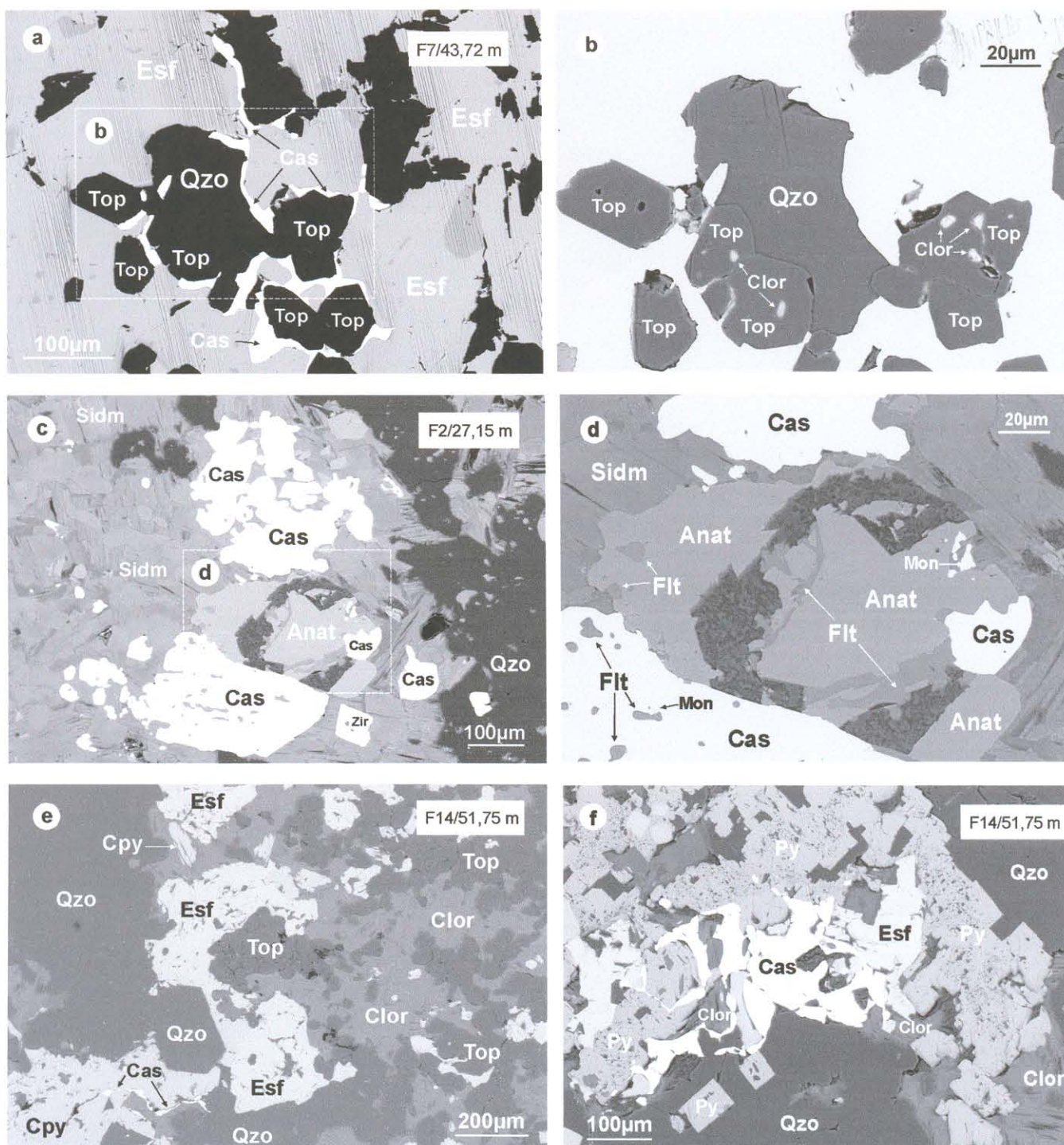


Figura 2.10. Aspectos texturais e associações mineralógicas do greisen 1. **Zona rica em siderofilita:** a. associação de esfalerita (Esf), topázio (Top), quartzo (Qzo) e cassiterita (Cas). Notar a ocorrência desta última como delgadas "coroas" envolvendo Qzo e Top; b. detalhe mostrando inclusões de clorita (Clor) em Top. **Zona rica em topázio:** c. associação de siderofilita marrom (Sidm), anatásio (Anat), zircão (Zir), Cas e Qzo; d. detalhe mostrando inclusões de monazita (Mon) e fluorita (Flt) tanto em Cas como em Anat; e. associação de clorita (Clor), calcopirita (Cpy), Qzo, Top, Cas e Esf em zona de intensa cloritização da Sidm. Notar a formação intersticial da Cas, em contato com Cpy, Clor e Qzo; f. associação de pirita (Py), Esf, Clor, Qzo e Cas, esta última em contato com todos os outros minerais. Imagens de elétrons retro-espalhados, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. As amostras estão identificadas nas imagens.

No Gs1 o quartzo ocorre como grãos anédricos, e com dimensões extremamente variáveis, sendo o mineral dominante na rocha. A Figura 2.9d ressalta um aspecto interessante das relações entre o quartzo e o topázio: aparentemente, há uma correlação negativa entre estes dois minerais, tanto na ZT quanto na ZS. Na amostra F2/27,25 m há evidências texturais de substituição de quartzo do greisen por topázio muito fino, o que talvez explique os menores conteúdos do primeiro nesta amostra (Tabela 2.1). Porém, não há formação preferencial de quartzo em uma determinada zona mineralógica, como fica evidente no diagrama de correlação.

2.4.2 – Greisen 2 (Gs2) e Epi-sienitos potássicos (EpSK)

A apresentação das características microscópicas destas duas unidades é feita em conjunto, uma vez que elas apresentam algumas similaridades texturais, e ocorrem associadas espacialmente nos testemunhos de sondagem. Uma das principais características petrográficas destas duas rochas é a ocorrência de quartzo poligonizado preenchendo cavidades de dissolução (*vugs*) (Figuras 2.11c, f). Além deste tipo morfológico, na zona rica em clorita (ZC) o quartzo também ocorre em grãos anédricos (Figura 2.11e), mas no geral o tipo euédrico é predominante. Cabe já ressaltar aqui, mesmo que estes dados sejam extensivamente discutidos nos capítulos seguintes, que a ocorrência de quartzo no EpSK é devida a processos de silicificação tardia que afetaram de diferentes maneiras os sítios de formação destas rochas, causando uma variação nos seus conteúdos de quartzo secundário. Além de quartzo, estas cavidades são preenchidas por sericita (Figura 2.11f), fluorita, sulfetos, clorita e, em alguns locais do furo F16, por albita.

No Gs2, tanto a fengita quanto a clorita ocorrem em dois tipos morfológicos: (a) em agregados lamelar-radiados (“em roseta”) grossos (Figuras 2.11a, b; 2.12a, c), e (b) em lamelas finas, em meio à “matriz” da rocha (Figuras 2.11b, d; 2.12b, c, d). Uma segunda característica muito comum destes filossilicatos, em ambas as zonas mineralógicas, é a sua ocorrência em intercrescimentos de lamelas, tanto nos tipos mais grossos (Figura 2.12a) quanto nos agregados finos (Figura 2.12e, f, h).

Este modo de ocorrência indica que a fengita e a clorita não são mutuamente exclusivas, da mesma forma que siderofilita e topázio no Gs1. A predominância do tipo de filossilicato permite a definição de zonas mineralógicas no Gs2; no entanto, estas zonas não são fisicamente contínuas como no caso do Gs1 (ver Figuras 2.4 e 2.5). As análises modais destes greisens (Tabela 2.2) demonstram que as zonas estão melhor caracterizadas no furo F12, com uma nítida predominância de determinada fase mineral ao longo de uma seção contínua de

testemunhos, enquanto que no furo F9 ocorre uma recorrência de zonas mineralógicas ao longo do perfil. Por outro lado, fica bastante evidente que, com exceção de duas amostras do furo F9, o Gs2 é mais empobrecido em quartzo do que o Gs1 e o Gs3 (Figura 2.8; Tabela 2.2; Figura 2.13), com conteúdos modais em geral menores do que 40%, alcançando os valores mais baixos na ZC.

A clorita e a fengita apresentam uma correlação negativa na zona rica em fengita (ZF), mas tal correlação não é tão evidente na ZC (Figura 2.13a). Por outro lado, os diagramas de correlação destes dois minerais com o quartzo indicam que não há formação preferencial do último em nenhuma das duas zonas mineralógicas (Figuras 2.13b, c, e). Nestes diagramas, a ZF e a ZC ficam bem individualizadas, e ficam também claras as suas diferenças composicionais em relação ao Gs3, em função de seus conteúdos diferenciados em quartzo e filossilicatos.

No Gs2, a cassiterita ocorre em dois tipos morfológicos: (a) em grãos alotriomórficos a hipidiomórficos, corroídos, vermelho escuros a incolores, com dimensões de 0,1 a 1 mm, associados a agregados finos de fengita e quartzo (Figuras 2.11d; 2.12, e (b) em grãos hipidiomórficos a alotriomórficos, corroídos, incolor a vermelho pálido, com dimensões entre 50 μm e 0,5 mm, associados a quartzo, pirita e sulfetos (Figuras 2.12e, h). Ambos tipos apresentam uma zonação irregular, e análises químicas demonstram que as zonas mais escuras são mais enriquecidas em Fe e Ti do que as incolores (Costi et al. 2000b). O estudo comparativo dos três greisens indica que a cassiterita é mais abundante no Gs2 do que no Gs1 e Gs3 (Tabelas 2.1 e 2.2).

A pirita é o sulfeto predominante na ZC (Figura 2.12g), enquanto que na ZF aparentemente há um predomínio de galena (Figuras 2.11b; 2.12c, d). Relações texturais sugerem que a galena é mais precoce do que a pirita (Figura 2.12g). Na ZF, há evidências da formação de galena como inclusão em fluorita, ambas preenchendo cavidades (Figura 2.12d). No geral, a fluorita é a única fase portadora de F nestes greisens, ocorrendo em quantidades muito pequenas (Tabela 2.2). Além desses dois sulfetos, na ZF (Tabela 2.2) há a formação de uma esfalerita amarelada com teores de Fe muito baixos, bem inferiores aos das esfaleritas do Gs1.

Zircão e rutilo são minerais presentes nas duas zonas mineralógicas, porém são mais freqüentes no furo F9. O rutilo ocorre em cristais prismáticos a quadráticos muito finos (5-10 μm), em meio aos intercrescimentos de clorita e fengita (Figura 2.12f), enquanto que o zircão é mais grosso (150-200 μm) sempre muito fraturado, e em geral euédrico (Figuras 2.12g, h). Cristais muito finos de berilo ocorrem associados a quartzo como preenchimento de cavidades tanto na ZF como na ZC.

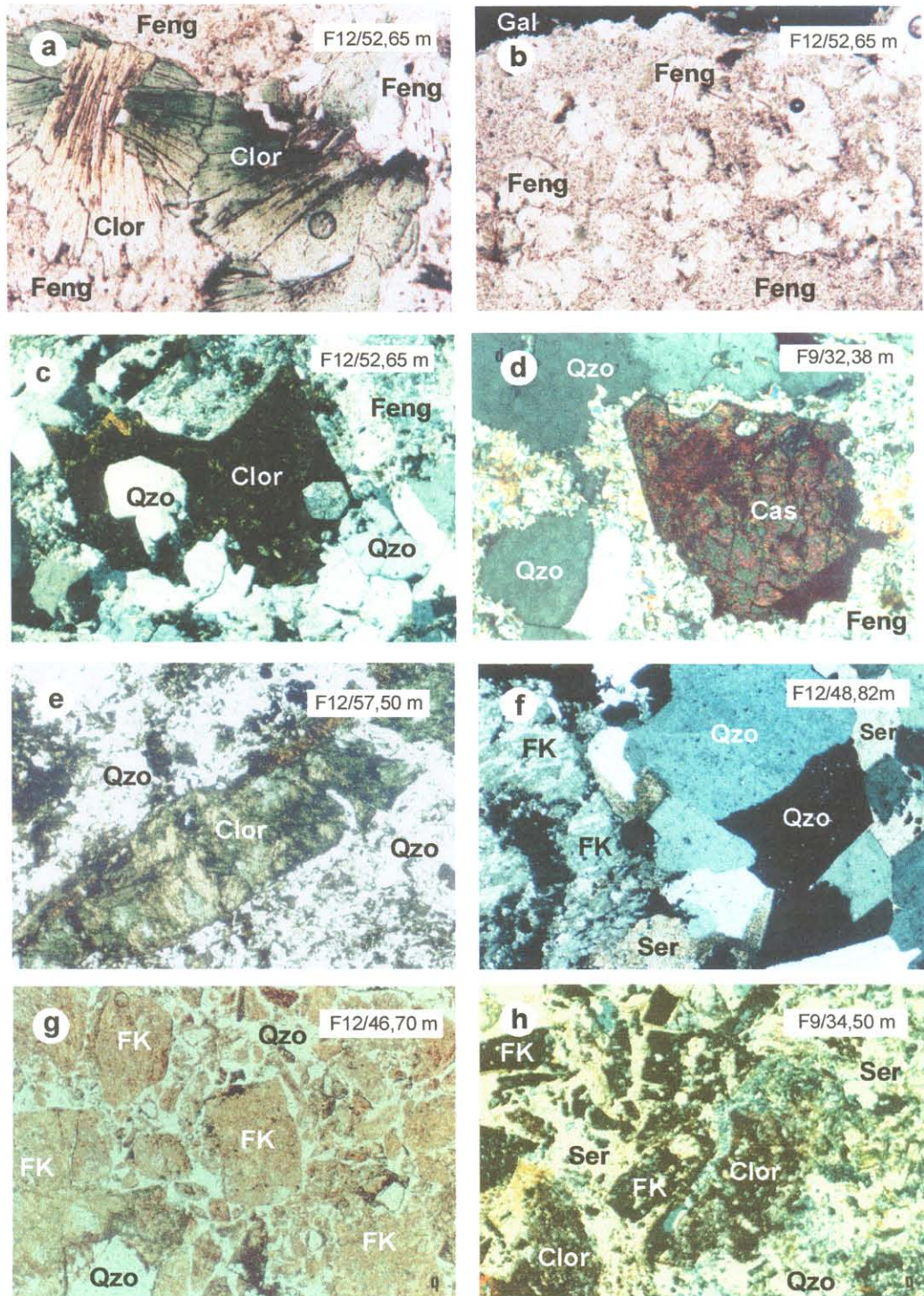


Figura 2.11. Aspectos texturais e mineralógicos do greisen 2 e do epi-sienito potássico. **Zona rica em fengita:** **a.** associação de fengita (Feng) e clor (Clor), a primeira tanto em agregados lamelar-radiados, quanto na matriz; **b.** associação de Feng e galena (Gal). Aqui, a fengita também ocorre nos dois tipos morfológicos; **c.** texturas de preenchimento de cavidades por Feng, Clor e Qzo, este último formando cristais euédricos poligonais; **d.** associação de Feng fina, Qzo e cassiterita (Cas). Notar as bordas corroídas do Qzo e Cas (bordas de reação?). **Zona rica em clorita:** **e.** pseudomorfo de clorita em cristal sub-anguloso de feldspato potássico (FK), associado a quartzo. **Epi-sienitos potássicos:** **f.** Qzo poligonal e sericita fina (Ser) preenchendo cavidades (*vugs*), associados a FK perfiticos hematitizados; **g.** aspecto textural do epi-sienito potássico brechado, onde cristais angulosos de FK hematitizados e cloritizados estão "cimentados" por Qzo secundário; **h.** aspecto textural do epi-sienito potássico greisenizado, formado pela associação de FK muito transformado, Ser, Clor e Qzo. Todas as fotomicrografias com largura de 4,2 mm, a exceção da foto **d**, com largura de 1,05mm. Fotos **a**, **b**, **e**, **g** em nicóis paralelos, as outras em nicóis cruzados. A identificação das amostras é marcada nas fotos.

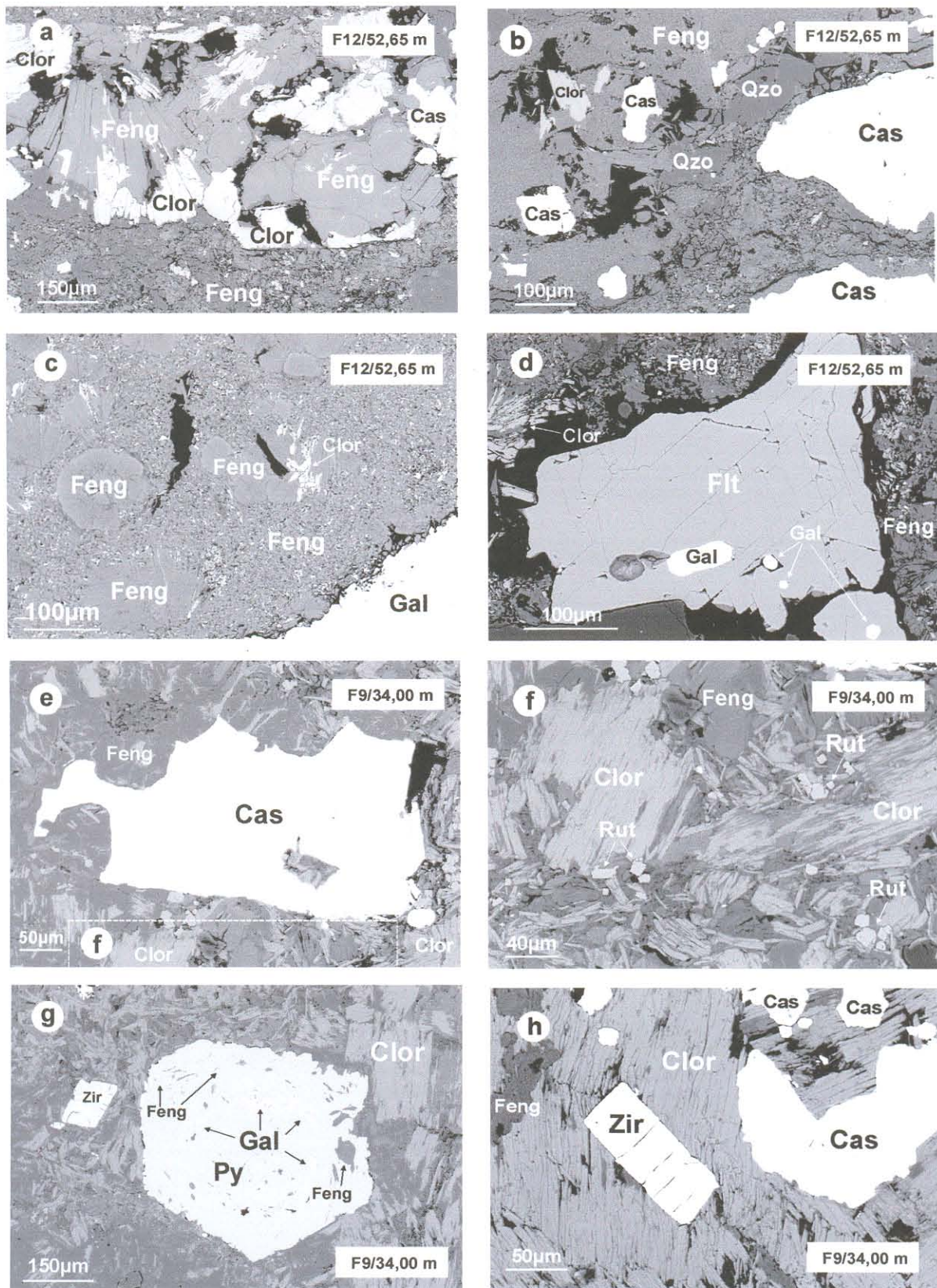


Figura 2.12. Feições texturais e associações mineralógicas do greisen 2. **Zona rica em fengita:** **a.** associação de fengita (Feng), clorita (Clor) e cassiterita (Cas). A fengita ocorre tanto preenchendo cavidades quanto na matriz; **b.** associação de quartzo (Qzo), Feng, Clor e Cas; **c.** associação de Feng, Clor e galena (Gal). Notar a ocorrência da fengita em agregados “em leque”; **d.** inclusão de Gal em fluorita (Flt), ambas preenchendo cavidade. **Zona rica em clorita:** **e.** associação de Clor, Feng e Cas; **f.** detalhe mostrando a formação de cristais muito finos de rutilo (Rut) em meio aos filossilicatos; **g.** associação de Clor, pirita (Py) e zircão (Zir). Feng e Gal ocorrem como inclusões concêntricas em Py; **h.** associação de Clor, Feng, Cas e Zir. Imagens de elétrons retro-espalhados, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. As amostras estão identificadas nas imagens.

Tabela 2.2. Composições modais de amostras dos greisens 2 (Gs2) e 3 (Gs3) associados ao Granito Água Boa, com contagem mínima de 1500 pontos por amostra.

Amostra	qzo	sidv	feng	clor	top	fit	cas	esf	sulf	rut	zir	ber	alb	adul	Classificação	Zona mineralógica
F09/32,28 [#]	53,2		5,2	22,8			3,7	tr	13,8 ⁴	0,5	0,4				feng-pyr-clor-qzo-Gs2	clorita
F09/32,38	50,9		25,7	15,8			2,5		4,3	0,5	0,3				clor-feng-qzo-Gs2	fengita
F09/33,73 (IF)	39,6		4,4	45,5			1,8		7,4	0,5	0,6	tr			feng-pyr-qzo-clor-Gs2	clorita
F09/34,00	31,7		31,2	27,6			3,1		5,9	tr	0,5	tr			pyr-clor-feng-qzo-Gs2	fengita
F09/34,00% (ME-MeV)	35,5		13,2	39,3			3,2		5,7 ³	1,2	0,9	0,8			pyr-feng-qzo-clor-Gs2	clorita
F12/52,65 (IF)	38,1		44,5	13,1			1,9	0,2	2,1		0,3	tr			clor-qzo-feng-Gs2	fengita
F12/52,65% (ME-MeV)	30,4		56,0	6,4		0,1	3,5	0,1	3,4 ⁴		tr				clor-qzo-feng-Gs2	fengita
F12/52,65% (ME) (AQ)	33,1		44,9	18,6		tr	1,6	0,2	1,4 ⁴		0,1	tr			clor-qzo-feng-Gs2	fengita
F12/52,74%	33,6		58,4	2,8			3,2		1,9	tr	0,1				qzo-feng-Gs2	fengita
F12/52,74% (AQ)	30,0		62,4	0,8		tr	3,8		1,9 ³	0,1	0,7				qzo-feng-Gs2	fengita
F12/57,43	32,1		7,4	32,5			3,8		23,4 ⁴		0,6				feng-pyr-qzo-clor-Gs2	clorita
F12/57,50%	17,4		19,6	46,4			2,5		13,4	tr	0,7				pyr-qzo-feng-clor-Gs2	clorita
F12/57,55% (AQ)	30,3		3,8	55,3		0,2	3,2		4,4	0,6	1,0	0,9			feng-pyr-qzo-clor-Gs2	clorita
F09/45,58%	56,8	0,2	3,3	35,3	tr	2,1	tr		0,2	0,8	0,3		1,0		feng-clor-qzo-Gs3	Gs3 x GRP AV
F09/59,61 & (ME)	59,1	11,9	13,8	6,1	2,9	4,0	tr	0,7	0,3	tr	0,3		0,9		sidv-feng-qzo-Gs3	Gs3 x GRP AV
F13/30,66	61,7	17,3	3,1	4,1	11,4	0,1	tr ^c	1,8	tr	tr	0,2				esf-top-sidv-qzo-Gs3	Gs3
F14/29,93	51,0	0,4	3,0	17,3	1,8	1,5		0,2	0,4	0,4			24,0		feng-clor-qzo-Gs3	Gs3 x GRP AV
F14/30,23	68,6	tr	14,4	7,9	tr	2,0	0,3	6,3	tr	0,1	0,4				esf-clor-feng-qzo-Gs3	Gs3 x GRP AV
F14/30,23%	57,1	tr	15,9	12,5	tr	1,1		2,9	1,7 ¹	tr	0,3		8,3		adul-clor-feng-qzo-Gs3	Gs3 x GRP AV
F21/86,15	78,8	0,6	13,0	1,2	0,3	1,2	2,4	1,0	0,2	0,4	0,4				feng-qzo-Gs3	Gs3
F21/86,15% (ME-MeV)	75,9	0,8	13,3	1,6	0,1	2,0	5,0	0,2	0,2 ³	0,1	0,5				cas-feng-qzo-Gs3	Gs3
F21/86,37 (IF)	78,0	0,2	11,8	4,4	0,2	2,6	0,1	0,9	0,7 ³	0,4	0,4		4,9 ^x		clor-feng-qzo-Gs3	Gs3
F21/86,42	73,4	tr	11,2	3,4	0,1	1,5		4,7	0,8	tr	tr				clor-esf-feng-qzo-Gs3	Gs3
F21/86,42%	78,4	tr	10,7	4,6	tr	3,4	0,3	0,9	1,0 ³	0,1	0,6				fluo-clor-feng-qzo-Gs3	Gs3
F21/86,82	63,4	tr	22,4	2,0	tr	3,4		7,7	0,7	0,1	0,1		tr	0,2	fluo-esf-feng-qzo-Gs3	Gs3

¹proporções modais semelhantes entre pirita e calcopirita; ³predomínio de pirita sobre calcopirita; ⁴galena associada à pirita e calcopirita; ^xalbita em veio; ^{8,3}1300 pontos; [#]2000 pontos; ^{F14/51,75} lâmina polida; ^{*}adulária associada a sericita em vênulas tardias; (IF): estudos de inclusões fluidas; (ME): análises químicas em microsonda eletrônica; (MeV): análises em microscópio eletrônico de varredura; (AQ): análises químicas em rocha total. As abreviaturas dos minerais equivalem àquelas utilizadas nas Figuras 2.11 e 2.14; sulf: sulfetos de Cu, Fe e Pb; ber: berilo; alb: albita; adul: adulária; tr: traços. Gs3 x GRP AV: zona de contato entre o Gs3 e o granito rapakivi avermelhado.

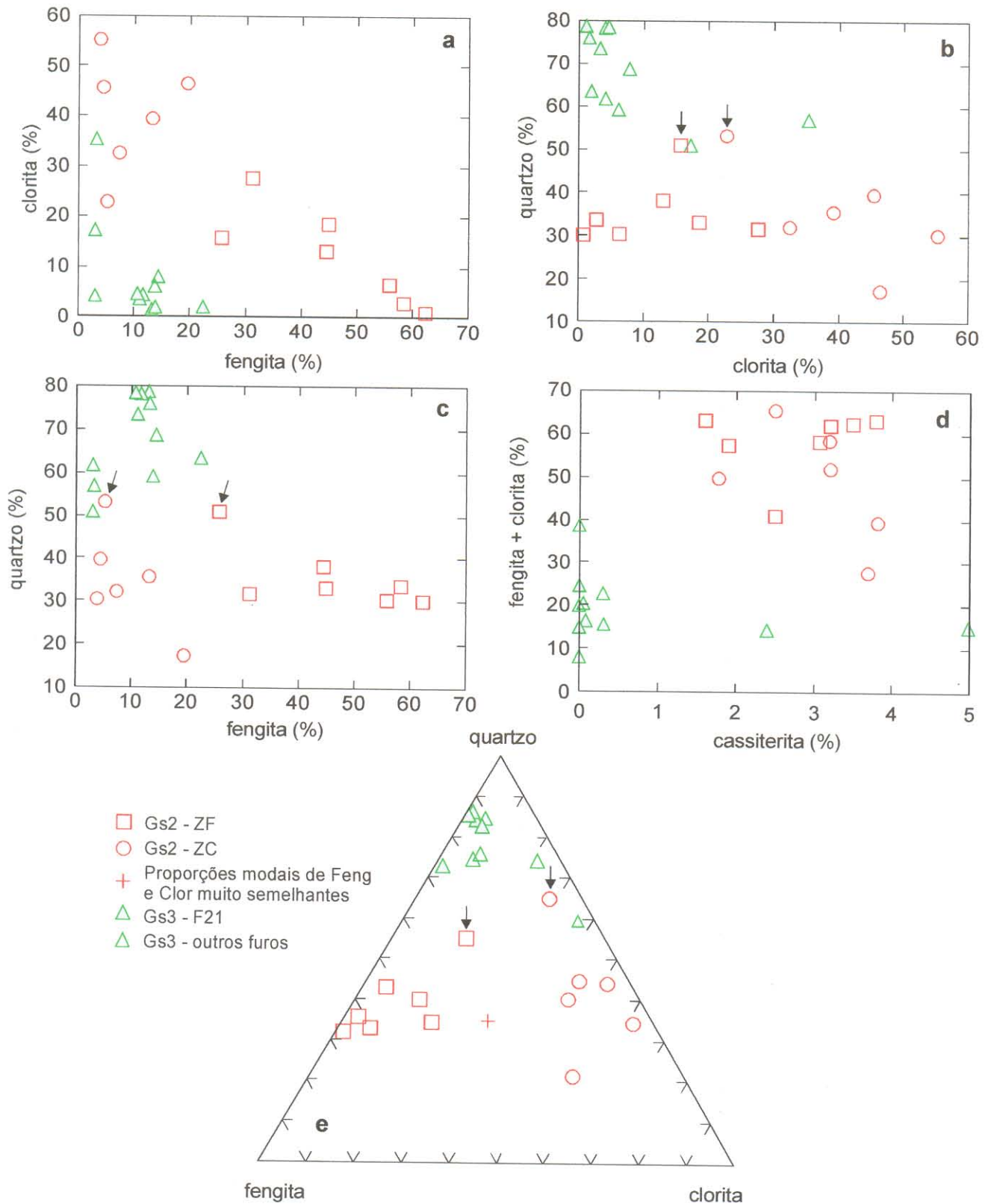


Figura 2.13. Distribuição das amostras dos greisens 2 e 3 em diagramas de correlação entre minerais. Estes diagramas, na verdade, ressaltam as principais diferenças mineralógicas entre os dois greisens, baseados nos seus conteúdos em fengita, clorita e quartzo. O Gs3 é rico em quartzo, como demonstrado em b, c e e, enquanto que as zonas ricas em fengita (ZF) e em clorita (ZC) ficam bem delimitadas nos diagramas em a, b, c e e. As setas indicadas marcam amostras do furo F9 com conteúdos em quartzo maiores que 50%, sendo exceções no caso do Gs2. A Figura d demonstra que o Gs2 é mais enriquecido em filossilicatos e cassiterita (com exceção de duas amostras) do que o Gs3.

Os epi-sienitos potássicos apresentam, quase sempre, cristais de feldspato potássico (FK) peritéticos muito hematizados e fraturados. Nas zonas de maior fraturamento, o EpSK encontra-se brechado, resultando em texturas onde cristais angulosos de FK hematizados e cloritizados encontram-se “cimentados” por quartzo secundário (Figura 2.11g). Nas zonas em que estas rochas também foram greisenizadas, os FK foram muito transformados para agregados finos de clorita \pm sericita e quartzo, formando pseudomorfos na rocha resultante (Figura 2.11h). Estes pseudomorfos também são comuns no Gs2, principalmente na ZC, em que agregados de clorita substituem cristais angulosos de FK, mas mantêm os seus contornos originais (Figura 2.11e).

2.4.3 – Greisen 3 (Gs3)

O Gs3 é constituído por quartzo, fengita, siderofilita verde, fluorita, topázio, clorita, cassiterita, esfalerita, pirita, rutilo, zircão e monazita. Esta associação mineralógica abrange praticamente todos os minerais existentes nos greisens 1 e 2 (Tabelas 2.1 e 2.2), com algumas particularidades locais.

O mineral predominante nitidamente é o quartzo, que ocorre em grãos anédricos, similarmente ao Gs1, e, juntamente com os filossilicatos, forma a mineralogia essencial da rocha. A composição do Gs3 fica bem caracterizada nos diagramas de distribuição dos greisens (Figuras 2.8 e 2.13), onde se ressalta seu enriquecimento em quartzo.

A siderofilita do Gs3 é verde clara a escura (Figura 2.14a), ocorrendo associada a fengita na forma de intercrescimentos lamelares (Figuras 2.14b, d). Conforme será discutido adiante, ela é relativamente mais enriquecida em Si e Al e mais pobre em Fe e F do que a siderofilita marrom do Gs1. Os dados modais mostram que, com exceção de duas amostras, a siderofilita ocorre em proporções menores do que 1% (Tabela 2.2). O principal filossilicato primário do Gs3 é a fengita, mais enriquecida em Fe do que a fengita da ZF e ZC do Gs2. Nas áreas de maior oxidação deste greisen, ocorre uma intensa cloritização das micas, formando uma clorita verde escura. Nestes agregados de clorita, é comum a ocorrência de zircão, esfalerita e rutilo, que se dispõem paralelamente às clivagens da primeira (Figura 2.14e, f).

Rutilo e, mais raramente ilmenita (ou ilmeno-rutilo), são os minerais de Ti do Gs3. O rutilo apresenta cor amarronzada a esverdeada escura, e seguidamente contém inclusões de fluorita e monazita (Figura 2.14d), enquanto que a monazita é também uma inclusão comum em cassiterita, causando halos pleocróicos nela (Figura 2.14g, h).

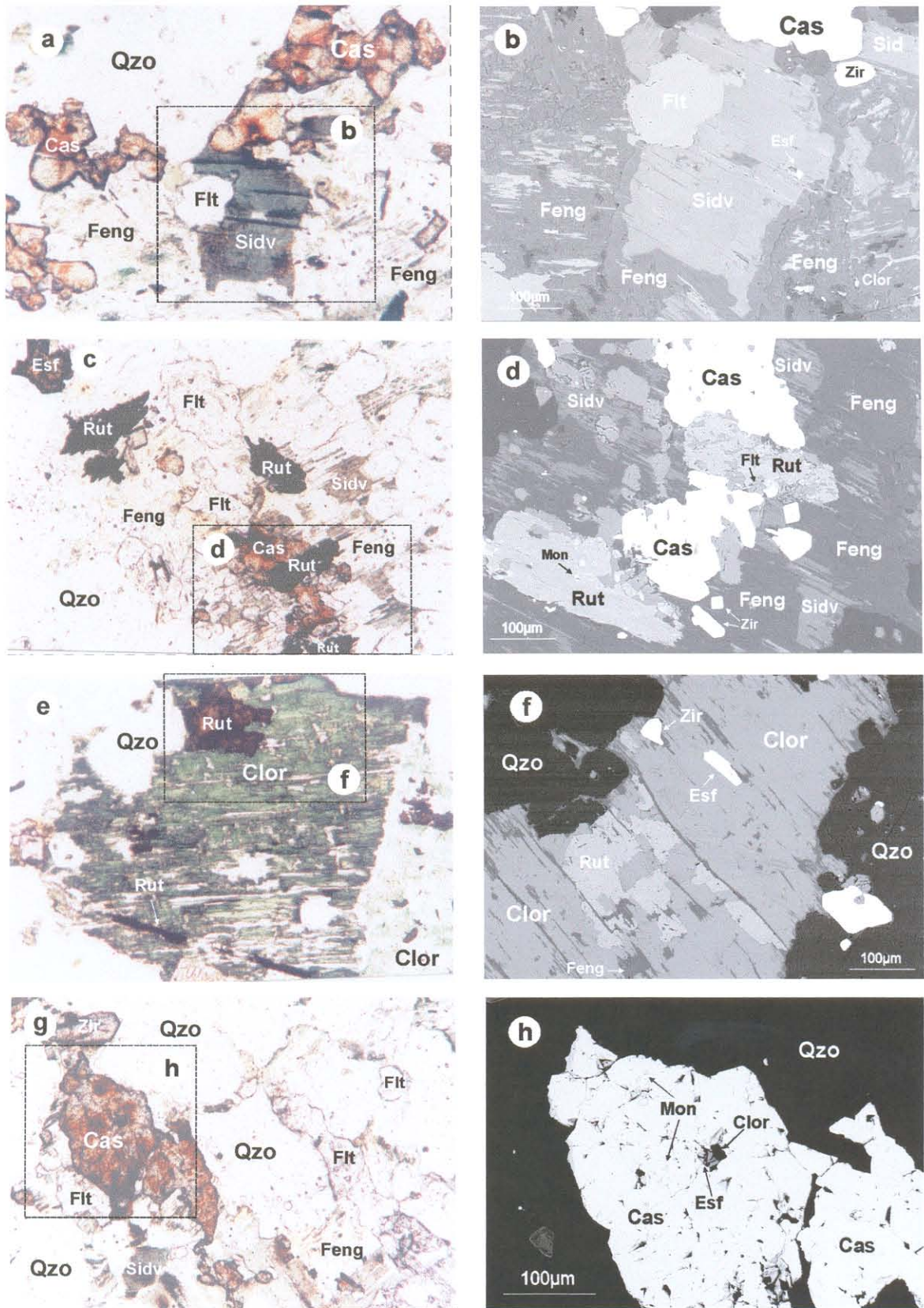


Figura 2.14. Aspectos texturais e associações mineralógicas do greisen 3 (Amostra F21/86,15m). a. associação de fengita (Feng), siderofilita verde (Sidv), quartzo (Qzo), fluorita (Flt), cassiterita (Cas) e zircão (Zir); b. detalhe mostrando a interdigitação entre Feng e Sidv, e a formação de clorita (Clor) como alteração dos filossilicatos. Notar a inclusão de esfalerita (Esf) paralela às clivagens da Sidv; c. associação de Qzo, Feng, Sidv, Cas, Flt, Esf e rutilo (Rut); d. detalhe mostrando as inclusões de Flt e monazita (Mon) em Rut, e a ocorrência de zircões euédricos; e. associação de Clor, Qzo e Rut, em uma porção cloritizada da amostra; f. detalhe mostrando a disposição do Rut e Esf paralelos às clivagens da Clor; g. associação de Qzo, Feng, Sidv, Cas, Zir e Flt; h. detalhe mostrando inclusões de Mon, Esf e Clor em Cas. a, c, e, g são fotomicrografias em nicóis paralelos, e com largura de 4,2mm, exceto a foto e, com largura de 1,05mm. b, d, f, h são imagens de elétrons retroespalhados obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

A fluorita é a principal fase portadora de F do Gs3, a despeito da ocorrência de uma amostra com conteúdos altos de topázio no furo F13 (Tabela 2.2). Ela ocorre tanto em cristais intersticiais grossos, < 1 mm (Figura 2.14a, c, g), quanto em diminutas inclusões em rutilo.

A esfalerita é semelhante àquela descrita como tardia no Gs1, porém não há dados composicionais para comparação. Comumente, ocorre em meio aos agregados formados por fengita e clorita, e seus conteúdos modais indicam que é o principal sulfeto da associação mineralógica deste greisen, seguida por pirita.

O zircão ocorre seguidamente euédrico, e em dimensões variáveis, de 1 mm a 50 μm (Figura 2.14d, f, g).

A cassiterita forma grãos alotriomórficos, com zonação irregular tipo “em manchas”, seguidamente em agregados irregulares, com feições de corrosão (Figura 2.14a, g). Algumas análises químicas indicam que as zonas mais escuras são resultantes de enriquecimento em Ti. Ocorre comumente associada a rutilo (Figura 2.14d), e apresenta inclusões de esfalerita e clorita em alguns locais (Figura 2.14h).

3 – DADOS COMPLEMENTARES SOBRE A QUÍMICA MINERAL DOS GREISENS

3.1 – INTRODUÇÃO

Os estudos de química mineral tiveram por objetivo a caracterização química das principais fases minerais constituintes dos greisens associados ao Granito Água Boa. Como já discutido em capítulo anterior, os minerais mais abundantes nos greisens são quartzo, filossilicatos e topázio ± fluorita. Estas fases constituem a ganga da mineralização estanífera associada aos greisens de Pitinga, enquanto que cassiterita, principalmente, e sulfetos de Fe, Cu, Pb e Zn, compõem a mineralização propriamente dita.

Sob um ponto de vista mais abrangente, a caracterização química destas fases minerais deveria fornecer subsídios importantes para as discussões acerca dos processos hidrotermais responsáveis pela formação dos greisens e, neste sentido, o estudo dos filossilicatos, principalmente as micas, é de grande relevância para o monitoramento das condições físico-químicas dos ambientes nos quais elas se formam.

No artigo submetido à RBG (item 2.2), foi apresentada a caracterização química das micas trioctaédricas do greisen 1 e das micas dioctaédricas do greisen 2. Neste capítulo, serão apresentados dados complementares sobre as composições químicas das cloritas dos três greisens estudados, bem como sobre as composições das micas do greisen 3, não abordado no manuscrito.

Além dos filossilicatos, também foram determinadas as composições químicas de cassiterita, esfalerita e minerais do grupo do rutilo. Estes dados serão apresentados como complemento da caracterização química geral da associação mineralógica dos greisens. Todas as análises químicas constam dos Anexos 1, 2, 3, 4, 6 e 7. Paralelamente às análises químicas realizadas em microsonda eletrônica, foi realizado um estudo de minerais em microscópio eletrônico de varredura (MEV), em que foram obtidas determinações químicas qualitativas, via EDS, em fases minerais não visíveis em microscópio ótico comum, ou em minerais não analisados por microsonda. Alguns destes dados também serão apresentados, com o intuito de melhor caracterizar a associação mineralógica dos greisens.

3.2 – MICAS TRIOCTAÉDRICAS

As discussões acerca das composições químicas das micas trioctaédricas dos greisens abrangerão a apresentação dos dados químicos das micas do Gs3, e uma reavaliação dos dados químicos das micas do Gs1, apresentados no texto submetido à publicação na RBG.

Uma das propostas feitas no referido texto é a de que havia uma nítida superposição composicional entre as micas trioctaédricas pertencentes às duas zonas mineralógicas do Gs1 (ver página 44), sugerido pela sua distribuição nos diagramas de cátions (Figura 6a até 6e do manuscrito; página 62). Porém, a reavaliação dos dados modais das amostras analisadas por microsonda, em conjunto com os dados obtidos dos estudos de inclusões fluidas, principalmente, e também dos estudos geoquímicos, permitem que se façam algumas novas considerações sobre a variação composicional destas micas:

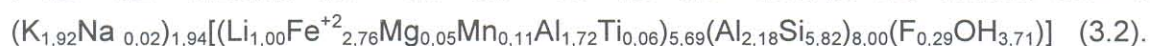
- (1) a realização de análises químicas em amostras de diferentes furos de sondagem, e a utilização dos dados químicos obtidos para a análise de variações composicionais das micas, introduz um grau de incerteza às interpretações, uma vez que as relações entre as zonas mineralógicas (ZS e ZT) não necessariamente são as mesmas nos diferentes furos, em função da heterogeneidade inerente aos processos hidrotermais;
- (2) a utilização de uma mesma simbologia para representar as duas amostras da ZS, por um lado, e as duas amostras da ZT, por outro, anulou a possibilidade de se discutir possíveis diferenças entre as duas amostras de cada zona mineralógica;
- (3) a discriminação das amostras pertencentes à ZS, F13/45,70 m e F7/43,72 m, e das amostras da ZT, F14/51,75 m e F2/27,15 m, através da utilização de simbologias diferentes (Figura 3.1), e a avaliação dos dados modais destas amostras (Tabela 2.1, página 85), possibilitou visualizar as diferenças entre as amostras de uma mesma zona mineralógica;
- (4) as análises modais referentes às amostras F7/43,72 m (10,5% Sidm e 6,9% Top) e F14/51,75 m (15% Sidm e 18,4% Top) (ver Tabela 2.1), não apresentadas na Tabela 2 do manuscrito, sugerem que estas duas amostras, por apresentarem conteúdos muito similares de siderofilita e topázio, não deveriam ser consideradas as mais representativas, respectivamente, de zonas ricas em siderofilita e em topázio. Por outro lado, as amostras F13/45,70 m e F2/27,15 m apresentam diferenças modais mais significativas entre estes dois minerais (Tabela 2.1), sendo mais representativas, portanto, da ZS e ZT;
- (5) uma vez que a maior precipitação de topázio está diretamente relacionada com a maior atividade do F dos fluidos a partir dos quais ele se forma, como será extensivamente discutido nos capítulos posteriores, poder-se-ia assumir, como hipótese de trabalho, com as ressalvas destacadas no item (1), que as amostras F2/27,15 m (ZT) e F13/45,70 m (ZS) estão alinhadas segundo um *trend* de diminuição da atividade do F dentro do sítio de formação do greisen 1. Por outro lado, as amostras F7/43,72 m e F14/51,75 m aparentemente não têm um comportamento claro em relação à atividade do F, como sugerido por seus conteúdos similares em siderofilita e topázio.

Segundo esta perspectiva, a comparação dos dados químicos da siderofilita marrom das duas amostras mais representativas da ZS e ZT do greisen 1, com aqueles da siderofilita verde do greisen 3 (Figura 3.1), indica que:

- a composição da siderofilita da ZT está mais próxima da composição ideal da Sid₁ de Sun & Yu (1999), enquanto que a siderofilita da ZS é mais enriquecida em ^{VI}Al, com composições tendendo à Sid₀ daqueles autores (Figura 3.1a). Por outro lado, a siderofilita verde do Gs3 apresenta composições muito próximas da Sid₀, em função de seus conteúdos relativamente mais altos em ^{VI}Al;
- o enriquecimento em ^{VI}Al ocorre às expensas do Fe⁺² nos sítios octaédricos destas micas, conforme a correlação negativa apresentada entre estes dois elementos (Figura 3.1b);
- a substituição do Fe⁺² por ^{VI}Al é acompanhada por um enriquecimento de Si nos sítios tetraédricos destas micas, e o *trend* resultante demonstra que a siderofilita verde do Gs3 é mais rica em Si do que a siderofilita marrom do Gs1 (Figura 3.1c);
- os teores calculados de Li das micas do Gs3 são, obviamente, maiores do que os das micas do Gs1, em função de seus maiores conteúdos em Si (Figura 3.1d);
- as substituições acopladas de Fe⁺² e ^{IV}Al por Li, ^{VI}Al e Si, conforme sugerido pela equação (11) (página 46), causam o aumento na vacância do sítio octaédrico (Figura 3.1e), com exceção das micas do F9/59,61 m, uma vez que o maior enriquecimento relativo em Li parece ter causado um aumento na ocupação octaédrica destas últimas;
- a siderofilita verde do Gs3 apresenta conteúdos relativamente menores em F do que a siderofilita marrom do Gs1 (Figura 3.1f), sendo que os teores mais baixos foram detectados na amostra F9/59,61 m. Isto sugere que há uma correlação negativa entre o F e o Li quando se compara as composições das micas dos dois greisens.

A distribuição das micas do Gs3 no diagrama Li-R⁺²-R⁺³ de Foster (1960c) (Figura 3.2a) e no diagrama Li-Al-M⁺² de Monier & Robert (1986b, modificado) (Figura 3.2b), demonstra que seus pontos se dispõem ao longo da junta Sid₁-Tri, juntamente com as micas do Gs1, onde também pode ser observado o maior enriquecimento relativo em ^{VI}Al e Li da siderofilita verde.

As fórmulas estruturais da siderofilita verde de amostras representativas do F21 e F9 são, respectivamente:



Na Figura 3.3a é mostrado o comportamento da siderofilita marrom nas duas zonas mineralógicas do Gs1 e da siderofilita verde do Gs3, representadas por composições rebatidas no plano Li = 0 do poliedro de Sun & Yu (1999). A amostra da ZT representa as composições mais ricas em Fe⁺² e mais empobrecidas em ^{VI}Al, Si e Li, enquanto que as amostras da ZS e do

Gs3 indicam um *trend* de enriquecimento em ^{VI}Al , Si e Li, com empobrecimento acoplado em Fe^{+2} e diminuição da ocupação octaédrica.

No diagrama da Figura 3.3b também foram lançadas as composições aproximadas das três amostras representativas do Gs1 e Gs3, onde a seta indica a variação composicional entre as micas estudadas. Neste diagrama também fica evidente que a siderofilita verde faz parte do mesmo *trend* evolutivo global das micas trioctaédricas do Gs1, cujo principal mecanismo é representado pela equação (11) (página 46).

A avaliação conjunta dos dados químicos das siderofilitas, subsidiada por dados obtidos nos estudos de inclusões fluidas e geoquímicos, conforme serão discutidos adiante, indica que a evolução das micas trioctaédricas do Gs1 e Gs3 foi controlada principalmente pela atividade de F dos fluidos hidrotermais responsáveis pela formação dos dois greisens. Entre a zona rica em topázio (ZT) e a zona rica em siderofilita (ZS) do Gs1, há uma nítida diminuição na a_{HF} , o que causa uma diminuição nos conteúdos de topázio. Por outro lado, a concentração de F foi ainda menor no fluido responsável pela formação do Gs3, como constatado pelos conteúdos muito baixos de topázio, formando fluorita como a principal fase de F na associação mineral. Ao que tudo indica, a atividade do F no Gs1 parece ter sido muito mais controlada pela formação do topázio do que propriamente pela incorporação de F na estrutura da siderofilita, uma vez que não há diferenças significativas nos conteúdos deste elemento entre as micas das duas zonas mineralógicas. Contudo, a siderofilita verde apresenta-se nitidamente mais empobrecida em F do que a siderofilita marrom. Desta forma, a diminuição das concentrações de F nos fluidos possibilita a maior substituição de Fe^{+2} por Al^{+3} e Li nos sítios octaédricos, e um enriquecimento acoplado de Si^{+4} nos sítios tetraédricos destas micas. Conforme será extensivamente discutido nos capítulos seguintes, a variação composicional entre as micas trioctaédricas do Gs1 e Gs3 foi resultante das mudanças composicionais dos fluidos hidrotermais durante a formação dos diferentes greisens de Pitinga. Especificamente no caso destes dois greisens, a variação da atividade de F parece ter exercido um papel fundamental nas trocas químicas responsáveis pelos *trends* evolutivos das micas trioctaédricas.

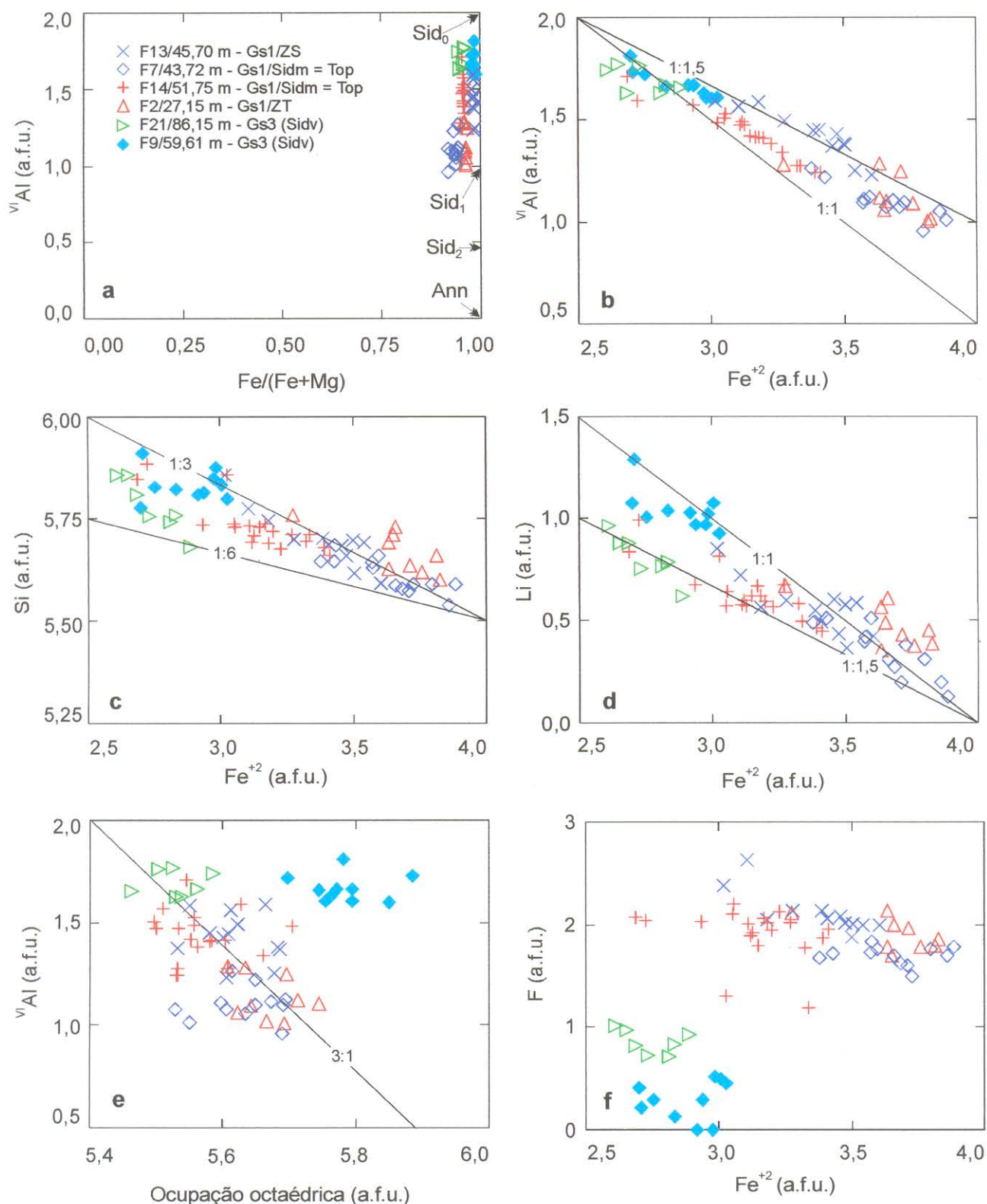


Figura 3.1. a. Distribuição das micas trioctaédricas dos greisens 1 (Gs1) e 3 (Gs3) no diagrama ^{VI}Al x $Fe/(Fe+Mg)$ de Guidotti (1984, modificado). As amostras estão identificadas pelas legendas em a. Membros conforme Sun & Yu (1999): Ann = annita; Sid₀, Sid₁, Sid₂ = variedades de siderofilita; b. até f. diagramas de correlação de cátions das micas estudadas. ZS = zona rica em siderofilita; ZT = zona rica em topázio; a.f.u. = átomos por fórmula unitária. As composições dos membros são conforme a Figura 6 (página 58).

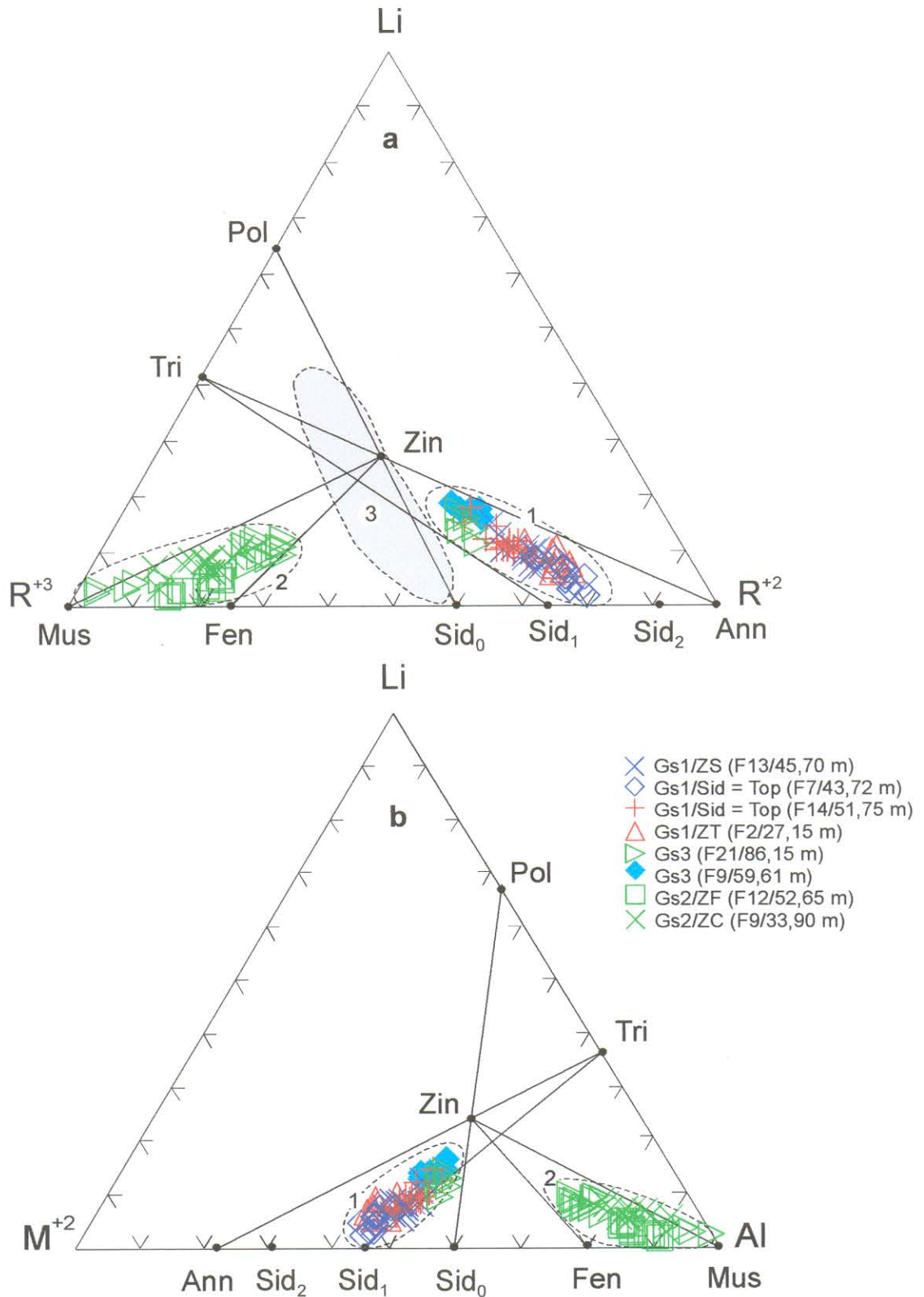


Figura 3.2. Distribuição das micas trioctaédricas e dioctaédricas dos greisens associados ao pluton Água Boa: **a.** no diagrama Li - R^{+2} - R^{+3} (Foster 1960b, modificado); **b.** no diagrama Li - Al - M^{+2} (Monier & Robert 1986b, modificado). Campos: **1.** micas trioctaédricas dos greisens 1 e 3; **2.** micas dioctaédricas dos greisens 2 e 3; **3.** série siderofilita - polilitonita (Foster 1960b). As amostras estão identificadas segundo a legenda acima. $M^{+2} = R^{+2} = Fe^{+2} + Mg + Mn$; $R^{+3} = {}^{VI}Al + Ti^{+4}$; $Al = {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$; Ann = annita; Pol = polilitonita; Tri = trilitonita; Zin = zinnwaldita; Fen = fengita; Mus = muscovita; Sid₀, Sid₁ e Sid₂ = variedades de siderofilita, conforme Sun & Yu (1999).

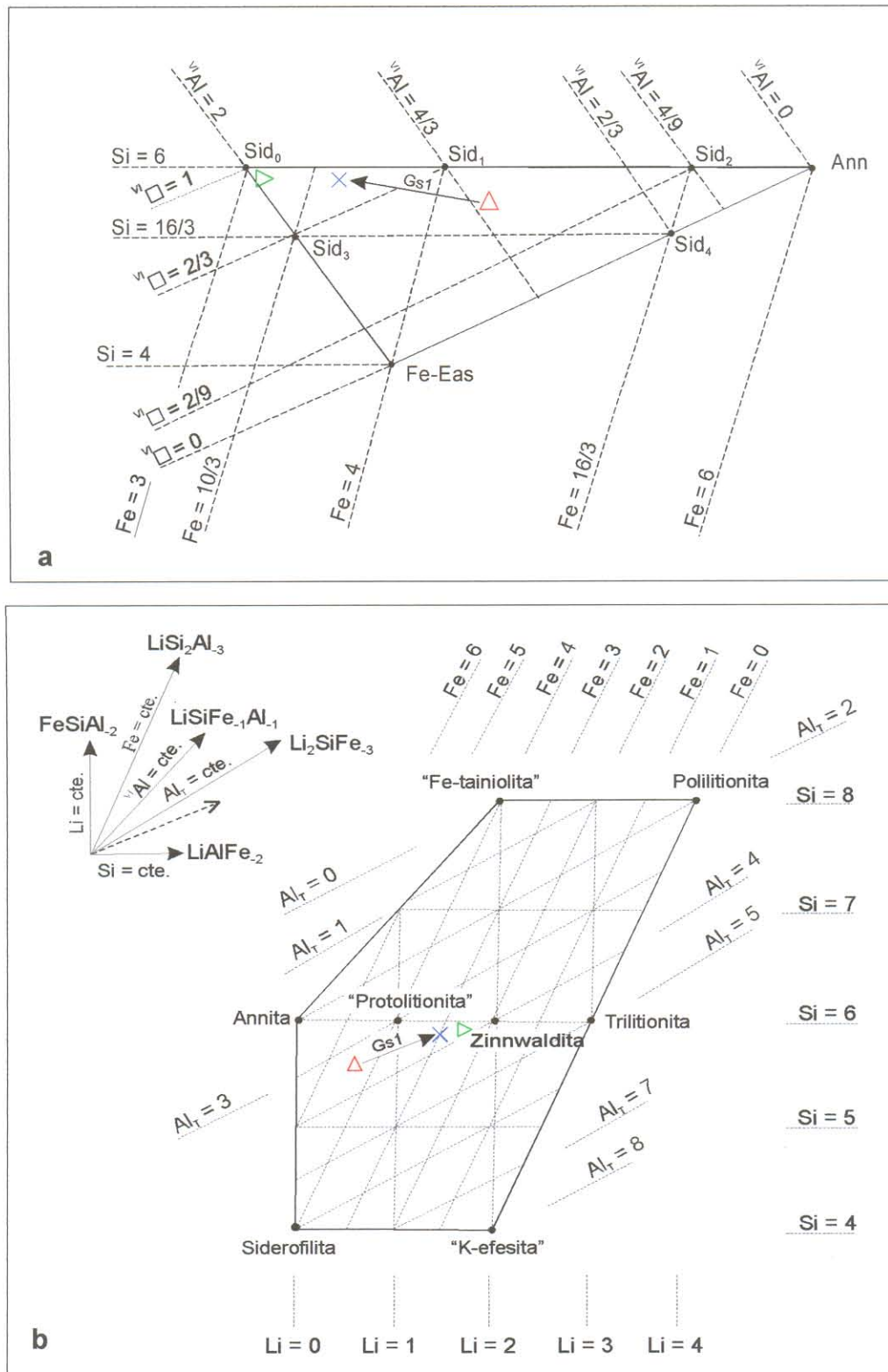


Figura 3.3. Comportamento das micas trioctaédricas do Gs1 e Gs3: **a.** no poliedro das micas de Fe-Li (Sun & Yu 1999, modificado). O triângulo Ann - Fe-Eas - Sid₀ representa as micas no plano composicional Li = 0. Ann: annita; Sid₀, Sid₁, Sid₂, Sid₃, Sid₄, Fe-Eas: variedades de siderofilita; v_{\square} : vacâncias octaédricas; **b.** no diagrama de Cerný & Burt (1984). Li, Si, Al_T (^{VI}Al + ^{IV}Al), Fe (Fe⁺² + Mn + Mg): total de cátions desses elementos. O vetor tracejado no canto superior esquerdo representa o mecanismo substitucional assumido para as micas analisadas. Em ambos diagramas, foram lançadas composições aproximadas representativas das micas da ZT e da ZS do Gs1, bem como da mica do Gs3, e a seta marcada indica os *trends* de enriquecimento em Si, ^{VI}Al e Li, e de empobrecimento em Fe⁺² e ^{IV}Al, conforme discutido no texto. Simbologias das amostras conforme a Figura 3.1.

3.3 – MICAS DIOCTAÉDRICAS

Nesta seção, o principal objetivo é apresentar as composições químicas das micas dioctaédricas do greisen 3, não abordadas no manuscrito da RBG, e compará-las com os dados das micas do greisen 2. As análises químicas referentes a estes minerais podem ser observadas no Anexo 2.

A distribuição das micas dioctaédricas nos diagramas de correlação de cátions (Figura 3.4a, b, c, d) demonstra que elas são controladas pelas mesmas substituições químicas observadas nas fengitas do Gs2. O principal mecanismo de acomodação de cátions é a substituição fengítica, em que a substituição de $^{\text{VI}}\text{Al}$ por Fe^{+2} nos sítios octaédricos (Figura 3.4a) é acompanhada por um enriquecimento em Si^{+4} nos sítios tetraédricos e um empobrecimento global nos conteúdos de Al^{+3} na sua estrutura (Figura 3.4b).

A correlação negativa apresentada por Li e $^{\text{VI}}\text{Al}$ (Figura 3.4c), apesar de não muito bem estabelecida, sugere que há um aumento na ocupação do Li à medida que o $^{\text{VI}}\text{Al}$ é substituído pelo Fe^{+2} na camada octaédrica dessas micas. Por outro lado, elas apresentam uma correlação positiva entre F e Fe^{+2} (Figura 3.4d), em que a fengita do Gs3 contém os maiores conteúdos de F.

Na realidade, as análises obtidas na fengita do Gs3 indicam que há dois grupos de micas com conteúdos contrastantes em FeO, o que gera dois agrupamentos separados de pontos nos diagramas de correlação. Em linhas gerais, não há diferenças texturais entre estes dois grupos, porém aquelas mais ricas em Fe ocorrem associadas à siderofilita verde em intercrescimentos lamelares, enquanto que as mais pobres em Fe ocorrem em agregados isolados no Gs3.

O comportamento das micas dioctaédricas do Gs2 e Gs3 no diagrama $\text{Al} - \text{M}^{+2} - \text{Si}$ de Monier & Robert (1986a) mostra que a mica do Gs3 apresenta as composições mais próximas do pólo da fengita (Figura 3.4e), obviamente em função de seu maior enriquecimento em Fe^{+2} . Neste mesmo diagrama se observa que o grupo mais pobre em FeO se dispõe mais afastado do pólo da fengita e relativamente mais próximo do pólo da muscovita. Como também estão mais próximas da isoterma de 400°C, esta distribuição sugere que as micas menos enriquecidas em Fe^{+2} devem ter se formado a temperaturas relativamente mais altas do que aquelas em que a substituição fengítica foi mais efetiva. Por outro lado, as fengitas da ZF e da ZC do Gs2 aparentemente se formaram a temperaturas inferiores à dessa fengita mais precoce do Gs3, e seus conteúdos em Fe^{+2} e F se assemelham aos dessa última. Já a fengita mais rica em Fe^{+2} é a que apresenta os maiores conteúdos em F de todas as micas dioctaédricas analisadas.

A avaliação dos dados químicos e dos *trends* evolutivos das micas dioctaédricas sugere que a extensão da substituição fengítica no Gs3 pode ter sido controlada por um aumento relativo na atividade do F nos fluidos a partir dos quais estas micas estavam se formando. A associação de siderofilita verde e fengita nesta rocha parece marcar um equilíbrio químico envolvendo o gradual enriquecimento em Al^{+3} na primeira e o aumento nos conteúdos de Fe^{+2} na segunda, e esta evolução pode ter sido influenciada pelo aumento na a_{HF} nos fluidos. Como será discutido posteriormente, o greisen 3 foi formado a partir de interações envolvendo fluidos aquosos e aquo-carbônicos com concentrações de F relativamente menores do que as dos fluidos que formaram o Gs1. Sob esta perspectiva, a fengita mais precoce teria se precipitado a partir de um fluido relativamente pobre em F, provavelmente o mesmo fluido a partir do qual se formou a ZF no Gs2 e, a partir de um determinado momento, a entrada de um fluido externo mais rico em F, via processos de mistura, possibilita o início da formação de uma fengita mais rica em Fe^{+2} , cujas composições evoluem segundo os mecanismos descritos acima. A formação do par siderofilita verde – fengita indica, também, um *trend* de enriquecimento em Si nesta associação, o que é coerente com a alta atividade de sílica em solução, conforme indicado pelos altos conteúdos de quartzo do Gs3 no furo F21.

Nos diagramas $Li - R^{+2} - R^{+3}$, e $Li - Al - M^{+2}$ (Figura 3.2a, b), as micas dioctaédricas do Gs3 dispõem-se juntamente com as do Gs2 em um campo entre as séries muscovita-zinnwaldita e fengita-zinnwaldita. No entanto, os *trends* de enriquecimento global em Fe^{+2} e Si sugerem que estas micas foram fortemente influenciadas pela substituição fengítica, através do mecanismo da equação (1) (página 44), enquanto que os teores de Li poderiam em parte ser explicados pela equação (21) (página 51).

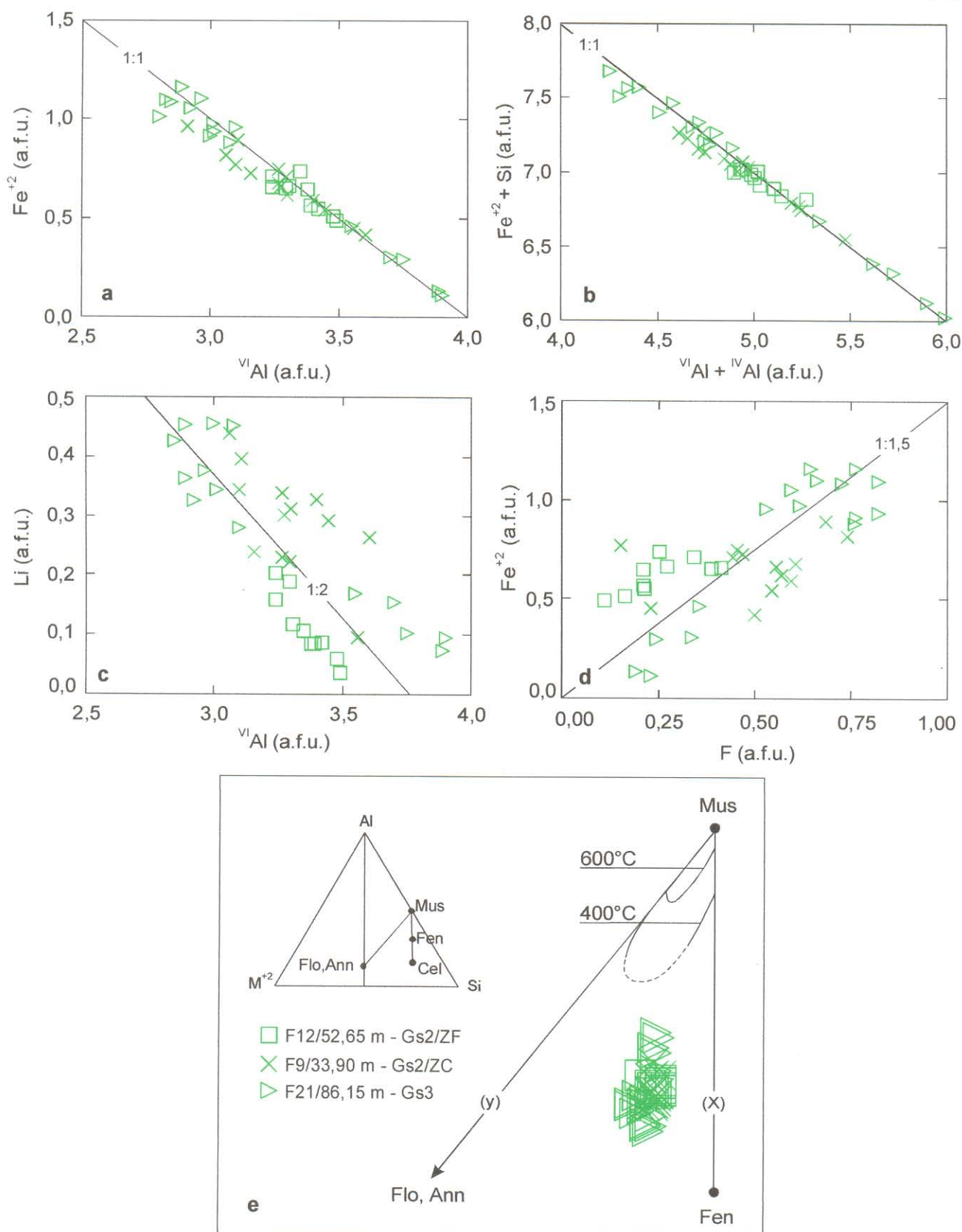


Figura 3.4.a até d: diagramas de correlação de cátions das micas dioctaédricas dos greisens 2 (Gs2) e 3 (Gs3); e: comportamento das micas dioctaédricas no diagrama Al - M^{+2} - Si de Monier & Robert (1986a). Mus: muscovita; Fen: fengita; Cel: celadonita; Ann: annita; Flo: flogopita; Al = $\text{VI Al} + \text{IV Al}$; $\text{M}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$; (x) = substituição fengítica; (y) = substituição biotítica; ZF = zona rica em fengita; ZC = zona rica em clorita; a.f.u. = átomos por fórmula unitária.

3.4 – CLORITAS

Nesta seção são apresentadas as composições químicas das cloritas analisadas dos greisens 1, 2 e 3. As análises químicas, bem como suas respectivas fórmulas estruturais, razões Fe/(Fe+Mg) e temperaturas de formação calculadas segundo vários geotermômetros, constam do Anexo 3.

Segundo Deer et al. (1962), a clorita forma um grupo de minerais com estrutura acamadada que, em muitos aspectos, se assemelha à das micas. A estrutura básica da clorita é constituída por uma camada 2:1 do "tipo talco", de composição $Y_6Z_8O_{20}(OH)_4$ e uma folha intercamada do "tipo brucita", de composição $Y_6(OH)_{12}$. Além disso, na clorita comum há 12 cátions octaédricos para cada grupo $O_{20}(OH)_{16}$, e quantidades aproximadamente equivalentes de Al nos sítios tetraédricos e octaédricos, como é típico das estruturas trioctaédricas. Em um pequeno número de cloritas o número de cátions octaédricos para cada grupo $O_{20}(OH)_{16}$ é ≤ 10 , sendo essas variedades descritas como dioctaédricas.

A estrutura de uma clorita trioctaédrica consiste idealmente de uma alternância de camadas 2:1 com composição $(R^{+2}, R^{+3})_6 (Si_{8-x}Al_x) O_{20} (OH)_4$ e folhas intercamadas com composição $(R^{+2}, R^{+3})_6 (OH)_{12}$. A porção tetraédrica de cada camada 2:1 tem uma carga negativa x devido à substituição de x íons Si^{+4} por Al^{+3} , ocasionalmente Fe^{+3} , B^{+3} , Zn^{+2} ou Be^{+2} . Por outro lado, a folha intercamada tem uma carga positiva, devido à substituição de íons R^{+2} por íons R^{+3} , que serve para neutralizar a camada 2:1, de uma maneira análoga ao que ocorre com o cátion intercamada na estrutura das micas. Os principais constituintes das duas camadas octaédricas são Mg, Fe^{+2} , Fe^{+3} e Al, podendo haver importantes substituições por Cr, Ni, Mn, V, Cu, Zn ou Li, em certas variedades.

Foster (1962) mostrou que poucas cloritas têm conteúdos de ^{IV}Al aproximadamente iguais aos de ^{VI}Al . Na maioria dos casos ^{VI}Al é baixo, e outros cátions trivalentes (Fe e/ou Cr) estão presentes para neutralizar a carga negativa tetraédrica no balanço de cargas.

Por outro lado, quando o número total de cátions octaédricos trivalentes é igual ao ^{IV}Al , a ocupação octaédrica é próxima de 12 átomos. Se o número de $^{VI}(R^{+3})$ é maior do que o ^{IV}Al , Foster mostrou que a ocupação octaédrica é menor que 12, sendo que aquele excesso substitue os cátions R^{+2} numa razão 2:3, gerando, assim, vacâncias octaédricas na estrutura da clorita.

Foster encontrou duas séries iônicas na clorita: (a) substituição do Mg por Fe^{+2} nos sítios octaédricos e que, sendo íon por íon, não modifica as relações de carga de camada; (b) substituição com enriquecimento global de Al na estrutura, de acordo com a equação:



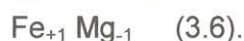
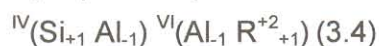
sendo que esse mecanismo é bem marcante na clorita pobre em Fe^{+2} .

Por causa da variedade de substituições químicas que são possíveis na estrutura da clorita, muitos esquemas classificatórios foram propostos, dentre os quais o de Hey (1954), ainda utilizado na literatura, que correlaciona o conteúdo de $(\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3})$ do sítio octaédrico com o conteúdo de Si do sítio tetraédrico. Essa classificação ainda subdivide a clorita em oxidada, quando seus conteúdos de Fe_2O_3 são maiores do que 4 %, e não oxidada, com $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 4$ %, sendo esta última a mais comum na natureza.

A Figura 3.5 mostra a distribuição das cloritas dos greisens estudados no diagrama de Hey (1954), onde elas plotam no campo da dafnita, ou no limite com o da pseudoturingita, algumas até extrapolando o campo delimitado para estas variedades no diagrama, demonstrando seu caráter extremamente rico em ferro. Em outro esquema classificatório, Bayliss citado por Bailey (1988), nomeia as espécies trioctaédricas em função do cátion bivalente dominante no sítio octaédrico. Assim, as cloritas dos greisens estudados pertencem ao grupo da chamosita, rica em Fe^{+2} , cujo membro final é $(\text{Fe}^{+2}_{10} \text{Al}_2) (\text{Si}_6 \text{Al}_2) \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$.

Cathelineau (1988) estudou as relações entre a composição química e a temperatura de cristalização da clorita e da illita em diversos campos geotermiais, em particular o sistema Los Azufres, no México, utilizando diversos métodos para a estimativa das temperaturas, dentre os quais o estudo de inclusões fluidas. Especificamente no caso da clorita, o autor demonstrou a existência de uma correlação positiva entre o IVAl e a temperatura, em especial, e também entre o Fe^{+2} e a temperatura, e uma correlação negativa entre a vacância octaédrica e a temperatura.

Utilizando modelos algébricos de cálculo de concentrações de membros extremos em soluções sólidas, de autores como Bragg, Claringbull e Thompson, Cathelineau (1988) determinou as principais correlações entre variáveis químicas, nos mecanismos de substituição catiônica, expressas pelos vetores de substituição, segundo a notação de Thompson:



Na equação (3.4), 1 R^{+2} substitui 1 Al^{+3} no sítio octaédrico, gerando uma carga negativa que é neutralizada pela substituição de 1 Al^{+3} por 1 Si^{+4} na camada tetraédrica. Na equação (3.5), 2 cátions R^{+2} substituem 1 Al^{+3} , gerando uma carga positiva na camada octaédrica, contrabalanceada pela substituição do Si^{+4} por Al^{+3} nos tetraedros, e diminuindo a vacância octaédrica. No tratamento estatístico das variáveis químicas das cloritas do sistema Los Azufres, observou-se, paralelamente ao aumento do Al^{IV} , um aumento nos cátions bivalentes, principalmente Fe, e um decréscimo no número de vacâncias e no conteúdo de Al^{+3} nos sítios octaédricos. Assim, o déficit de cargas causado pela substituição de 1 Al^{VI} por 2 Fe^{+2} é

balanceado pela substituição do Si pelo Al^{IV} , sendo que essas mudanças químicas são facilmente descritas pelo vetor de substituição representado pela equação (3.5), e pela fração molar crescente de chamosita e pela fração molar decrescente de pirofilita-2 gibbsita (ou caolinita) com o aumento da temperatura.

A análise conjunta das fórmulas estruturais (Anexo 3) e dos diagramas de correlação de cátions (Figura 3.6) das cloritas analisadas demonstra que:

- existe uma correlação negativa, com razão próxima de 2:1,5, entre VIAl e os cátions bivalentes, estes últimos representados por $\text{Fe}^{+2} + \text{Mg}$ (Figura 3.6a), $\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}$ (Figura 3.6b) e $\text{Fe}^{+2} + \text{Zn}$ (Figura 3.6c);
- existe uma correlação negativa, com razão próxima de 1,5:0,5, entre o decréscimo nos conteúdos de VIAl e a ocupação octaédrica (Figura 3.6d);
- em contrapartida, os conteúdos de Si^{+4} nos sítios tetraédricos aumentam com a diminuição da ocupação do Al^{+3} nos sítios octaédricos, segundo uma razão geral de 1,5:0,5 (Figura 3.6e);
- na Figura 3.6f observa-se que os cátions bivalentes e Si apresentam uma correlação negativa, com razão próxima de 1:1, com os conteúdos totais de Al. Neste diagrama o Mg representa o segundo cátion bivalente, que juntamente com Fe^{+2} , aparentemente substitue VIAl nos sítios octaédricos das cloritas.

Assim, os resultados obtidos indicam que os principais mecanismos de substituição catiônica nas cloritas dos greisens não podem ser explicados pela equação (3.5), uma vez que a mesma exige uma diminuição nos valores de Si, à medida que dois cátions bivalentes substituem um Al^{+3} nos sítios octaédricos. Por outro lado, a equação (3.4) envolve a substituição 1:1 entre Fe^{+2} e Al^{+3} nos sítios octaédricos, o que não parece ser o caso das cloritas estudadas.

O comportamento geral demonstrado pelos cátions nos diagramas de correlação da Figura 3.6 sugere que a variação composicional apresentada pelas cloritas deve ter sido controlada pela substituição de 1,5 cátions de Al^{+3} por 2 cátions bivalentes (R^{+2}) na camada octaédrica, acoplada com a substituição de 0,5 cátion de Al^{+3} por 0,5 cátion de Si^{+4} na camada tetraédrica, para contrabalancear a carga ligeiramente negativa gerada durante a substituição $\text{VIAl} - \text{VI}(\text{R}^{+2})$. Esta acomodação gera um aumento na ocupação octaédrica, e o mecanismo mais provável para representar os *trends* evolutivos é:



A abundância dos cátions bivalentes no sítio octaédrico demonstra que R^{+2} é representado principalmente por Fe^{+2} , mas Mg, Mn e Zn, embora subordinados, também exercem um papel significativo nas substituições.

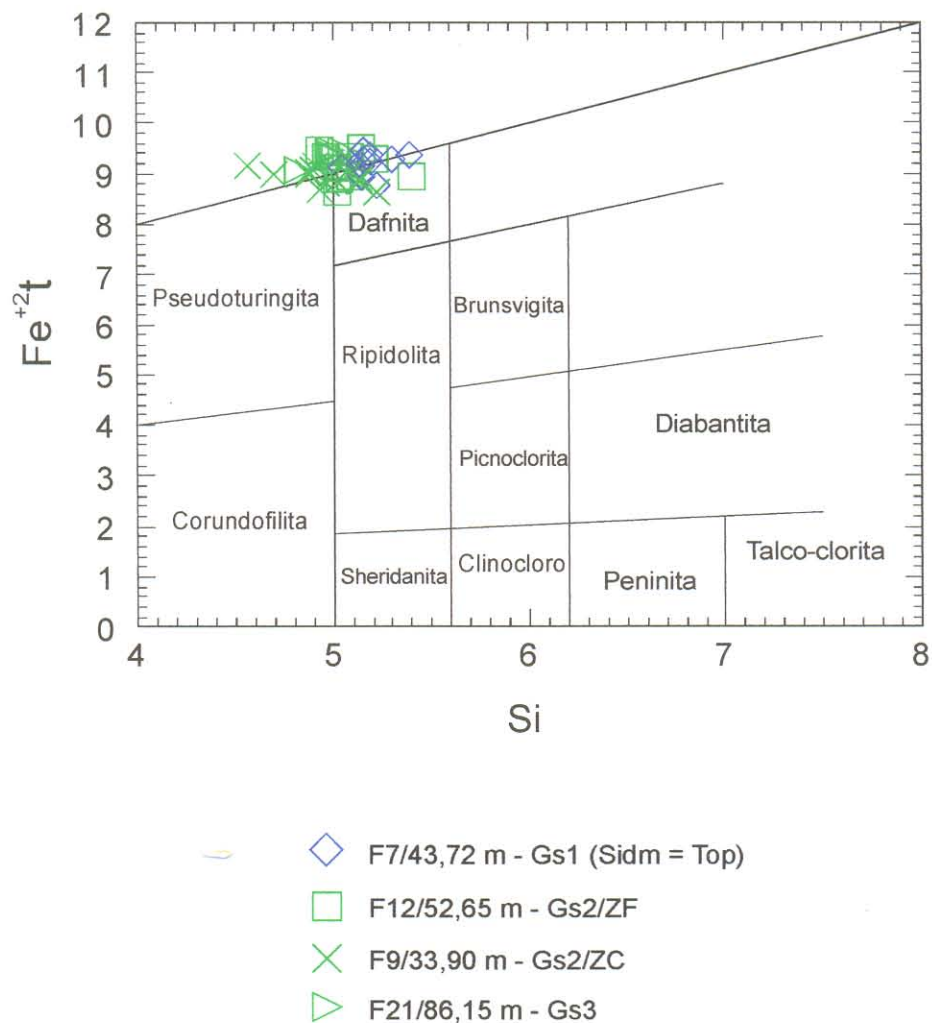


Figura 3.5. Distribuição das cloritas dos greisens 1 (Gs1), 2 (Gs2) e 3 (Gs3) no diagrama de classificação de Hey (1954). Todas as cloritas caem no campo da variedade dafnita, ou no seu limite com o campo da pseudoturingita, ou ainda acima do limite superior das duas variedades, mostrando seu caráter fortemente enriquecido em Fe. ZF: zona rica em fengita; ZC: zona rica em clorita; Sidm = Top: amostra com conteúdos modais muito similares de siderofilita marrom e topázio. Apesar do diagrama original utilizar a variável $(Fe^{+2} + Fe^{+3})$, preferiu-se utilizar $Fe^{+2}t$, uma vez que as análises de microsonda não discriminam o estado de valência do Fe.

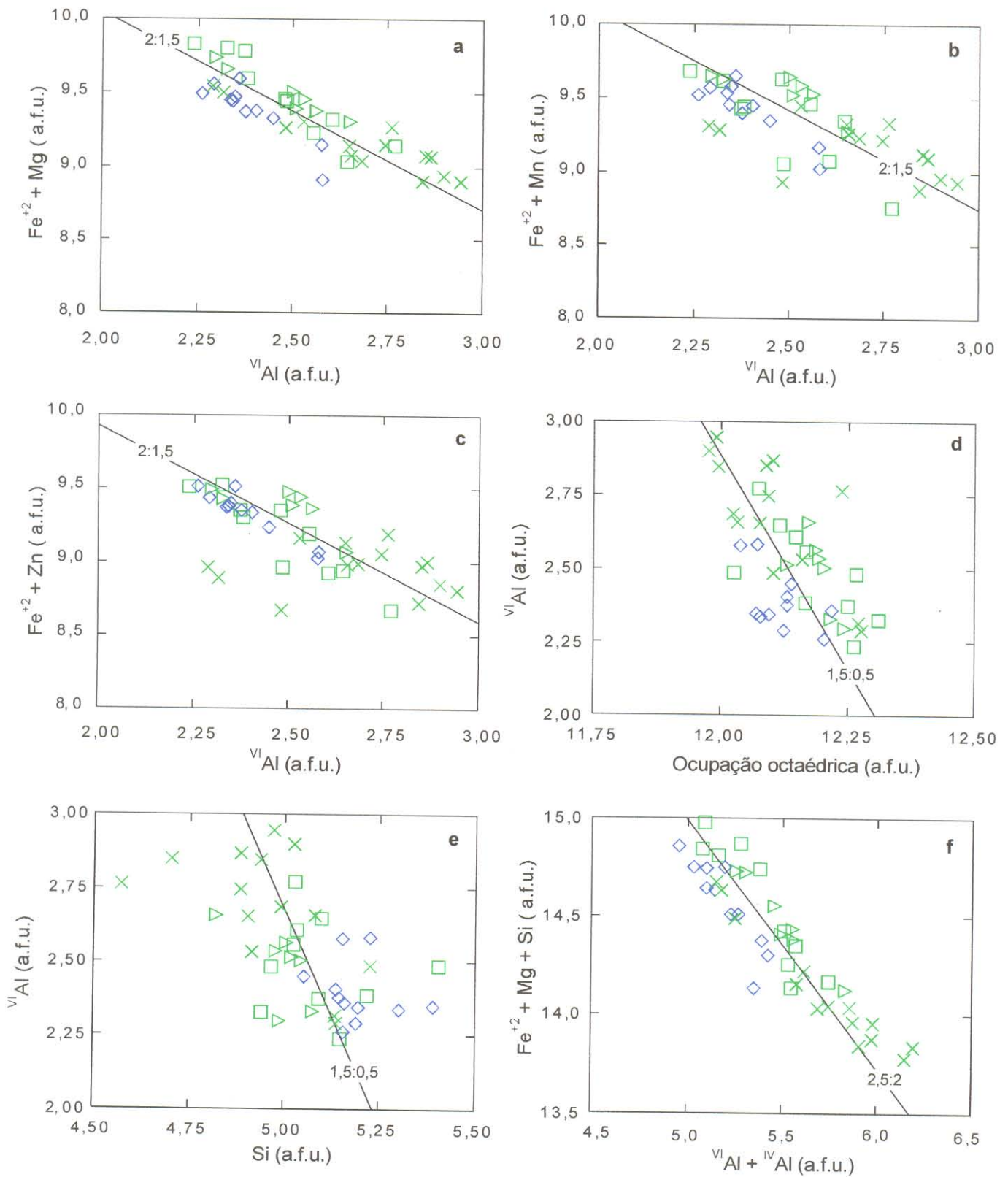


Figura 3.6. Diagramas de correlação de cátions das cloritas dos greisens 1 (Gs1), 2 (Gs2) e 3 (Gs3). **a, b, c:** correlação de cátions bivalentes com VI Al ; **d:** correlação entre VI Al x ocupação octaédrica; **e:** correlação entre VI Al x Si; **f:** correlação entre $(\text{Fe}^{+2} + \text{Mg} + \text{Si})$ x Al total. a.f.u.: átomos por fórmula unitária. Simbologia das amostras conforme a Figura 3.5.

Como será amplamente discutido em capítulos posteriores, os fluidos responsáveis pela formação dos três greisens de Pitinga eram composicionalmente distintos, o que causou a diferenciação mineralógica das rochas hidrotermalizadas. Isto implica que as cloritas do Gs1, Gs2 e Gs3 se formaram a partir de fluidos com assinaturas diferentes. Mesmo assim, optou-se por apresentar os dados composicionais das cloritas em conjunto, no sentido de se avaliar as possíveis diferenças no comportamento químico das mesmas durante as substituições catiônicas. Em linhas gerais, elas apresentam um comportamento coerente entre si, com alguns desvios dos *trends* ideais, principalmente no caso do enriquecimento em Si, mas a análise global mostra que:

- (1) a clorita mais aluminosa é aquela da zona rica em clorita do greisen 2 (Gs2/ZC), apesar de algumas análises indicarem um certo enriquecimento em cátions bivalentes na camada octaédrica (Figuras 3.6a, b, c);
- (2) por outro lado, as cloritas mais ricas em cátions bivalentes, principalmente Fe^{+2} , são as da zona rica em fengita do greisen 2 (Gs2/ZF) e as do greisen 1 (Gs1), estas últimas quando Zn ou Mn são considerados como o segundo cátion R^{+2} , além do Fe^{+2} , nas substituições octaédricas (Figuras 3.6a, b, c). As cloritas do greisen 3 (Gs3) ocupam uma posição intermediária entre os dois agrupamentos;
- (3) desta forma, as cloritas relativamente mais enriquecidas em Si (Figura 3.6e), e mais empobrecidas em Al total (Figura 3.6f), em decorrência da maior substituição do ^{VI}Al por cátions bivalentes, são as da ZF e as do Gs1;
- (4) ao contrário do que foi observado nas cloritas de Los Azufres (Cathelineau 1988), as cloritas dos greisens apresentam uma correlação negativa entre Fe^{+2} e ^{IV}Al , uma vez que o aumento dos conteúdos do primeiro na camada octaédrica está acoplado a uma diminuição da ocupação do segundo na camada tetraédrica. Uma vez que o geotermômetro empírico de Cathelineau (1988) assume que a temperatura de formação das cloritas é uma função dos conteúdos de ^{IV}Al , no caso dos greisens de Pitinga, como será discutido adiante, aplicando-se o referido geotermômetro, as maiores temperaturas de formação deveriam ser encontradas nas cloritas mais aluminosas, que não são as mais enriquecidas em Fe^{+2} , contrariamente ao que se observa no caso de Los Azufres.

Um aspecto importante nas variações composicionais das cloritas é que o enriquecimento em Fe^{+2} (R^{+2}), às expensas do ^{VI}Al , também é apresentado pelas fengitas com as quais elas ocorrem associadas nos intercrescimentos lamelares, e este *trend* evolutivo é observado tanto na zona rica em fengita (ZF) quanto na zona rica em clorita (ZC) do Gs2. Por outro lado, as cloritas relativamente mais ricas em Fe^{+2} do Gs1 provavelmente incorporaram

uma maior quantidade deste cátion na sua estrutura porque a siderofilita marrom daquela zona mineralógica também apresentava conteúdos muito elevados de Fe^{+2} na sua composição. Além disso, o enriquecimento em Fe^{+2} é acompanhado por um enriquecimento em Si tanto nas cloritas quanto nas fengitas das associações mineralógicas.

A seguir será apresentada uma revisão dos principais geotermômetros existentes na literatura para o cálculo de temperaturas de formação de cloritas, e uma estimativa sobre as temperaturas de formação das cloritas dos greisens de Pitinga. Trabalhos de revisão semelhantes também foram realizados por Almada (1998) e Klein & Koppe (2000).

3.4.1 – Geotermometria da clorita

Os principais métodos geotermométricos para obtenção de temperaturas de formação de cloritas baseiam-se nas variações de suas composições químicas. A forma mais simples de geotermometria da clorita consiste em calibrar a temperatura de formação em função de um aspecto composicional quantificável do mineral como, por exemplo, seus conteúdos de $^{\text{IV}}\text{Al}$, em uma área onde exista um bom controle sobre temperaturas e outras variáveis (Cathelineau & Nieva 1985; Cathelineau 1988). Segundo Bevins et al. (1991), resultados satisfatórios podem ser obtidos quando se utiliza este método e a calibração empírica resultante, em áreas onde as condições geológicas durante a formação da clorita (composição química da rocha, $f\text{O}_2$, etc) tenham sido semelhantes àqueles existentes no ambiente estudado pelos autores proponentes do geotermômetro. Esta abordagem empírica tem duas vantagens importantes: (1) ela leva em consideração, embora não explicitamente, os efeitos composicionais de um conjunto de variáveis termodinâmicas que não necessariamente precisam ser medidas, assumindo-se que as condições físico-químicas durante as quais as cloritas se formaram eram similares àquelas onde a calibração foi realizada; (2) ela é simples de ser aplicada, uma vez que geralmente tem a forma de uma função linear.

Contudo, De Caritat et al. (1993) demonstraram que estas funções empíricas parecem ser muito sensíveis a outros parâmetros além da temperatura, como por exemplo a assembléia mineral coexistente. Sugerem, em função disso, que seu uso não deve ser extrapolado sem uma avaliação cuidadosa do impacto que tais parâmetros possam ter sobre a composição da clorita.

Vários autores observaram um sistemático aumento na ocupação do $^{\text{IV}}\text{Al}$ e uma diminuição na vacância octaédrica em cloritas com o aumento das profundidades em sistemas geotermiais ou diagenéticos, ou com o crescente grau de metamorfismo em rochas metamórficas (McDowell & Elders 1980; Cathelineau & Nieva 1985; Cathelineau 1988; Jahren &

Aagaard 1989; Hillier & Velde 1991). Alguns deles argumentam que essas mudanças mineralógicas resultam do progressivo aumento na temperatura de formação da clorita.

Cathelineau & Nieva (1985) estudaram o sistema geotermal ativo de Los Azufres, no cinturão vulcânico quaternário no México, onde a clorita constitui o principal produto de alteração hidrotermal de rochas andesíticas. As composições da clorita foram determinadas por análises em microsonda eletrônica de amostras de diferentes profundidades em vários poços. A temperatura de cristalização da clorita foi estimada a partir de medidas realizadas nos poços ou de geotermômetros aquosos (admitindo-se que as temperaturas atuais são muito similares àquelas de cristalização), bem como a partir de dados microtermométricos em inclusões fluidas de fases minerais coexistentes (quartzo, p. ex.). Elas variam entre 130° e 310°C ao longo de todo o intervalo de profundidades amostrado (Cathelineau 1988). Cathelineau & Nieva (1985) detectaram uma correlação positiva entre ^{IV}Al e as temperaturas e sugeriram que os conteúdos de ^{IV}Al poderiam ser utilizados como um geotermômetro naquele sistema, uma vez que nenhum outro parâmetro termodinâmico (composição global da rocha, natureza dos fluidos geotermiais, pressão) parecia variar naquela área.

Baseado em novas análises químicas em clorita e novos dados de inclusões fluidas em amostras de Los Azufres, bem como em dados do sistema Salton Sea (McDowell & Elders 1980), Cathelineau (1988) estabeleceu a seguinte relação entre temperatura (T em °C) e conteúdo em ^{IV}Al :

$$T = - 61,92 + 321,98 \text{ }^{IV}Al \quad (3.8).$$

Ele sugeriu que esta equação poderia ser utilizada como um geotermômetro de grande aplicabilidade em ambientes diagenéticos, hidrotermais e metamórficos, uma vez que os conteúdos de ^{IV}Al aparentemente são independentes das litologias ou das composições dos fluidos envolvidos na formação da clorita.

Posteriormente, alguns autores sugeriram modificações à equação (3.8), baseados também em critérios empíricos, onde a razão $Fe/(Fe+Mg)$ da clorita, que por sua vez é diretamente proporcional a essa razão na rocha total, é utilizada para corrigir a dependência $^{IV}Al - T$. Na realidade, estas modificações propostas são adaptações em função das diferenças composicionais encontradas entre as cloritas estudadas por cada autor e aquelas estudadas por Cathelineau & Nieva (1985). A Tabela 3.1 apresenta alguns dos geotermômetros mais comumente utilizados na literatura, comparando as composições químicas das cloritas e as litologias nas quais elas ocorrem.

Tabela 3. 1. Principais características de alguns geotermômetros composicionais da clorita existentes na literatura.

Geotermômetro	Área estudada	Litologias	Principais variações composicionais da clorita				Correlações entre alguns constituintes químicos
			SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MgO (%)	
Cathelineau (1988): T(°C) = - 61,92 + 321,98 (^{IV} Al) (14 oxig.)	Sistema geotermal ativo de Los Azufres - México	Meta-andesitos e meta-riolitos	27,03-30,93	17,35-21,65	14,95-21,10	17,36-22,79	Correlação negativa entre ^{IV} Al e ^{VI} Al Correlação negativa entre ^{IV} Al e vacância octaédrica Correlação positiva entre ^{IV} Al e ^{VI} (Fe ⁺²)
Kranidiotis & MacLean (1987): T(°C) = 106 (^{IV} Al) + 18 (28 oxig.) ^{IV} Al _{cor} = ^{IV} Al _{med} ± 0,7 [Fe/(Fe+Mg)]	Depósito de sulfeto maciço vulcanogênico Phelps Dodge <i>Greenstone belt de Abitibi</i> Escudo Canadense	Meta-riodacitos, meta-riolitos e clorititos	24,23-29,65	16,10-23,18	10,25-32,66	10,23-25,74	Razões Fe/(Fe+Mg) muito similares entre a clorita e a rocha encaixante Correlação negativa entre ^{IV} Al e ^{VI} Al Correlação positiva entre Al total e Fe/(Fe+Mg)
Zang & Fyfe (1995): T(°C) = 106 (^{IV} Al) + 18 (28 oxig.) ^{IV} Al _{cor} = ^{IV} Al _{med} - 0,88 [Fe/(Fe+Mg) - 0,34]	Depósito de ouro lg. Bahia Província Mineral de Carajás Cráton Amazônico - Brasil	Clorita-xistos	21,73-22,95	21,13-21,86	37,58-39,37	5,15-6,23	Razões ^{IV} Al/ ^{VI} Al próximas de 1 em todas as amostras Correlação positiva entre ^{IV} Al e Fe/(Fe+Mg)
Xie et al. (1997): T(°C) = 321,98 (^{IV} Al) _{cor} - 61,92 (14 oxig.) para Fe/(Fe+Mg) < 0,31: ^{IV} Al _{cor} = ^{IV} Al _{am} + 1,33 [0,31-Fe/(Fe+Mg)] para Fe/(Fe+Mg) > 0,31: ^{IV} Al _{cor} = ^{IV} Al _{am} + 1,33 [Fe/(Fe+Mg) - 0,31]	<i>Greenstone belt de Barberton</i> Cráton de Kaapvaal África do Sul	Meta-basaltos, komatitos, dacitos e metassomatitos	22,27-34,78	11,41-24,17	7,97-38,04	5,37-31,59	Correlação positiva entre ^{IV} Al e ^{VI} (Fe ⁺²) Correlação positiva entre ^{IV} Al e ^{VI} Al Correlação positiva entre ^{VI} Al e ^{VI} (Fe ⁺²) Correlação negativa entre Si e ^{VI} Al Correlação negativa entre Si e Fe ⁺²

14 oxig. e 28 oxig. : equações calculadas com base, respectivamente, em 14 e 28 oxigênios; cor. corrigido; am: amostra; med: medido.

Segundo De Caritat et al. (1993), a comparação dos vários geotermômetros publicados indica que nenhum deles, isoladamente, satisfaz. Constata-se, além disso, a grande variação composicional existente entre as cloritas naturais, no que tange a seus conteúdos em Al, razões Fe/(Fe+Mg), etc. Com base nessa comparação, estes autores concluem que a composição da clorita não somente dependerá da temperatura, mas também da natureza da assembléia mineral coexistente, e da composição global da rocha na qual ela ocorre.

A distribuição das cloritas dos greisens de Pitinga no diagrama ${}^{\text{IV}}\text{Al} \times \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ (Figura 3.7) indica que não há uma correlação positiva entre estas duas variáveis, como foi demonstrado em vários dos estudos relacionados à proposição dos geotermômetros da clorita. Este diagrama, que relaciona uma variável fortemente dependente da temperatura plotada contra uma variável dependente da composição global da rocha hospedeira, demonstra que as cloritas dos greisens apresentam uma similaridade muito grande nas suas razões Fe/(Fe+Mg). Esta similaridade poderia indicar que:

- (a) a composição das rochas hospedeiras nos diversos ambientes hidrotermais estudados era similar na época da formação das cloritas, ou poderia ser algo distinta, mas as suas razões Fe/(Fe+Mg) deveriam ser necessariamente similares;
- (b) a composição dos fluidos envolvidos nos diferentes processos hidrotermais deveria ser muito similar, e as razões fluido/rocha bastante altas para que as composições das cloritas refletissem esse caráter extremamente enriquecido em Fe.

A partir do conjunto de dados obtidos através das diversas metodologias empregadas no desenvolvimento desta tese, conforme será discutido nos capítulos adiante, o item (b) acima está totalmente descartado, uma vez que a diferenciação mineralógica dos greisens é decorrente das diferenças composicionais dos fluidos responsáveis pela sua formação. Além disso, uma das premissas básicas deste estudo é a de que o protólito granítico que deu origem aos diferentes greisens estudados era praticamente o mesmo, o que torna a opção (a) bastante coerente com o contexto geológico.

Por outro lado, a análise das substituições catiônicas nas cloritas demonstra que não há uma correlação positiva entre os conteúdos de ${}^{\text{IV}}\text{Al}$ e Fe^{+2} , uma vez que o aumento da ocupação octaédrica deste último está acoplado a um incremento na ocupação tetraédrica do Si^{+4} . Desta forma, a aplicação de qualquer uma das equações apresentadas na Tabela 3.1 faria com que as maiores temperaturas fossem encontradas nas cloritas mais aluminosas, e não naquelas com o maior enriquecimento relativo em Fe^{+2} . As cloritas dos greisens de Pitinga apresentam valores de SiO_2 variando entre 18,82 e 24,48%, FeO entre 40,55 e 47,25%, Al_2O_3 entre 17,62 e 22,04% e MgO entre 0,12 e 1,79% (Anexo 3). A comparação destes dados com aqueles da Tabela 3.1 mostra grandes analogias composicionais entre estas cloritas e aquelas

estudadas por Zang & Fyfe (1995). Isto sugere que o geotermômetro mais aplicável ao caso das cloritas dos greisens de Pitinga é o de Zang & Fyfe (1995), em função das suas similaridades composicionais com as cloritas por eles utilizadas na definição do geotermômetro. Cabe ressaltar, no entanto, que o ambiente geológico estudado por estes autores é muito contrastante com aquele de Pitinga.

Os resultados dos cálculos das temperaturas de formação das cloritas, através da utilização dos quatro geotermômetros descritos na Tabela 3.1, são apresentados no Anexo 3. Os valores discrepantes obtidos ilustram muito bem os cuidados que se deve ter na escolha de um determinado método, uma vez que as equações propostas refletem as diferenças originais existentes entre as composições das cloritas utilizadas na calibração dos geotermômetros. De Caritat et al. (1993) observaram, através de um estudo comparativo das temperaturas calculadas com aquelas obtidas através de outros métodos (medidas em poços exploratórios, inclusões fluidas, etc), que os geotermômetros empíricos tendem a superestimar ou subestimar as temperaturas de formação em cloritas com composições diferentes daquelas utilizadas na sua calibração. Segundo este ponto de vista, o critério de escolha do geotermômetro de Zang & Fyfe (1995) é coerente. Assim, as temperaturas calculadas segundo esta metodologia se distribuem nos seguintes intervalos:

- (a) Gs1 – F7/43,72 m: entre 233°C e 269°C;
- (b) Gs2/Zona rica em fengita – F12/52,65 m: entre 236°C e 283°C;
- (c) Gs3 – F21/86,15 m: entre 268°C e 294°C;
- (d) Gs2/Zona rica em clorita: entre 256°C e 319°C.

Segundo discutido por De Caritat et al. (1993), uma vez que os geotermômetros empíricos dependem das variações de ^{IV}Si (ou ^{IV}Al) com a temperatura, é importante ter em mente que estes valores também devem ser sensíveis a mudanças na atividade de SiO_2 (ou Al_2O_3) impostas por minerais coexistentes via mudanças na atividade de espécies dissolvidas na fase fluida. Uma das características mais marcantes das cloritas dos greisens, pelo menos no contexto do Gs2 e Gs3, é sua associação com fengitas, em intercrescimentos lamelares. Como já discutido acima, estes dois minerais apresentam *trends* evolutivos em que há um enriquecimento acoplado de ^{IV}Si e Fe^{+2} na sua estrutura, e tudo indica que a associação da clorita com a fengita pode ter influenciado na variação composicional da primeira, e, obviamente, na sua história de formação.

Os estudos de inclusões fluidas, conforme será retomado mais adiante, demonstram que a formação da zona rica em clorita do greisen 2 foi resultante de um fluido aquoso enriquecido em Fe, proveniente de um processo que causou o aumento de salinidade nos fluidos que formaram previamente a zona rica em fengita. Neste contexto, tudo indica que o enriquecimento

em Fe observado nas cloritas e fengitas coexistentes marca o resfriamento do sistema hidrotermal como um todo, o que justificaria a correlação negativa apresentada entre ^{IV}Al e Fe^{+2} (ou R^{+2}).

A avaliação das temperaturas calculadas, apesar das similaridades composicionais com as cloritas estudadas por Zang & Fyfe (1995), deve necessariamente levar em conta que os mecanismos de substituição encontrados pelos diversos autores são diferentes daqueles das cloritas dos greisens de Pitinga, principalmente os que envolvem as correlações entre o ^{IV}Al e o Fe^{+2} ou as razões $Fe/(Fe+Mg)$. Aceitando-se a aplicabilidade deste geotermômetro, observa-se que as temperaturas estimadas são relativamente concordantes com as temperaturas obtidas através do estudo de inclusões fluidas no quartzo coexistente com a clorita nestes greisens (Cf. Cap. 4). Porém, é provável que as temperaturas calculadas para a clorita da ZC estejam um pouco superestimadas, uma vez que o quartzo coexistente se precipitou a temperaturas entre 150° e $200^{\circ}C$ (Cf. Cap. 4). Por outro lado, as temperaturas da clorita que se precipita em cavidades na amostra do Gs1 (F7/43,72 m) são coerentes com um episódio tardio dentro da história evolutiva deste greisen, da mesma forma que aquelas obtidas para a clorita do greisen 3.

Finalmente, uma questão importante a ser ressaltada é referente ao estado de oxidação do Fe nestas cloritas. Apesar de não se ter a informação do conteúdo de Fe^{+3} nas cloritas analisadas, é muito provável que uma parcela do Fe analisado seja trivalente, principalmente no caso dos greisens 2 e 3, onde as condições devem ter sido mais oxidantes.

Em linhas gerais, as variações composicionais apresentadas pelas cloritas dos três greisens, além de marcarem as diferenças composicionais entre os fluidos envolvidos na sua formação, sofreram influência da composição original do protólito granítico, bem como da associação mineralógica coexistente durante a sua precipitação.

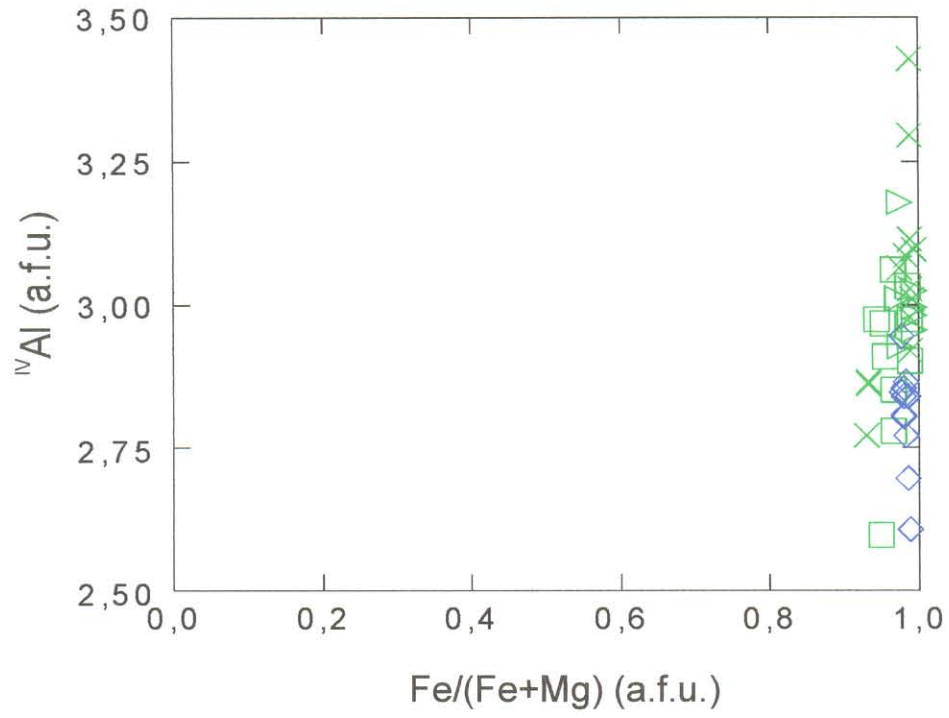


Figura 3.7. Diagrama de correlação ${}^{\text{IV}}\text{Al}$ x $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ das cloritas dos greisens 1, 2 e 3. Simbologias como na Figura 3.5.

3.5 – CASSITERITA

As análises químicas em microsonda eletrônica realizadas na cassiterita dos greisens tiveram como principais objetivos a sua caracterização química global e também detectar possíveis diferenças composicionais nos cristais zonados. Como já discutido na seção de petrografia microscópica, a cassiterita mostra uma zonação irregular tipo “manchas”, em que as zonas apresentam cores variando desde vermelho escuras até incolores.

Os resultados obtidos são apresentadas no Anexo 4. Algumas destas análises foram utilizadas no estudo mineralógico e químico das cassiteritas da Província Pitinga, publicado em um artigo na Revista Brasileira de Geociências (Costi et al. 2000b), do qual o autor desta tese participou como um dos co-autores (Anexo 5).

As análises químicas foram realizadas em duas etapas diferentes. Nelas, os óxidos analisados foram praticamente os mesmos, porém a dosagem de In foi realizada somente na segunda etapa (outubro de 2000). Nas tabelas de resultados, observa-se que os valores de “fechamento” das análises desta última etapa estão no intervalo de 101% – 103%, o que não ocorre com os resultados obtidos nas análises da primeira etapa (maio de 1999). As condições operacionais utilizadas foram praticamente as mesmas, sendo desconhecidas as causas destas diferenças. Contudo, as respectivas fórmulas estruturais sugerem que não houve superdosagem de óxidos nas análises químicas, uma vez que o somatório dos cátions apresenta resultados dentro dos limites de acurácia permitidos na dosagem de elementos-traço em microsonda (Σ cátions = $1 \pm 0,05$, para fórmulas calculadas em base a dois oxigênios).

Nas análises realizadas na segunda etapa, efetuaram-se cálculos para discriminar os resultados considerados como “ruído” do equipamento, principalmente para se checar a validade geológica das baixas concentrações de In encontradas na cassiterita. Estes valores estão destacados em vermelho nas tabelas. A avaliação destes dados indica que todos as concentrações de Ta, Y e In devem ser consideradas como ruídos, sem qualquer valor geológico. A exceção de dois resultados de Nb e um de Fe, todas as outras concentrações destes dois elementos também são enquadradas como ruído. Dessa maneira o único elemento químico que efetivamente participou das substituições catiônicas na cassiterita é o Ti, conforme já havia sido discutido em Costi et al. (2000b).

A distribuição das análises de cassiterita no diagrama Sn x Ti (Figura 3.8) demonstra claramente que a substituição direta de 1 Sn⁺⁴ por 1 Ti⁺⁴ na estrutura destes minerais foi o principal mecanismo que controlou a sua evolução química, e que, em linhas gerais, causou a zonação irregular apresentada pelos seus cristais individuais. Por outro lado, Fe e Nb

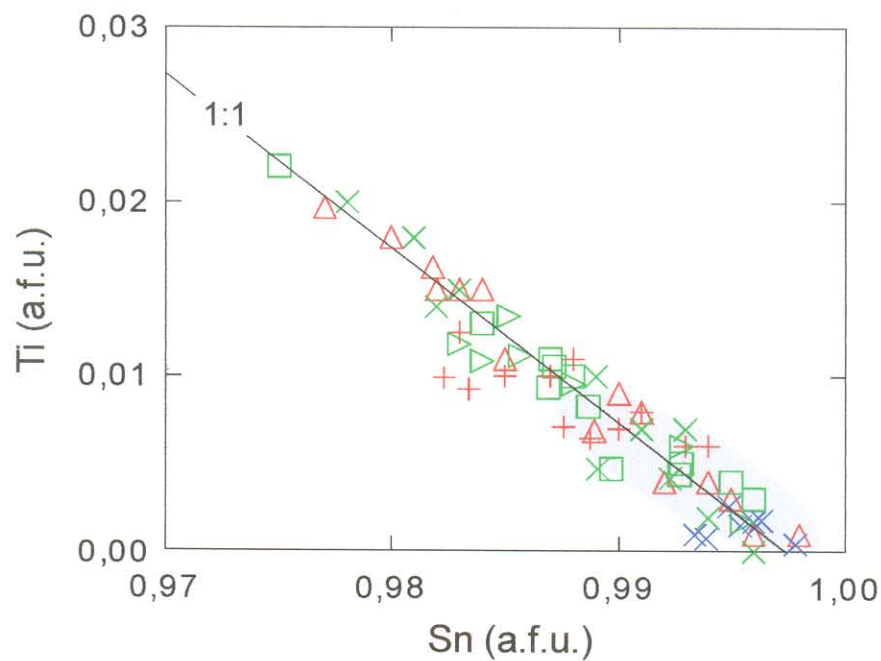
aparentemente tiveram uma participação muito subordinada nas substituições catiônicas, não contribuindo, desta forma, para a zonação composicional dos cristais.

Como discutido anteriormente, a cassiterita que ocorre como “coroas” delgadas ao redor de sulfetos, topázio e quartzo, aparentemente é mais tardia na seqüência paragenética do Gs1. Este tipo morfológico está representado pelas análises da amostra F13/45,10 m (Figura 3.8) mostrando que seus conteúdos em Ti são muito baixos. Optou-se por utilizar as concentrações de Ti obtidas nesta amostra, mesmo ciente de que na realidade representam “ruído”, apenas para ilustrar que os conteúdos deste elemento são muito baixos na cassiterita incolor fina, ressaltando sua composição mais pura do que as outras.

Por outro lado, além das diferenças composicionais entre diferentes gerações de cassiterita, as zonações de cor nos grãos individuais muito provavelmente também estão relacionadas a variações composicionais durante o crescimento dos cristais.

Conforme discutido por Farmer et al. (1991), dois dos principais fatores que controlam os diferentes tipos de zonação composicional em ambientes hidrotermais são: (a) mudanças progressivas na composição global do fluido durante estágios particulares na seqüência da mineralização e (b) flutuações locais na composição do fluido hidrotermal próximo à superfície de crescimento dos cristais. Uma das características mais marcantes na associação mineralógica dos greisens 1 e 3, principalmente, é uma freqüente associação da cassiterita com anatásio, no caso do Gs1 (Figuras 2.7b; 2.10c,d), ou com rutilo, no caso do Gs3 (Figura 2.14d), em que muitas vezes os dois minerais formam agregados de cristais imbricados. A cassiterita tem um retículo tetragonal e uma estrutura muito similar a do rutilo; além disso, Ti^{+4} e Sn^{+4} têm raios iônicos muito semelhantes, o que permite que o primeiro substitua o segundo por diadoquia na estrutura da cassiterita (Goldschmidt 1937). Assim, é muito provável que a variação composicional apresentada pela cassiterita destes greisens seja resultante de flutuações locais na composição do fluido a partir do qual ela se precipita, principalmente na questão da redistribuição do Ti^{+4} entre a cassiterita e o anatásio/rutilo, o que dependeria das diferenças nos coeficientes de partição para este elemento entre os dois minerais que crescem simultaneamente. No caso do Gs1, a siderofilita também deve competir com a cassiterita pelo Ti, sendo possível que o conteúdo modal desta mica influencie na distribuição do Ti.

No caso do greisen 2, apesar da ocorrência mais restrita de minerais do grupo do rutilo, a substituição Sn-Ti também parece ter controlado a evolução química da cassiterita; no entanto, as porções mais ricas em Ti não se restringem somente às zonas mais escuras, ocorrendo também em algumas zonas incolores.



- × Gs1/ZS (F13/45,70 m)
- + Gs1/Sidm = Top (F14/51,75 m)
- △ Gs1/ZT (F2/27,15 m)
- ▷ Gs3 (F21/86,15 m)
- Gs2/ZF (F12/52,65 m)
- × Gs2/ZC (F9/33,90 m)

Figura 3.8. Distribuição das análises químicas da cassiterita dos greisens 1 (Gs1), 2 (Gs2) e 3 (Gs3) no diagrama Sn x Ti, ilustrando a variação composicional em função da substituição de Sn^{+4} por Ti^{+4} na sua estrutura. O campo delimitado engloba as análises das zonas incolores ou vermelho claras dos cristais zonados, além dos cristais incolores da amostra F13/45,70 m. Os outros pontos correspondem às zonas vermelho escuras ou marrom dos cristais zonados. ZS: zona rica em siderofilita; ZT: zona rica em topázio; ZF: zona rica em fengita; ZC: zona rica em clorita; Sidm = Top: amostra com proporções modais similares entre siderofilita marrom e topázio; a.f.u.: átomos por fórmula unitária.

3.6 – ESFALERITA

As análises químicas por microsonda eletrônica na esfalerita foram realizadas com o objetivo maior de caracterizá-la quimicamente, mas também com o intuito de determinar as possíveis diferenças composicionais entre os três tipos texturais descritos nas amostras dos greisens.

As análises químicas e as respectivas fórmulas estruturais são apresentadas no Anexo 6. Da mesma forma que a cassiterita, a esfalerita apresentou diferentes valores de “fechamento” das análises químicas nas duas etapas de análises. Na segunda etapa (outubro 2000), vários resultados são maiores do que 100%, e alguns maiores do que 101%, o que não aconteceu na primeira etapa (maio 1999). Uma vez que na esfalerita também foi feita a dosagem de In, estima-se que a introdução deste elemento na rotina das análises tanto da esfalerita quanto da cassiterita tenha produzido estas diferenças no seu “fechamento”. De qualquer maneira, os resultados obtidos, e as fórmulas estruturais, demonstram que não houve superdosagem de elementos nas análises, uma vez que a ocupação catiônica calculada é estequiométrica ($1 \pm 0,0001$). Nas análises da segunda etapa, efetuou-se cálculos para se avaliar a validade das concentrações de In encontradas, a fim de se discriminar os valores considerados como “ruídos”. Estas concentrações estão destacadas em vermelho nas Tabelas do Anexo 6.

Os resultados obtidos indicam que realmente há uma diferença composicional entre os três tipos de esfalerita identificados nos estudos petrográficos. As análises da esfalerita vermelha foram realizadas nas amostras F2/27,15 m e F14/51,75 m, as da esfalerita ocre/alaranjada nas amostras F7/43,72 m e F13/45,70 m, e as da esfalerita amarela na amostra F12/52,65 m.

O diagrama de correlação Fe^{+2} vs Zn demonstra que há uma nítida substituição de Zn^{+2} por Fe^{+2} na maior parte das esfaleritas estudadas, em uma razão muito próxima de 1:1 (Figura 3.9a). O desvio apresentado pelos pontos analíticos da amostra F13/45,70 m é devido à maior participação do Cu nas substituições catiônicas na esfalerita alaranjada desta amostra, conforme indicado pelo diagrama de correlação $(\text{Fe}^{+2} + \text{Cu})$ vs Zn (Figura 3.9b). Além dela, constata-se que nas outras amostras o Cu^{+2} , apesar de mais subordinado, também participou dos mecanismos de substituição, uma vez que o alinhamento geral dos pontos ficou melhor. O enriquecimento em Cu na esfalerita a torna praticamente opaca em lâmina delgada, contrastando com os tons alaranjados a avermelhados da esfalerita mais translúcida das outras amostras. Nos cristais mais enriquecidos em Cu, a esfalerita alaranjada ocorre associada a calcopirita, em agregados minerais xenomórficos.

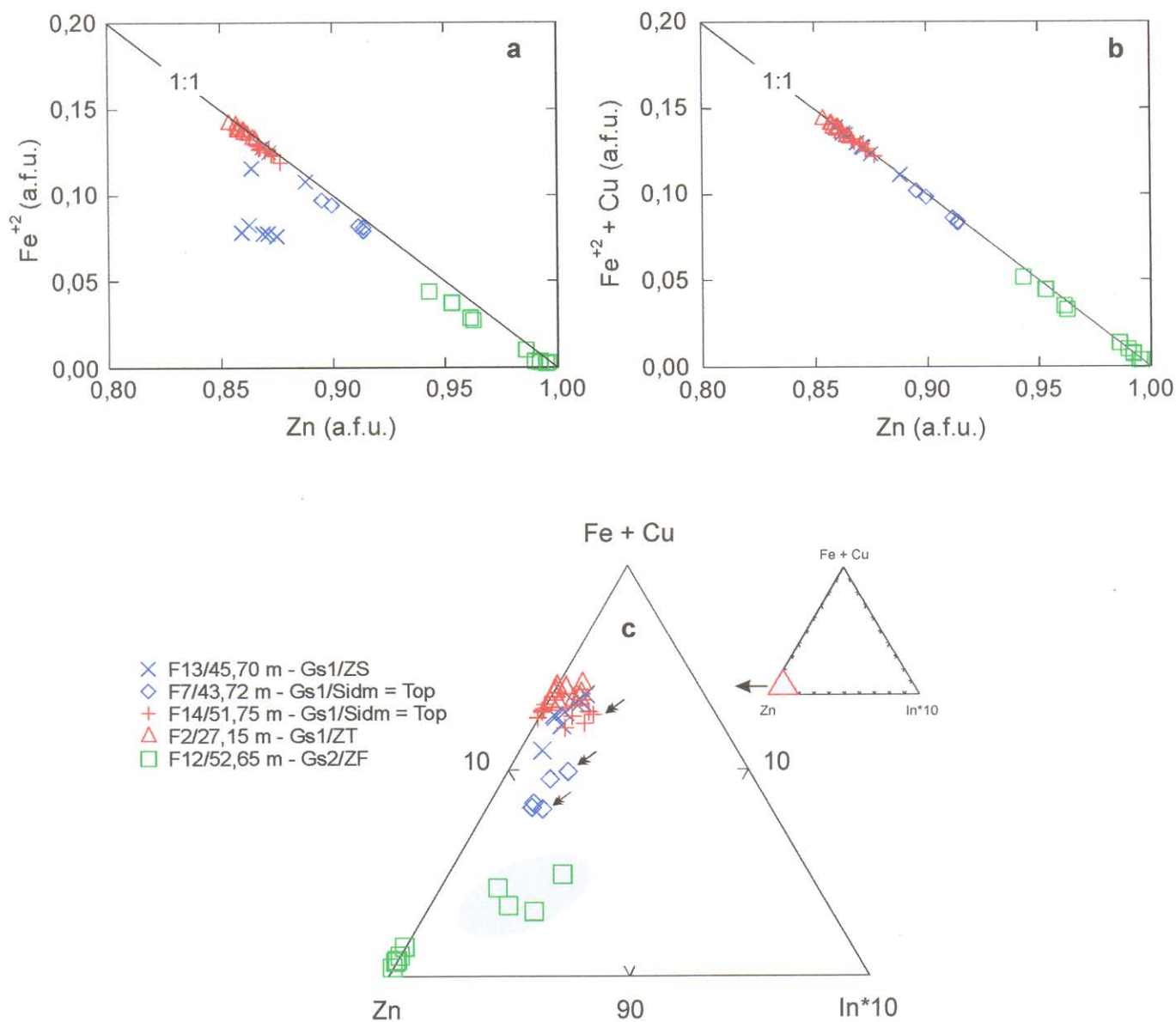


Figura 3.9. Distribuição das análises de esfalerita dos greisens 1 (Gs1), 2 (Gs2) e 3 (Gs3) nos diagramas: **a.** Zn x Fe^{+2} ; **b.** Zn x ($\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}$); **c.** Zn x ($\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}$) x In^*10 . O campo delimitado e as setas identificam as análises com concentrações de In acima do limite de detecção da microsonda eletrônica. As demais são consideradas "ruído". ZT: zona rica em topázio; ZS: zona rica em siderofilita; Sidm = Top: amostra com proporções modais similares de siderofilita marrom e topázio; ZF: zona rica em fengita; a.f.u.: átomos por fórmula unitária.

Os cálculos realizados indicam que a maior parte das concentrações de In obtidas nas análises, na verdade, são “ruídos”; apesar disso, optou-se por lançar estes dados no diagrama triangular Zn vs (Fe+Cu) vs (In*10) para avaliar a sua participação nas substituições catiônica (Figura 3.9c). Conforme pode ser observado no Anexo 6, este elemento está presente, em baixas concentrações, em todas as análises da esfalerita amarela (amostra F12/52,65 m), e, em concentrações ainda menores, em duas análises da esfalerita alaranjada (F7/43,72 m) e uma análise da esfalerita vermelha (F14/51,75 m). Quantidades-traço de In em esfalerita têm sido detectadas em muitos depósitos, mas a natureza da sua substituição ainda não é bem compreendida (Patrick & Dorling 1991). Alguns mecanismos sugerem que a sua incorporação ocorre como In_2S_3 (Anderson 1953), ou através da presença de partículas sub-microscópicas de uma fase portadora de In (Kissin 1972), ou ainda na forma de uma substituição acoplada Cu + In em inclusões do tipo roquesita, CuInS_2 (Burke & Kieft 1980; Johan 1988). Em um estudo de esfaleritas contendo Cu e In, Patrick & Dorling (1991) concluem que pelo menos 2,4 % de In pode ser acomodado na esfalerita na presença de Cu, segundo um mecanismo do tipo $\text{Cu}^+ + \text{In}^{+3} = 2 \text{Zn}^{+2}$. Estes últimos autores também demonstraram que as zonas opacas na esfalerita representam um enriquecimento em até 1,2 % de Cu, o que foi possibilitado por reações com fluidos tardios na história evolutiva da mineralização.

Desde o estudo pioneiro de Kullerud (1953) sobre o sistema pseudobinário ZnS - “FeS”, a esfalerita tem sido utilizada extensivamente como um geotermômetro (Scott & Barnes 1971). A partir das investigações mais aprofundadas feitas por Barton & Kullerud (1957, 1958), têm ficado cada vez mais evidente que o sistema Fe-Zn-S é muito mais complexo do que aquele estudado por Kullerud (1953). Barton & Toulmin (1966) determinaram a fugacidade de enxofre, $f\text{S}_2$, e o conteúdo de FeS de esfaleritas em equilíbrio com pirrotita acima de 580°C, e os extrapolaram para temperaturas mais baixas. Porém, o conteúdo de FeS da esfalerita, mesmo em equilíbrio com pirrotita, não tem valor como geotermômetro na ausência de dados sobre a $f\text{S}_2$ à época da deposição. A assembléia esfalerita + pirita + pirrotita é de grande interesse geológico, uma vez que a $f\text{S}_2$ é fixada a uma dada temperatura pelos sulfetos de Fe coexistentes. Embora este equilíbrio seja bem conhecido a temperaturas acima de 580°C, ainda há uma grande controvérsia envolvendo o conteúdo de FeS a temperaturas mais baixas (Scott & Barnes 1971).

Por outro lado, o conteúdo de FeS da esfalerita, em assembléias contendo pirita e pirrotita, também tem sido largamente utilizado como geobarômetro. A forma geralmente aceita do geobarômetro está baseada na hipótese de que a composição da esfalerita é independente da temperatura, para $T < 550^\circ\text{C}$, a qualquer pressão, pelo menos até 10 Kbar. Porém, enquanto a temperaturas de 500°C, ou acima, as bases teóricas e experimentais do geobarômetro estão

razoavelmente bem estabelecidas no sistema Fe-Zn-S, abaixo desta temperatura os cálculos termodinâmicos e resultados experimentais divergem por razões ainda pouco conhecidas (Toulmin et al. 1991). Um dos fatores que afetam os volumes molares de FeS é a introdução de CuS nas soluções sólidas ternárias ZnS – FeS – CuS. Dificuldades na aplicação precisa do geobarômetro também resultam da ineficácia em observar as relações e a história pós-formacional das fases minerais envolvidas no equilíbrio.

Nas associações mineralógicas dos greisens não foi detectada a presença de pirrotita, mas somente do par esfalerita – pirita. Os diagramas de correlação de cátions indicam que a substituição parcial de Zn por Fe, Cu e In na estrutura da esfalerita causa as diferenças composicionais entre os tipos texturais. Os maiores conteúdos de Fe ocorrem na esfalerita vermelha, principalmente na amostra do greisen 1 da zona rica em topázio (ZT) (F2/27,15m), decrescendo gradativamente nas amostras da zona rica em siderofilita (ZS), e atingindo os menores valores na amostra da zona rica em fengita do greisen 2. Neste mesmo sentido, há um aumento geral nos conteúdos de Cu, e, em menor quantidade, In.

Os dados termométricos obtidos através do estudo de inclusões fluidas, conforme serão discutidos adiante, sugerem que, pelo menos em parte, as substituições catiônicas na esfalerita foram controladas pela temperatura, em que a maior incorporação de Fe^{+2} na esfalerita do Gs1 foi propiciada pelas maiores temperaturas, sendo mais restrita no Gs2. Além disso, no contexto do Gs1, o maior conteúdo de Cu da esfalerita na ZS (F13/45,70 m), em relação a ZT, poderia também ser resultante das suas menores temperaturas. É interessante notar que esta esfalerita relativamente mais rica em Cu ocorre em equilíbrio com a cassiterita incolor, mais tardia, sugerindo que ambas podem ter se formado em estágios mais tardios na sucessão paragenética do Gs1. As maiores concentrações relativas de In na esfalerita amarela da zona rica em fengita do greisen 2 sugerem, por um lado, diferenças composicionais entre os fluidos hidrotermais responsáveis pela formação dos greisens 1 e 2, mas, também, uma correlação negativa entre o In e o Fe^{+2} na estrutura da esfalerita.

Obviamente, estas discussões acerca das variações composicionais entre os diferentes tipos de esfalerita são meramente especulativas, desprovidas de dados quantitativos, e apenas servem de base para futuras investigações sobre o tema. Além do fator temperatura, também não se sabe até que ponto as variações nas concentrações de F dos fluidos, ou mesmo nas condições de fO_2 do ambiente, podem ter influenciado na incorporação de Fe, Cu e In na estrutura da esfalerita.

3.7 – MINERAIS DO GRUPO DO RUTILO

Os minerais do grupo do rutilo (TiO_2) presentes nos greisens são anatásio, no caso do Gs1, e rutilo, no caso do Gs2 e Gs3. A distinção entre os dois polimorfos foi realizada com base nas suas características petrográficas ao microscópio ótico: enquanto o anatásio ocorre em cristais translúcidos, de cor azul escuro a esverdeado, o rutilo ocorre em grãos de cor marrom escuro, com grau de transparência muito baixo, às vezes até opacos.

As análises químicas de anatásio, bem como suas respectivas fórmulas estruturais, são apresentadas no Anexo 7. Apesar da maioria das análises ter apresentado um “fechamento” no intervalo de $98,5\% \pm 1\%$, as suas fórmulas estruturais demonstram não ter havido subdosagem de elementos durante as análises, em função de sua ocupação catiônica quase estequiométrica ($1 \pm 0,003$).

Os diagramas de correlação de cátions mostram que o Ti foi substituído principalmente por Nb (Figura 3.10a) na estrutura do anatásio, mas Fe^{+2} (Figura 3.10b) e Al (Figura 3.10c) também exerceram alguma influência nos mecanismos substitucionais. As suas composições permitem classificá-los como Nb-anatásio ou Nb-rutilo.

Durante os estudos mineralógicos em microscópio eletrônico de varredura, foram realizadas algumas análises qualitativas por EDS em minerais do grupo do rutilo nos greisens 2 e 3. Na Figura 3.11 são mostrados os espectros referentes a análises realizadas em dois destes minerais, que ocorrem associados à clorita na amostra F21/86,15 m do greisen 3. Como pode ser observado na imagem de elétrons retro-espalhados, o cristal mais rico em Nb e Fe é nitidamente discordante da clorita, e ocorre cortando as clivagens desta última, enquanto que o grão de rutilo, com concentrações muito baixas de Nb e Fe se dispõe paralelamente às clivagens da clorita. A composição química do cristal discordante indica que o mesmo é uma variedade de ilmeno-rutilo rico em Nb, e seu modo de ocorrência sugere que sua formação ocorreu tardiamente em relação à clorita. Uma vez que a clorita é considerada tardia na paragênese do greisen 3, e os dados de inclusões fluidas indicam que ela se formou em um ambiente relativamente oxidante, é provável que o enriquecimento em Nb e Fe do ilmeno-rutilo esteja associado a um aumento nas condições de oxidação do Gs3, sob a influência de fluidos de mais baixa temperatura.

Além disso, também foi detectada a presença de ilmenita, em um grão incluso em cassiterita na amostra F2/27,15 m, representativa da zona rica em topázio do Gs1.

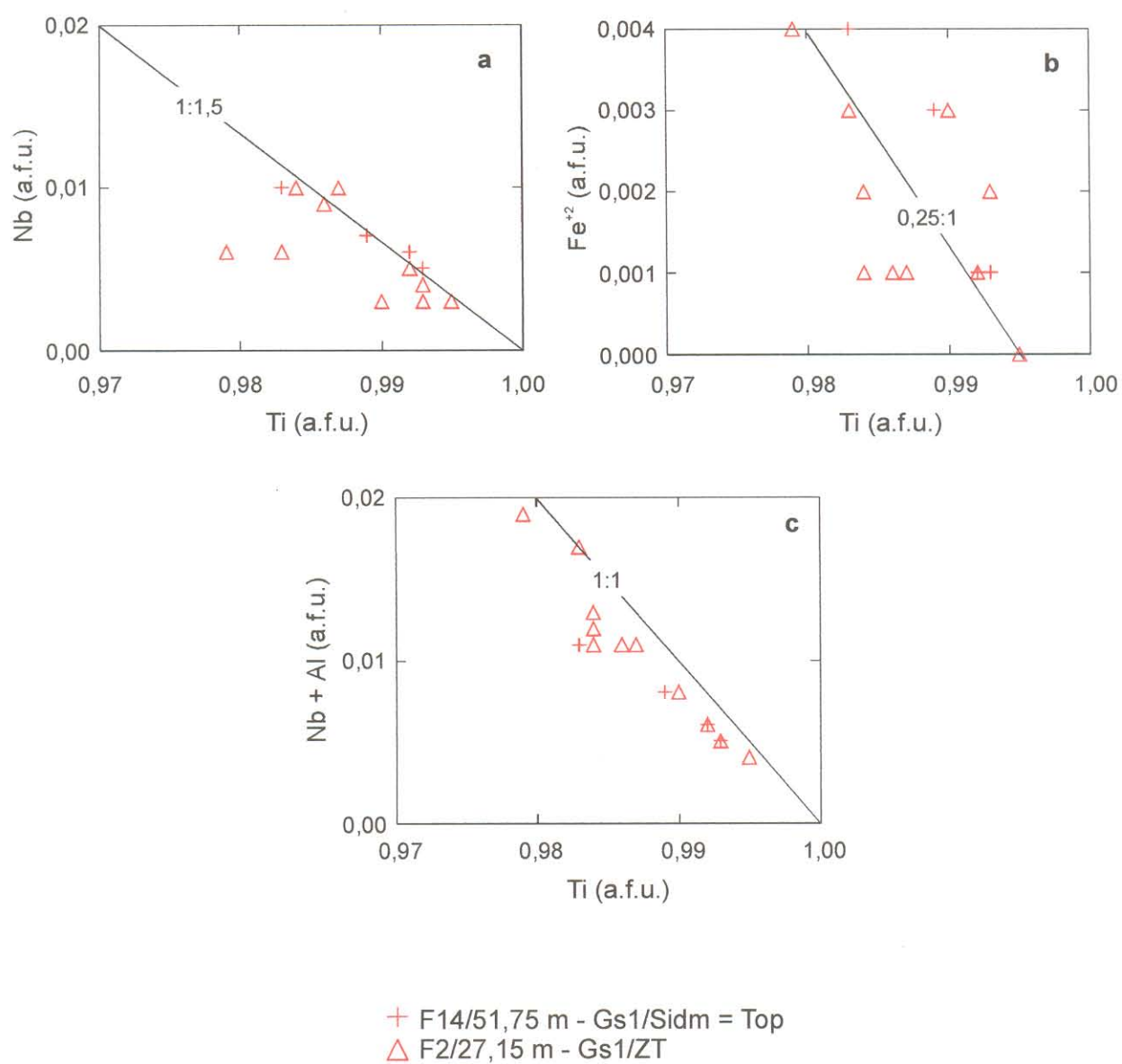


Figura 3.10. Diagramas de correlação de cátions do anatásio do greisen 1 (Gs1):
a. Nb x Ti; **b.** Fe⁺² x Ti; **c.** (Nb + Al) x Ti. ZT: zona rica em topázio; Sidm = Top:
 amostra com proporções modais semelhantes entre siderofilita marrom e
 topázio; a.f.u.: átomos por fórmula unitária.

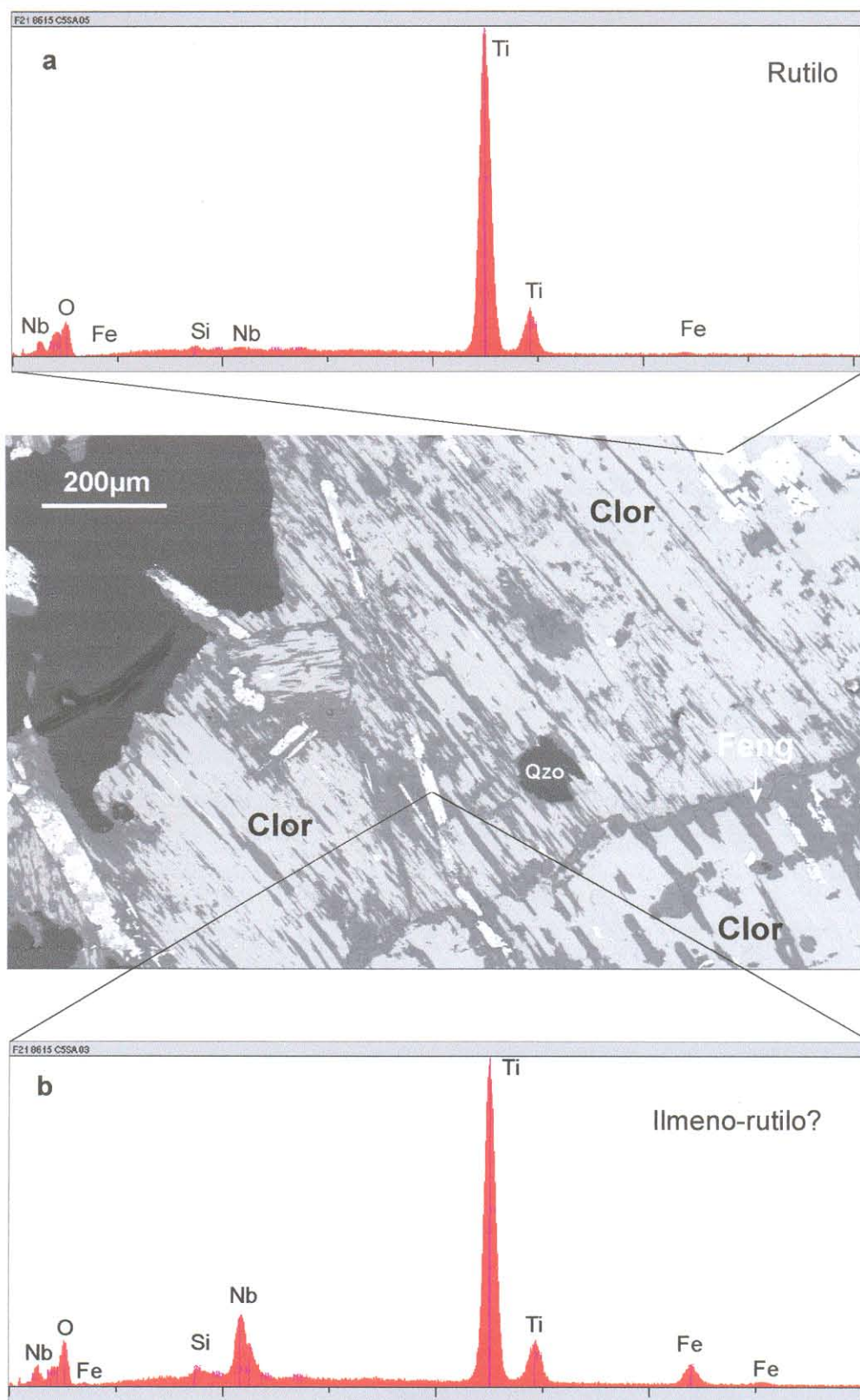


Figura 3.11. Espectros de análises EDS em minerais do grupo do rutilo da amostra F21/86,15m, representativa do greisen 3: **a.** espectro de rutilo; **b.** espectro em uma variedade de ilmeno-rutilo (?) rico em Nb. A imagem de elétrons retro-espalhados foi realizada em uma área próxima aquela da Figura 2.14f. Clor: clorita; Feng: fengita; Qzo: quartzo.

3.8 – MONAZITA

A monazita ((Ce, La...) PO₄) foi detectada somente durante os estudos em microscópio eletrônico de varredura (MEV), em função de suas dimensões muito pequenas (20-60 µm). Ela ocorre normalmente como inclusões em cassiterita (Figura 2.10d; 2.14h), anatásio (Figura 2.10d) e rutilo (Figura 2.14d), em amostras representativas do greisen 1 (F14/51,75 m e F2/27,15 m) e do greisen 3 (F21/86,15 m).

Na Figura 3.12 podem ser observados os espectros obtidos em EDS acoplado ao MEV, referentes a dois grãos de monazita, com algumas diferenças composicionais. Enquanto a monazita que ocorre inclusa em cassiterita apresenta um enriquecimento relativamente maior em La, Th e U (Figura 3,12b), a monazita inclusa em anatásio mostra-se mais enriquecida em Nd e apresenta pequenas concentrações em Pb (Figura 3.12a).

3.9 – XENOTÍMIO

O xenotímio (YPO₄) também só foi identificado durante as sessões de microscopia eletrônica de varredura, em função de suas dimensões submicroscópicas (20 µm). No caso, ele ocorre como inclusões de grãos anédricos em siderofilita marrom, na amostra F2/27,15 m, representativa do Gs1 – zona rica em topázio.

Na Figura 3.13 é apresentado um espectro obtido em EDS, referente a um grão de xenotímio incluso em siderofilita, cuja composição química mostra um enriquecimento em Dy, Er e Yb, em ordem decrescente de magnitude.

3.10 – URANINITA

Da mesma forma que monazita e xenotímio, a uraninita (UO₂) só pôde ser caracterizada por meio de MEV. Apenas um grão foi detectado, ocorrendo como uma diminuta inclusão (20 µm) anédrica em fengita da amostra F21/86,15 m, representativa do greisen 3, e causando halos pleocróicos na mesma.

O espectro obtido por análise qualitativa em EDS é apresentado na Figura 3.14, onde pode ser observado o enriquecimento relativo em Pb e Si, e pequenas concentrações de Th, Ca e Fe.

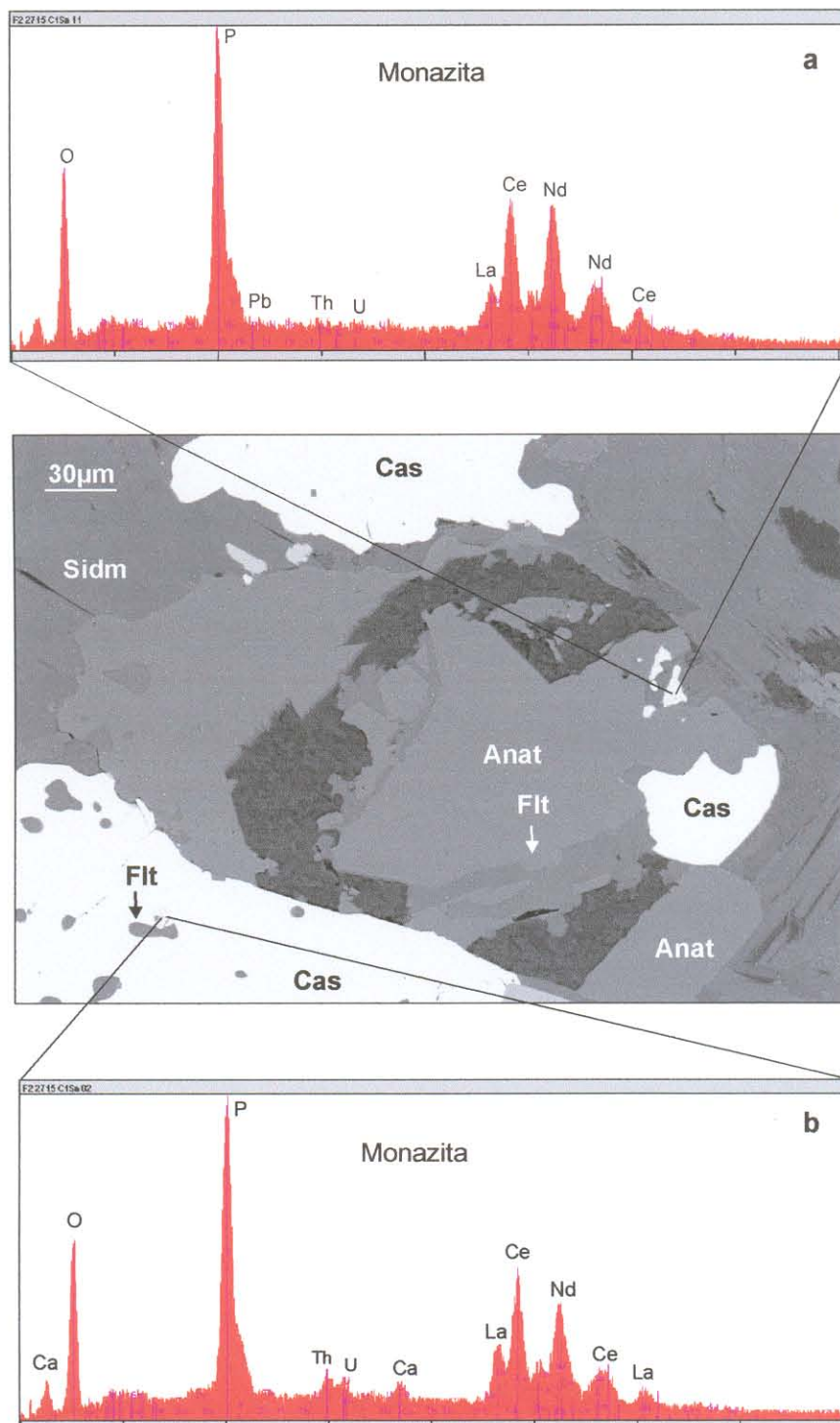


Figura 3.12. Espectros obtidos por EDS em monazita da amostra F2/27,15m, representativa do greisen 1 - zona rica em topázio: **a.** monazita relativamente mais enriquecida em Nd, e com pequenas quantidades de Pb; **b.** monazita relativamente mais enriquecida em La, Th e U. A imagem de elétrons retro-espalhados corresponde à Figura 2.10d. Cas: cassiterita; Sidm: siderofilita marrom; Flt: fluorita; Anat: anatásio.

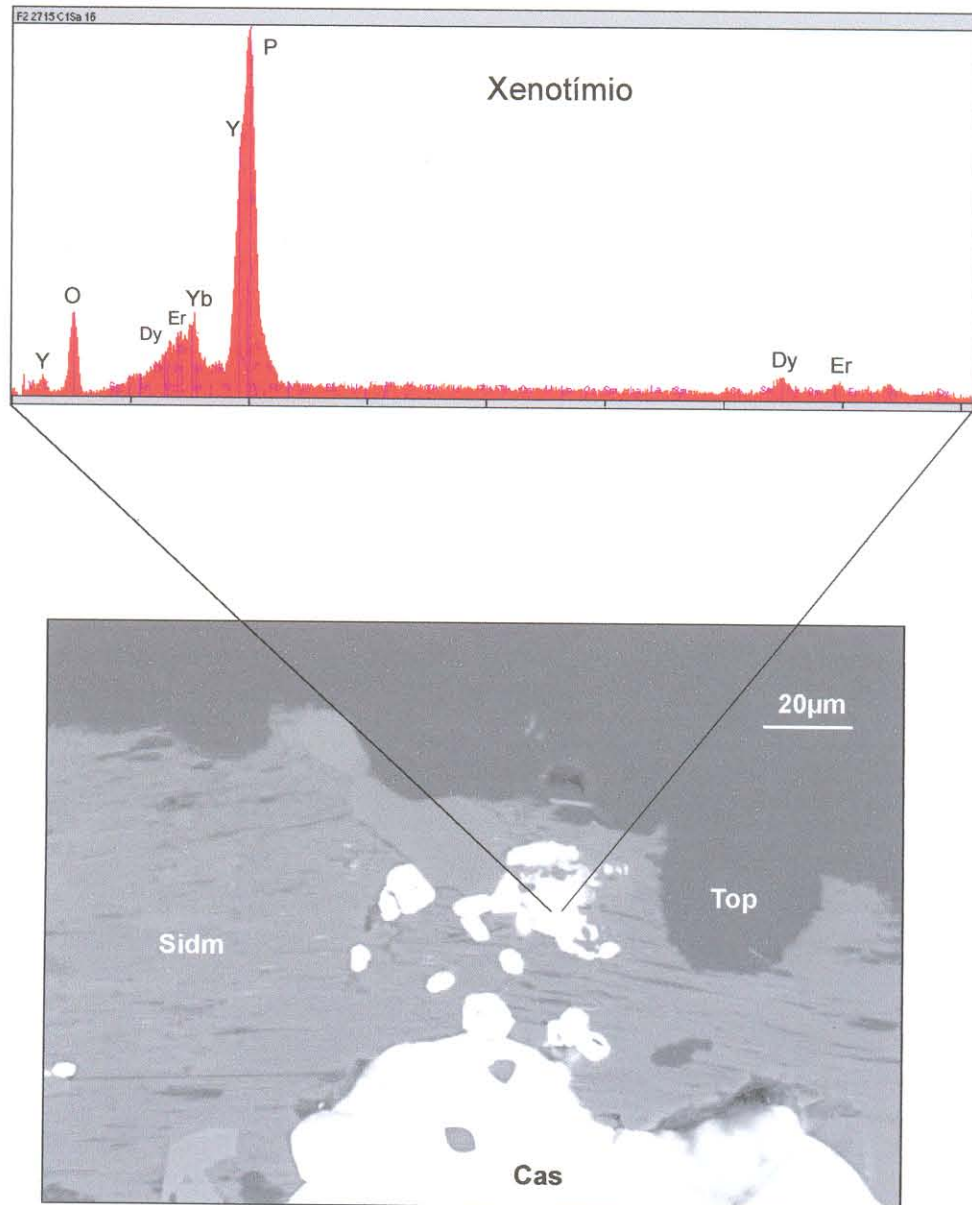


Figura 3.13. Espectro obtido por EDS em xenotímio da amostra F2/27, 15m, representativa do greisen 1 - zona rica em topázio. Notar o enriquecimento em Dy, Er e Yb. Cas: cassiterita; Sidm: siderofilita marrom; Top: topázio.

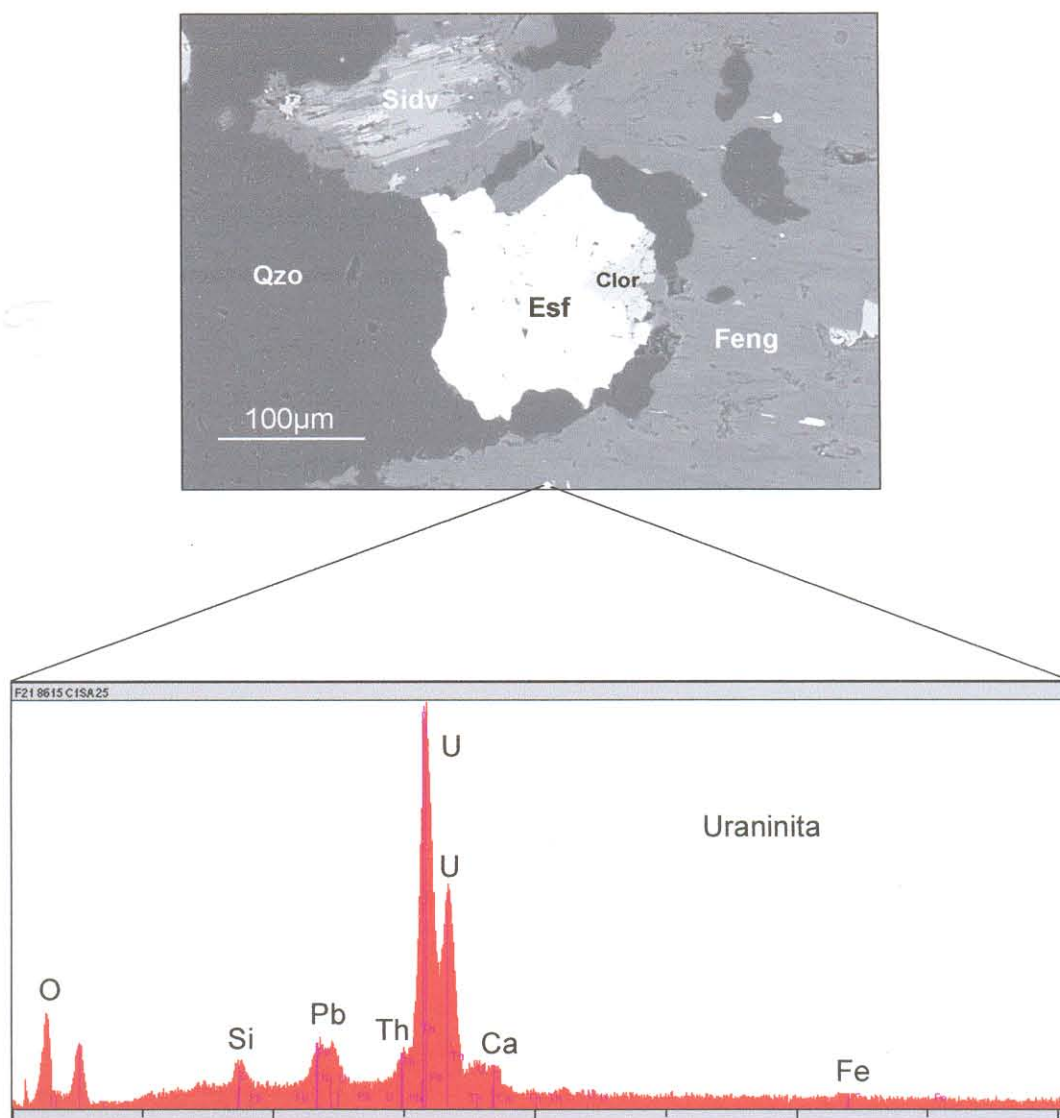


Figura 3.14. Espectro obtido por EDS em uraninita da amostra F21/86,15m, representativa do greisen 3. Notar o enriquecimento em Pb e Si, e as pequenas concentrações de Th, Fe e Ca. Feng: fengita; Sidv: siderofilite verde; Qzo: quartzo; Esf: esfalerita; Clor: clorita. A imagem de elétrons retro-espalhados foi obtida próxima à área ilustrada pela Figura 2.14d.

3.11 - ZIRCÃO

O zircão é um mineral presente em praticamente todos os greisens estudados. Ocorre tanto em grãos anédricos como euédricos, normalmente fraturados. Nos estudos de MEV, os cristais de zircão mostraram-se sistematicamente zonados, em que zonas concêntricas claras e escuras se intercalam no seu interior.

Na maioria dos grãos de zircão analisados, a zonação composicional ocorre normalmente em função de variações nos conteúdos de Fe, U ou Th.

A Figura 3.15, porém, apresenta uma situação particular, em que um cristal muito fraturado apresenta algumas zonas finas paralelas às suas bordas, e zonas mais claras irregulares tipo "manchas" nas porções mais centrais. Os espectros obtidos em EDS demonstram que as zonas irregulares têm composições diferenciadas em relação às porções mais escuras. Enquanto o espectro **a** apresenta uma composição típica de zircão, obtida na zona mais escura, os espectros **b** e **c** mostram que as zonas claras irregulares têm uma considerável variação composicional. As suas composições sugerem que estas "manchas" provavelmente representam soluções sólidas entre zircão e torita (espectro **b**), e entre zircão, xenotímio e torita (espectro **c**).

As feições texturais apontam que tanto a clorita quanto a fengita se amoldam às bordas do zircão, o que sugere que este último seja um mineral residual do granito rapakivi. Sob esta perspectiva, as composições diferenciadas poderiam representar uma modificação causada pela ação de fluidos hidrotermais ao longo das microfraturas do zircão, conforme sugerido pela imagem de elétrons retro-espalhados, onde as zonas claras dispõem-se como halos ao redor destas fraturas. Feições similares também foram observadas por Hartmann et al. (1997) em zircões de meta-tonalitos máficos, em que as variações composicionais detectadas por análises químicas em microsonda eletrônica foram causadas por fluidos infiltrados em fraturas. Além das mudanças composicionais, estes fluidos seriam responsáveis também pela neo-formação de zircão ao longo de episódios metamórfico-metassomáticos.

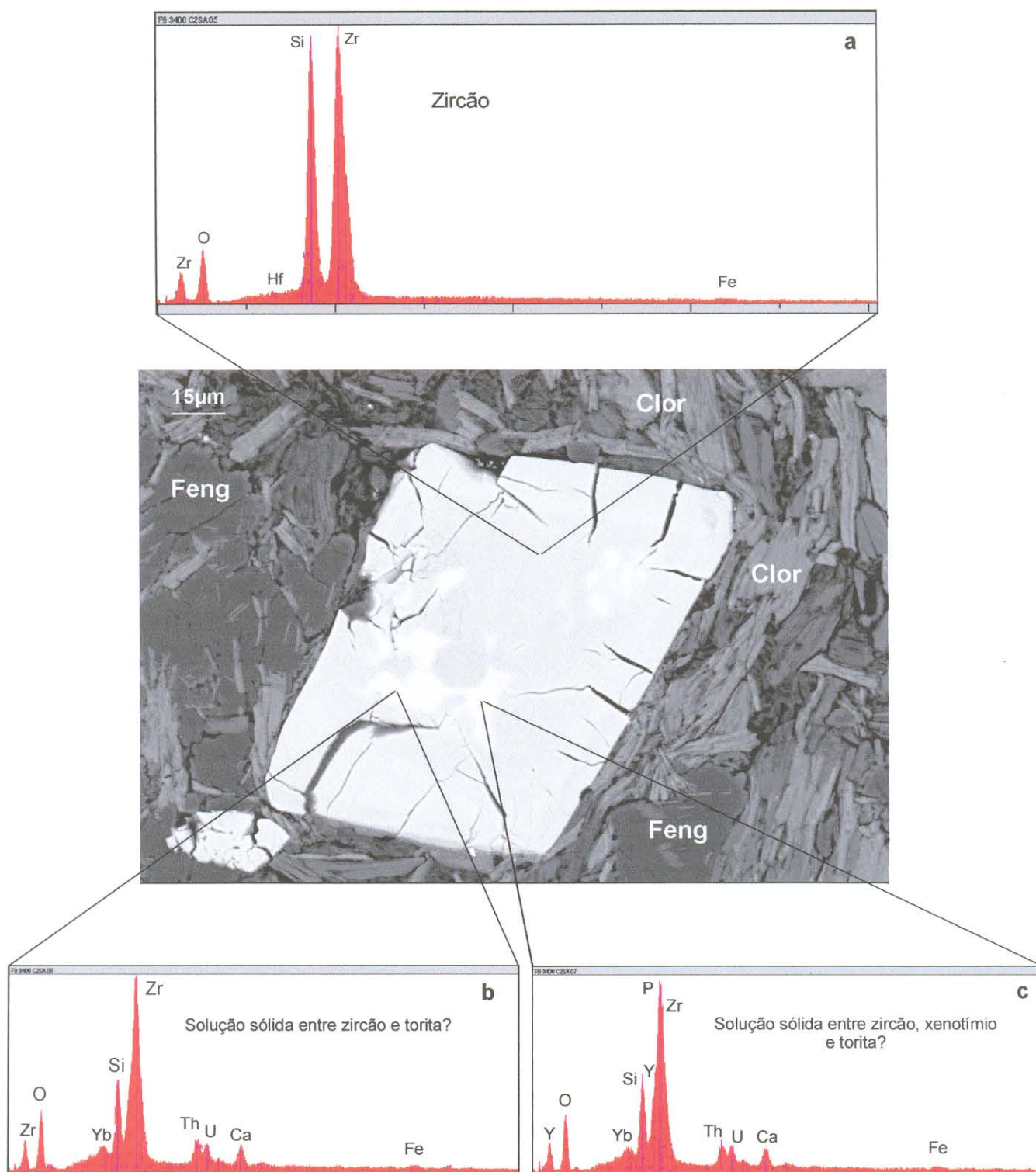


Figura 3.15. Espectros obtidos por EDS em zircão da amostra F9/34,00m, representativa do greisen 2 - zona rica em clorita. **a.** zona escura do zircão; **b.** possível solução sólida entre zircão e torita em zona clara do zircão; **c.** possível solução sólida entre zircão, xenotímio e torita em zona clara do zircão. Feng: fengita; Clor: clorita. A imagem de elétrons retro-espalhados corresponde à área ilustrada pela Figura 2.12g.

4 - INCLUSÕES FLUIDAS

Símbolos e abreviaturas utilizadas neste capítulo:

IF: Inclusões fluidas

L: Fase líquida

V: Fase vapor

T_e : Temperatura do ponto eutético (sistemas binários) ou do mínimo ternário (sistemas ternários)

T_f : Temperatura de fusão

$T_{f_{CO_2}}$: Temperatura de fusão da fase sólida carbônica

T_{f_g} : Temperatura de fusão do gelo

$T_{f_{hid}}$: Temperatura de fusão de hidrato

$T_{f_{clat}}$: Temperatura de fusão do clatrato

T_h : Temperatura de homogeneização

$T_{h_{CO_2}}$: Temperatura de homogeneização da fase carbônica

T_{ht} : Temperatura de homogeneização total

X_{CO_2} : fração molar de CO_2

eq.: equivalente

AQ: Inclusões fluidas aquosas

AC: Inclusões fluidas aquo-carbônicas

C: Inclusões fluidas carbônicas

F: Grau de preenchimento da IF

4.1 – INTRODUÇÃO

O estudo de IF foi realizado em sete amostras representativas dos vários domínios de formação dos principais tipos de rochas hidrotermais identificadas na zona alterada e mineralizada. Os diferentes métodos de estudo foram aplicados em cristais de quartzo, topázio e fluorita. Nestes minerais foram realizados estudos microscópicos em aproximadamente 900 IF, análises microtermométricas (ciclo resfriamento-aquecimento) em 680 IF e, desse total, selecionaram-se 37 inclusões para a realização de análises por espectroscopia micro-Raman. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nas amostras estudadas.

4.2 – PETROGRAFIA DAS INCLUSÕES FLUIDAS DO CONJUNTO DE AMOSTRAS

Com base no estudo microscópico global das amostras selecionadas, foi possível, a partir das características comuns a determinadas populações de IF, definir as diversas tipologias de IF presentes na zona hidrotermal estudada. Tais características são listadas abaixo (considerou-se $T = 20^\circ C$ a temperatura ambiente média nos ensaios microtermométricos):

- (a) IF tipo 1A: são IF AQ bifásicas (L+V), em que V é vapor d'água;
- (b) IF tipo 1B: são IF AQ monofásicas líquidas;

- (c) IF tipo 1C: são IF AQ trifásicas ($L+V+S$), em que S são cristais de saturação de halita. São extremamente raras, e ocorrem associadas somente a um tipo de greisen;
- (d) IF tipo 2A: são IF AC bifásicas (L_1+V), em que L_1 é constituído por H_2O . A fase carbônica é gasosa (V) à temperatura ambiente, mas em algumas inclusões observou-se a formação de CO_2 líquido por condensação a temperaturas mais baixas. Apresentam os subtipos 2A1 com predomínio da fase carbônica e 2A2 com predomínio da fase aquosa;
- (e) IF tipo 2B: são IF AC bifásicas (L_1+L_2), em que L_1 é H_2O e L_2 é a fase líquida carbônica. Durante a criometria, esta fase carbônica invariavelmente nucleia uma fase vapor a temperaturas mais baixas. Mostram uma razão L_1/L_2 variável, mas há um predomínio global da fase carbônica nestas inclusões;
- (f) IF tipo 2C: são IF AC trifásicas (L_1+L_2+V) à temperatura ambiente, constituídas por duas fases líquidas (H_2O+CO_2) e uma fase vapor carbônica. Apresentam os subtipos 2C1 com predomínio da fase carbônica e 2C2 com predomínio da fase aquosa;
- (g) IF tipo 3: são IF C monofásicas líquidas à temperatura ambiente, mas que nucleiam uma fase vapor durante os ensaios de criometria.

No presente estudo, os dados microscópicos, microtermométricos e aqueles obtidos através de análises por espectroscopia micro-Raman, são apresentados separadamente para cada amostra estudada. A sistematização de todos estes dados possibilitou a definição de características microscópicas e microtermométricas comuns a determinados agrupamentos de IF, sendo as mesmas utilizadas para a caracterização de populações de IF. Estas populações apresentam características petrográficas similares em diferentes amostras, mas algumas diferenças composicionais que, como será discutido adiante, marcam os diversos estágios evolutivos dos fluidos aquosos e aquo-carbônicos responsáveis pela formação das rochas hidrotermais e suas mineralizações associadas. Por outro lado, as assembléias são constituídas por agrupamentos de duas ou mais populações de IF aquosas e aquo-carbônicas, com relações cronológicas bem definidas entre si. As características petrográficas e microtermométricas gerais dessas populações de IF, válidas para o quartzo, topázio e fluorita, são apresentadas na Tabela 4.1. As medidas microtermométricas obtidas em todas as amostras são apresentadas no Anexo 8.

Como pode ser observado na Tabela 4.1, foram definidas seis populações de IF aquosas e uma população de IF aquo-carbônicas. As diferentes associações destas populações nas amostras estudadas caracterizam as assinaturas das rochas hidrotermalizadas, e são resultantes das diferentes interações sofridas entre os fluidos aquosos e aquo-carbônicos.

A apresentação dos dados referentes às diferentes amostras é feita a seguir.

Tabela 4.1. Síntese das características microscópicas e microtermométricas das populações de inclusões fluidas em quartzo, topázio e fluorita das amostras estudadas.

População	Amostra	Fluido	Tipo de IF	Microscopia		F	Microtermometria	
				Formas	Dimensões		Salinidade	Th ou Tht
População 1	Gs1/ZT	AQ	1A	hex - ret	5-15 µm	0,85-0,90	eq. 2-14% peso NaCl	200° - 360°C
	Gs1/ZS	AQ	1A	bipir	10 µm	0,90	eq. 6-12% peso NaCl	280° - 320°C
	Vênula	AQ	1A	bipir - ret	6-12 µm	0,90	eq. 2-6% peso NaCl	220° - 300°C
	Gs2/ZF	AQ	1A	elip - irreg	12-32 µm	0,50-0,85	eq. 2-8% peso CaCl2	220° - 300°C
População 2	Gs1/ZS	AQ	1A	tri - los	6-17 µm	0,90	eq. 4-10% peso NaCl	180° - 260°C
	Gs3	AQ	1A	tri - los	6-23 µm	0,80-0,90	eq. 4-12% peso NaCl	220° - 280°C
	Vênula	AQ	1A	tri - bipir	6-8 µm	0,90	eq. 6-10% peso NaCl	220° - 280°C
	Gs2/ZF	AQ	1A ± 1B	irreg - ret	14-28 µm	0,80-0,90	eq. 8-14% peso CaCl2	160° - 280°C
População 3	Gs1/ZT	AQ	1A	los - elip	3-12 µm	0,80-0,90	eq. 0-4% peso NaCl	160° - 200°C
	Gs1/ZS	AQ	1A	irreg	15 µm	0,90	eq. 2-4% peso NaCl	160° - 180°C
	Gs3	AQ	1A ± 1B	bipir	12-36 µm	0,90	eq. 0-4% peso NaCl	140° - 220°C
	Vênula	AQ	1A	bipir - irreg	5-22 µm	0,90	eq. 0-4% peso NaCl	160° - 220°C
População 4	Gs1/ZT	AQ	1A	hex - elip	9-15 µm	0,90	eq. 8-20% peso NaCl	120° - 220°C
	Gs1/ZS	AQ	1A	bipir - irreg	10-32 µm	0,90	eq. 8-16% peso NaCl	120° - 200°C
	Vênula	AQ	1A	irreg	10-24 µm	0,85-0,90	eq. 14-16% peso NaCl	160° - 180°C
	Gs2/ZF	AQ	1A	irreg	10-85 µm	0,85	eq. 16-20% peso CaCl2	160° - 220°C
População 5	EpSK	AQ	1A ± 1B	bipir-irreg	13-23 µm	0,70-0,90	eq. 4-20% peso CaCl2	120° - 200°C
	Gs3	AQ	1A	irreg	7-28 µm	0,80-0,90	eq. 2-10% peso NaCl	140° - 220°C
	Vênula	AQ	1A	bipir - los	10 µm	0,90	eq. 6-10% peso NaCl	140° - 180°C
	Gs2/ZC	AQ	1A	bipir - irreg	14-25 µm	0,90	eq. 2-12% peso CaCl2	120° - 180°C
População 6	Vênula	AQ	1A	ret	12 µm	0,90	eq. 22-24% peso CaCl2	100° - 160°C
	Gs2/ZF	AQ	1A ± 1B + 1C	irreg	15-210 µm	0,85-0,90	eq. 18-26% peso CaCl2	100° - 200°C
	Gs2/ZC	AQ	1A	irreg - tri	10-65 µm	0,90	eq. 18-26% peso CaCl2	100° - 180°C
	EpSK	AQ	1A	tri - los	12-46 µm	0,90	eq. 20-24% peso CaCl2	140° - 200°C
População AC	Gs1/ZT	AC	2A, 2B, 2C, 3	irreg - elip	6-30 µm	xxxxxxxx	eq. 0-14% peso NaCl	240° - 400°C
	Gs1/ZS	AC	2A, 2B, 2C, 3	los - elip	6-23 µm	xxxxxxxx	eq. 0-16% peso NaCl	240° - 400°C
	Gs3	AC	2C, 2A	irreg - ret	4-14 µm	xxxxxxxx	eq. 6-10% peso NaCl	280° - 360°C
	Vênula	AC	2A, 2B, 3	irreg - los	9-20 µm	xxxxxxxx	eq. 0-2% peso NaCl	300° - 400°C

Abreviaturas: AQ: aquoso, AC: aquo-carbônico; irreg: irregular, hex: hexagonal, tri: triangular, los: losangular, bipir: bipirramidal, ret: retangular, elip: elipsoidal, 2A: tipos de IF aquo-carbônicas predominantes; Gs1/Gs2/Gs3: Greisens 1, 2 e 3; ZT/ZS/ZF/ZC: zonas ricas em topázio/siderofilita/fengita/clorita; EpSK: Epi-sienito potássico. F: grau de preenchimento da IF; Th/Tht: temperaturas de homogeneização ou homogeneização total das IF.

4.3 – GREISEN 1 – ZONA RICA EM TOPÁZIO (GS1/ZT)

4.3.1 – Microscopia

O estudo foi realizado em duas lâminas bipolidas da amostra F2/27, 10 m (LB 27, 15 m, Figura 2.3), em 16 cristais de quartzo e 27 cristais de topázio. Em uma das lâminas foram distinguidos dois tipos morfológicos de quartzo em função de seu modo de ocorrência: (a) quartzo 1, predominante, que ocorre disseminado na rocha; (b) quartzo 2, encaixado em uma vênula fina milimétrica que corta a amostra.

4.3.1.1 - Quartzo 1

Ocorre em grãos anédricos formando uma textura em mosaico. Apresenta muitas inclusões de outros minerais da rocha e uma quantidade muito grande de IF, o que lhe confere um aspecto turvo nas lâminas bipolidas.

A principal assembléia de IF detectada neste quartzo é formada pela associação de IF AQ da população 1 com IF da população AC, em arranjos tridimensionais primários (Figuras 4.1a e 4.1b). As IF AQ da população 4 são relativamente mais tardias do que as da população 1, e ocorrem em menor quantidade do que no quartzo 2. Nesta assembléia, há um nítido predomínio das inclusões do tipo 1A e 2B, seguidas pelas do tipo 2A. As IF do tipo 2C e 3 ocorrem em menor quantidade, mas também são representativas da associação. Uma das características mais marcantes da população de IF AC é que suas inclusões apresentam uma grande variação nas proporções entre as fases aquosa e carbônica. Localizadamente, as IF da população 3 preenchem trilhas secundárias finas, que cortam vários cristais de quartzo.

4.3.1.2 – Quartzo 2

Ocorre em cristais subédricos ou alongados segundo a orientação da vênula, os quais são quase sempre límpidos e têm uma quantidade de IF muito menor do que aquela do quartzo 1. Como o quartzo 2 ocorre associado à esfalerita, que também faz parte da associação do Gs1, não haveria razão para considerá-lo necessariamente como uma fase distinta do quartzo 1 e mais tardia. No entanto, suas características petrográficas distintas do quartzo 1 e sua ocorrência em veio justificam o seu estudo em separado.

A assembléia que ocorre neste quartzo é formada pela associação das IF AQ da população 4 com IF AC do tipo 3 e 2B, em arranjos primários a pseudo-secundários. No quartzo

2, as IF AQ são predominantes, enquanto que as IF AC ocorrem em uma quantidade muito menor do que aquela associada ao quartzo 1.

4.3.1.3 – Topázio

Ocorre em agregados de cristais prismáticos subédricos, finos, com grau de transparência menor do que o do quartzo, o que exigiu uma técnica especial de preparação e polimento da lâmina bipolida. Os cristais de topázio apresentam uma escassez de IF, observando-se, em média, 2 inclusões por cristal (Figura 4.1c).

Neste mineral, ocorrem IF AQ primárias representadas pela população 1, e IF AQ secundárias representadas pela população 2. Estas duas populações são correlacionáveis, respectivamente, às populações 1 e 4 do quartzo 1, sendo assim denominadas apenas para diferenciá-las no diagrama Th x salinidade (Figura 4.3a), conforme será discutido adiante. Além destas, ocorrem IF AC primárias dos subtipos 2A1 e 2A2.

A característica mais marcante dessa associação é que, ao contrário do que ocorre no quartzo, as IF AQ e AC não estão associadas em um mesmo cristal, provavelmente devido às suas pequenas dimensões. As inclusões ocorrem separadamente nos vários cristais estudados e, raramente, são observados pares formados por uma inclusão de cada tipo em um mesmo agrupamento.

4.3.2 – Microtermometria

A Figura 4.2 apresenta as Th e as salinidades das IF AQ das várias populações detectadas nos cristais de quartzo e topázio. As salinidades das IF foram calculadas com base no sistema salino H₂O-NaCl, segundo os critérios de Bodnar & Vityk (1994), tendo em vista que todas as medidas de T_{f_g} obtidas são maiores do que a temperatura eutética do referido sistema (-21,2°C). No quartzo 1 a população de IF AQ predominante é a 1, mas também ocorrem, em menor quantidade, IF da população 4, mais tardias. No topázio, a população 1 também é a mais significativa, enquanto que localmente a população 2 ocorre em um arranjo planar secundário. A população 3 ocorre em trilhas muito finas cortando o quartzo 1, porém não foi observada no topázio.

A distribuição destas populações em um diagrama Th x salinidade (Figura 4.3a) mostra que as populações 3 e 4 têm características microtermométricas mais delimitadas, enquanto que a população 1 apresenta uma maior dispersão. Este comportamento, juntamente com os *trends* indicados, serão discutidos com mais detalhes posteriormente.

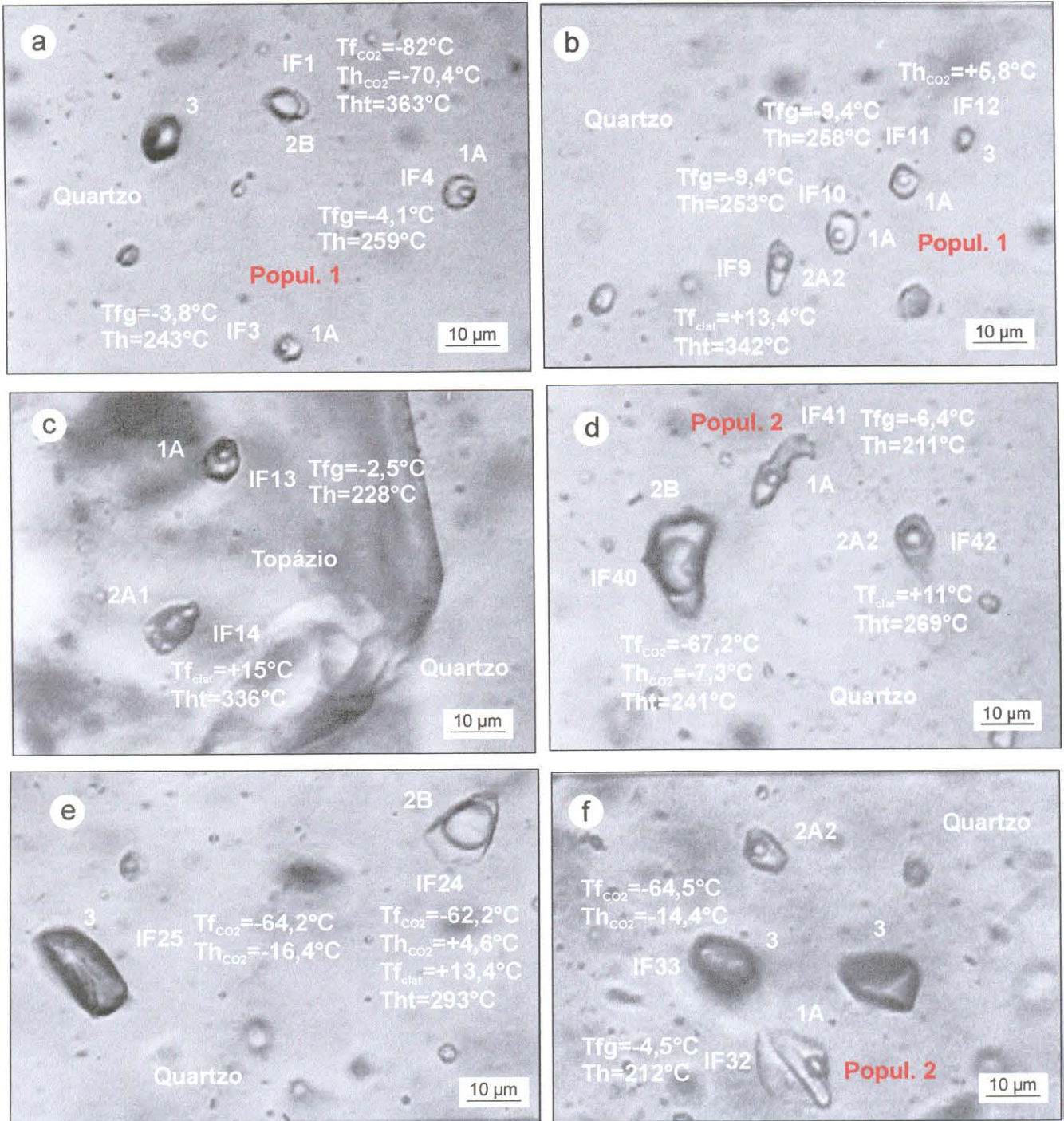


Figura 4.1. Greisen 1 - Zona rica em topázio (F2/27, 15 m): **a.** e **b.** assembléia de IF aquo-carbônicas, carbônicas e aquosas da população 1 em quartzo 1 (Amostra Gs1a-II). As IF 1 e 9 foram analisadas por espectroscopia micro-Raman (ver Tabela 4.2). **c.** associação de IF aquo-carbônica e aquosa da população 1 em topázio (Amostra Gs1a-II). Greisen 1 - Zona rica em siderofilita (F2/26,96 m): **d., e.** e **f.** assembléia de IF aquo-carbônicas, carbônicas e aquosas da população 2 em quartzo (Amostra Gs1b-V2). 1A, 2A1, 2A2, 2B e 3: tipos de inclusões fluidas, conforme descrito no texto.

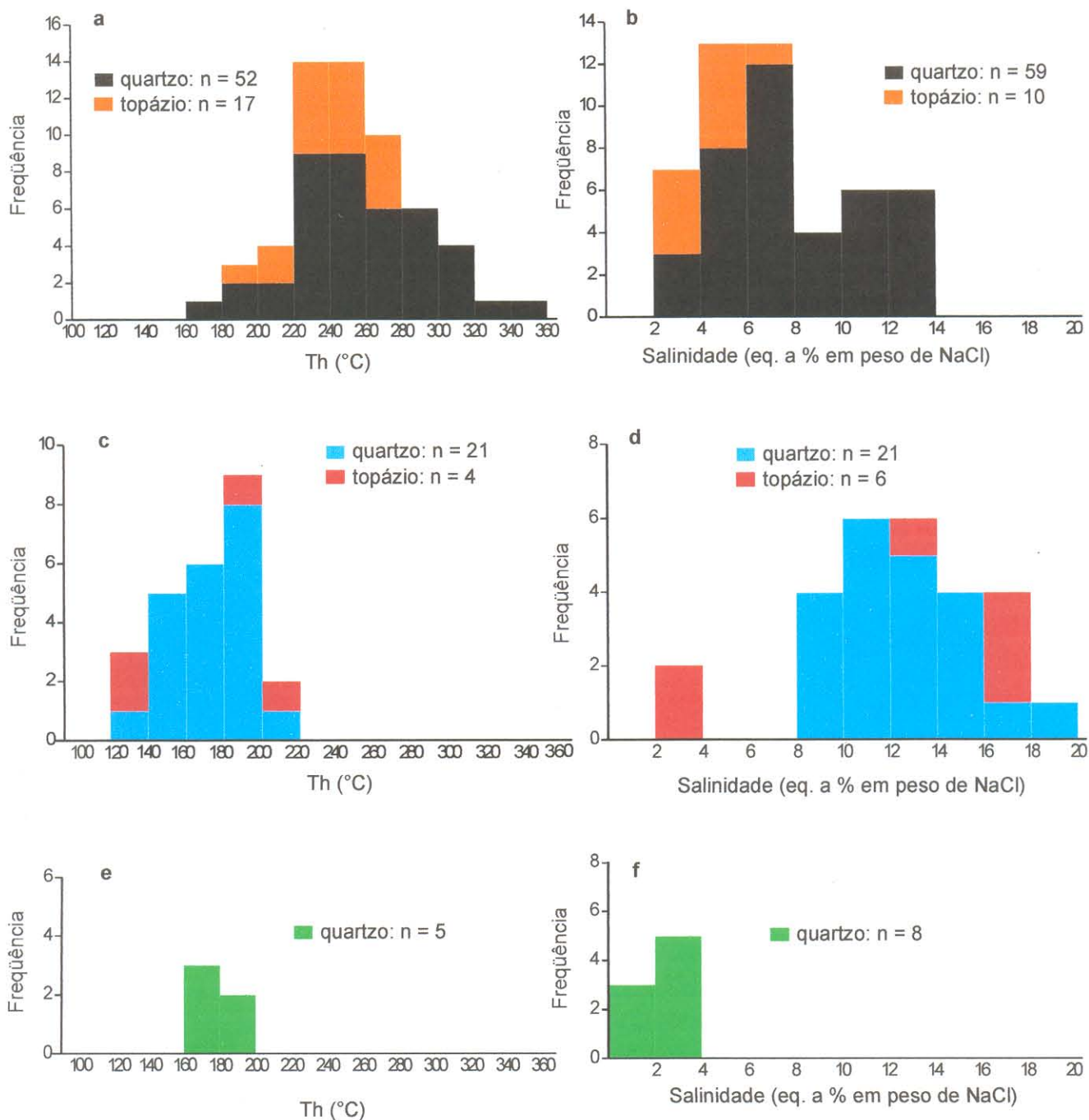


Figura 4.2. Histogramas de frequência de medidas microtermométricas obtidas em minerais do Greisen 1 - Zona rica em topázio. a e b: Th e salinidades de IF AQ da população 1 em quartzo 1 e topázio; c e d: Th e salinidades de IF AQ da população 4 em quartzo 2 e topázio; e e f: Th e salinidades de IF AQ da população 3 em quartzo.

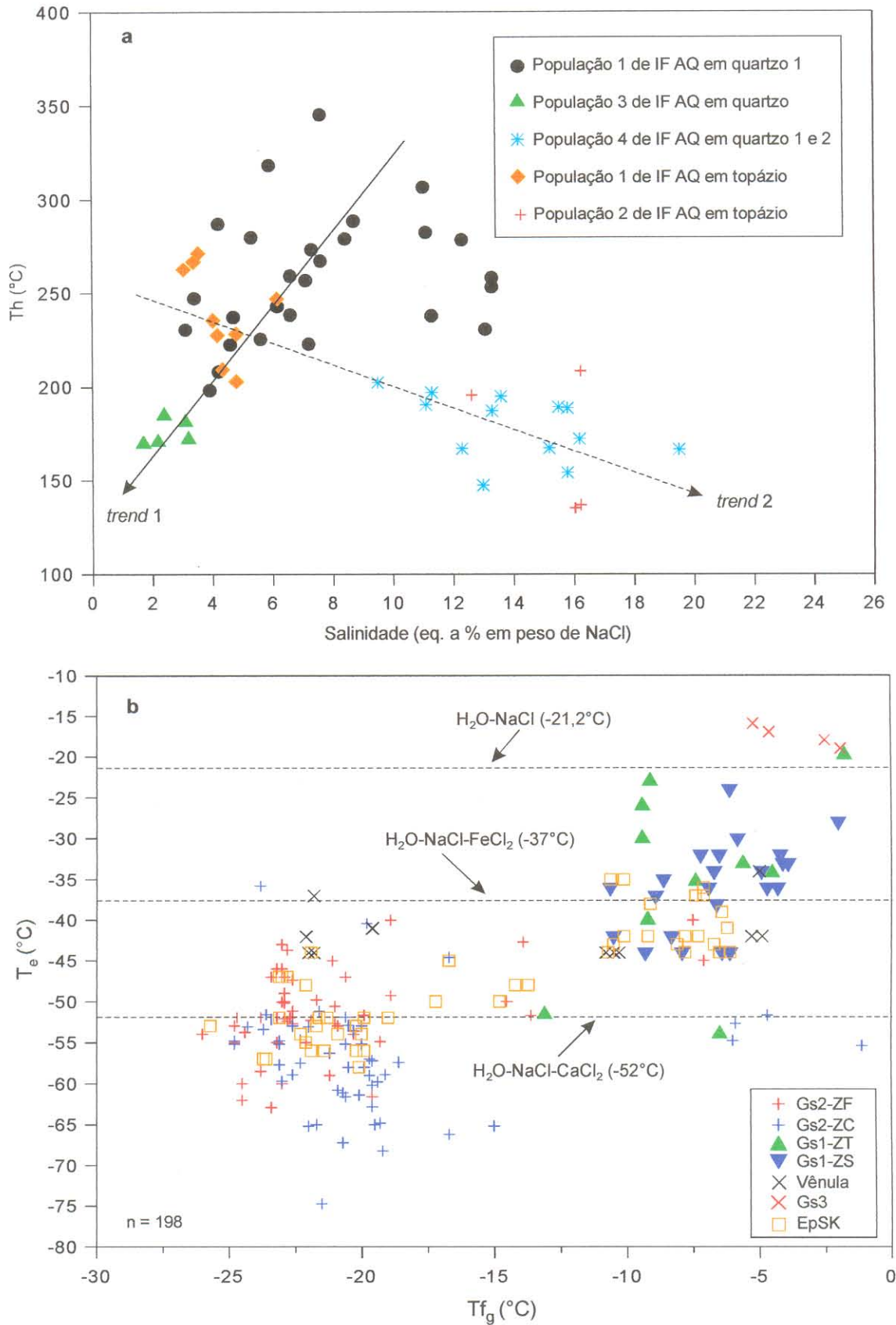


Figura 4.3. **a**: Diagrama Th x salinidade referente às IF AQ em quartzo e topázio do Greisen 1 - Zona rica em topázio. Trends 1 e 2 conforme o texto; **b**: Diagrama T_e x T_f referente às IF AQ em quartzo de todas as amostras estudadas. Temperaturas eutéticas conforme Borisenko (1977).

Durante os ensaios de criometria, nem sempre foi possível obter medidas mais precisas de T_e , principalmente no topázio, uma vez que as dimensões reduzidas das IF dificultam ou mesmo impedem a observação de mudanças físicas que possam estar associadas à primeira fusão do gelo (ou hidratos). Os dados obtidos no quartzo 1 e 2 podem ser observados no diagrama $T_f \times T_e$ (Figura 4.3b). Neste diagrama, apesar de poucas, 60% das determinações feitas estão situadas entre os pontos eutéticos dos sistemas $H_2O-NaCl$ e $H_2O-NaCl-FeCl_2$, sugerindo que $NaCl$ e $FeCl_2$ são componentes importantes na composição global dessas IF. Posteriormente, serão discutidas as variações composicionais dos fluidos aquosos formadores dos greisens.

Os dados microtermométricos relativos às IF AC e C são apresentados na Figura 4.4. O resfriamento destas IF se estendeu, em geral, até $-130^\circ C$, com o intuito de se assegurar a solidificação completa da fase carbônica, e acompanhar sua posterior fusão durante o reaquecimento. Diferentemente do que ocorre no quartzo, no topázio estas IF não apresentaram quaisquer mudanças de fases perceptíveis durante a criometria, fato este relacionado às suas particularidades em termos de composições.

No quartzo 1, estas IF apresentam uma grande variação composicional, uma vez que as medidas obtidas para a T_{fCO_2} situam-se bem abaixo do ponto triplo do CO_2 ($-56,6^\circ C$) (Figura 4.4a). Foram realizadas análises por espectroscopia micro-Raman para quantificar as frações molares dos componentes da fase não-aquosa destas IF, conforme será discutido adiante.

As T_{hCO_2} são apresentadas na Figura 4.4b, destacando-se que a maior parte dos dados está relacionada com IF tipo 2B e 3, que nuclearam uma fase vapor durante a criometria, e cuja homogeneização se deu pelo desaparecimento da fase vapor na fase líquida.

As T_{fclat} foram obtidas nas IF tipo 2A, tanto no quartzo quanto no topázio (Figura 4.4c). Em linhas gerais, o critério petrográfico utilizado para definir o ponto de leitura das temperaturas de fusão do clatrato foi o retorno da "bolha" à sua forma esférica original, uma vez que a formação destes compostos a deforma. Localmente, foi possível observar o crescimento de um clatrato, baixando-se a temperatura da IF quando a mesma se aproximava da sua T_{fclat} .

A Figura 4.4d apresenta as T_{ht} obtidas nas IF AC, ressaltando-se que uma grande quantidade de inclusões estudadas crepitou antes da sua homogeneização, em função do aumento da pressão interna na cavidade durante o seu aquecimento. Constatou-se que nas IF tipo 2B a homogeneização se deu pelo desaparecimento de L_1 em L_2 , enquanto que nas do tipo 2A a homogeneização ocorreu pelo desaparecimento de V em L_1 .

4.3.3 - Espectroscopia micro-Raman

Foram realizadas várias análises por espectroscopia micro-Raman em IF AC e C do quartzo 1 e AC do topázio, para se avaliar a natureza e variação composicional da fase não-aquosa destas inclusões, já constatada empiricamente a partir dos dados microtermométricos.

A Tabela 4.2 apresenta os valores calculados das frações molares dos componentes detectados nestas IF. Para a correção das áreas calculadas a partir dos espectros de cada composto molecular, e subsequente cálculo das suas respectivas composições, foram utilizados os seguintes valores de “fatores eficazes”: $\text{CO}_2 = 1,21$, $\text{CH}_4 = 8,7$ e $\text{H}_2\text{S} = 6,81$ (Burke 1994).

Tabela 4.2. Natureza e proporções molares calculadas dos componentes da fase não-aquosa em IF do quartzo 1 e topázio do Greisen 1 – Zona rica em topázio.

Amostra/n° IF (tipo)	Tf _{CO2} (°C)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ S (%)
IF no quartzo				
Gs1a-II/2 (3)	(?)	ausente	99,81	0,19
Gs1a-II/1 (2B)	-82,0	15,31	84,33	0,36
Gs1VIII/9 (2A2)	(?)	24,79	75,04	0,17
Gs1VIII/20 (2B)	-83,5	38,37	61,53	0,10
Gs1VIII/9a (3)	-81,3	37,08	62,80	0,12
Gs1a-II/21 (3)	-78,5	29,18	69,58	1,24
Gs1III1b/16 (2B)	-75,4	30,57	69,32	0,11
Gs1VIII/6 (2B)	-72,6	26,62	72,96	0,42
Gs1VI2/22 (2B)	-71,5	33,09	66,55	0,36
Gs1VIII/1 (2B)	-68,4	35,55	63,92	0,53
Gs1a-II/9 (2A2)	(?)	ausente	100,00	ausente
Gs1VI2/23 (3)	-64,8	62,09	37,79	0,12
Gs1VI2/3 (2C1)	-60,2	85,52	14,48	ausente
Gs1VI2/9 (2C1)	-57,9	96,11	3,79	0,1
Gs1VIII/18 (2A2)	(?)	98,49	1,51	ausente
IF no topázio				
Gs1a-II/6 (2A1)	(?)	ausente	100,00	ausente
Gs1a-II/2 (2A1)	(?)	ausente	100,00	ausente
Gs1a-II/1 (2A1)	(?)	ausente	100,00	ausente

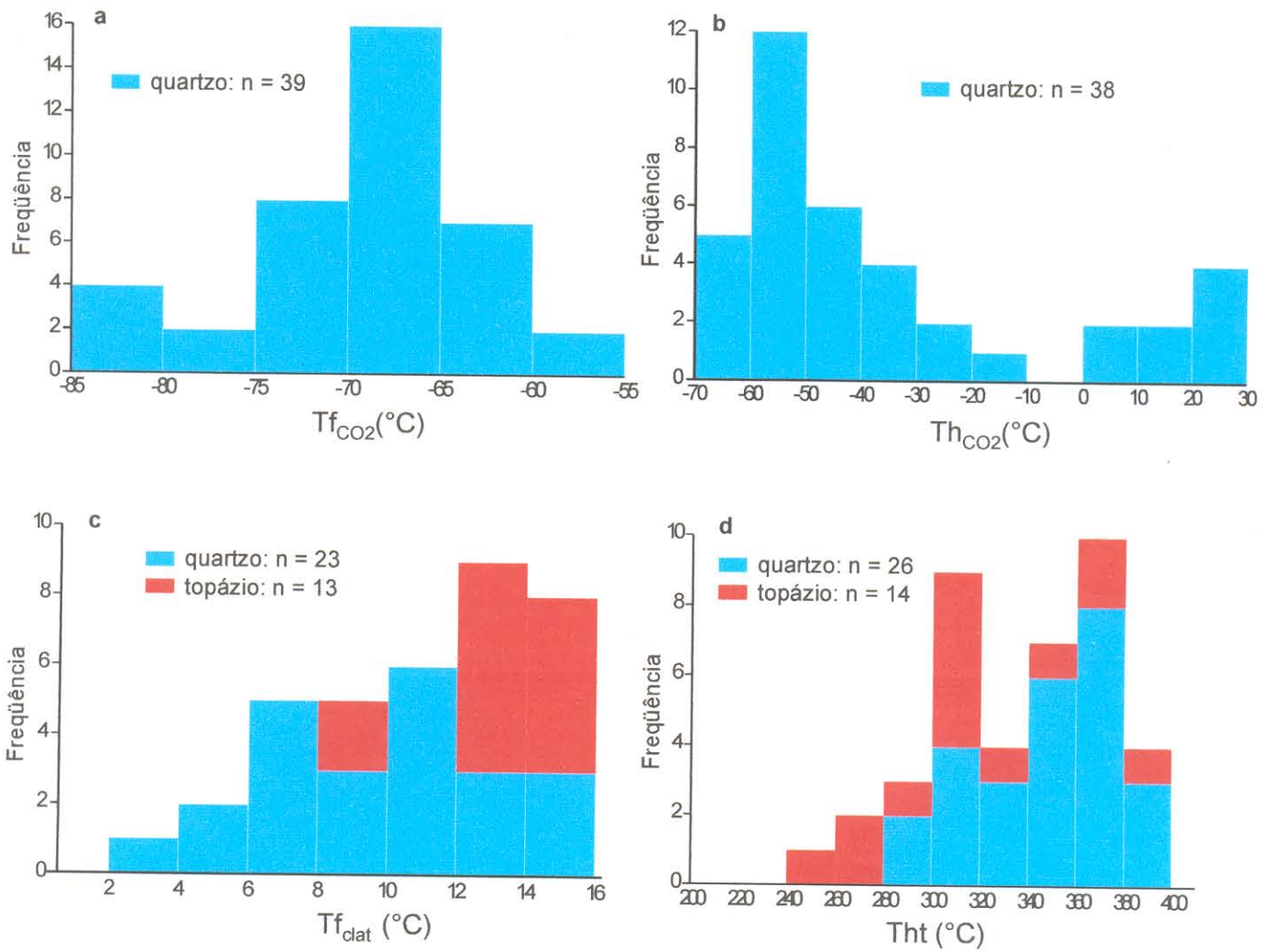


Figura 4.4. Histogramas de frequência de dados microtermométricos referentes às IF aquo-carbônicas e carbônicas em minerais do Greisen 1 - Zona rica em topázio. a: Tf_{CO_2} em quartzo 1; b: Th_{CO_2} em quartzo 1; c: Tf_{clat} em quartzo 1 e topázio; d: Tht em quartzo 1 e topázio.

Na Figura 4.5 são apresentados os espectros dos componentes detectados na IF AC 1 da amostra Gs1VIII em quartzo 1. CH_4 e CO_2 são os componentes dominantes, aparecendo, muito subordinadamente, H_2S (Tabela 4.2). Estes espectros são válidos como ilustração para todas as análises realizadas, uma vez que os três componentes foram detectados em diferentes proporções. Em linhas gerais, os picos de CO_2 foram detectados nas frequências entre 1281 e 1284 (menor intensidade) e entre 1386 e 1388 (maior intensidade), o CH_4 entre 2910 e 2916, e o H_2S entre 2577 e 2578.

Em todas as amostras foi detectado o pico do N_2 . No entanto, eles constituem a detecção do N_2 atmosférico, visto que sempre aparecem como traços, mesmo quando medido somente no mineral hospedeiro. Assim, se o N_2 ocorrer em traços nas IF, fica difícil discriminar a sua presença.

O componente H_2 também foi analisado em algumas amostras, mas sua presença não foi detectada.

Em linhas gerais, confirmou-se a relação direta entre a diminuição das $T_{f_{\text{CO}_2}}$ e o aumento nos conteúdos de CH_4 na fase carbônica das IF. A presença de H_2S , ainda que discreta, em função das diferentes maneiras pelas quais ele deve interagir com os componentes carbônicos, pode ter sido responsável pelo comportamento diferenciado de certas IF durante a criometria, causando alguns desvios dessa correlação.

Na IF 18 da amostra Gs1VIII foi testada a presença de H_2O na fase vapor. Pela intensidade do seu espectro, provavelmente vapor d'água deve ser o composto molecular predominante na fase vapor desta inclusão. Assim, as frações molares calculadas naquela IF dizem respeito apenas às proporções relativas dos componentes carbônicos entre si, mas não representam a composição global da fase vapor, uma vez que não é possível calcular a proporção molar do vapor d'água. Para fins de comparação, também analisou-se a fase aquosa desta mesma inclusão, detectando-se apenas traços de CH_4 , o que sugere que praticamente todos os voláteis fracionaram para a fase vapor.

A observação a respeito das proporções relativas dos compostos calculados a partir das análises Raman também é válida, por exemplo, para as IF AC do tipo 2A encontradas no topázio. Como foi confirmada a presença de H_2O na fase vapor, sua mistura com compostos moleculares tipo CH_4 pode explicar em parte o comportamento destas IF durante a criometria, em que as mesmas não apresentaram quaisquer mudanças físicas perceptíveis, sugerindo que sua fase carbônica é de baixa densidade.

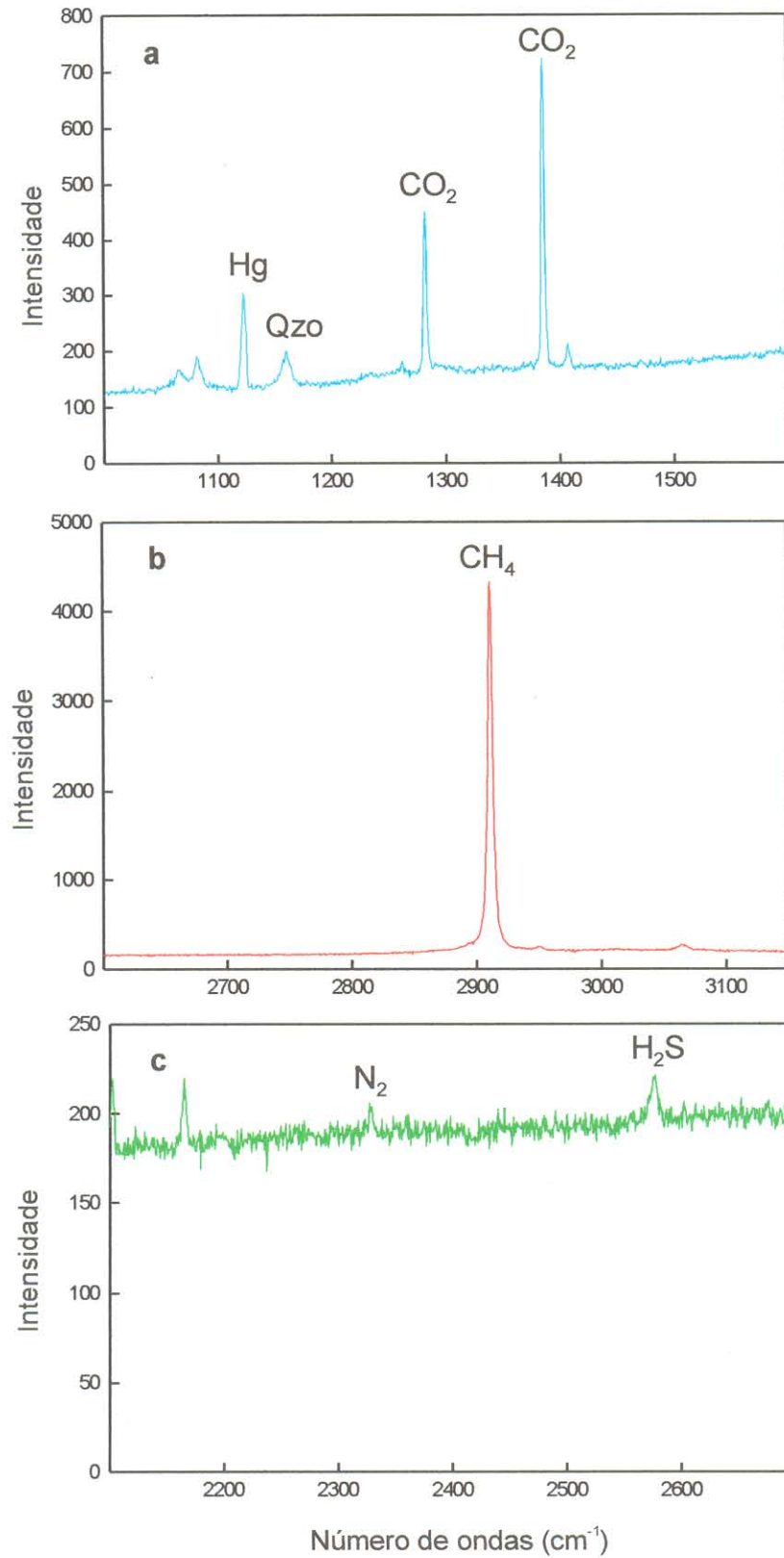


Figura 4.5. Espectros micro-Raman obtidos na fase vapor da IF aquo-carbônica 1 da amostra Gs1VIII, em quartzo do Greisen 1 - Zona rica em topázio. a: espectros do CO₂; b: espectro do CH₄; c: espectro do H₂S. O pico do N₂ muito provavelmente é uma contaminação pela atmosfera, conforme discutido no texto. Hg: pico referente à luz fluorescente utilizada no laboratório; Qzo: pico do hospedeiro, quartzo.

4.4 – GREISEN 1 – ZONA RICA EM SIDEROFILITA (GS1/ZS)

4.4.1 – Microscopia

Neste sítio do Gs1 foram estudados quatro cristais de quartzo da amostra F2/26,96 m (LB 26,95 m, Figura 2.3), cujas características morfológicas são similares àquelas descritas no quartzo 1 da zona rica em topázio (ZT).

As associações de IF nesta amostra ocorrem nas seguintes situações:

- (a) agrupamentos primários formados por IF aquosas da população 2 e IF aquo-carbônicas dos tipos 2A, 2B e 3 (Figuras 4.1d, 4.1e, 4.1f);
- (b) agrupamentos espaciais primários formados por IF aquosas das populações 2 e 4, ambas coexistindo com IF aquo-carbônicas do tipo 2B e 3;
- (c) agrupamentos pseudo-secundários formados pelas IF aquosas da população 4. Localmente, IF da população 3 formam arranjos planares pseudo-secundários com IF da população 4;
- (d) as raras IF representantes da população 1 ocorrem associadas a IF da população 2, em agrupamentos primários.

Nesta assembléia há um nítido predomínio das IF AQ e AC do tipo 2A, seguidas pelo tipo 2B. Os tipos 3 e 2C são menos comuns. A exemplo do que ocorre na ZT, as IF AC também mostram uma variação marcante nas suas proporções fase aquosa/fase carbônica (Figuras 4.1d, 4.1e, 4.1f).

4.4.2 – Microtermometria

Os dados microtermométricos referentes a Th e salinidades das IF AQ estão representados nos histogramas de frequência das Figuras 4.6a e 4.6b. As salinidades das IF foram calculadas com base no sistema salino H₂O-NaCl.

A distribuição das várias populações de IF AQ desta amostra é apresentada no diagrama Th x salinidade (Figura 4.6c). A análise deste diagrama, juntamente com os dados petrográficos, demonstra que a população 1 desta amostra é correlacionável com a população 1 da ZT, enquanto que a sua população 4 é uma variação da população 4 da ZT, contendo IF com Th menores. As IF da população 3 são muito similares nas duas zonas mineralógicas, apesar de serem secundárias na ZT e pseudo-secundárias na ZS. Por outro lado, a população 2 da ZS mostra características petrográficas e microtermométricas intermediárias entre as

populações 1 e 4 da ZT. Estas variações, juntamente com os *trends* 3 e 4, serão melhor discutidos em um item posterior sobre a evolução conjunta dos fluidos.

Nesta amostra, a obtenção de dados de T_e foi menos problemática do que na amostra da ZT, uma vez que suas IF são relativamente maiores, facilitando a observação de mudanças de fases. No diagrama $T_e \times T_f$ (Figura 4.3b) as IF da ZS distribuem-se, a grosso modo, entre os pontos eutéticos dos sistemas H_2O -NaCl e H_2O -NaCl- $CaCl_2$. Quando comparada à ZT, esta distribuição sugere que a participação do componente $CaCl_2$ na composição global dos fluidos aquosos na ZS é relativamente maior. Contudo, observa-se que a maioria dos pontos está distribuída entre os pontos eutéticos dos sistemas H_2O -NaCl e H_2O -NaCl- $FeCl_2$, a exemplo do que ocorre na ZT, mas, no conjunto, as IF apresentam salinidades menores do que aquelas da ZT.

Os dados microtermométricos obtidos nas IF AC e C são apresentados nos histogramas da Figura 4.7. Os procedimentos utilizados durante os ensaios de criometria foram os mesmos utilizados na ZT. Apesar das similaridades petrográficas entre suas IF, os dados de T_{fCO_2} (Figura 4.7a) e T_{hCO_2} (Figura 4.7b) demonstram que há diferenças composicionais entre os fluidos aquo-carbônicos de ambas as amostras, como será discutido adiante. Uma das principais diferenças é marcada pelo menor rebaixamento do ponto triplo do CO_2 (Figura 4.7a), sugerindo uma menor presença de CH_4 , o que foi confirmado por espectroscopia micro-Raman (Tabela 4.3). As medidas de T_{fclat} e T_{ht} obtidas são apresentadas, respectivamente, nos histogramas das Figuras 4.7c e 4.7d. A inevitável comparação com a ZT mostra que, apesar de o intervalo de T_{ht} ser praticamente o mesmo, na ZS há uma maior frequência de valores de temperaturas mais baixas.

4.4.3 - Espectroscopia micro-Raman

Na amostra da ZS também foram realizadas análises por espectroscopia micro-Raman em IF AC e C para a avaliação da variação composicional já constatada ao longo da criometria. Os valores calculados das frações molares dos componentes da fase não-aquosa destas IF são apresentados na Tabela 4.3.

Da mesma forma que no Gs1/ZT, os componentes dominantes da fase vapor são CO_2 e CH_4 com H_2S muito subordinado ou ausente.

Além destes componentes, também procurou-se analisar o H_2 em praticamente todas as análises, mas o mesmo não foi detectado.

A exemplo do que foi observado na amostra da ZT, a diminuição das T_{fCO_2} está diretamente relacionada com o aumento da fração molar de CH_4 nas IF.

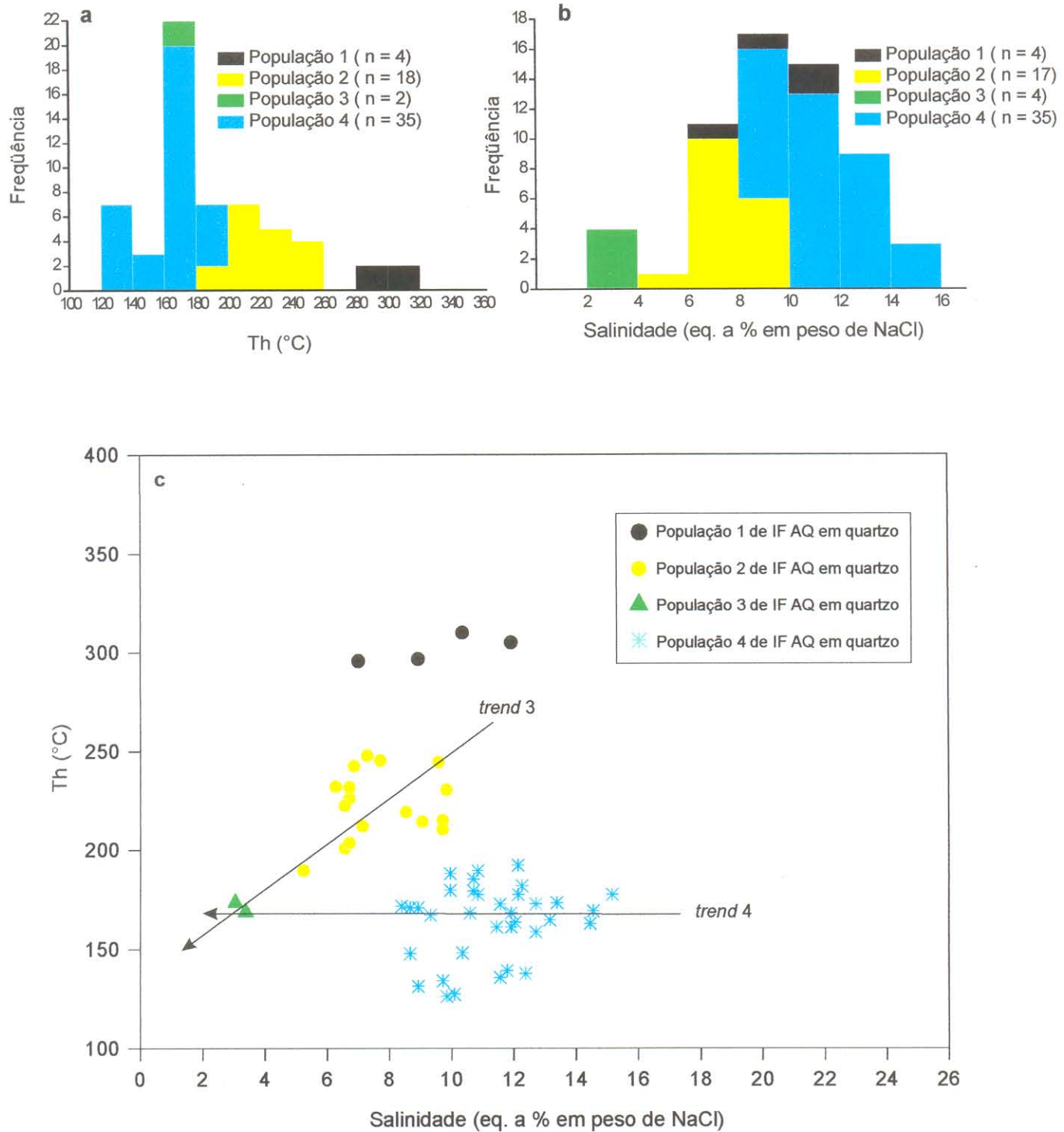


Figura 4.6. Dados microtermométricos referentes às assembléias de IF em quartzo do Greisen 1 - Zona rica em siderofilita. a: Histograma de freqüência de Th das populações de IF AQ 1 a 4; b: Histograma de freqüência de salinidade das populações de IF AQ 1 a 4; c: Diagrama Th x salinidade das populações de IF AQ. Trends 3 e 4 conforme o texto.

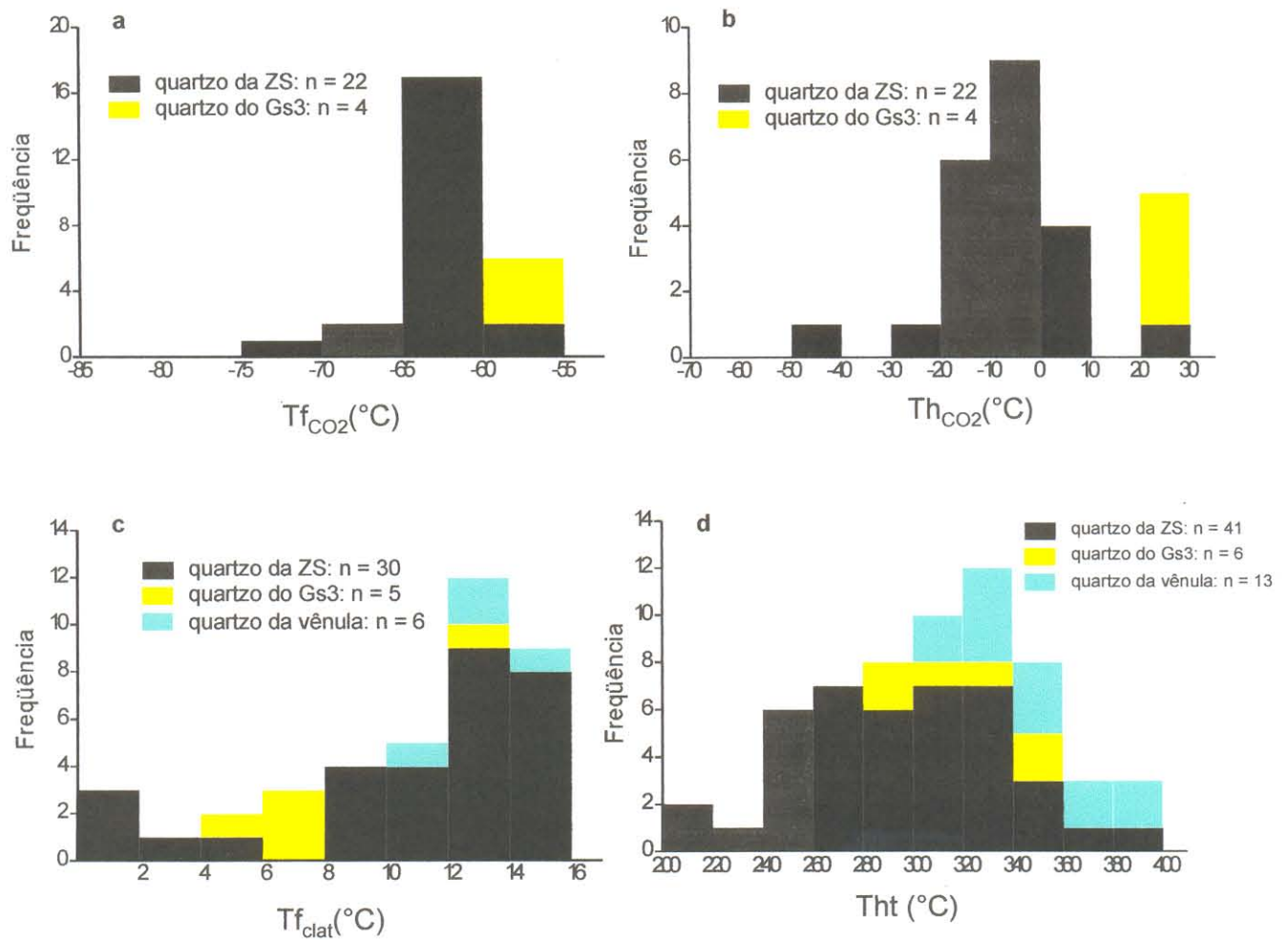


Figura 4.7. Histogramas de frequência de dados microtermométricos referentes às IF aquo-carbônicas e carbônicas em quartzo do Greisen 1 - Zona rica em siderofilita (Gs1/ZS), Greisen 3 (Gs3) e Vênula alojada no Gs1/ZT. **a:** Tf_{CO_2} no Gs1/ZS e Gs3; **b:** Th_{CO_2} no Gs1/ZS e Gs3; **c:** Tf_{clat} no Gs1/ZS, Gs3 e vênula; **d:** Tht no Gs1/ZS, Gs3 e vênula.

Tabela 4.3. Proporções molares calculadas dos componentes da fase não-aquosa em IF AC e C do quartzo do Greisen 1 – Zona rica em siderofilita.

Amostra/n° IF(tipo)	Tf _{CO2} (°C)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ S (%)
Gs1b-V2/5 (2A2)	(?)	ausente	98,91	1,09
Gs1b-V2/6 (2B)	-71,6	33,76	65,66	0,58
Gs1b-I/6 (2A2)	(?)	52,53	47,47	ausente
Gs1b-I/33 (2B)	-64,2	64,43	35,21	0,36
Gs1b-I/34 (3)	(?)	71,65	27,98	0,37
Gs1b-I/13 (2A2)	(?)	99,00	1,00	ausente

Devem ser ressaltadas, também, algumas particularidades relacionadas às IF tipo 2A2: no caso das IF 6 e 13 da amostra Gs1b-I, as frações calculadas dizem respeito apenas à proporção relativa da fase não-aquosa, já que nelas o vapor d'água ficou bem caracterizado por meio de seus espectros. Já no caso da IF 5 da amostra Gs1b-V2, as proporções calculadas podem ser consideradas reais, uma vez que não foi detectado vapor d'água.

4.5 - VÊNULA ALOJADA NO GREISEN 1 – ZONA RICA EM TOPÁZIO

4.5.1 – Microscopia

Nesta vênula foram estudados três cristais de quartzo da amostra F2/27,34 m (LB 27,34 m, Figura 2.3), com características petrográficas semelhantes às descritas no quartzo 2 do Gs1/ZT. O quartzo ocorre em grãos poligonais segundo uma textura em mosaico, e é seguidamente recortado por finas fissuras preenchidas por IF, que formam trilhas secundárias ou pseudo-secundárias.

A análise das várias populações de IF presentes nesta amostra possibilitou a caracterização de diferentes associações de IF, que, conforme será discutido mais adiante, representam todos os fluidos aquosos que estiveram presentes durante a formação dos greisens e epi-sienitos potássicos do Granito Água Boa. Estas associações ocorrem em diferentes agrupamentos nos cristais de quartzo 1, 2 e 3 (Figura 4.8), conforme descrito a seguir:

- (1) no cristal 1 foi observado o seguinte agrupamento: (a) arranjo planar pseudo-secundário (trilha 1, Figura 4.8a) formado por IF AC do tipo 2A e 3 e algumas IF AQ da população 1; (b) arranjo planar pseudo-secundário isolado formado por IF AQ da população 2 (trilha 2, Figura 4.8); (c) arranjo planar secundário, preenchido por IF AQ da população 6 (trilha 3), cortando a trilha 1 (Figura 4.8);

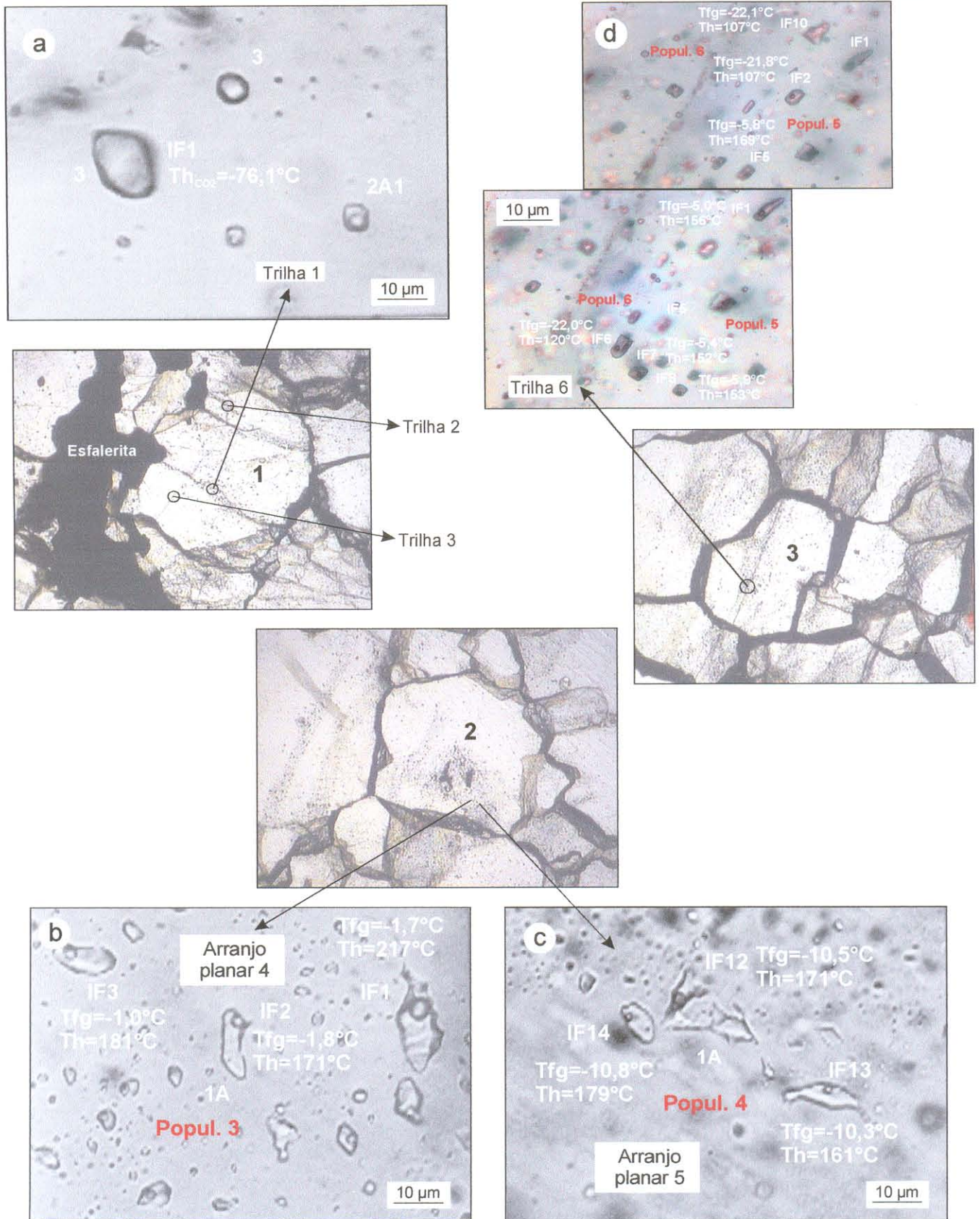


Figura 4.8. Representação dos três cristais de quartzo (marcados pelos números 1, 2 e 3 nas fotos) estudados na amostra da vênula alojada no Greisen 1 - Zona rica em topázio (F2/27,34m). Detalhes: a: arranjo pseudo-secundário (trilha 1) formado por IF carbônicas e aquo-carbônicas (Amostra Gs1c-1). A IF 1 foi analisada por espectroscopia micro-Raman (ver Tabela 4.4); b: arranjo planar 4, formado pelas IF aquosas da população 3; c: arranjo planar 5, formado pelas IF aquosas da população 4. Os arranjos planares 4 e 5 são paralelos entre si; d: associação das IF aquosas das populações 5 e 6, preenchendo a trilha 6.

- (2) no cristal 2 ocorrem arranjos planares secundários formados por IF AQ das populações 3 e 4 e por raras IF AC do tipo 2A. Os arranjos planares 4 (Figura 4.8b) e 5 (Figura 4.8c) são paralelos entre si, e também ao plano da lâmina bipolar. Sua disposição em diferentes planos da amostra é confirmada pela diferença de foco do microscópio;
- (3) no cristal 3 ocorrem arranjos planares intergranulares formados por IF AQ das populações 5 e 6 (trilha 6, Figura 4.8d). As IF aquosas da população 5 aparentemente ocupam as posições mais externas da trilha, enquanto que as IF da população 6 se dispõem nas porções mais internas.

Um aspecto geológico importante vinculado a esta amostra está relacionado ao modo de ocorrência das IF. Como a maioria delas foi formada pelo aprisionamento de fluidos em trilhas secundárias, aparentemente os fluidos primários que deram origem ao quartzo hospedeiro não ficaram registrados na amostra. No entanto, as trilhas de IF do cristal 1 (Figura 4.8), parecem estar associadas a pequenas fraturas que se irradiam dos cristais de esfalerita. Sob este ponto de vista, a associação de IF da trilha 1 representaria o fluido primário aprisionado durante a formação e cicatrização de fraturas tardias durante a precipitação do cristal 1, contemporâneo à esfalerita. Tais discussões serão retomadas adiante, na avaliação da evolução global dos fluidos.

4.5.2 – Microtermometria

Os dados microtermométricos referentes a Th e salinidades das IF AQ são mostrados nos histogramas de frequência das Figuras 4.9a e 4.9b. As salinidades das IF foram calculadas com base no sistema salino $H_2O-NaCl$, à exceção da população 6, cujas salinidades foram calculadas com base no sistema $H_2O-NaCl-CaCl_2$.

A distribuição das várias populações de IF estudadas nesta amostra é apresentada no diagrama Th x salinidade (Figura 4.9c). Baseado nestes dados e nas suas características petrográficas, pode-se correlacionar estas populações com algumas daquelas existentes nas duas amostras do Gs1:

- (a) a população 1 é correlacionável com a porção de menor salinidade e maior Th da população 1 do Gs1/ZT. Em relação à população 1 do Gs1/ZS, suas IF apresentam menor salinidade;
- (b) a população 2 é correlacionável com a população 2 do Gs1/ZS, porém com Th relativamente mais altas;
- (c) a população 3 é correlacionável com a população 3 de ambas as amostras do Gs1;
- (d) a população 4 é correlacionável com a população 4 do Gs1/ZT, e corresponde à porção de maior salinidade da população 4 do Gs1/ZS.

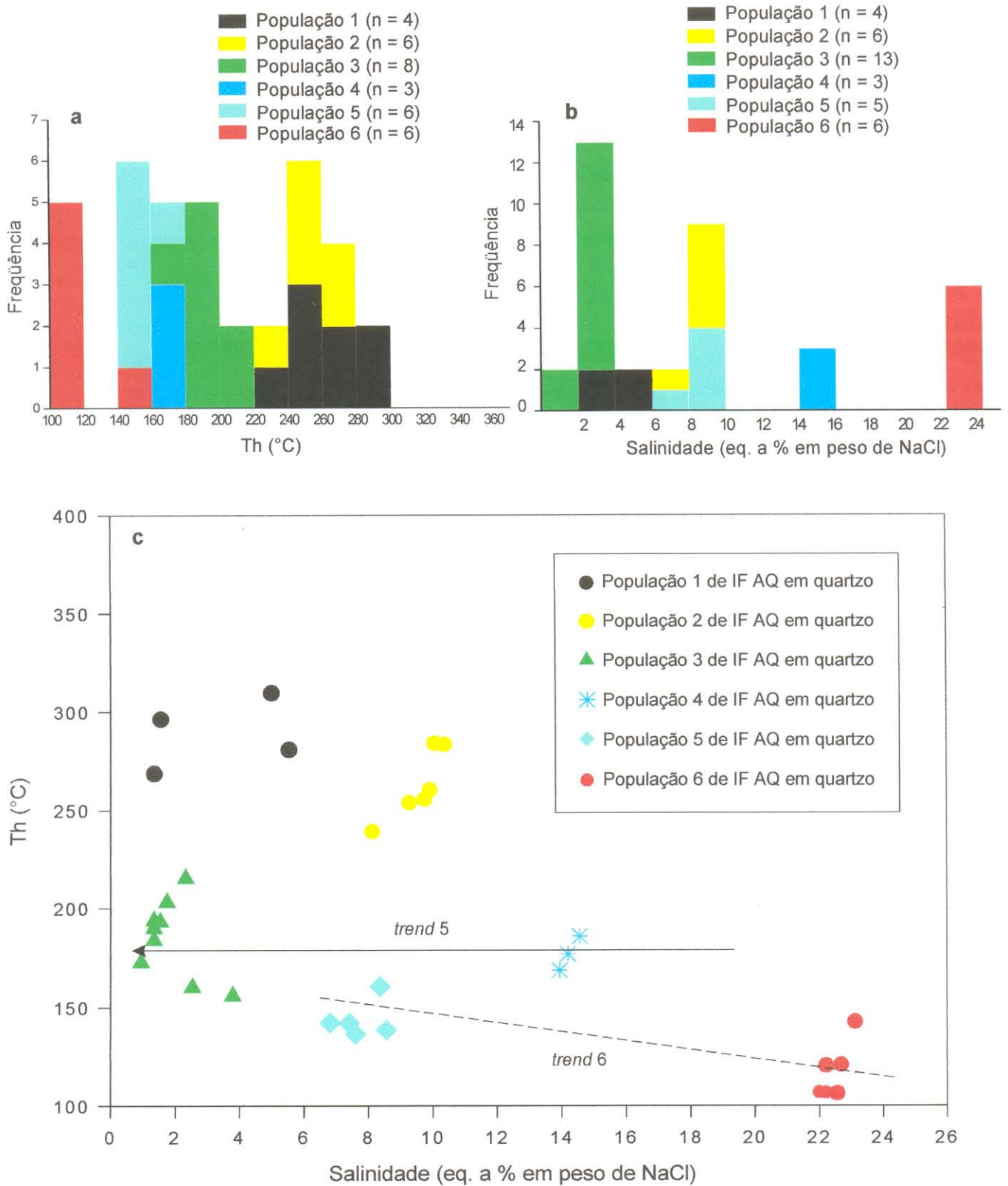


Figura 4.9. Dados microtermométricos obtidos nas assembléias de IFAQ em quartzo da vênula alojada no Greisen 1 - Zona rica em topázio. a: Histograma de freqüência de Th das populações de IF AQ 1 a 6; b: Histograma de freqüência de salinidade das populações de IF AQ 1 a 6; c: Diagrama Th x salinidade das populações de IF AQ. Trends 5 e 6 conforme o texto.

Algumas medidas de T_e puderam ser obtidas, a despeito das limitações microscópicas das IF. Estes dados são apresentados no diagrama $T_e \times T_f_g$ (Figura 4.3b), em que se observa que quase todos os pontos estão distribuídos entre os pontos eutéticos dos sistemas $H_2O-NaCl-FeCl_2$ e $H_2O-NaCl-CaCl_2$. No entanto, estes pontos estão separados em dois grupos de salinidades diferentes, cujas características serão discutidas em conjunto com outros dados em capítulo posterior.

Os dados microtermométricos das IF AC são apresentados nos histogramas da Figura 4.7. As $T_{f_{clat}}$ (Figura 4.7c) sugerem a presença considerável de CH_4 na composição global da fase carbônica destas IF, o que foi confirmado pelas análises micro-Raman (Tabela 4.4). As T_{ht} (Figura 4.7d) mostram uma dispersão menor de valores, quando comparadas com a distribuição observada no quartzo da ZS e no topázio da ZT, e são similares às do quartzo da ZT.

4.5.3 - Espectroscopia micro-Raman

Foram realizadas algumas análises em IF AC e C, e os dados referentes a cálculos de frações molares são apresentados na Tabela 4.4.

Os componentes não aquosos presentes na fase vapor são idênticos aos observados no Gs1/ZT e Gs1/ZS, porém há uma total dominância do CH_4 sobre CO_2 e H_2S e estes dois componentes acham-se inclusive ausentes em duas das quatro IF analisadas.

Tabela 4.4. Proporções molares calculadas dos componentes da fase não-aquosa em IF AC e C de quartzo da vênula.

Amostra/n° IF(tipo)	$T_{f_{CO_2}}$ (°C)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	H_2S (%)
Gs1c-I/9 (2A2)	(?)	ausente	100,00	ausente
Gs1c-I/17 (2A2)	(?)	ausente	100,00	ausente
Gs1c-I/12 (2A1)	(?)	4,71	94,30	0,99
Gs1c-I/1 (3)	(?)	7,38	91,55	1,07

Nas IF 9 e 17 o vapor d'água está presente, provavelmente, em grandes proporções, em função da grande intensidade de seus espectros, o que sugere que a fase carbônica destas inclusões possui uma baixa densidade, inibindo a formação de fases sólidas a baixas temperaturas. Deste modo, as frações molares calculadas dos componentes carbônicos representam a participação relativa da fase não-aquosa na fase vapor destas IF, e não a sua composição global. No caso das IF 1 e 12, o vapor d'água está ausente.

4.6 – GREISEN 3 (GS3)

4.6.1 – Microscopia

Neste domínio foram estudados três cristais de quartzo e um cristal de fluorita da amostra F21/86,37 m (Figura 2.6). O quartzo apresenta características petrográficas semelhantes às do quartzo 1 do Gs1/ZT, enquanto que a fluorita é subédrica e ocorre disseminada na rocha.

A associação de IF presente no quartzo é formada pelos seguintes agrupamentos:

- (a) arranjos tridimensionais primários formados por IF aquosas das populações 2 e/ou 5 com IF aquo-carbônicas do tipo 2C e 2A (Figura 4.10a);
- (b) arranjos pseudo-secundários localizados formados por IF aquosas da população 5 e da população 2 (Figura 4.10b);
- (c) arranjos primários formados pelas IF aquosas da população 3 (Figura 4.10c).

Nesta amostra, as IF aquo-carbônicas estão associadas principalmente às IF aquosas da população 5. Comparado ao domínio do Gs1, o Gs3 apresenta uma quantidade de IF aquo-carbônicas sensivelmente menor. Nas suas assembléias, predominam as IF aquosas.

Na fluorita, as IF aquosas apresentam características similares às IF AQ da população 3 do quartzo. Ocorrem em agrupamentos primários e em quantidades pequenas.

4.6.2 – Microtermometria

Os dados microtermométricos referentes a Th e salinidade das IF AQ desta amostra são apresentados nos histogramas de freqüência das Figuras 4.11a e 4.11b. As salinidades das IF foram calculadas com base no sistema salino H₂O-NaCl.

A distribuição das diversas populações de IF é mostrada no diagrama Th x salinidade (Figura 4.11c). Baseado em suas características microtermométricas e petrográficas, pode-se correlacionar as populações de IF AQ do quartzo do Gs3 com aquelas de outras amostras já estudadas:

- (a) a população 2 é correlacionável com a população 2 do Gs1/ZS. Por outro lado, a população 2 da vênula apresenta maiores Th;
- (b) a população 3 é correlacionável com a população 3 do Gs1/ZT, Gs1/ZS e da vênula;
- (c) a população 5 é correlacionável com a população 5 da vênula, e apresenta salinidades intermediárias entre as das populações 3 e 4 da amostra do Gs1/ZS.

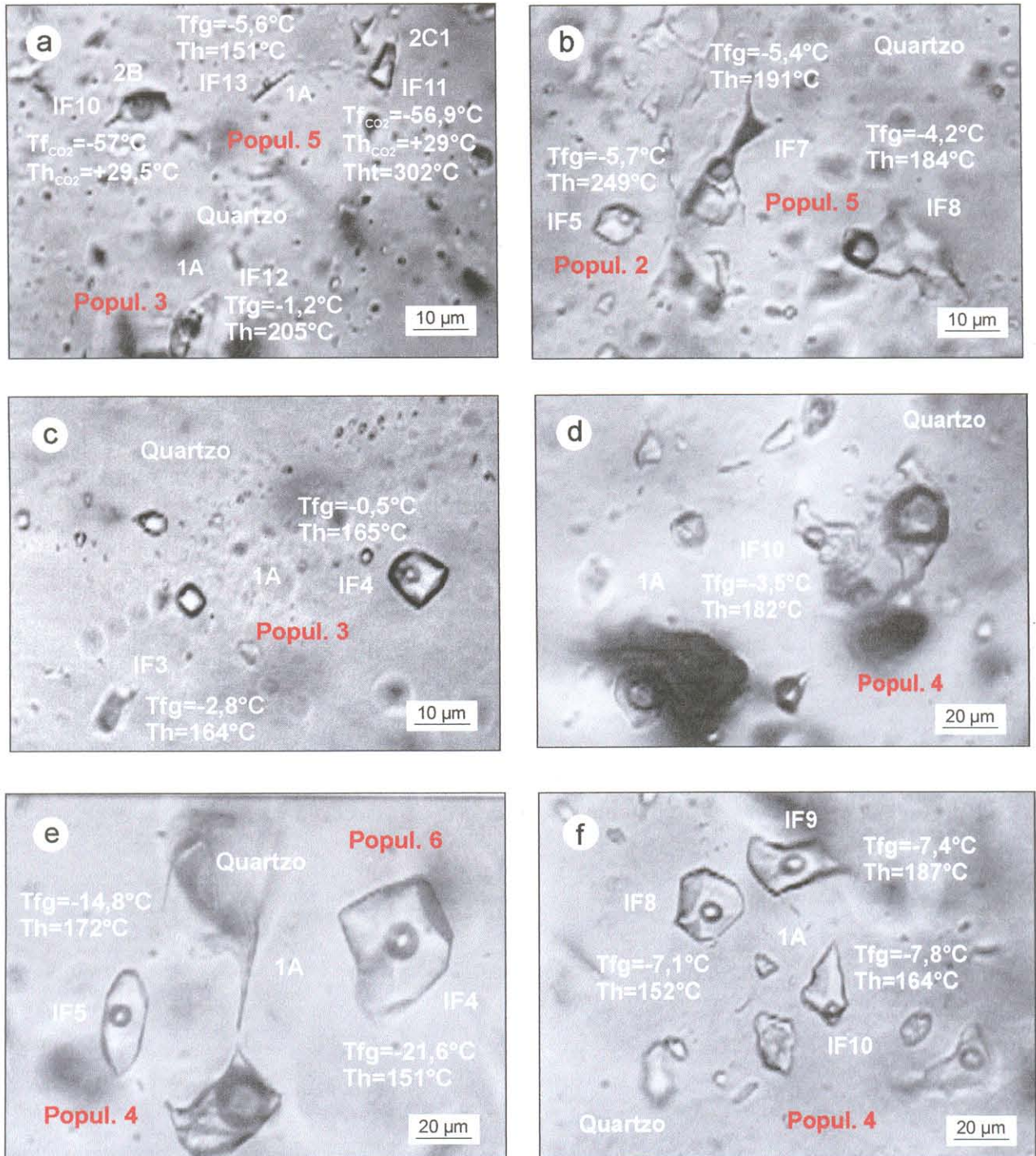


Figura 4.10. Greisen 3 (F21/86,37 m): **a.** associação de IF aquo-carbônicas e aquosas das populações 3 e 5 (Amostra Gs2c-III). As IF 10 e 11 foram analisadas por espectroscopia micro-Raman. **b.** associação de IF aquosas das populações 2 e 5 (Amostra Gs2c-III); **c.** associação de IF aquosas da população 3 em quartzo (Amostra Gs2c-III). Epi-sienito potássico (F12/61,26 m): **d.** associação de IF aquosas da porção menos salina da população 4 em quartzo, apresentando uma grande variação nas razões V/L (Amostra Rxs-I); **e.** associação de IF aquosas da população 6 e da porção mais salina da população 4 em quartzo (Amostra Rxs-II); **f.** associação de IF aquosas da porção menos salina da população 4 em quartzo (Amostra Rxs-II).

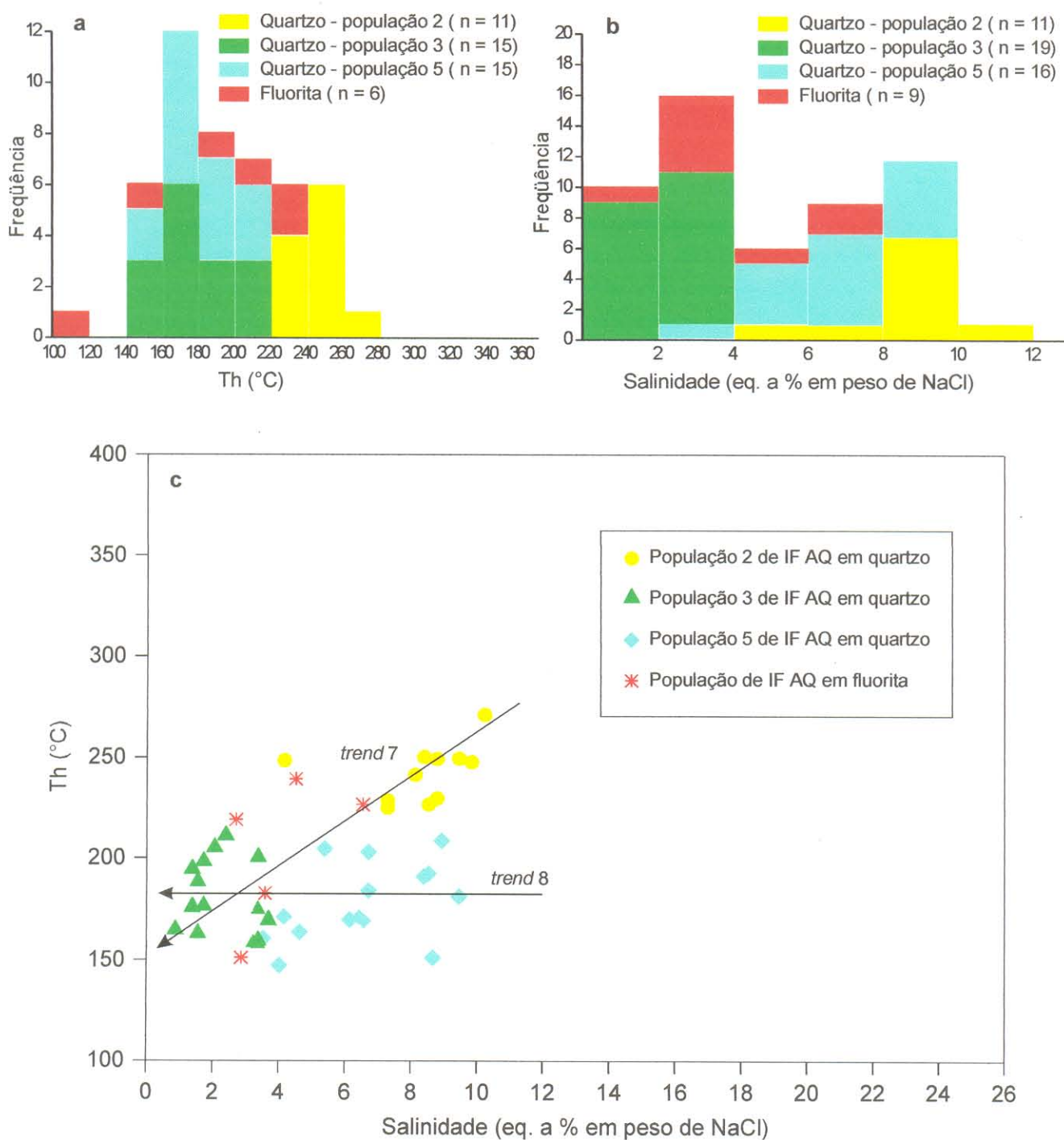


Figura 4.11. Dados microtermométricos referentes às assembléias de IF aquosas em quartzo e fluorita do Greisen 3: **a**. Histograma de freqüência de Th das populações de IF AQ 1 a 3 de quartzo e fluorita; **b**. Histograma de freqüência de salinidade das populações de IF AQ 1 a 3 de quartzo e fluorita; **c**. Diagrama Th x salinidade das populações de IF AQ. Trends 7 e 8 conforme o texto.

Foram obtidas poucas medidas de T_e , conforme pode ser observado no diagrama $T_e \times T_f$ (Figura 4.3b), e elas se referem às IF da população 3. Estes pontos estão próximos do eutético do sistema $H_2O-NaCl$, sugerindo que o $NaCl$ é o principal componente na composição das IF AQ desta população.

As medidas microtermométricas na fluorita foram realizadas com os cuidados necessários para que se evitasse ao máximo a ocorrência de processos de vazamento e/ou dilatação inelástica (Bodnar & Bethke 1984). Assim, no fragmento da amostra em que o cristal de fluorita ocorre, os ensaios de criometria e aquecimento foram realizados antes dos do quartzo. Mesmo assim, os resultados obtidos devem, em princípio, ser considerados com restrições. Entretanto, observa-se que as medidas de T_h e salinidade são consistentes com àquelas obtidas no quartzo, sugerindo que a fluorita aprisionou, durante a sua precipitação, os mesmos fluidos presentes na formação do quartzo. Apesar de não ter sido possível a obtenção de T_e , a simples presença da fluorita na associação mineralógica do Gs3 é fortemente sugestiva da ocorrência de íons Ca^{+2} nos fluidos que formaram o Gs3, muito provavelmente na forma de $CaCl_2$.

Os dados microtermométricos referentes às IF AC são apresentados nos histogramas da Figura 4.7.

Durante os ensaios de criometria, as T_{fCO_2} (Figura 4.7a) demonstraram que o rebaixamento do ponto triplo do CO_2 foi relativamente pequeno, sugerindo uma pequena variação composicional nestas IF. De qualquer modo, a presença de outros componentes carbônicos foi testada por espectroscopia micro-Raman, conforme será visto adiante. As T_{hCO_2} (Figura 4.7b) sugerem que a fase carbônica destas IF tem densidade maior do que aquela das duas zonas do Gs1. As $T_{f_{clat}}$ (Figura 4.7c) indicam que a fase carbônica destas IF é muito rica em CO_2 . As T_{ht} obtidas (Figura 4.7d) não apresentam uma variação tão grande quanto aquela observada nas IF da amostra da ZS, e seus valores são correlacionáveis às T_{ht} obtidas nas IF da vênula.

4.6.3 - Espectroscopia micro-Raman

Foram realizadas algumas análises em IF AC a fim de se avaliar a presença de outros componentes carbônicos na sua fase vapor.

Os dados referentes a cálculos de frações molares são apresentados na Tabela 4.5.

Contrariamente ao observado nas amostras precedentes, constatou-se total dominância do CO_2 entre os componentes não aquosos, registrando-se pequenas proporções de CH_4 e H_2S em apenas uma amostra.

Tabela 4.5. Frações molares calculadas dos componentes da fase não-aquosa em IF AC de quartzo do Greisen 3.

Amostra/n° IF(tipo)	Tf _{CO₂} (°C)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ S (%)
Gs2c-III/16 (2A2)	(?)	100,00	ausente	ausente
Gs2c-III/10 (2C1)	-57,0	96,35	3,07	0,58
Gs2c-III/14 (2C2)	(?)	100,00	ausente	ausente
Gs2c-III/11 (2C1)	-56,9	100,00	ausente	ausente

Nestas amostras também foram realizadas análises para H₂, mas sua presença não foi detectada.

Baseado nestes dados, constata-se que na IF 10 o ligeiro rebaixamento do ponto triplo do CO₂ foi causado pela presença de CH₄ e H₂S. Na IF 11, o pequeno rebaixamento do ponto triplo talvez tenha sido causado pela presença de algum componente menor não analisado.

Na IF 16 constatou-se a presença de vapor d'água que, pelo espectro apresentado, deve ser o composto molecular predominante na fase vapor. Por outro lado, o CO₂ forneceu um pico muito pequeno, sugerindo ocorrência em traços. A IF 16 apresenta, por suas características microtermométricas e petrográficas, similaridades com outras IF tipo 2A2 estudadas em quartzo e topázio do Gs1 ou no quartzo da vênula. Apesar das diferenças composicionais entre si, são inclusões aquo-carbônicas onde a fase aquosa é predominante e, por sua vez, coexistem com outras IF AC onde a fase carbônica é predominante (tipo 2A1, 2B, 2C1 e 3). Esta associação espacial e temporal tem implicações genéticas que serão discutidas em capítulo posterior.

4.7 – EPI-SIENITO POTÁSSICO (EPSK)

4.7.1 – Microscopia

Neste domínio, foram estudados três cristais de quartzo da amostra F12/61,26 m (LB 61,26 m, Figura 2.4). O quartzo tem formas poligonizadas e seus grãos apresentam contatos retilíneos entre si, caracterizando texturas de preenchimento de cavidades. Sua superfície mostra um aspecto “sujo”, conferido por IF grandes e irregulares, que vazaram em decorrência da preparação da lâmina bipolarida.

A assembléia de IF existente nesta amostra é formada pelas populações 4 e 6, dispostas em arranjos tridimensionais (Figuras 4.10d a 4.10f). Em dois cristais, observa-se que,

a grosso modo, as IF da população 6, mais euédricas, foram aprisionadas nas suas porções mais centrais, enquanto que as IF da população 4, mais irregulares e estiradas, tendem a se concentrar nas zonas mais periféricas. Estas últimas mostram, inclusive, muitas feições de estrangulamento, dispendo-se paralelamente às arestas do cristal poligonal. No terceiro cristal, as IF pertencem somente à população 6.

É comum a ocorrência de agrupamentos de IF mostrando variação nas proporções V/L, que podem ter resultado de processos de ebulição, estrangulamento ou vazamento. Aquelas IF com F entre 0,1 e 0,4 (Figura 4.10d) têm salinidade equivalente a 6%-12% em peso de NaCl e $T_h > 350^\circ\text{C}$. Por isso, não foram lançadas no diagrama Th x salinidade (Figura 4.12c), haja vista que suas Th podem não representar as verdadeiras temperaturas de aprisionamento.

4.7.2 – Microtermometria

Os dados microtermométricos referentes às IF AQ desta amostra são apresentados nos histogramas de frequência das Figuras 4.12a e 4.12b. O cálculo das salinidades foi realizado a partir do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, tendo em vista que uma quantidade razoável de IF, como aquelas pertencentes à população 6, têm valores de T_{f_g} inferiores a $-21,2^\circ\text{C}$.

A distribuição das populações estudadas é mostrada em um diagrama Th x salinidade (Figura 4.12c). As suas características microtermométricas permitem estabelecer que:

- (a) a população 4 é correlacionável com a população 4 do Gs1/ZT, Gs1/ZS e da vênula. Além disso, a porção menos salina desta população corresponde à porção mais salina da população 5 do Gs3 (Figura 4.11);
- (b) a população 6 é correlacionável com a população 6 da vênula. Como será visto adiante, ela também equivale à população 6 do Gs2/ZF e do Gs2/ZC.

Em função de seu tamanho, as IF AQ desta amostra possibilitaram uma melhor visualização das mudanças de fases ao longo dos ensaios de criometria. As medidas de T_e obtidas são apresentadas no diagrama $T_e \times T_{f_g}$ (Figura 4.3b). A grosso modo, a maioria dos valores está distribuída entre os pontos eutéticos dos sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$ e $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, com uma parcela considerável de pontos apresentando valores de T_e até 5°C abaixo do ponto eutético do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. Além disso, é nítida a distribuição destes pontos em dois agrupamentos de salinidades e composições contrastantes. Estas características, bem como o *trend* assinalado na Figura 4.12c, serão melhor discutidas adiante, durante a avaliação global da evolução dos fluidos aquosos formadores dos greisens e epi-sienitos potássicos de Pitinga.

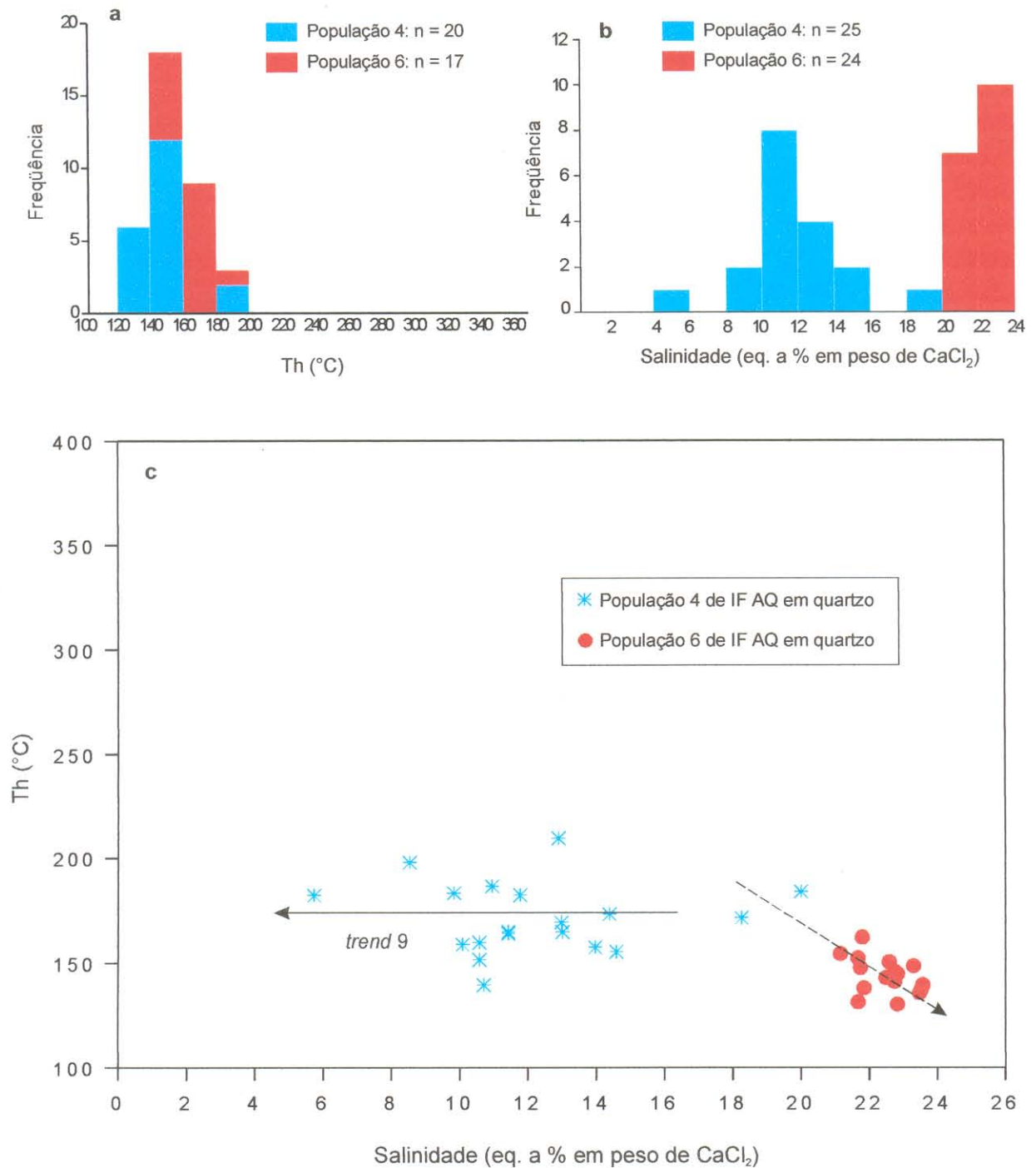


Figura 4.12. Dados microtermométricos referentes às assembléias de IF AQ em quartzo do Epi-sienito potássico. **a**: Histograma de freqüência de Th das populações 4 e 6; **b**: Histograma de freqüência de salinidade das populações 4 e 6; **c**: Diagrama Th x salinidade das populações 4 e 6. *Trend 9* conforme o texto.

Nos testes de criometria, observaram-se alguns casos de meta-estabilidade em IF bifásicas, uma vez que no reaquecimento da inclusão a “bolha” de vapor não renucleou e, assim, a T_{f_g} foi obtida na ausência de vapor. Este comportamento foi observado tanto em IF da população 4 quanto da 6, mas não causou qualquer anomalia nas salinidades, registrando valores similares às IF cujo equilíbrio se deu na presença do vapor. Por outro lado, as IF tipo 1B da população 4 também têm salinidades semelhantes às obtidas nas bifásicas. Em uma destas IF monofásicas, o reaquecimento da inclusão, após o ensaio de resfriamento, causou o aparecimento de uma fase vapor, o que pode ser explicado de duas maneiras: deformação inelástica das paredes da inclusão, devido à expansão do gelo, ou o retorno à condição bifásica estável normal, a partir de um estado meta-estável durante o resfriamento (Roedder 1971).

Em apenas uma IF da população 6 foi detectada a presença de hidratos de sais, do tipo hidrohálita, cuja dissolução ocorreu após a fusão do gelo. A $T_{f_{hid}}$ obtida foi de -8°C . Este dado será discutido em conjunto com aqueles obtidos nas IF AQ do Gs2 (vide Tabela 4.6).

4.8 – GREISEN 2 – ZONA RICA EM FENGITA (GS2/ZF)

4.8.1 – Microscopia

Neste sítio foram estudados cinco cristais de quartzo da amostra F12/52,65 m (Figura 2.5). Os grãos de quartzo também mostram formas poligonizadas, representativas de preenchimento de cavidades. Da mesma forma que o quartzo do EpSK, mostra um aspecto “sujo”, devido às IF grandes.

A assembléia de IF aquosas desta amostra é composta pelas populações 1, 2, 4 e 6. De uma forma análoga à amostra do EpSK, o quartzo da ZF mostra uma associação tridimensional primária de IF aquosas com variações na razão V/L, característico de processos de ebulição. Além disso, a população 6 também ocorre em arranjos planares pseudo-secundários, em alguns cristais.

Nos cinco cristais estudados, a população 6 é a predominante. Porém, no cristal 1 da amostra Gs2b-IVb (Figura 4.13), estudos de detalhe (área 1) demonstraram que há uma relação direta entre o aumento da salinidade e a diminuição das T_h das IF dispostas do centro para a borda do cristal. Na borda (área 2), além da formação de hidratos com maior frequência, há várias IF com cristais de saturação de halita, indicando a supersaturação das soluções aquosas no final da precipitação deste cristal. Estas variações de salinidade com o abaixamento da temperatura parecem ter sido muito importantes para a história evolutiva dos fluidos aquosos neste sítio hidrotermal, e serão discutidas posteriormente com maior detalhe.

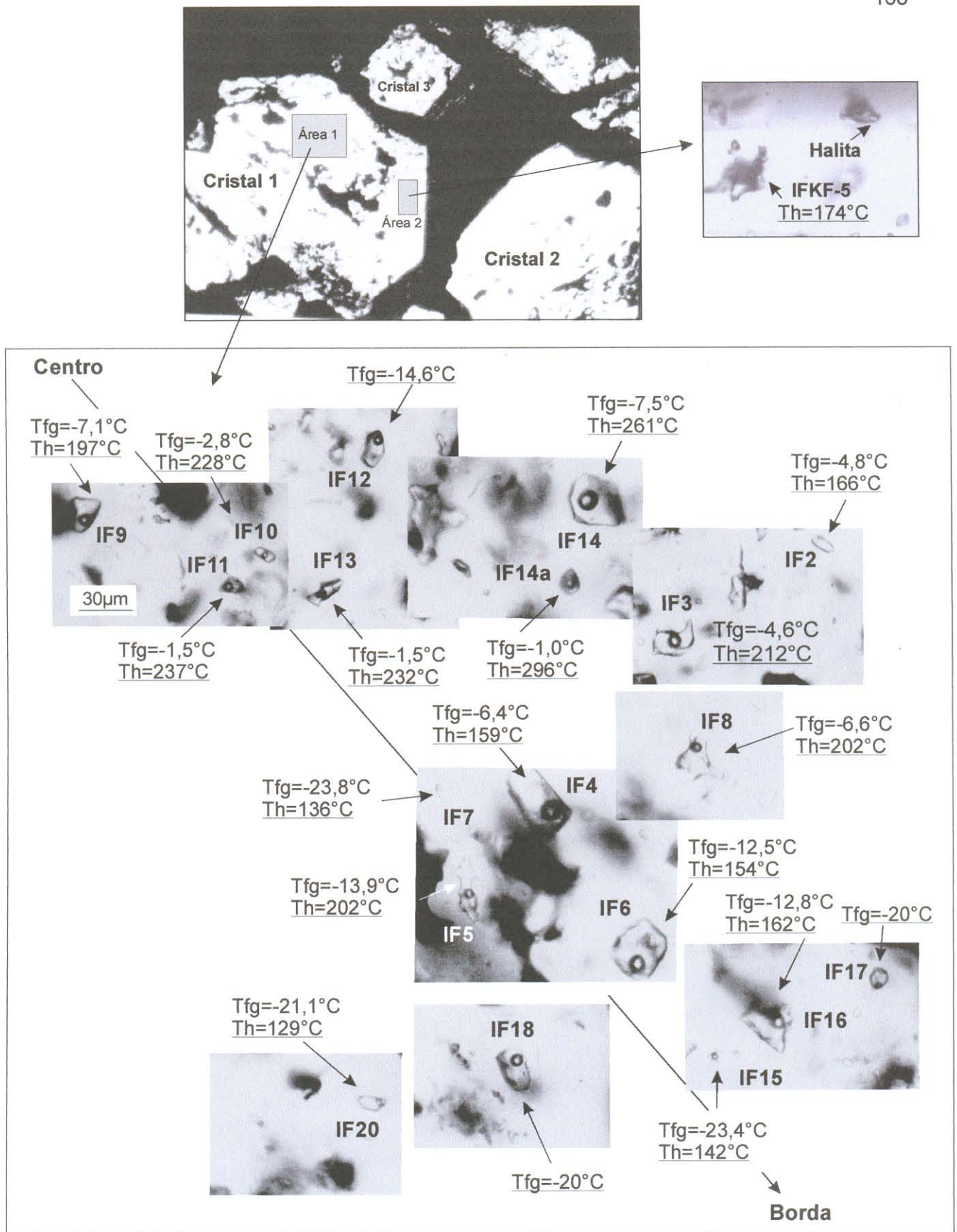


Figura 4.13. Greisen 2 - Zona rica em fengita. Aspecto morfológico dos cristais de quartzo estudados na amostra Gs2b-IVb. A área 1 mostra a variação dos valores de salinidade e Th das IF no sentido centro-borda do cristal 1. A área 2 contém IF com cristais de saturação de halita. Os cristais 2 e 3 não apresentam esta mesma variação, mas principalmente IF da população 6, o que sugere que são mais tardios em relação ao cristal 1.

4.8.2 – Microtermometria

Os dados relativos à T_h e salinidades das IF AQ das populações presentes nesta amostra são apresentados nas Figuras 4.14a, 4.14b e 4.14c. Mesmo que a salinidade das IF mais saturadas não tenha sido determinada (dissolução da halita), obviamente ela deveria ser maior do que aquela da população 6. A comparação destes dados com os de outras amostras demonstra que:

- (a) a população 1 é correlacionável com a porção de menor salinidade e T_h da população 1 do Gs1/ZT;
- (b) a população 2 é correlacionável com a população 2 do Gs1/ZS, e apresenta T_h relativamente mais baixas do que as da população 2 da vênula e do Gs3. Nota-se, inclusive, que as IF de menor T_h da população 2 do Gs2/ZF se superpõem com as IF da população 5 do Gs3 (ver Figura 4.11);
- (c) a população 4 é correlacionável com a população 4 da vênula, e é equivalente à porção mais salina da população 4 das amostras do Gs1/ZT, Gs1/ZS e EpSK;
- (d) a população 6 é correlacionável com a população 6 do EpSK e da vênula, e, como será visto adiante, com a população 6 do Gs2/ZC.

No diagrama $T_e \times T_f$ (Figura 4.3b) pode ser observada a distribuição das medidas de T_e obtidas durante o resfriamento destas IF. Similarmente à amostra do EpSK, a maioria dos pontos distribui-se entre os pontos eutéticos dos sistemas $H_2O-NaCl-FeCl_2$ e $H_2O-NaCl-CaCl_2$, mas, apesar da distribuição em dois grupos de salinidade e composição contrastantes, há um predomínio global do grupo de maior salinidade.

Nas IF da população 6, foi possível acompanhar a dissolução da hidrohalita, que ocorreu após a fusão do gelo. A partir dos dados de T_{f_g} e $T_{f_{hid}}$, efetuou-se o cálculo das proporções relativas de NaCl e $CaCl_2$ destas IF (Tabela 4.6). Essas composições foram plotadas no diagrama do sistema $H_2O-NaCl-CaCl_2$ (Borisenko 1977) (Figura 4.15), correspondendo à área marcada dentro do campo da hidrohalita + líquido.

4.8.3 - Espectroscopia micro-Raman

Foram realizadas várias análises por espectroscopia micro-Raman em IF desta amostra, a fim de se testar a presença de compostos carbônicos na fase vapor. Todas as inclusões analisadas contêm vapor d'água. Porém, em uma delas também foi detectado traços de CH_4 . Como esta IF apresenta uma $T_e = -52,1^\circ C$ e uma salinidade equivalente a 18% em peso de $CaCl_2$, é bem provável que ela faça parte da população 4.

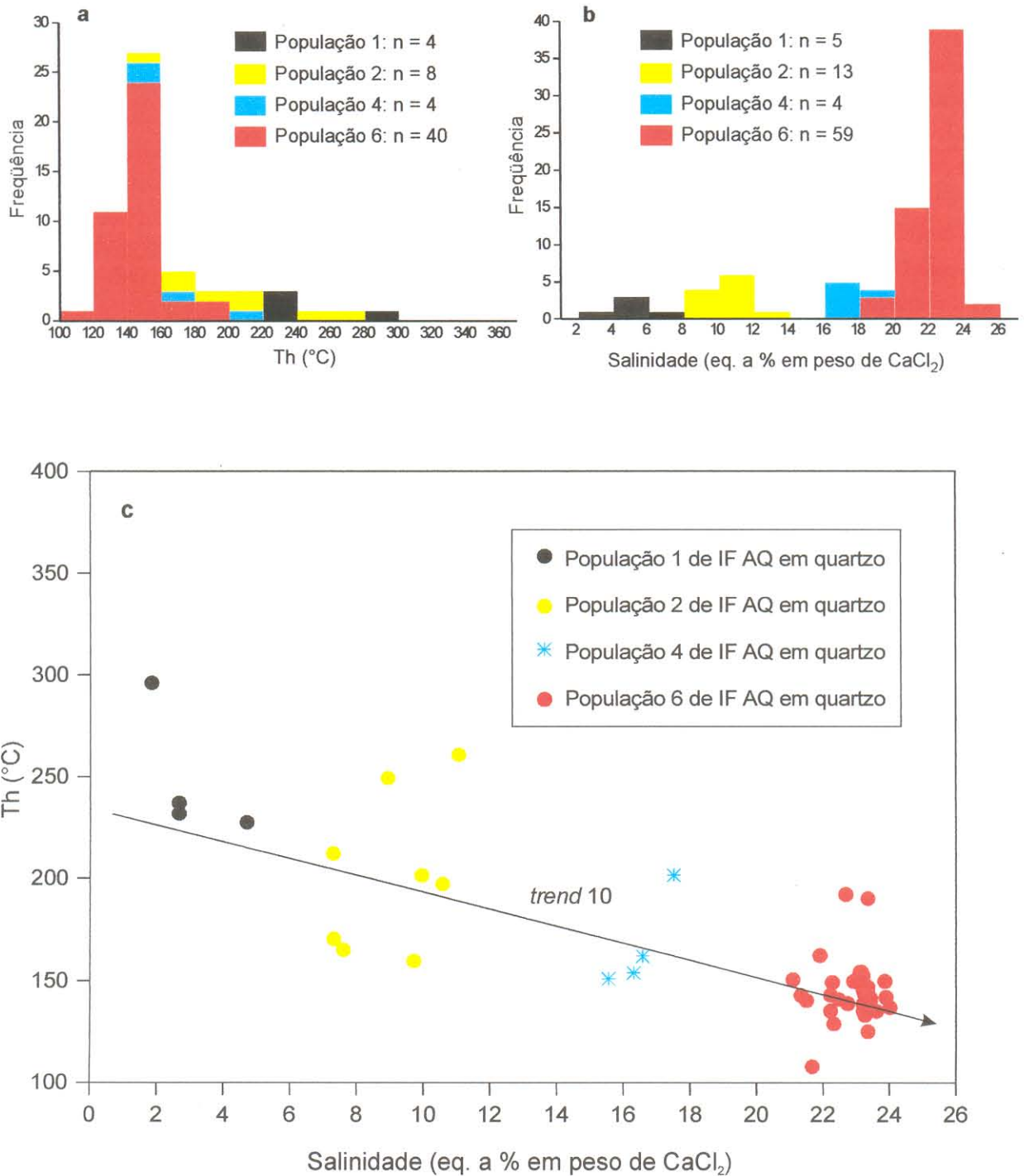


Figura 4.14. Dados microtermométricos referentes às assembléias de IF AQ em quartzo do Greisen 2 - Zona rica em fengita. a: Histograma de frequência de Th das populações 1, 2, 4 e 6 ; b: Histograma de frequência de salinidade das populações 1, 2, 4 e 6 ; c: Diagrama Th x salinidade das populações de IF AQ. Trend 10 conforme o texto.

Tabela 4.6. Concentrações de NaCl e CaCl₂ em IF da população 6 do quartzo das amostras do Gs2/ZF, Gs2/ZC e EpSK.

Amostra/n° IF	T _e (°C)	T _{f_g} (°C)	T _{f_{hid}} (°C)	NaCl (%)	CaCl ₂ (%)	H ₂ O (%)
Gs2/ZF						
Gs2bIVb1/13	-51,9	-23,2	-8,6	18	11	71
Gs2bIVb1/6a	-50,1	-23,0	-6,0	19	11	70
Gs2bIVb1/3	-52,4	-22,8	-14,4	15	11	74
Gs2bIVb1/8	-49,0	-22,9	-15,6	15	11	74
Gs2bIVb1/10	-43,7	-22,8	-11,3	16	11	73
Gs2bIVb1/7	-52,0	-22,7	-14,8	15	11	74
Gs2bIVb1/11	-52,7	-22,6	-12,6	16	9	75
Gs2bIVb1/9	-47,4	-22,6	-15,1	17	8	75
Gs2bIVb1/12	(?)	-22,4	-15,7	18	8	74
Gs2bIVb1/2	(?)	-22,3	-15,8	18	8	74
Gs2bVIII1/13	-62,9	-23,4	-9,8	17	11	72
Gs2bVIII1/12	-55,0	-23,2	-10,8	16	11	73
Gs2bVIII1/1	-46,0	-23,2	-19,1	15	11	74
Gs2bVIII1/9	-60,0	-23,0	-9,5	16	11	73
Gs2bVIII1/11	-43,0	-23,0	-17,7	15	11	74
Gs2bVIII1/14	-50,2	-22,9	-18,4	15	11	74
Gs2bVIII1/12a	-52,1	-22,9	-11,5	16	11	73
Gs2bVIII1/10	(?)	-23,2	-19,6	15	11	74
Gs2/ZC						
Gs2all1a2/17	-53,4	-23,7	-7,1	14	12	74
Gs2all1a2/21	-51,6	-23,6	-3,8	14	12	74
Gs2all1a2/20	-52,2	-23,4	-13,0	16	11	73
Gs2all1a2/15	-57,7	-23,1	-13,9	15	11	74
EpSK						
Rxsl1/19	-47,0	-23,0	-8,0	18	11	71

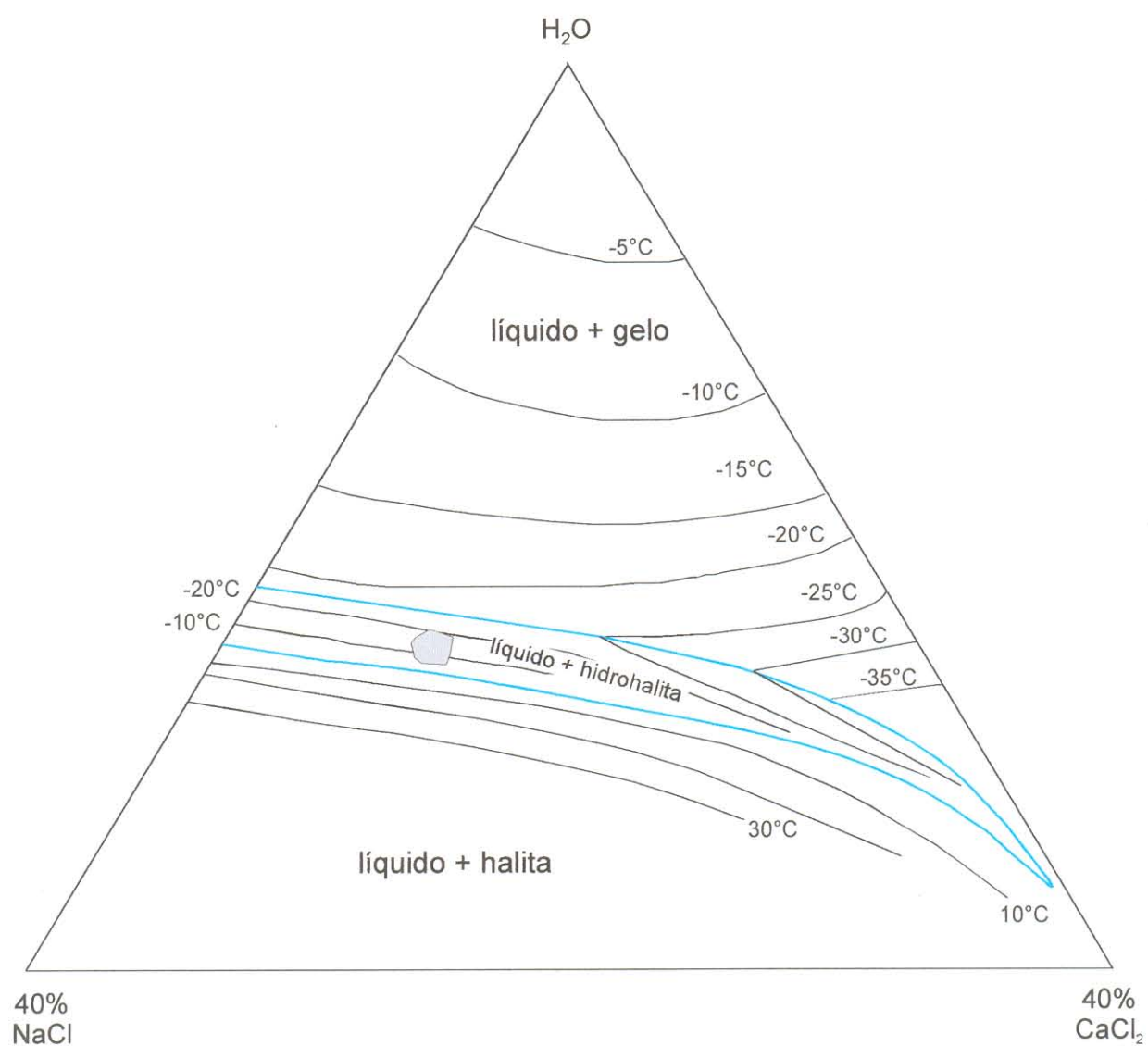


Figura 4.15. Diagrama ternário do sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$ (Borisenko 1977), modificado. O campo hachurado corresponde à fusão final da hidrohalita em IF aquosas da população 6 do Greisen 2 - Zona rica em fengita, e em algumas IF do Greisen 2 - Zona rica em clorita e Epi-sienito potássico.

4.9 – GREISEN 2 – ZONA RICA EM CLORITA (GS2/ZC)

4.9.1 – Microscopia

Neste domínio foram estudados nove cristais de quartzo da amostra F9/33,73 m, os quais apresentam dois tipos morfológicos: um tipo anédrico, predominante, e um tipo euédrico. O tipo anédrico ocorre disseminado na rocha e contém inúmeras inclusões de clorita e pirita, o que lhe confere uma textura “poiquilítica”. O tipo euédrico ocorre em cristais poligonizados, preenchendo cavidades.

Em linhas gerais, não há diferenças marcantes entre as IF existentes nos dois tipos de quartzo, cuja assembléia é constituída por:

- (a) agrupamentos primários de IF aquosas da população 6, predominante na amostra;
- (b) arranjos planares pseudo-secundários localizados de IF aquosas da população 5.

Uma feição textural muito comum nas IF da população 6 é a ocorrência de “fibras” de cor esverdeada clara imersas na fase líquida das inclusões, que foram interpretadas como filossilicatos (clorita). Neste caso, são caracterizados como cristais capturados. Alternativamente, poderiam até ser considerados cristais de saturação, caso o fluido estivesse saturado nos componentes formadores destes minerais.

4.9.2 – Microtermometria

Os dados de salinidade e T_h referentes às IF desta amostra são apresentados nos histogramas de freqüência das Figuras 4.16a e 4.16b.

A distribuição das duas populações é mostrada em um diagrama T_h x salinidade (Figura 4.16c). A comparação dessas populações com as das outras amostras estudadas demonstra que:

- (a) a população 5 é correlacionável com a população 5 do Gs3 e da vênula;
- (b) a população 6 é correlacionável com a população 6 do Gs2/ZF, EpSK e da vênula.

No diagrama T_e x T_f (Figura 4.3b) é mostrada a distribuição das T_e obtidas durante o resfriamento. Este diagrama indica que estas IF são fortemente controladas pelo sistema salino $H_2O-NaCl-CaCl_2$; contudo, a sua distribuição sugere que outro componente salino pode ter influenciado o rebaixamento do ponto eutético para valores de até $-75^\circ C$. Outra hipótese para explicar tal rebaixamento seria a ocorrência de processos de meta-estabilidade neste sistema (Davis et al. 1990). Esta hipótese, se aceitável, seria válida também para aquelas populações de IF do EpSK e do Gs2/ZF, que também apresentaram uma dispersão semelhante de valores ao redor do ponto eutético deste sistema.

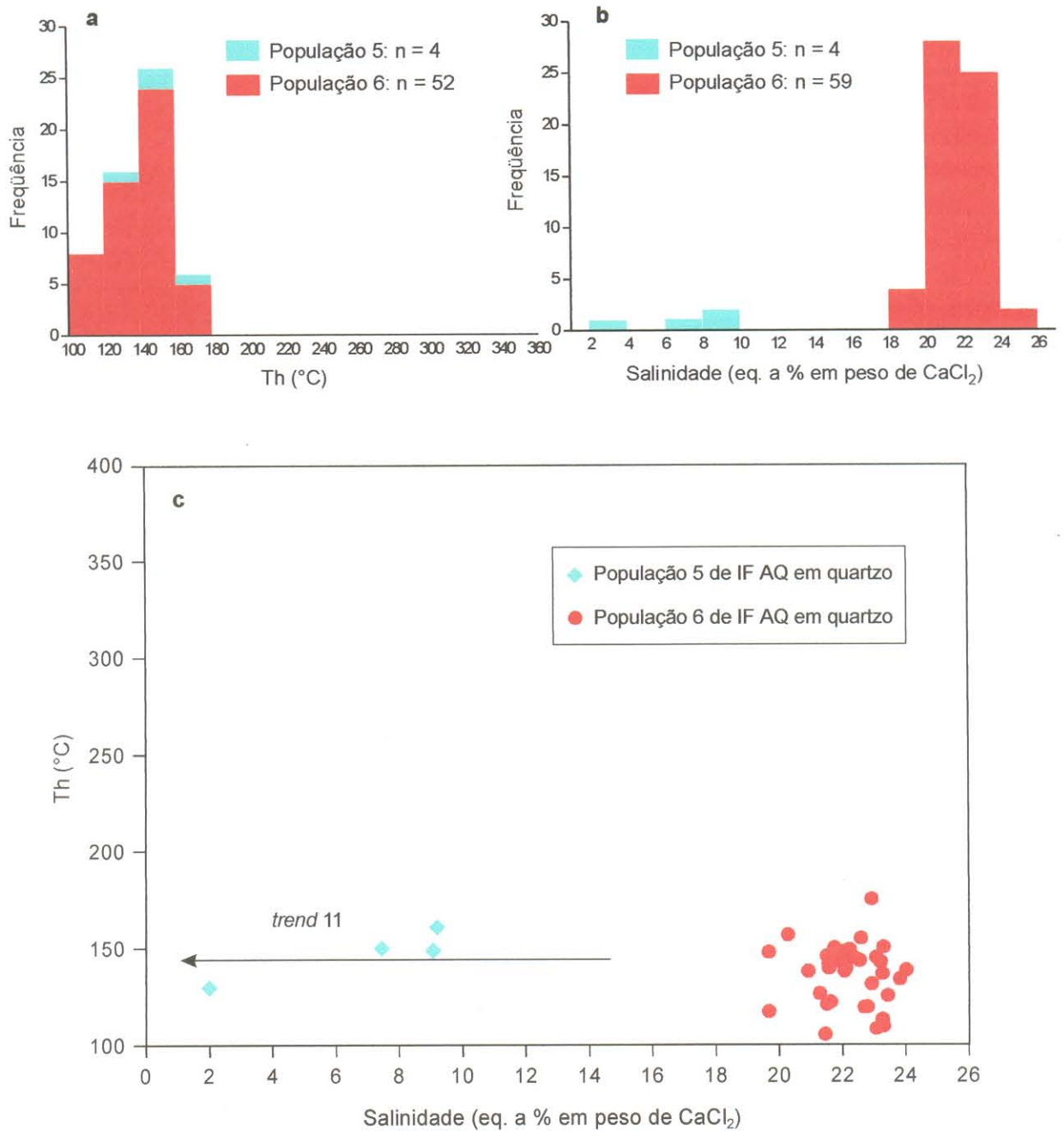


Figura 4.16. Dados microtermométricos referentes às assembléias de IF AQ em quartzo do Greisen 2 - Zona rica em clorita. **a**: Histograma de freqüência de Th das populações 5 e 6; **b**: Histograma de freqüência de salinidade das populações 5 e 6; **c**: Diagrama Th x salinidade das populações de IF AQ. *Trend 11* conforme o texto.

4.10 - DISCUSSÕES SOBRE A EVOLUÇÃO DOS FLUIDOS AQUO-CARBÔNICOS

4.10.1 - Variação composicional dos fluidos aquo-carbônicos

As análises por espectroscopia micro-Raman permitiram calcular as proporções molares relativas dos componentes carbônicos presentes na fase vapor das IF AC e C de quartzo e topázio de várias amostras. Assim, foi confirmada a grande variação composicional da fase não-aquosa existente nestas IF, já assinalada durante os ensaios de criometria.

Outra característica das IF aquo-carbônicas estudadas é a grande variação nas proporções entre as fases aquosa e carbônica. A partir de estimativas visuais do grau de preenchimento das inclusões com a fase aquosa, e das frações molares calculadas das fases carbônicas, construiu-se um diagrama apresentando as relações entre os componentes H_2O , CO_2 e CH_4 (Figura 4.17). Como pode ser observado no diagrama, as análises foram realizadas tanto nas IF em que predomina a fase carbônica (subtipos 2A1, 2B, 2C1 e 3), quanto naquelas em que predomina a fase aquosa (subtipos 2A2 e 2C2).

A análise desta distribuição mostra que, para IF com concentrações de CO_2 similares, as IF da ZS e/ou da vênula apresentam as menores Tht. Além disso, as IF da ZS se concentram mais próximas do vértice da H_2O , o que sugere que, neste sítio, o fluido aquo-carbônico era relativamente mais enriquecido na fase aquosa durante o seu aprisionamento.

A distribuição das IF analisadas por espectroscopia micro-Raman no diagrama Tht vs. X_{CO_2} (Figura 4.18) mostra que, a grosso modo, as IF aquo-carbônicas em topázio e quartzo da zona rica em topázio, assim como as do quartzo da vênula, apresentam frações molares de CO_2 relativamente menores do que as IF da zona rica em siderofilita e aquelas do greisen 3. Além disso, as Tht sugerem que o fluido aquo-carbônico foi aprisionado a temperaturas relativamente mais baixas no greisen 3, quando comparado ao greisen 1.

A variação composicional dos fluidos aquo-carbônicos também pode ser observada no diagrama $ThCO_2 \times TfCO_2$ (Figura 4.19). A distribuição das IF aquo-carbônicas e carbônicas neste diagrama demonstra que a grande maioria das IF da zona rica em topázio é relativamente mais enriquecida em CH_4 do que as IF da zona rica em siderofilita. Além disso, fica bastante evidente que há um aumento nas razões CO_2/CH_4 entre as IF das duas zonas do greisen 1, e que as IF do greisen 3 são extremamente enriquecidas em CO_2 . Contudo, há um pequeno grupo de IF da ZT que se dispõem entre as IF da ZS e aquelas do Gs3, todas pertencentes à mesma amostra, que sugere que dentro da ZT também houve um episódio de aprisionamento de fluidos extremamente enriquecidos em CO_2 .

Greisen 1 - Zona rica em topázio (F2/27,10 m)

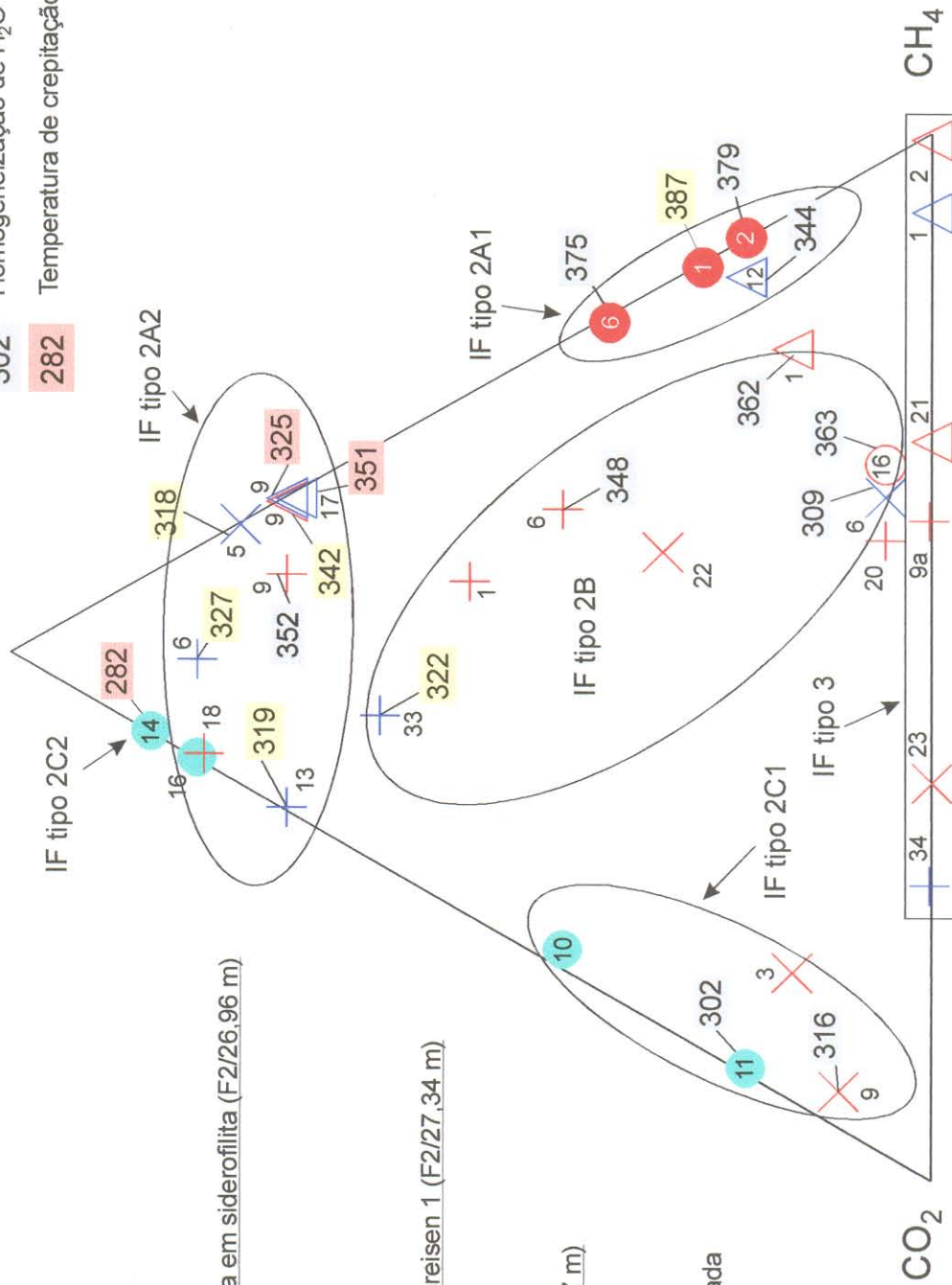
- Gs1a - II
- △ Gs1a - I
- × Gs1 - VI - 2
- + Gs1 - VIII
- Gs1 - III 1b

- 319 Homogeneização de CO₂ na fase H₂O
- 302 Homogeneização de H₂O na fase CO₂
- 282 Temperatura de crepitação da IF

Greisen 1 - Zona rica em siderofilita (F2/26,96 m)

- + Gs1b - I
- × Gs1b - V2

H₂O



Vênula alojada no Greisen 1 (F2/27,34 m)

- △ Gs1c - I

Greisen 3 (F21/86,37 m)

- Gs2c - III

+⁶ n° da IF analisada

Figura 4.17. Distribuição das IF analisadas por espectroscopia micro-Raman no diagrama composicional H₂O - CO₂ - CH₄. Denominações dos tipos de IF conforme descritas no texto. Os círculos vermelhos representam as análises em topázio; os demais símbolos representam análises em quartzo. Gs1a-I: fragmento da amostra que contém as IF analisadas.

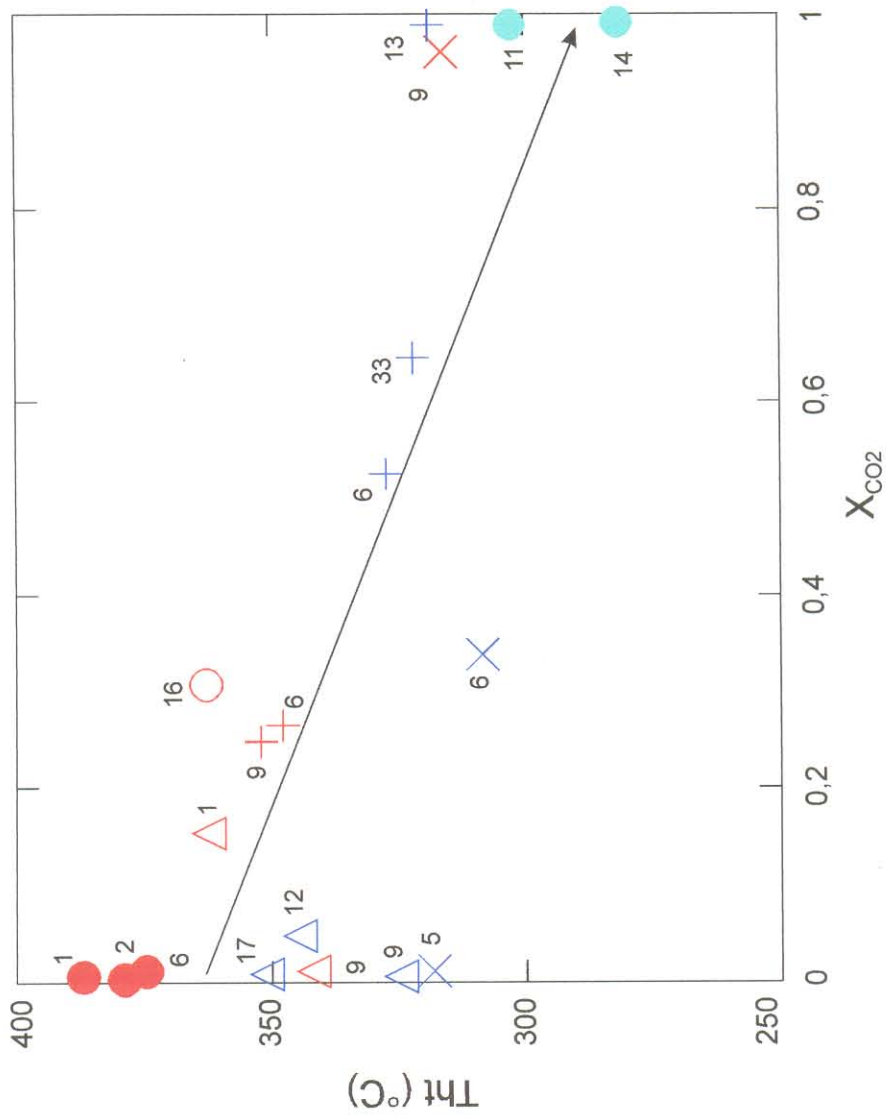


Figura 4.18. Distribuição das IF analisadas por espectroscopia micro-Raman no diagrama ThT (°C) x X_{CO_2} . A seta indica que, a grosso modo, as IF AC são relativamente mais ricas em CO_2 no greisen 3 do que no greisen 1, enquanto que as ThT sugerem que os fluidos aquo-carbônicos foram aprisionados a temperaturas mais baixas no greisen 3. X_{CO_2} corresponde à fração molar de CO_2 das IF. Simbologia como na Figura 4.17.

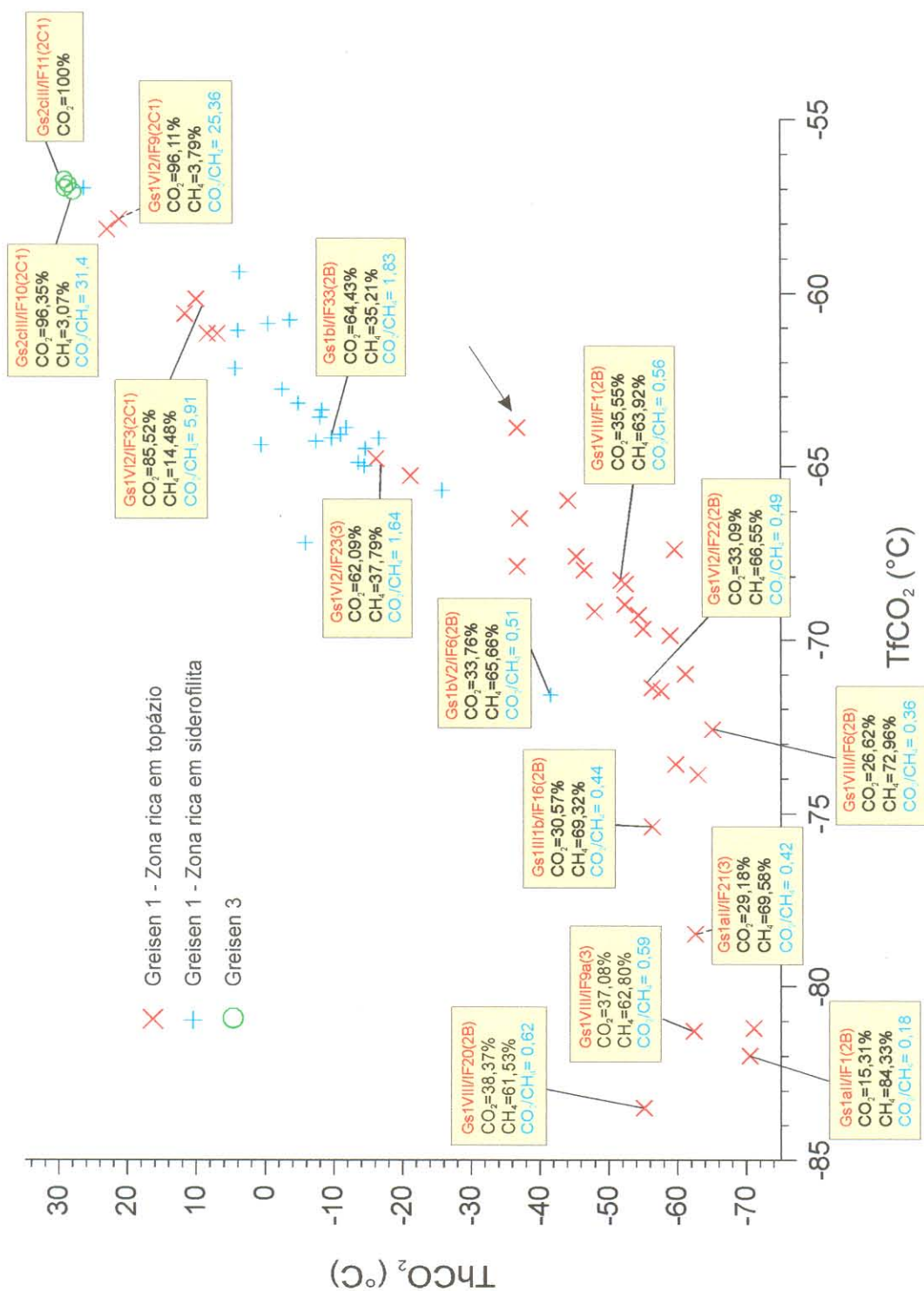
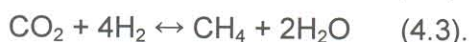


Figura 4.19. Distribuição das IF aquo-carbônicas e carbônicas analisadas por espectroscopia micro-Raman no diagrama ThCO₂ x TfCO₂. Esta distribuição ilustra, de uma maneira geral, o aumento das razões CO₂/CH₄ da zona rica em topázio para a zona rica em siderofilita, e desta última para o greisen 3. As IF distribuídas entre aquelas do Gs3 e ZS sugerem que fluidos mais enriquecidos em CO₂ também foram aprisionados na ZT, provavelmente durante um estágio de maior oxidação do fluido aquo-carbônico. A seta marcada no diagrama assinala uma IF do tipo 3 associada a IF aquosas da população 4 em um cristal de quartzo 2. Todos os outros dados são relacionados a IF em cristais de quartzo 1.

4.10.2 - Estados de oxidação dos fluidos aquo-carbônicos

A partir da constatação da variação composicional da fase carbônica, e principalmente nas razões CO_2/CH_4 , tanto em IF de um mesmo agrupamento como entre diferentes amostras, procurou-se avaliar em que condições de oxidação estes fluidos foram aprisionados.

Na literatura (Ohmoto & Kerrick 1977; Halter et al. 1998; Potter et al. 1998), há várias citações de reações de equilíbrio químico envolvendo estes componentes carbônicos, dentre as quais destacam-se:



A análise conjunta dos dados composicionais e microtermométricos das Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 sugere que, independentemente do modo de aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos, há uma tendência geral de aumento das razões CO_2/CH_4 entre os greisens 1 e 3. Além disso, as Tht indicam que o aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos no quartzo do greisen 3 ocorreu a temperaturas relativamente mais baixas do que aquelas no quartzo do greisen 1.

Uma hipótese de trabalho para explicar o que foi observado, seria admitir a oxidação gradual do fluido aquo-carbônico, inicialmente reduzido, que resultaria no aumento das concentrações relativas de CO_2 . Desta maneira, a variação composicional apresentada pelas IF representa o registro dos diferentes estágios de oxidação do fluido aquo-carbônico ao longo deste processo.

Na avaliação da importância relativa das equações citadas acima, na produção de CO_2 a partir de CH_4 , testou-se a presença de H_2 nas IF, por espectroscopia micro-Raman, mas este componente não foi detectado nas análises. Desta maneira, optou-se pela utilização da equação (4.2) para explicar a oxidação do CH_4 e geração de CO_2 nos fluidos em questão. Obviamente, a reação passa a ter o sentido inverso:



Segundo esta perspectiva, pôde-se estimar as condições de $f\text{O}_2$ nas quais estes fluidos foram aprisionados. A partir das razões CO_2/CH_4 de cada IF, calcularam-se os respectivos valores de $f\text{O}_2$, segundo uma abordagem similar à utilizada por Halter et al. (1998) no depósito estanífero de East Kemptville, Nova Scotia, Canadá.

O desdobramento da equação (4.4) conduz à seguinte expressão:

$$\log f\text{O}_2 = [\log K - \log (a_{\text{CH}_4}/a_{\text{CO}_2})]/2 \quad (4.5).$$

No cálculo das atividades dos componentes carbônicos, utilizou-se valores de coeficientes de atividades de gases reais (γ) segundo os parâmetros de Garrels & Christ (1965), obtendo-se $\gamma = 1,1$ para o CO_2 e $\gamma = 1,6$ para o CH_4 . Além disso, Halter et al. (1998) utilizaram em seus cálculos o “fator de conversão” de 0,9948, calibrado por Dubessy (1984) para corrigir a diferença entre a razão de atividades obtida à temperatura da análise e à temperatura do aprisionamento. Resulta disso que as atividades calculadas dos componentes carbônicos são:

$$a_{\text{CH}_4} = \text{fração molar calculada a partir do Raman} \times 1,1 \times 0,9948 \quad (4.6) \text{ e}$$

$$a_{\text{CO}_2} = \text{fração molar calculada a partir do Raman} \times 1,6 \times 0,9948 \quad (4.7).$$

Finalmente, os valores de $\log K$ (57,264 e 68,893) foram calculados pelo *software* SUPCRT92 (Johnson et al. 1992), utilizando-se, respectivamente, valores de $T = 400^\circ\text{C}$ e 300°C , e $P = 1 \text{ Kb}$. Estas temperaturas foram arbitradas por serem representativas do provável intervalo de aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos, conforme será discutido adiante, enquanto que a pressão é compatível com o nível de colocação crustal esperado para os granitos de Pitinga.

Os valores calculados são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7. Como artifício de cálculo, estipularam-se pequenas concentrações de CO_2 ou de CH_4 (vide Tabelas) para IF onde estes compostos não foram detectados nas análises, a fim de que suas $f\text{O}_2$ pudessem ser calculadas.

A partir destes dados, construiu-se o diagrama $\log f\text{O}_2$ vs. X_{CO_2} (Figura 4.20), para se avaliar a variação da concentração de CO_2 com a $f\text{O}_2$. Neste diagrama, também foram lançadas as curvas dos tampões FMQ, NNO e $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, para valores de $\log f\text{O}_2$ a $T = 400^\circ\text{C}$ e 300°C , segundo Frost (1991).

Uma vez que os valores de X_{CO_2} são calculados para $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 100\%$, este diagrama demonstra que o aumento da razão CO_2/CH_4 nas IF se dá em função do aumento na $f\text{O}_2$ do ambiente em que os fluidos foram aprisionados. A distribuição dos pontos neste diagrama ocorre na forma de três agrupamentos:

- (a) um grupo de IF em que o aumento na concentração relativa de CO_2 é relativamente pequeno para o incremento na $f\text{O}_2$ (0,5 unidade de $\log f\text{O}_2$);
- (b) um agrupamento de IF em que o aumento na concentração de CO_2 é bem maior para um mesmo incremento na $f\text{O}_2$ (0,5 unidade de $\log f\text{O}_2$);
- (c) um grupo de IF extremamente enriquecidas em CO_2 , nas quais o CH_4 é praticamente inexistente.

Esta distribuição sugere que o processo de oxidação do fluido aquo-carbônico reduzido (ACR) ocorreu em três estágios distintos:

- (1) em condições abaixo do tampão FMQ, onde o grau de oxidação parece ter sido muito baixo;

Tabela 4.6. Fugacidades de oxigênio de inclusões fluidas aquo-carbônicas e carbônicas dos greisens 1 e 3, para T = 400°C e P = 1 Kbar. Os destaques em amarelo referem-se às frações molares arbitradas, possibilitando o cálculo da fugacidade de oxigênio das IF.

Rocha Mineral Amostra	Gs1 - ZT quartzo		Gs1 - VIII		Gs1 - ZT quartzo		Gs1 - VI2		Gs1 - ZT quartzo		Gs1 - III1b		Gs1 - ZT quartzo			Gs1 - ZT topázio		
	2B	2A2	3	9a	2B	2A2	3	23	2B	2A2	2B	16	2B	3	2	2A2	3	2A1
n° IF	1	6	3	9a	20	18	9	9	3	3	30,57	15,31	1	2	9	21	6	1,00
CO ₂	35,55	24,79	37,08	37,08	38,37	98,49	62,09	96,11	85,52	30,57	30,57	15,31	1	2	9	21	6	1,00
CH ₄	63,92	72,96	62,8	62,8	61,53	1,51	37,79	3,79	14,48	69,32	69,32	84,33	2	2	9	21	6	99,00
aCO ₂	39,11	29,28	40,79	40,79	42,21	108,34	68,30	105,72	94,07	33,63	33,63	16,84	1	1	1,10	32,10	1,10	1,10
aCO ₂ (400)	38,90	29,13	40,58	40,58	41,99	107,78	67,94	105,17	93,58	33,45	33,45	16,75	1	1	1,09	31,93	1,09	1,09
aCH ₄	102,27	116,74	120,06	100,48	98,45	2,42	106,48	60,46	23,17	110,91	110,91	134,93	1	1	158,10	111,33	158,40	158,40
aCH ₄ (400)	101,74	116,13	119,44	99,96	97,94	2,40	105,93	60,15	23,05	110,34	110,34	134,23	1	1	157,27	110,75	157,58	157,58
logfO ₂	-28,84	-28,93	-28,95	-28,83	-28,82	-27,81	-28,87	-28,61	-28,33	-28,89	-28,89	-29,08	3	2	-29,71	-28,90	-29,71	-29,71

Rocha Mineral Amostra	Gs1 - ZT topázio		Gs1 - ZS quartzo		Gs1b - V2		Vênula alojada no Gs1/ZT quartzo		Gs3 quartzo	
	2	1	2B	2A2	2A2	2B	3	Gs1c - I	2C1/2C2	2A2
n° IF	2	1	33	6	5	6	1	12	11	14
CO ₂	0,20	0,50	64,43	52,53	1,00	33,76	7,38	4,71	99,00	99,00
CH ₄	99,80	99,50	35,21	47,47	97,91	65,66	91,55	94,30	96,35	99,50
aCO ₂	0,22	0,55	70,87	57,78	1,10	37,14	8,12	5,18	3,07	109,23
aCO ₂ (400)	0,22	0,55	70,50	57,48	1,09	36,94	8,08	5,15	105,99	108,66
aCH ₄	159,68	159,20	56,34	75,95	156,66	105,06	146,48	150,88	4,91	1,12
aCH ₄ (400)	158,85	158,37	56,04	75,56	155,84	104,51	145,72	150,10	4,89	1,11
logfO ₂	-30,06	-29,86	-28,58	-28,69	-29,71	-28,86	-29,26	-29,36	-29,97	-27,72

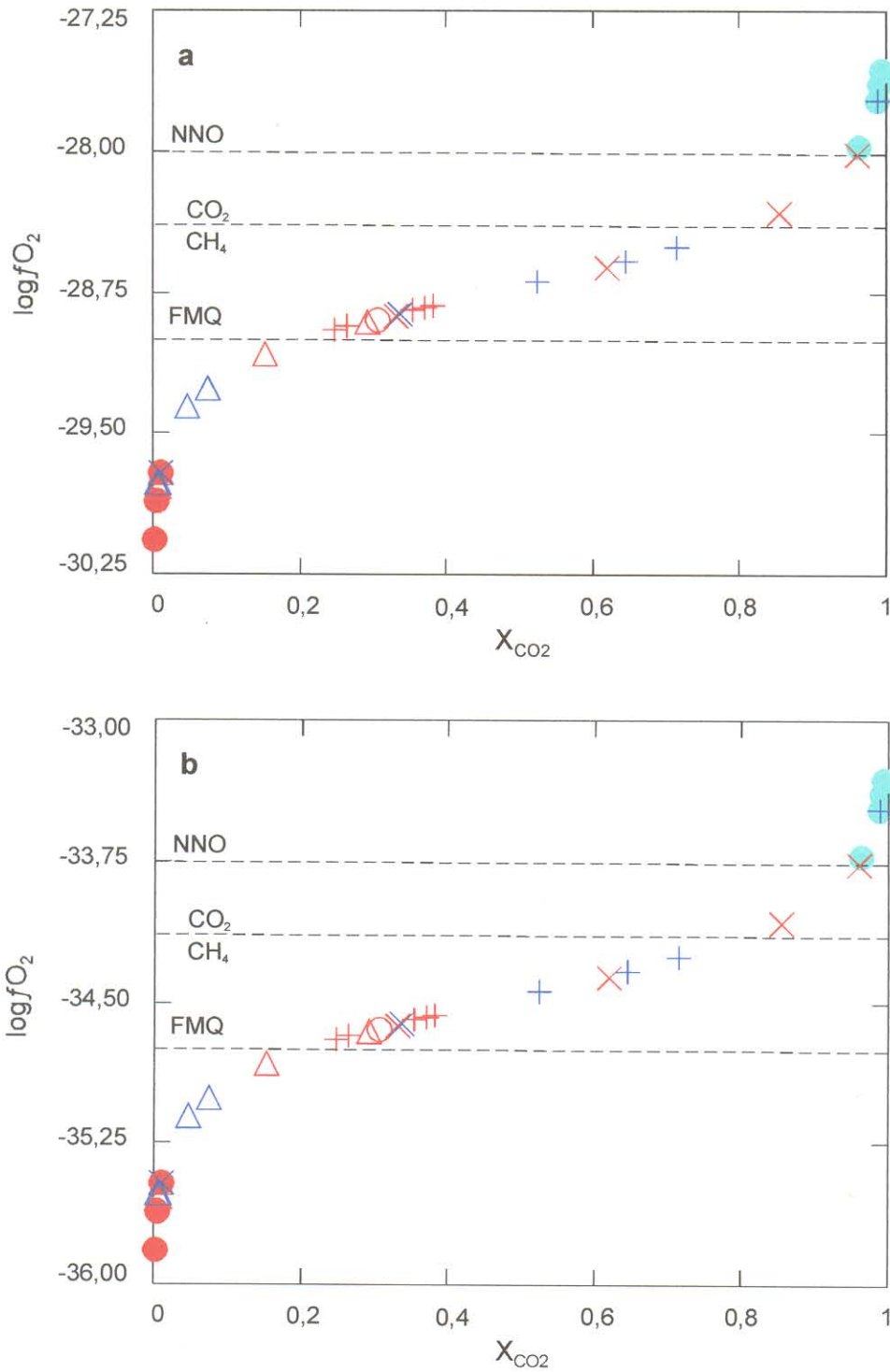


Figura 4.20. Diagrama $\log f_{O_2} \times X_{CO_2}$, apresentando a variação da razão CO_2/CH_4 nas IF analisadas por espectroscopia micro-Raman. X_{CO_2} corresponde à fração molar de CO_2 das IF. Os valores de $\log f_{O_2}$ foram calculados para $P = 1$ Kbar e $T = 400^\circ C$ (a) e $T = 300^\circ C$ (b). Curvas tampão FMQ, NNO e CO_2-CH_4 segundo Frost (1991). Simbologia como na Figura 4.17.

- (2) em condições de oxidação entre os tampões FMQ e NNO, em que a oxidação foi moderada;
- (3) sob condições de fO_2 acima do tampão NNO, em que a oxidação do fluido foi extremamente alta.

Por outro lado, a comparação dos diagramas na Figura 4.20 demonstra que o grau de oxidação e, portanto, a variação na razão CO_2/CH_4 , independe da temperatura, uma vez que a distribuição das IF nos diagramas, e a relação delas com as curvas tampões, é praticamente a mesma. Obviamente, a disponibilidade de O_2 no sistema é o principal fator de oxidação do fluido aquo-carbônico, e os dados mostram que no greisen 3 as condições de fO_2 eram relativamente maiores do que no greisen 1, quando estes fluidos estavam sendo aprisionados.

4.10.3 - Modelo proposto para a oxidação e aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos

Além da variação composicional observada nestes fluidos, uma das características mais marcantes das IF AC é a extrema variação nas proporções entre as fases aquosa e carbônica nos agrupamentos de IF. Esta variação pode ser causada tanto por processos de imiscibilidade, do tipo ebulição (*boiling*) ou efervescência (*effervescence*), quanto por processos de estrangulamento (*necking down*) ou vazamento (*leakage*) de parte das inclusões (Roedder 1984; Shepherd et al. 1985; Wilkinson 2001).

Os processos de imiscibilidade, em linhas gerais, dão origem a sistemas heterogêneos, onde duas ou mais fases fluidas coexistem em equilíbrio (Roedder 1984). Durante os testes de aquecimento, as IF formadas a partir destes sistemas apresentam um amplo intervalo de temperaturas de homogeneização, em decorrência da extrema variação nas proporções de fases entre diferentes IF de um mesmo agrupamento.

Em diversos fragmentos da amostra do greisen 1 – zona rica em topázio, as assembléias formadas pelas IF aquosas da população 1 e IF aquo-carbônicas dos tipos 2B, 2A e 3, são fortes evidências de um aprisionamento heterogêneo. Nestas associações, há um contraste entre as T_{ht} das IF AC, sempre maiores, e as T_h das IF AQ. Segundo Roedder (1984), nestas situações, onde as evidências indicam que o aprisionamento dos fluidos ocorreu a partir de um sistema heterogêneo, as temperaturas mais representativas do aprisionamento dos fluidos são aquelas T_h mais baixas.

Os dados microtermométricos obtidos nas IF aquosas da população 1 indicam um amplo intervalo de T_h , entre 350° e 200°C (Figura 4.3a). Por outro lado, as IF aquo-carbônicas, tanto em quartzo quanto em topázio, apresentam grau de preenchimento (F) variável entre 0,2 e 0,9, e valores de T_{ht} que se situam nos seguintes intervalos:

- (a) 400° a 240°C no topázio do Gs1/ZT;

- (b) 400° a 280°C no quartzo do Gs1/ZT;
- (c) 400° a 200°C no quartzo do Gs1/ZS;
- (d) 400° a 300°C nos cristais de quartzo da vênula;
- (e) 360° a 280°C no quartzo do Gs3.

No entanto, as análises micro-Raman realizadas em alguns grãos de topázio sugerem que as suas IF ricas em metano podem ter se formado a partir de um fluido aquo-carbônico reduzido (ACR) ainda homogêneo. A constância observada nas proporções entre as fases aquosa e carbônica ($F = 0,70-0,80$) e nas T_{ht} (379° - 387°C) destas IF, parecem reforçar esta hipótese. Além do topázio, também foram detectadas IF ricas em metano em cristais de quartzo da ZT, ZS e da vênula (ver Figuras 4.17 e 4.18). A distribuição destas IF no diagrama da Figura 4.20 indica que o aprisionamento deste fluido ACR teria ocorrido em um ambiente de baixa fugacidade de oxigênio, abaixo do tampão FMQ.

Porém, conforme já citado acima, as características observadas nas assembléias de IF do quartzo do Gs1/ZT sugerem que, em um determinado momento, ocorre a imiscibilidade do fluido aquo-carbônico homogêneo. A separação de fases gerou dois fluidos imiscíveis, que passam a coexistir e ser aprisionados simultaneamente: um fluido rico na fase aquosa, mas com componentes da fase carbônica dissolvidos ($ACOX_1$), e um fluido carbônico com quantidades variáveis de água dissolvida ($ACOX_2$). As IF da população 1, representantes do fluido $ACOX_1$, apresentaram uma dispersão muito grande das T_{fg} durante o resfriamento. Embora na aparência pareçam ser somente aquosas, essas IF têm forçosamente componentes da fase carbônica dissolvidos, o que causaria a formação de clatratos (invisíveis) em proporções variáveis, afetando a estimativa de salinidade. Segundo este ponto de vista, aquelas IF da população 1 com salinidade equivalente a 4% em peso de NaCl (Figura 4.3a) poderiam ser consideradas como as mais próximas da composição original do fluido aquo-carbônico.

A associação de IF aquosas da população 1 com IF AC, como a observada nas Figuras 4.1a e 4.1b, indica uma temperatura em torno de 250°C para o aprisionamento do fluido aquo-carbônico, segundo os critérios citados anteriormente. No entanto, há registros de T_h mais altas em IF aquosas da mesma população 1 (Figura 4.3a), o que sugere que o processo de imiscibilidade possa ter ocorrido a uma temperatura mais alta. A Figura 4.21 apresenta um diagrama T (°C) vs. X_{CO_2} , onde foram lançados o *solvus* a 1 Kb para o sistema H_2O-CO_2 puro e o *solvus* do mesmo sistema contendo uma solução aquosa com salinidade equivalente a 6% em peso de NaCl. Apesar de se desconhecer a magnitude do efeito do CH_4 no comportamento do *solvus* deste sistema, propõe-se utilizar este diagrama para estimar uma temperatura para a imiscibilidade do fluido aquo-carbônico aprisionado no greisen 1. Desta maneira, considerando-se que este fluido tivesse uma salinidade equivalente a 4% em peso de NaCl, a interpolação de

uma curva entre os dois *solvus* mostrados na Figura 4.21 forneceria uma temperatura ao redor de 380°C para a imiscibilidade do fluido aquo-carbônico, o que seria compatível com as temperaturas estimadas para a formação da associação mineralógica do greisen 1.

A oxidação do fluido aquo-carbônico, originalmente rico em metano, pode ter se dado em decorrência de diferentes interações com fluidos aquosos mais oxidados, conforme será discutido com maior detalhe adiante. As populações de IF AQ 3 e 4 (Figura 4.3a) são os registros destes possíveis agentes oxidantes, disponibilizando o O₂ através de processos de mistura. As IF da população 4, mais especificamente, foram aprisionadas juntamente com IF AC no quartzo 2, o que demonstra que um fluido de maior salinidade teve um papel importante no processo de oxidação. Na Figura 4.19, foi destacada uma IF do tipo 3, monofásica, cujas características microtermométricas são indicativas de conteúdos significativos de CO₂, e que foi aprisionada com as IF da população 4. Por outro lado, um fluido superficial (águas metóricas ?), com as características da população 3, pode ter sido o agente oxidante inicial do fluido ACR, através de um processo de diluição do fluido ACOX₁, segundo o *trend* 1 (Figura 4.3a).

A distribuição das IF AC e C nos diagramas das Figuras 4.19 e 4.20 demonstra que os fluidos aquo-carbônicos aprisionados na ZS eram relativamente mais enriquecidos em CO₂ do que os que foram aprisionados na ZT. Além disso, no Gs3 eles eram praticamente desprovidos de CH₄, tendo sido aprisionados em condições extremamente oxidantes. Os diagramas Th x salinidade das amostras do Gs1/ZS e do Gs3 (Figuras 4.6 e 4.11, respectivamente) mostram que no Gs3 o fluido associado à população 3 teve uma participação mais efetiva nos processos de interação, o que reforça o seu caráter oxidante na evolução do fluido aquo-carbônico.

A análise conjunta dos dados microtermométricos dos greisens 1 e 3 demonstra que no Gs3 o aprisionamento heterogêneo foi relativamente mais tardio do que no Gs1, uma vez que as IF AQ da população 2, com as quais as IF AC estão associadas (Figura 4.11), indicam que o início da formação do quartzo ocorreu a aproximadamente 250°C. Este fato permite supor que, se o fluido aquo-carbônico foi aprisionado a uma temperatura relativamente mais baixa no quartzo do greisen 3, e se suas IF eram muito mais ricas em CO₂ que as IF AC aprisionadas no topázio e no quartzo do greisen 1, houve um aumento nas condições de *f*O₂ durante o resfriamento do sistema hidrotermal no qual estes greisens estavam se formando. Além disso, dentro do sítio de formação do greisen 1, os dados indicam que na zona rica em siderofilita as condições eram relativamente mais oxidantes do que na zona rica em topázio, durante o aprisionamento do fluido aquo-carbônico.

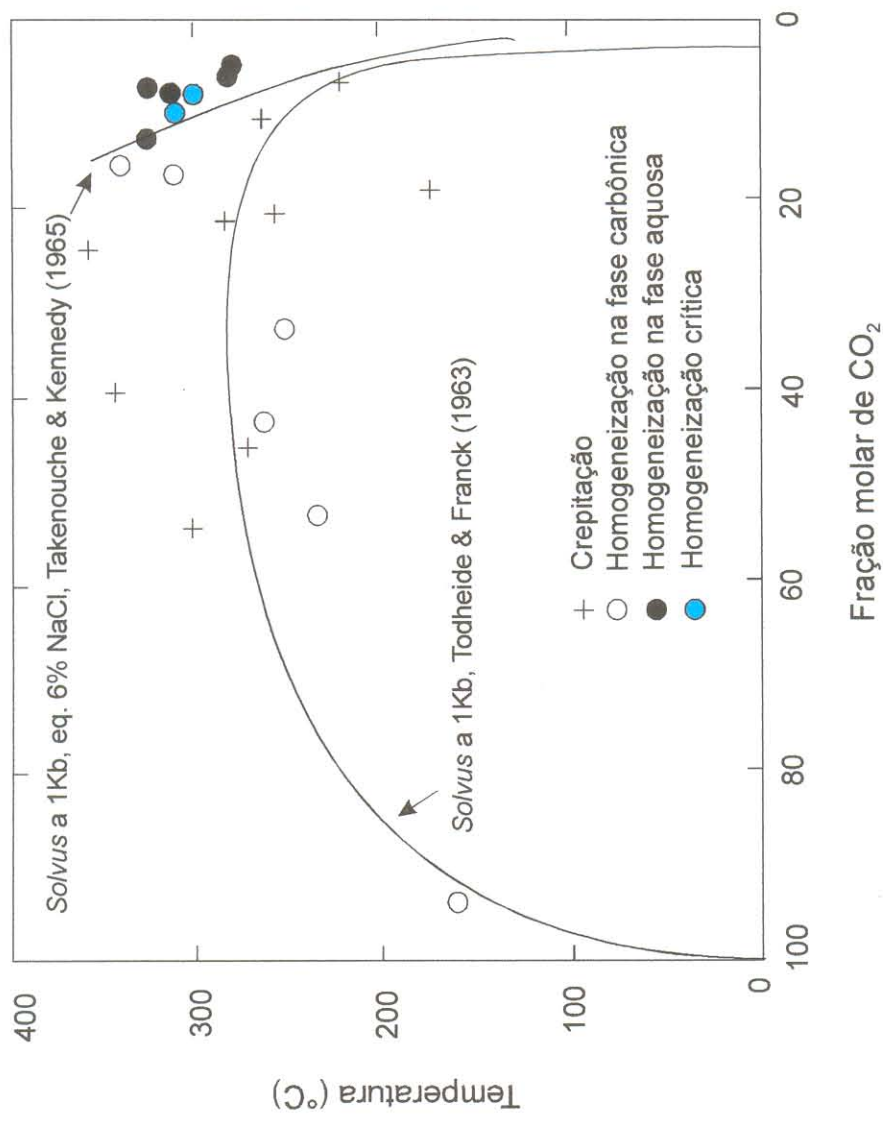


Figura 4.21. Diagrama Temperatura x Fração molar de CO₂ mostrando o solvus a 1 Kb no sistema H₂O-CO₂ puro, segundo Todheide & Franck (1963) e a curva experimental para a solubilidade do CO₂ em uma solução aquosa com salinidade equivalente a 6% em peso de NaCl, a 1 Kb, segundo Takenouchi & Kennedy (1965). Adaptado de Roedder (1984).

4.11 - CORRELAÇÕES ENTRE OS FLUIDOS AQUOSOS

Os dados microtermométricos obtidos nas IF AQ, referentes a T_h e salinidade, permitiram estabelecer correlações entre os fluidos aquosos aprisionados nos diferentes sítios de formação dos greisens e epi-sienitos potássicos de Pitinga. A Figura 4.22 é uma síntese das correlações já discutidas separadamente ao longo da apresentação dos dados microtermométricos de cada amostra estudada. Nesta figura, a noção de correlação também é ressaltada pelas cores utilizadas para populações similares, que correspondem àquelas usadas nos diagramas T_h x salinidade, enquanto que sua disposição vertical, do topo para a base, indica temperaturas decrescentes.

Nestas correlações, a comparação dos solutos presentes nos fluidos e de suas concentrações nas soluções aquosas (salinidades), torna-se uma ferramenta útil. Deste modo, procurou-se avaliar a variação composicional entre os agrupamentos de populações correlacionáveis (Figura 4.23). Esta última é um desdobramento da Figura 4.3b. Por motivos óbvios, nesta figura utilizaram-se simbologias diferentes daquelas empregadas em outros diagramas para representar as diferentes populações de IF AQ.

O agrupamento 1 (Figura 4.23a), referente à população 1, é representado por IF AQ de baixa salinidade, com T_e próximas do ponto eutético do sistema salino $H_2O-NaCl-FeCl_2$, e que foram aprisionadas no quartzo 1 e no topázio do Gs1/ZT, e nos cristais de quartzo do Gs1/ZS e da vênula.

O agrupamento 2 (Figura 4.23b), referente à população 2, é constituído por IF de baixa salinidade, cujas T_e refletem diferentes influências dos três sistemas salinos representados neste diagrama, em função de interações entre outros fluidos, conforme discutido adiante. Estas IF foram aprisionadas nos cristais de quartzo do Gs1/ZS, do Gs3, da vênula e do Gs2/ZF, e na fluorita do Gs3.

O agrupamento 3 (Figura 4.23c), referente à população 3, é constituído por IF do sistema salino $H_2O-NaCl$. Representa o fluido de menor salinidade registrado nas amostras estudadas, e foi aprisionado nos grãos de quartzo do Gs1/ZT, do Gs1/ZS, da vênula e do Gs3.

O agrupamento 4 (Figura 4.23d), referente à população 4, apresenta IF distribuídas entre os pontos eutéticos dos sistemas $H_2O-NaCl-CaCl_2$ e $H_2O-NaCl$, com salinidade moderada a baixa, e que foram aprisionadas no quartzo 2 e no topázio do Gs1/ZT, e nos grãos de quartzo do Gs1/ZS, da vênula, do EpSK e do Gs2/ZF. A dispersão de pontos dentro do agrupamento, para IF de uma mesma população, está relacionada com a variação de salinidade resultante das interações entre os fluidos aquosos, conforme será discutido adiante.

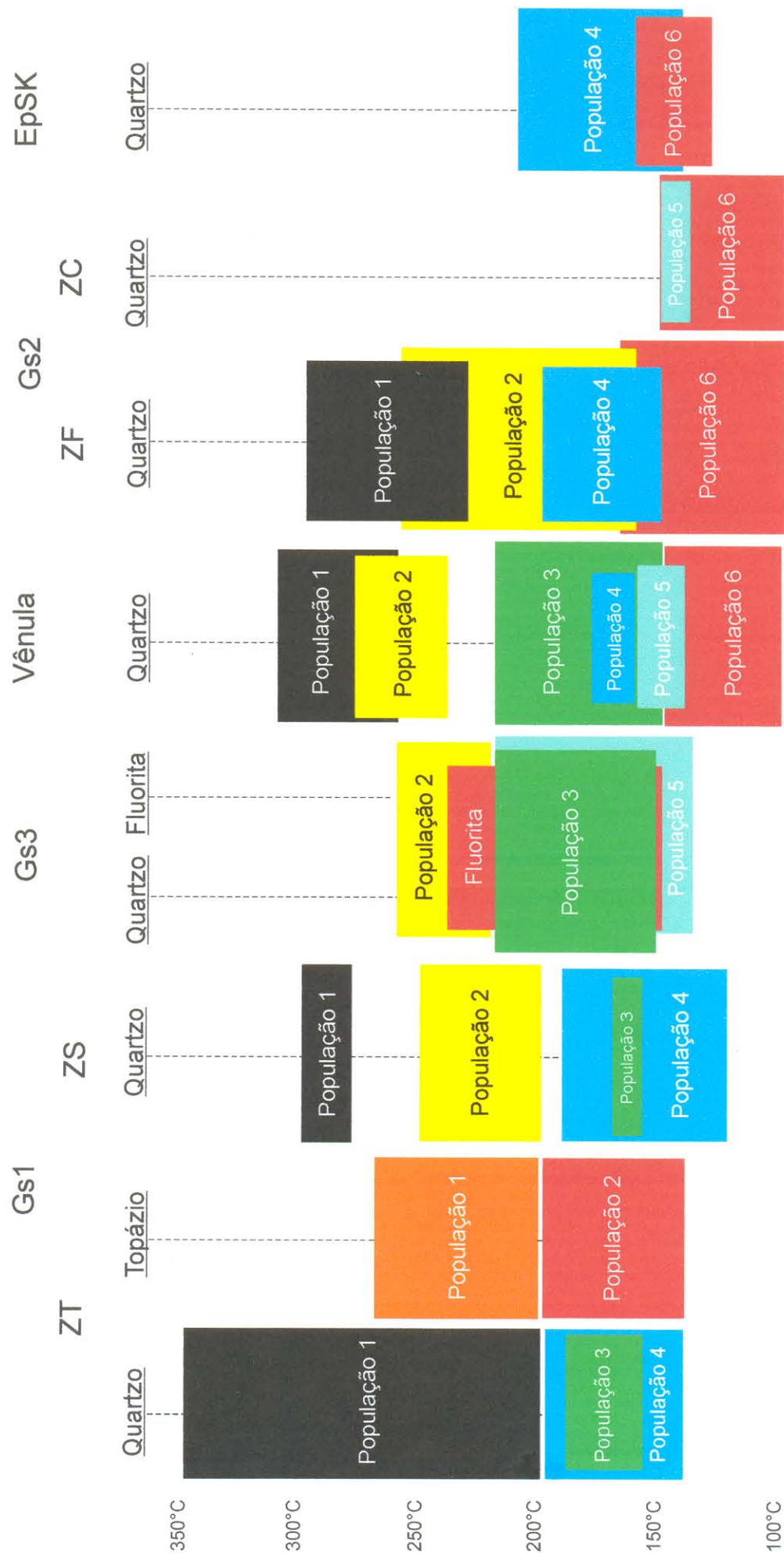


Figura 4.22. Quadro geral de correlação entre os fluidos aquosos aprisionados nos greisens e epi-sienitos potássicos de Pitinga. As cores utilizadas reforçam as correlações entre as populações de IF, enquanto que a disposição vertical indica o intervalo de temperatura de homogeneização das inclusões, baseado na escala de temperatura à esquerda do quadro. Além disso, o tamanho dos retângulos dá uma ideia da importância relativa das populações em cada amostra.

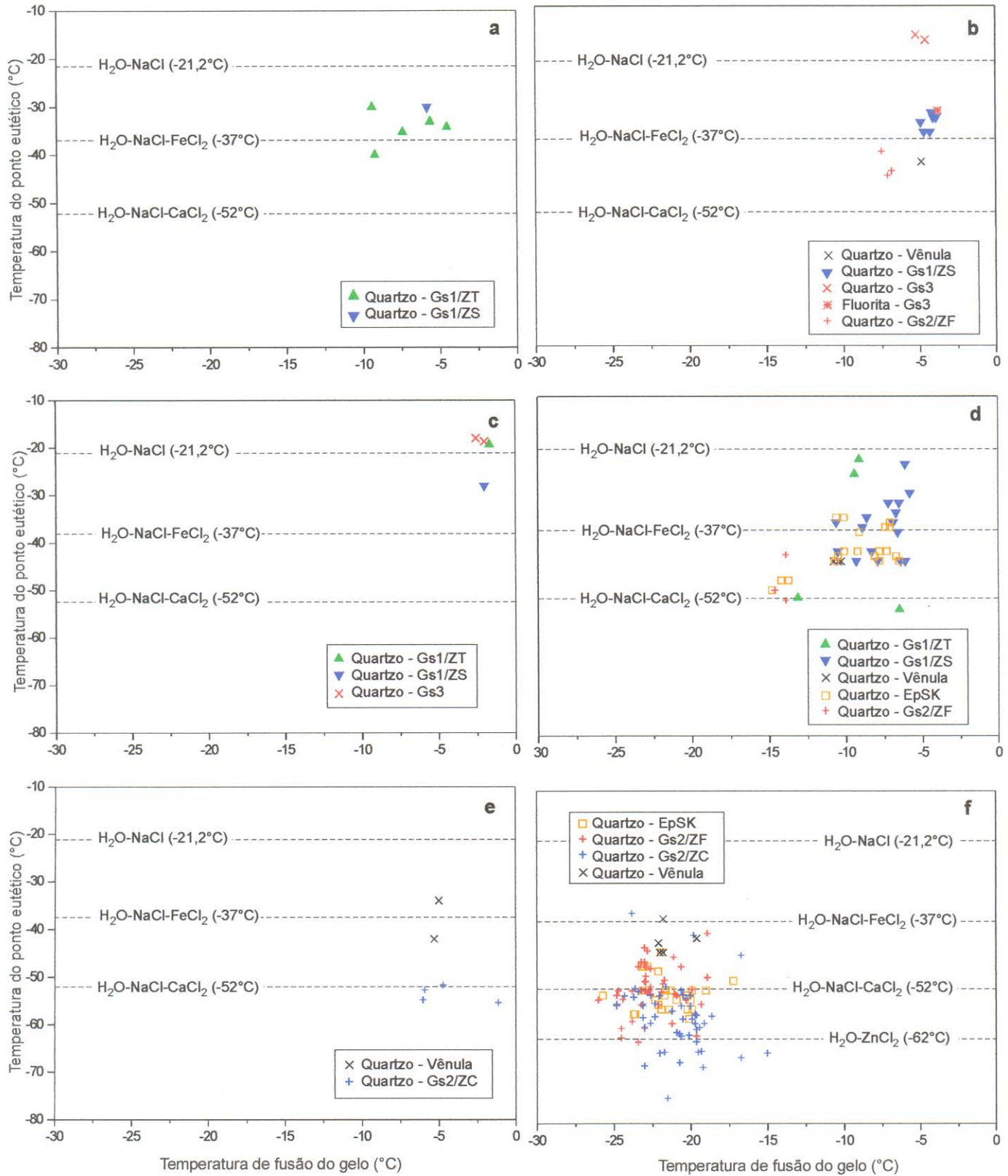


Figura 4.23. Diagramas T_e x T_f das populações de IF AQ de todas as amostras analisadas. Os dados são referentes a a: população 1; b: população 2; c: população 3; d: população 4; e: população 5; f: população 6. Dados referentes aos eutéticos dos sistemas salinos conforme Borisenko (1977), exceto o do sistema $H_2O-ZnCl_2$, segundo Linke (1965).

O agrupamento 5 (Figura 4.23e), referente à população 5, é constituído por IF de baixa salinidade, cujas T_e se situam entre os pontos eutéticos dos sistemas $H_2O-NaCl-CaCl_2$ e $H_2O-NaCl-FeCl_2$. A sua distribuição vertical sugere que este agrupamento também foi influenciado pelo sistema salino $H_2O-NaCl$. As IF deste agrupamento foram aprisionadas nos cristais de quartzo do Gs3, do Gs2/ZC e da vênula.

O agrupamento 6 (Figura 4.23f), referente à população 6, tem uma salinidade moderada a alta, e é nitidamente controlado pelo sistema salino $H_2O-NaCl-CaCl_2$. Contudo, as T_e de suas IF apresentam uma grande dispersão vertical ao redor do ponto eutético deste sistema. Os valores muito abaixo de $-52^\circ C$ podem ter sido causados pela presença de outro(s) soluto(s) além do $CaCl_2$, principalmente no caso do quartzo da ZC. Na Figura 4.23f também foi lançado o ponto eutético do sistema salino $H_2O-ZnCl_2$ ($-62^\circ C$), uma vez que sulfetos de zinco são constituintes minerais importantes nestes greisens e, no caso do Gs2, ocorrem principalmente na ZF. Além disso, sistemas salinos contendo $LiCl$ produzem pontos eutéticos com valores entre $-74^\circ C$ e $-78^\circ C$ (Borisenko 1977), e que também poderiam ter causado o rebaixamento das T_e das IF do Gs2. No caso do quartzo da ZF e da vênula, é nítida a influência do sistema $H_2O-NaCl-FeCl_2$ naquelas IF com pontos eutéticos entre os dois sistemas. As IF do quartzo do EpSK aparentemente mostram uma distribuição intermediária entre aquelas da ZF e ZC. As IF deste agrupamento foram aprisionadas nos grãos de quartzo do EpSK, do Gs2/ZF, do Gs2/ZC e da vênula.

Propõe-se, como hipótese de trabalho, que estas seis populações de IF aquosas são resultantes de diversos processos de interação entre os três principais fluidos que estiveram presentes durante a formação das rochas hidrotermais:

- (a) fluido aquo-carbônico de baixa salinidade, rico em F, com temperaturas iniciais entre $400^\circ C$ e $350^\circ C$, presente durante a formação dos greisens 1 e 3;
- (b) fluido aquoso com salinidade inicial baixa, e temperatura ao redor de $300^\circ C$ e que, ao longo de um processo contínuo de salinização, gera um fluido residual de salinidade moderada a alta, com temperaturas entre $200^\circ C$ e $100^\circ C$, presente durante a formação do greisen 2 e no estágio de silicificação do epi-sienito potássico;
- (c) fluido aquoso de baixa salinidade, com temperaturas entre $200^\circ C$ e $150^\circ C$, e que interagiu com os outros dois fluidos em praticamente toda a área estudada, contribuindo, em diferentes graus, para a formação de praticamente todas as rochas hidrotermais.

Além destes três fluidos, considera-se que o fluido responsável pelo estágio inicial do processo de epi-sienitização, que causou a formação de cavidades de dissolução pela lixiviação do quartzo magmático, não ficou registrado nas amostras estudadas. Hipóteses alternativas para sua origem serão discutidas adiante.

Assim, as IF aquosas dos seis agrupamentos representados na Figura 4.23 marcariam os diversos estágios na evolução destes fluidos, conforme será discutido a seguir.

4.12 - DISCUSSÕES SOBRE A EVOLUÇÃO GLOBAL DOS FLUIDOS

Os dados de Th, salinidade e composição das IF AQ são fortemente indicativos de diferentes processos de interação entre fluidos aquosos nos sítios de formação dos greisens e epi-sienitos potássicos. Esses processos ficaram registrados nas várias populações de IF e foram responsáveis pelas suas variações de salinidade e temperatura.

Além disso, nos sítios de formação do Gs1 e Gs3, alguns fluidos aquosos são considerados como agentes indutores da oxidação do fluido ACR, conforme já discutido anteriormente. A interação destes fluidos resultou nas várias assembléias de IF AC e AQ existentes nas amostras estudadas.

A seguir, são propostas diferentes interações para esses fluidos:

4.12.1 – Greisen 1 – Zona rica em topázio

Nesta amostra, um dos aspectos que mais chamam a atenção no diagrama Th x salinidade (Figura 4.3a) é a grande dispersão de pontos da população 1 do quartzo. Como já discutido anteriormente, a variação na salinidade desta população deve ter resultado da formação de clatratos em proporções variáveis, devido à incorporação diferenciada de componentes carbônicos à fase aquosa, após a imiscibilidade do fluido aquo-carbônico original. Dentro da população 1, aquelas IF de maior Th (300°-350°C) seriam as mais representativas da fase aquosa formada imediatamente após o processo de imiscibilidade.

No entanto, há um agrupamento de IF da população 1 que se alinha nitidamente com as IF da população 3, e com as IF da população 1 do topázio, e que foi designado como *trend 1* na Figura 4.3a. Este alinhamento aparentemente foi formado por um processo de diluição do fluido ACOX₁ por um fluido aquoso de baixa salinidade, este último representado pelas IF da população 3, equivalendo ao que Wilkinson (2001) denominou de “*trend* de diluição por fluido superficial”. Pelas suas características microtermométricas, é bem provável que o fluido de baixa salinidade tenha uma origem superficial, do tipo águas conatas, com uma história prévia de residência em subsuperfície. Apesar das IF da população 3 terem sido aprisionadas em trilhas secundárias que cortam o quartzo 1, considera-se que a participação do fluido superficial na formação do greisen 1 tenha sido importante, não somente no processo de diluição do fluido ACOX₁, mas também como agente oxidante do fluido aquo-carbônico.

Este fluido diluído também foi aprisionado no topázio (sua população 1), e, representando um estágio mais oxidante e de temperatura mais baixa na evolução do fluido ACOX₁, esteve presente na formação mais tardia deste mineral na seqüência paragenética do greisen 1.

Independentemente da interação descrita acima, as IF AQ da população 4 aprisionadas no quartzo 2 representam um registro mais tardio, no greisen 1, de um fluido aquoso em processo de salinização proveniente do sítio de formação do greisen 2 – zona da fengita, conforme será discutido adiante. O *trend 2* assinalado na Figura 4.3a é discutido em conjunto com o *trend 10* (Figura 4.14c), da amostra do Gs2/ZF. A presença deste fluido de maior salinidade no sítio de formação do greisen 1 pode ter sido importante, também, para o processo de oxidação do fluido aquo-carbônico, uma vez que IF AC com conteúdos razoáveis em CO₂ foram aprisionadas juntamente com as IF da população 4.

Estas interações se refletiram também nas composições dos solutos presentes nos fluidos, bem como nas suas concentrações, o que resultou na grande variação composicional observada no diagrama T_e x T_f (Figura 4.3b).

Assim, na Figura 4.23a as duas IF de menor salinidade representam aquela parcela da população 1 que sofreu diluição pelo fluido superficial (*trend 1*), enquanto que as outras três têm a assinatura original das IF AQ formadas logo após a imiscibilidade do fluido aquo-carbônico.

Na Figura 4.23d, as IF mais próximas do eutético do sistema H₂O-NaCl são representativas do intervalo de menor salinidade da população 4, aprisionada no quartzo 2. A IF com T_f em torno de -13°C, sob forte influência do sistema salino H₂O-NaCl-CaCl₂, é representativa da composição mais salina da população 4. Por outro lado, a IF próxima do eutético deste sistema, mas com salinidade menor, ocupa posição que é compatível com o campo formado pelas IF da população 5 (Figura 4.23e), conforme será visto adiante.

Na Figura 4.23c, a IF da população 3, pertencente ao sistema salino H₂O-NaCl, caracteriza a composição do fluido superficial.

4.12.2 – Greisen 2 – Zona rica em fengita

Na seção 4.8.1 e na Figura 4.13 foram apresentadas evidências petrográficas e microtermométricas de processos de salinização, em que IF apresentam um aumento progressivo de salinidade com o abaixamento de temperatura, em agrupamentos dispostos do centro para a borda de um cristal de quartzo poligonizado. Desta forma, a disposição das quatro populações de IF no diagrama Th x salinidade da Figura 4.14 representa o registro do aumento progressivo de salinidade decorrente da substituição dos feldspatos magmáticos do protólito

granítico por fengita, culminando com a formação do greisen 2 – zona rica em fengita. Neste processo, a desestabilização dos feldspatos causa a incorporação de íons K^+ , Na^+ e Ca^{+2} para as soluções residuais, gerando o aumento da salinidade, e o abaixamento do ponto eutético, em função da formação de cloretos de Ca.

Na Figura 4.14, o *trend* 10 caracteriza, então, um processo de salinização do fluido responsável pela formação da zona rica em fengita do greisen 2. O *trend* 2 (Figura 4.3a) mostra que a população 4 representa o registro, no greisen 1 – zona rica em topázio, de um determinado estágio evolutivo do fluido associado à formação do greisen 2. Este fluido foi introduzido tardiamente no sítio de formação do Gs1 a uma temperatura mais baixa, e foi aprisionado no quartzo 2. Um aspecto interessante relacionado à comparação da população 4 nos dois greisens é que em uma IF AQ da amostra do Gs2 foi detectada a presença de metano em traços (seção 4.8.3), por espectroscopia micro-Raman. Por outro lado, a população 1 do Gs2/ZF apresenta características microtermométricas correlacionáveis com a porção mais diluída da população 1 do Gs1/ZT. No entanto, este fluido diluído, uma vez que foi aprisionado no topázio (Figura 4.3a), deveria necessariamente apresentar altos conteúdos de F, o que aparentemente não ficou registrado na amostra da ZF, a não ser na forma de traços de fluorita.

Wilkinson (2001; Fig. 10, pg. 240) considera que variações de salinidade também possam ser originadas por ebulição ou efervescência. Estes dois processos produzem vapor, e em sistemas abertos pode ocorrer a perda de H_2O e outras espécies voláteis. Em função da forte partição dos sais para a fase líquida, os líquidos residuais tornam-se mais salinos. No entanto, aquele autor considera que significativos aumentos de salinidade somente ocorrerão por processos de “ebulição contínua em fraturas restritas”. Na amostra estudada do Gs2/ZF, também foram encontradas evidências petrográficas sugestivas de processos de ebulição, como, por exemplo, agrupamentos de IF com variações nas proporções entre as fases líquida e vapor (Figura 4.13).

A avaliação dos dados microtermométricos e petrográficos desta amostra permite discutir uma outra questão geológica importante neste sítio hidrotermal, relacionado à formação dos epi-sienitos potássicos. Como o fluido aprisionado no quartzo que preenche cavidades, tanto no epi-sienito potássico, como no greisen 2, não poderia ser o mesmo fluido que causou a dissolução do quartzo magmático, as IF da população 1 do Gs2/ZF poderiam ser consideradas equivalentes mais frios do fluido que causou a dessilicificação inicial do granito. Assim, um fluido subsaturado em sílica, com temperaturas maiores do que $300^{\circ}C$, e salinidade similar àquela apresentada pelas IF da população 1, poderia causar a lixiviação hidrotermal do quartzo magmático, sem aumento aparente na sua salinidade. Com o resfriamento do sistema, e

aumento da concentração de sílica em solução, este fluido perderia a capacidade de dissolver o quartzo magmático, e passaria a atuar no processo de greisenização.

As IF da população 1 têm características microtermométricas semelhantes às IF da porção mais diluída do fluido ACOX_1 do Gs1/ZT, enquanto que as IF da população 2 plotam junto com a população 2 do Gs1/ZS e com as IF da fluorita do Gs3 (Figura 4.23b), sob a influência principal do sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$.

Na Figura 4.23d, a população 4 está distribuída entre os sistemas salinos $\text{H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$ e $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$, em um agrupamento que está sendo considerado como representante da composição mais salina da população 4 dos fluidos aquosos estudados.

A população 6 está distribuída principalmente entre os sistemas $\text{H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$ e $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$ (Figura 4.23f), mas também apresenta T_e menores do que -52°C .

A distribuição das populações 2, 4 e 6 nos diagramas acima demonstra que o aumento da salinidade dos fluidos, durante o processo de formação da zona rica em fengita, foi acompanhada pelo rebaixamento do ponto eutético dos sistemas salinos, onde é muito provável que, além de Na, K, Ca e Fe, outros cátions poderiam estar presentes nas soluções salinas residuais.

4.12.3 – Greisen 1 – Zona rica em siderofilita

Na zona rica em siderofilita, as populações 2 e 4 são correlacionáveis com as populações 2 e 4 da zona rica em fengita e, portanto, são consideradas como registros de dois estágios evolutivos do processo de salinização do fluido responsável pela formação do Gs2/ZF. Porém, a distribuição destas duas populações no diagrama $\text{Th} \times \text{salinidade}$ (Figura 4.6c) demonstra que ambas foram modificadas por processos de interação com o fluido superficial.

O *trend* 3 representa um processo de diluição da população 2 pelo fluido superficial, da mesma natureza daquele descrito pelo *trend* 1. A população 2 foi aprisionada com IF aquo-carbônicas e carbônicas (Figuras 4.1d, 4.1e, 4.1f), em arranjos tridimensionais primários, em um estágio relativamente mais tardio do que aquele do aprisionamento do fluido aquo-carbônico na ZT. Além disso, como já salientado anteriormente, nesta etapa os fluidos aquo-carbônicos eram relativamente mais enriquecidos em CO_2 do que aqueles aprisionados na zona rica em topázio, evidenciando que a $f\text{O}_2$ era maior no ambiente em que a ZS estava se formando.

Por outro lado, o *trend* 4 representa um processo de diluição em que as IF da população 4 apresentam uma diminuição de salinidade dentro de uma faixa estreita de temperatura. Este processo de modificação de fluidos foi denominado de “mistura isoterma” por Wilkinson (2001). Nos cristais de quartzo, as IF da população 4 ocorrem lado-a-lado com as IF

da população 3, o que reforça o caráter de interação entre os dois fluidos aquosos. Cronologicamente, o fluido representado pela população 4 é mais tardio que o fluido aprisionado nas IF da população 2, o que fica evidente pelo aspecto mais imaturo das suas IF. Esta hipótese parece razoável, uma vez que as duas populações estão associadas a dois estágios distintos na história evolutiva do fluido que originou a zona rica em fengita.

Estas relações demonstram que na ZS a participação do fluido superficial, como agente diluidor durante as interações, foi mais efetiva do que na ZT.

A população 1 está plotada na Figura 4.23a, juntamente com a população 1 do Gs1/ZT, representando as poucas IF relacionadas ao fluido ACOX_1 existentes nesta amostra.

Na Figura 4.23b, as IF da população 2 demonstram que são nitidamente controladas pelo sistema salino $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$, e que, em relação às IF da população 2 da ZF, são menos salinas e foram influenciadas pelo sistema salino $\text{H}_2\text{O-NaCl}$.

A IF representativa da população 3 (Figura 4.23c) indica que a composição original do fluido superficial também sofreu mudanças em função das interações com outros fluidos aquosos.

A distribuição das IF na Figura 4.23d mostra que aquelas situadas entre os pontos eutéticos dos sistemas $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$ e $\text{H}_2\text{O-NaCl}$, menos salinas, representam a porção da população 4 mais diluída e influenciada pelo fluido superficial, enquanto que as IF situadas entre os sistemas $\text{H}_2\text{O-NaCl-FeCl}_2$ e $\text{H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$, mais salinas, estão mais próximas da composição original da população 4 da amostra do Gs2/ZF.

4.12.4 – Greisen 3

Uma das características mais marcantes neste sítio é a participação mais eficaz do fluido superficial nos processos de interação e evolução dos fluidos aquosos, como indicado pelos *trends* 7 e 8 na Figura 4.11.

Nesta amostra, além da população 2, também registrada no Gs1/ZS, há a presença da população 5, cujas IF apresentam características microtermométricas intermediárias entre as das IF da população 3 e da população 4 do Gs1/ZS (comparar Figuras 4.11c e 4.6c). Tais características indicam que a população 5 é o produto da extrema diluição da população 4 pelo fluido superficial, e que suas IF foram formadas pelo mesmo processo de interação que originou a população 4 no Gs1/ZS (Figura 4.7c). Sendo assim, os *trends* 4 (Figura 4.6c) e 8 (Figura 4.11c) fazem parte do mesmo processo de mistura isotermal, que modifica continuamente a composição de um fluido aquoso originalmente mais salino e proveniente do sítio de formação da zona rica em fengita.

Um dos principais aspectos relacionados a estas interações é a formação de fluorita neste greisen. Apesar dos problemas conhecidos durante a experimentação, a comparação dos dados microtermométricos da fluorita com os do topázio tardio do Gs1/ZT (Figura 4.3a) mostra que ambos minerais foram precipitados a partir de fluidos com salinidades semelhantes, mas a fluorita formou-se em temperaturas relativamente mais baixas. Além disso, a maior concentração de íons Ca^{+2} , bem como a moderada a_{HF} dos fluidos, deve ter influenciado sobremaneira na formação preferencial de fluorita neste greisen, ao invés de topázio, como no Gs1.

Isto demonstra que a fluorita e o topázio tardio foram precipitados em estágios contemporâneos da história evolutiva dos greisens 3 e 1, a partir de fluidos composicionalmente diferentes, relacionados a interações independentes nos dois sítios.

Outra decorrência destes processos de diluição é que eles tendem a diminuir as diferenças composicionais entre as populações de IF, como fica evidente nas Figuras 4.23b e 4.23c, uma vez que as populações 2 e 3, respectivamente, são influenciadas pelo sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. A fluorita, no entanto, é composicionalmente mais influenciada pelo sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$, como observado na Figura 4.23b.

A associação de IF aquosas das populações 2, 3 e 5 com IF aquo-carbônicas (Figuras 4.10a, 4.10b e 4.10c) sugere que o aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos no greisen 3 ocorreu a uma temperatura mais baixa do que no sítio de formação da zona rica em topázio do greisen 1, e foi, provavelmente, contemporâneo ao aprisionamento na zona rica em siderofilita. Esta hipótese baseia-se no fato de que as Th das IF AQ, com as quais as IF AC coexistiam, são relativamente mais baixas no Gs3 do que no Gs1/ZT e similares às do Gs1/ZS. Além disso, os fluidos aquo-carbônicos eram relativamente mais ricos em CO_2 e sua presença já não era tão marcante, conforme constatado pelo número muito pequeno de IF AC nos cristais de quartzo estudados.

4.12.5 – Vênula alojada no Greisen 1 – Zona rica em topázio

Conforme já discutido anteriormente, nesta amostra ficaram registrados praticamente todos os fluidos aquosos envolvidos na formação dos greisens e epi-sienitos potássicos. Alguns destes fluidos ocorrem associados em arranjos planares secundários a pseudo-secundários, e este modo de ocorrência fortalece a hipótese de interações entre fluidos.

A análise dos agrupamentos de IF existentes nos cristais de quartzo (Figura 4.8) demonstra que os principais episódios hidrotermais associados à evolução dos fluidos aquosos e aquo-carbônicos foram registrados nesta amostra:

- (a) a associação da trilha 1 (Figura 4.8a) é representativa do aprisionamento heterogêneo do fluido aquo-carbônico, provavelmente em um estágio ainda redutor, uma vez que as IF AC e C analisadas por espectroscopia micro-Raman são muito ricas em metano;
- (b) a trilha 2 (Figura 4.8a) aprisionou um fluido associado ao estágio inicial do processo de salinização responsável pela formação da zona da fengita do greisen 2. O fato destas IF ocorrerem em um agrupamento isolado é uma evidência de que a população 2 nas amostras do Gs1/ZS e do Gs3 é proveniente de um fluido independente, e que foi aprisionado juntamente com as IF AC e C nestas duas amostras;
- (c) os arranjos planares 4 e 5 demonstram a interação entre o fluido superficial, formado pela população 3 (Figura 4.8b), e um fluido proveniente da zona de formação da zona da fengita, formado pela população 4 (Figura 4.8c). Como estes dois agrupamentos são paralelos entre si, esta associação reforça a proposta de "mistura isotermal" discutida na seção anterior. Desta forma os *trends* 5 (Figura 4.9c), 4 (Figura 4.6c) e 8 (Figura 4.11c) são resultantes do mesmo processo de diluição do fluido representado pela população 4 pelo fluido hidrotermal;
- (d) a trilha 6 (Figura 4.8d) mostra uma associação onde as IF da população 6 aparentemente são um pouco mais tardias do que as IF da população 5, em função de sua disposição espacial dentro da trilha. Este arranjo é coerente com a relação cronológica entre os fluidos resultantes do processo de salinização (Gs2/ZF), uma vez que a população 5 é considerada um produto da diluição do fluido representado pela população 4, enquanto que a população 6 é considerada o produto residual daquele processo. O *trend* 6 (Figura 4.9c), então, apenas ilustra a associação de IF da trilha 6;
- (e) a relação cronológica estabelecida na Figura 8a, onde a trilha 3 corta a trilha 1, ressalta o caráter tardio do fluido residual proveniente da zona de formação da zona da fengita.

As variações composicionais resultantes destas interações também ficam bem marcadas nas diversas associações.

A IF representativa da população 2 coloca-se próxima do campo ocupado pelas IF da ZF (Figura 4.23b), sob a influência do sistema $H_2O-NaCl-FeCl_2$.

As IF da população 4 plotam junto com a porção mais salina da população 4 do Gs1/ZS, e com IF da população 4 do EpSK, entre os pontos eutéticos dos sistemas $H_2O-NaCl-FeCl_2$ e $H_2O-NaCl-CaCl_2$.

Na Figura 4.23e, as IF da população 5 pertencem ao sistema $H_2O-NaCl-FeCl_2$, mas a sua distribuição verticalizada sugere a influência do fluido superficial nesta interação.

As IF da população 6, diferentemente das amostras do greisen 2 e do epi-sienito potássico, são controladas pelo sistema $H_2O-NaCl-FeCl_2$, e não demonstram que o $CaCl_2$ tenha sido um componente importante na sua composição.

O aspecto geológico mais importante relacionado à esta amostra são as evidências de uma intensa circulação de fluidos nos sítios de formação dos greisens 1 e 3. Através deste mecanismo, o sistema hidrotermal possibilitou a interação de fluidos aquosos mais salinos, provenientes da zona de ocorrência do greisen 2, com fluidos aquo-carbônicos, o que foi decisivo para a história evolutiva do greisen 3 e da zona rica em siderofilita do greisen 1.

Porém, não há evidências de que os fluidos aquo-carbônicos tenham circulado nos sítios de formação do greisen 2, a não ser que se considerasse as ocorrências (traços) de metano e de fluorita na amostra do Gs2/ZF como resquícios de fluidos aquo-carbônicos, ricos em F, oriundos da zona de formação do Gs1. Tal hipótese deverá ser retomada adiante, em discussões sobre a origem dos fluidos hidrotermais.

4.12.6 – Epi-sienito potássico

Como já discutido na seção 4.12.2, aparentemente o fluido responsável pelo processo de dissolução do quartzo magmático, ou seja, pelo processo de dessilicificação do protólito granítico, não ficou registrado na zona de ocorrência dos epi-sienitos potássicos e do greisen 2. A hipótese de que a população 1 do Gs2/ZF (Figura 4.14c) seja um equivalente mais frio do fluido que causou a epi-sienitização deve ser considerada com cautela, uma vez que mesmo na amostra do EpSK esta população não ficou registrada.

O diagrama Th x salinidade (Figura 4.12c) apresenta as características microtermométricas das duas populações de IF aprisionadas no quartzo das cavidades durante o estágio tardio de silicificação. Este mesmo processo também ocorreu no sítio do greisen 2, durante a formação da zona rica em fengita, porém a comparação das Figuras 4.14c e 4.12c indica que somente os fluidos mais salinos, portanto, os produtos residuais do processo de salinização, foram aprisionados no quartzo do epi-sienito potássico. Na Figura 4.12c, a seta tracejada corresponde ao segmento final do *trend* 10 (Figura 4.14c). Por outro lado, a disposição das IF da população 4 na Figura 4.12c demonstra que o fluido por ela representado sofreu uma modificação composicional, a partir de um determinado momento de sua evolução, através de uma interação com o fluido superficial (*trend* 9). Este processo de mistura isothermal, similar ao descrito para as amostras do Gs1/ZS e Gs3, foi responsável pela formação de dois agrupamentos de IF dentro da população 4. A porção mais salina desta população é formada por IF euédricas, semelhantes às IF da população 6 (Figura 4.10e), enquanto que a porção

mais diluída, de menor salinidade, é constituída por IF mais irregulares e imaturas (Figura 4.10d e 4.10f). A distribuição das populações 4 e 6 nos cristais de quartzo, conforme descrito na seção 4.7.1, é fortemente sugestiva de que o estágio de silicificação no epi-sienito potássico é relativamente mais tardio do que aquele da zona rica em fengita, uma vez que o início da precipitação do quartzo nas cavidades do EpSK é marcado pelo aprisionamento dos fluidos salinos da população 6 e, em menor quantidade, da população 4. A interação com o fluido superficial representaria os estágios mais tardios do preenchimento das cavidades, causando a diluição do fluido residual salino, o que não aconteceu na ZF.

Na Figura 4.23d, a população 4 ocorre em dois agrupamentos distintos: aquele formado por IF com T_f próxima de -15°C , representando a sua porção mais salina, e que está sob uma maior influência do sistema salino $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, e um segundo grupo formado por IF de menor salinidade e com T_e próximas do ponto eutético do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$. Este último grupo apresenta similaridades composicionais com a porção mais salina da população 4 do Gs1/ZS.

Na Figura 4.23f, as IF da população 6 demonstram uma forte influência do sistema salino $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. As T_e abaixo de -52°C podem ter sido causadas pela presença de outros solutos, conforme já discutido previamente.

4.12.7 – Greisen 2 – Zona rica em clorita

As evidências petrográficas e microtermométricas indicam que somente o fluido mais salino, produto final do processo de salinização, ficou registrado no quartzo da zona rica em clorita, e em um estágio ainda mais tardio do que aquele do EpSK. A ocorrência das IF da população 5 em trilhas pseudo-secundárias demonstra que o processo de mistura isothermal foi bastante eficaz, causando uma diluição ainda maior da população 4 do EpSK (*trend* 11, Figura 4.16c), gerando um fluido que foi aprisionado nos estágios finais da precipitação do quartzo de cavidades da ZC. Composicionalmente, o fluido residual representado pela população 6 (Figura 4.16c) deveria ser muito pobre em K, uma vez que o principal filossilicato desta rocha é a clorita, com fengita muito subordinada ou ausente. Como a clorita é extremamente rica em Fe, este cátion também deveria estar presente em quantidades muito pequenas nas IF.

As IF da população 6 são fortemente controladas pelo sistema salino $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Figura 4.23f), mas provavelmente outro(s) soluto(s) pode(m) ter causado o rebaixamento do ponto eutético destas IF.

A população 5 é controlada pelo sistema salino $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, e sua distribuição na Figura 4.23e demonstra a participação muito subordinada de outros solutos na sua composição.

A comparação destas IF com aquelas pertencentes à população 5 da vênula sugere que o fluido modificado e aprisionado no quartzo da ZC era relativamente mais rico em Ca^{+2} do que aquele aprisionado na vênula.

4.13 - CONDIÇÕES DE P E T DE APRISIONAMENTO DOS FLUIDOS

A estimativa das condições de pressão e temperatura durante o aprisionamento dos fluidos aquosos e aquo-carbônicos foi baseada no método do cruzamento de isócoras (linhas de densidade constante no espaço P-T). O princípio do método é que, se dois fluidos foram aprisionados simultaneamente em inclusões separadas, e se essas IF têm densidades diferentes, o cruzamento das suas isócoras em um diagrama P-T fornecerá um ponto, ou um campo, correspondente às condições de aprisionamento. Este método também é aplicável para IF que aprisionaram dois fluidos totalmente ou parcialmente imiscíveis (Roedder 1984; Shepperd et al. 1985).

As isócoras dos fluidos aquosos foram calculadas pela equação de estado de Bodnar & Vityk (1994), para o sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, utilizando-se o *software* MacFlinCor (Brown & Hagemann 1994), enquanto que as isócoras dos fluidos aquo-carbônicos foram calculadas pela equação de estado de Kerrick & Jacobs (1981) para o sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$. A partir destes cálculos, construíram-se diagramas P-T mostrando isócoras representativas de IF aquo-carbônicas e aquosas, com suas respectivas variações de densidades.

Na Figura 4.24a foram lançadas as isócoras referentes às IF aquo-carbônicas e aquosas da população 1 da amostra do greisen 1 – zona rica em topázio. As discussões acerca da evolução destes fluidos indicam que a associação destas IF representa o aprisionamento contemporâneo do fluido ACOX_1 e ACOX_2 , logo após a imiscibilidade do fluido aquo-carbônico original. As IF aquo-carbônicas utilizadas no cálculo das isócoras foram do tipo 2B e 2C1, uma vez que o programa MacFlinCor exige dados de $T_{f\text{CO}_2}$ e $T_{h\text{CO}_2}$, temperaturas estas que não puderam ser obtidas nas IF tipo 2A2, pelas razões já discutidas em seções anteriores. A utilização das IF tipo 2B e 2C1, cuja fase predominante é a carbônica, juntamente com IF aquosas tipo 1A, supostamente abrange os dois extremos ricos nas fases carbônica e aquosa que se separaram do fluido aquo-carbônico. Assim, o cruzamento das isócoras A e B (IF AQ da população 1) com as isócoras C e D (IF AC) sugere que as condições de P e T (área hachurada) sob as quais estes fluidos foram aprisionados, situam-se, respectivamente, entre 950 e 450 bares e entre 360° e 310°C .

No greisen 1 – zona rica em siderofilita (Figura 4.24b), as IF aquo-carbônicas utilizadas foram do tipo 2B, enquanto que as IF aquosas 1A utilizadas pertencem à população 2, de mais

baixa temperatura do que às da população 1 aprisionada na ZT. As quatro inclusões ocorrem associadas no mesmo cristal de quartzo, e representam o aprisionamento contemporâneo do fluido ACOX_2 com um fluido aquoso proveniente da zona de ocorrência do greisen 2, em condições de $f\text{O}_2$ relativamente maiores do que aquelas existentes durante o aprisionamento do fluido aquo-carbônico na ZT. Desta maneira, o cruzamento das isócoras E e F (IF da população 2) com as isócoras G e H (IF AC) sugere que estes fluidos foram aprisionados sob uma P entre 1450 e 400 bares e T entre 350° e 230°C .

A Figura 4.24c apresenta as isócoras das IF AQ e AC em quartzo do greisen 3. Esta associação representa o aprisionamento contemporâneo do fluido ACOX_2 , disponível no sítio do Gs3 em quantidade bem menor do que na zona de ocorrência do greisen 1, com um fluido aquoso proveniente da zona de formação do greisen 2, este último representado pela população 2. As IF AC extremamente enriquecidas em CO_2 demonstram que o ambiente no qual estas inclusões foram aprisionadas era muito mais oxidante do que aquele da zona de formação do greisen 1. O cruzamento das isócoras I e J (IF AQ da população 2) com as isócoras K e L (IF AC) sugere que estes fluidos foram aprisionados em condições de P entre 1200 e 750 bares e T entre 320° e 280°C .

Na zona de ocorrência do greisen 2 e dos epi-sienitos potássicos, não há razões geológicas para se considerar que estas rochas tenham se formado a pressões diferentes daquelas estimadas para a formação dos greisens 1 e 3. No entanto, as associações de IF indicam que as temperaturas foram menores. As associações de IF aquosas aprisionadas no quartzo da zona rica em fengita e do epi-sienito potássico, conforme descrito anteriormente, apresentam feições petrográficas sugestivas de processos de ebulição (*boiling*), em que IF contíguas mostram uma variação muito grande nas proporções entre as fases líquida e vapor. Em ambas rochas, mas principalmente no EpSK, as inclusões com grau de preenchimento muito baixo (F entre 0,1 e 0,4) apresentam salinidades equivalentes a 4%-10% em peso de CaCl_2 , e estão associadas espacialmente às IF da população 1 e 2 na ZF (Figura 4.14c) e à porção menos salina da população 4 no EpSK (Figura 4.12c).

Quando um fluido sofre ebulição, ele se separa em duas fases fluidas, que podem ser aprisionadas como inclusões. Nesta situação, assim como no processo de eferescência, um dos fluidos tem alta densidade, e é representado pela fase líquida (*liquid-like*), enquanto que o outro tem baixa densidade, sendo representado pela fase gasosa (*gas-like*). Na ebulição, o fluido de baixa densidade é o vapor do líquido, formando bolhas de vapor (*steam bubbles*) na água (Roedder 1984). Se o líquido que sofreu ebulição, e a sua fase vapor coexistente, são aprisionados separadamente em um par de inclusões, estas duas IF irão homogeneizar, na fase líquida e na fase vapor, respectivamente, em um mesmo intervalo de temperaturas. Porém,

inclusões individuais podem aprisionar também uma mistura das duas fases, ao invés de uma fase homogênea, o que gera uma grande variação nas proporções entre as fases líquida e gasosa em IF de um mesmo agrupamento. Conseqüentemente, estas inclusões geradas a partir de aprisionamento heterogêneo terão T_h maiores do que aquelas que aprisionaram somente líquido ou vapor. Segundo Roedder (1984), em agrupamentos de IF contemporâneas, onde há evidências de aprisionamento heterogêneo, as menores T_h são as mais representativas da temperatura do aprisionamento, e, portanto, do processo de ebulição.

No epi-sienito potássico, as IF com F muito pequeno e $T_h > 350^\circ\text{C}$ foram interpretadas como produtos de aprisionamento heterogêneo e, por isso, suas T_h foram consideradas inválidas para estimar as temperaturas do aprisionamento. Porém, em uma IF com $F=0,9$ foi obtida uma temperatura de crepitação de 320°C , fato este que sugeria uma associação resultante de ebulição no EpSK. Como as IF de menor salinidade da população 4 são consideradas como as mais tardias no processo de silicificação do EpSK, e, nas bordas dos cristais de quartzo, elas também estão associadas a algumas IF de baixo F e alta T_h , estas evidências são sugestivas tanto da ocorrência de ebulição a uma temperatura ao redor de 200°C , como de processos de estrangulamento, nos estágios finais da precipitação do quartzo.

No entanto, na zona rica em fengita, também há IF com F entre 0,7 e 0,9 e com $T_h > 250^\circ\text{C}$, que eventualmente poderiam representar os membros mais ricos na fase líquida, em uma associação resultante de um processo de ebulição. Neste caso, temperaturas entre 250° e 300°C seriam representativas deste processo. Esta discussão demonstra que não há evidências conclusivas da existência de processos desta natureza na zona de formação do greisen 2 e epi-sienitos potássicos; no entanto, esta hipótese será levada em consideração nas discussões sobre a origem dos fluidos hidrotermais em uma seção adiante.

Independentemente das discussões sobre a ocorrência de ebulição, os dados microtermométricos obtidos na amostra da zona rica em fengita são indicativos de que os fluidos associados à sua formação atingiram temperaturas inferiores às registradas nas amostras dos greisens 1 e 3. Por outro lado, as temperaturas envolvidas no processo de epi-sienitização são relativamente mais altas do que as registradas na ZF, uma vez que o processo de greisenização é considerado posterior à dessilicificação do granito. Finalmente, o processo de silicificação tardia, representado pelo preenchimento de cavidades, ocorreu a temperaturas gradativamente mais baixas, respectivamente, na ZF, EpSK e ZC. Portanto, a formação da zona rica em clorita representa o processo de mais baixa temperatura reconhecido na área estudada.

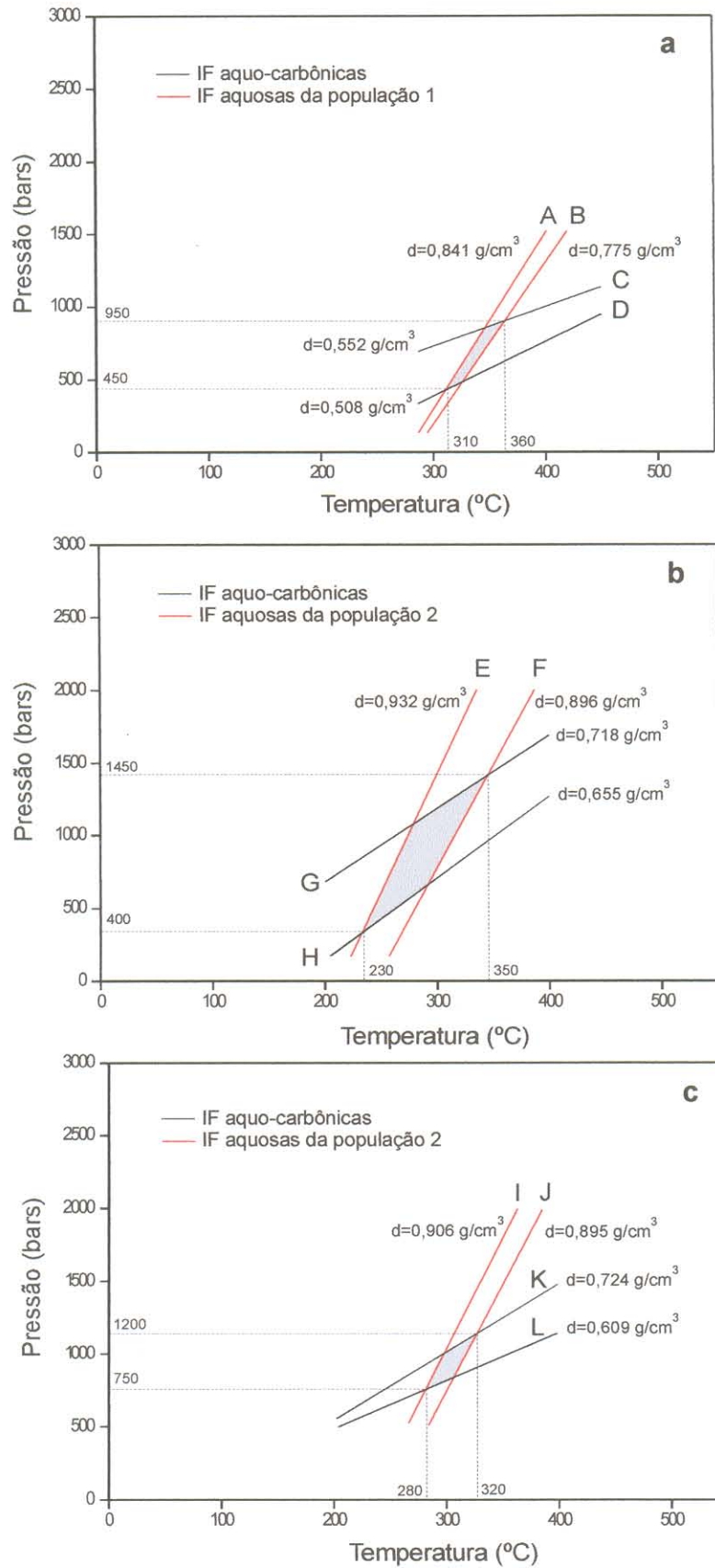


Figura 4.24. Diagramas P-T, apresentando as isócoras calculadas das IF aquo-carbônicas e aquosas em minerais dos greisens 1 e 3. As isócoras abrangem o intervalo de variação das densidades calculadas. O cruzamento das isócoras fornece uma estimativa das condições de P e T durante o aprisionamento dos fluidos. Isócoras referentes a: **a**: Greisen 1 - zona rica em topázio; **b**: Greisen 1 - zona rica em siderofilita; **c**: Greisen 3.

4.14 - CORRELAÇÃO ENTRE OS FLUIDOS E ASSOCIAÇÕES MINERALÓGICAS DOS GREISENS

A partir da hipótese inicial na qual as diferentes interações entre os fluidos aquosos e aquo-carbônicos resultaram nas várias populações de IF registradas nas amostras estudadas, deve-se estipular alguns pressupostos básicos para as discussões sobre as diferenças mineralógicas entre os greisens:

- (1) três fluidos principais foram os responsáveis pelas interações: (a) um fluido aquo-carbônico de baixa salinidade, rico em F, com T de 400°-350°C, que gera dois fluidos imiscíveis, ACOX₁ e ACOX₂, ao atingir a curva de imiscibilidade; (b) um fluido aquoso de salinidade baixa, com T ao redor de 300°C, que sofre modificações contínuas com o resfriamento, resultando em um fluido de moderada a alta salinidade, com T de 200°-100°C; (c) um fluido aquoso de baixa salinidade, com T de 200°-150°C, com características de águas superficiais;
- (2) além destes três fluidos, considera-se que o fluido responsável pelo processo de episenitização não tenha ficado registrado nas amostras estudadas;
- (3) a distribuição das várias populações de IF, em cada amostra individualmente, representa o registro de diferentes estágios da evolução destes fluidos, o que torna possível, a partir da assinatura de uma determinada população, identificar o processo que lhe deu origem;
- (4) os fluidos aprisionados no quartzo foram responsáveis não apenas pela sua formação, mas também pelos processos que deram origem aos outros minerais dos greisens. A grande variação apresentada pelos fluidos indica que o quartzo foi precipitado em um amplo intervalo de temperaturas, a partir de fluidos com salinidades variáveis, registrando, assim, a evolução dos diferentes fluidos presentes durante a formação das assembléias mineralógicas dos greisens;
- (5) as correlações entre determinadas populações de IF de amostras representativas dos diferentes greisens, traduz os efeitos da presença de determinados fluidos, e da interação entre eles, causando os processos que foram responsáveis pela formação das associações minerais nestas rochas.

Considerando-se estes pontos básicos, foi montado um quadro comparativo esquemático das seqüências paragenéticas das rochas hidrotermais estudadas (Figura 4.25), a partir do qual são discutidas as interações entre os diferentes fluidos e as associações minerais resultantes.

Gs1/ZT

Topázio 1

Quartzo 1

Siderofilita marrom
(± xenotímio)

Cassiterita 1 (vermelha)
(± monazita ± fluorita)

Topázio 2

Quartzo 2

Esfalerita vermelha

Cassiterita 2 (incolor)

Anatásio

Fluorita (Cavidades)

Monazita

Cloritização da siderofilita

Carbonatos (vênulas e cavidades)

Gs1/ZS

Topázio 1 (?)

Siderofilita marrom

Quartzo 1

Cassiterita 1 (vermelha)

Esfalerita vermelha (?)

Clorita

Esfalerita ocre

Pirita

Anatásio

Fluorita (Cavidades)

Cloritização da siderofilita

Gs3

Quartzo

Fengita 1

Siderofilita verde

Fengita 2

Topázio 2 (?)

Fluorita

Clorita

Esfalerita amarela

Pirita

Rutilo

Monazita (Cavidades?)

Cassiterita

Cloritização dos flossilicatos

Ilmeno-rutilo

Adulária (Vênula)

Sericita

Gs2/ZC

Quartzo anédrico (?)

Clorita

Fengita

Rutilo

Quartzo poligonal em cavidades

Pirita

Berilo

Cassiterita

Galena

Calcopirita (?)

Gs2/ZF

Fengita

Quartzo poligonal em cavidades

Cassiterita

Clorita

Rutilo

Pirita

Berilo

Esfalerita

Calcopirita

Galena

Fluorita (Cavidade)

EpSK

Dissolução do quartzo magmático
(Processo de dessilicificação)

Substituição parcial do feldspato
perfitico por sericita e/ou clorita

Formação de adulária

Quartzo poligonal em cavidades
± hematita ± argilo-minerais
(Processo de silicificação)

Fraturamento tardio, com intensa oxidação, brechação e formação de hematita, afetando tanto o EpSK quanto o Gs2. Sericização mais restrita

Figura 4.25. Quadro comparativo esquemático das seqüências paragenéticas dos greisens e epi-sienitos potássicos formados pela interação dos diferentes fluidos aquosos e aquo-carbônicos. No caso do EpSK, é apresentada uma seqüência de eventos responsáveis pelas transformações hidrotermais durante a sua formação.

A associação mineralógica dominante no greisen 1 foi formada principalmente sob a influência de um fluido aquo-carbônico rico em F.

Na zona rica em topázio, o fluido ACR, rico em $\text{CH}_4 \pm \text{H}_2\text{S}$, foi aprisionado no topázio 1, e parcialmente no quartzo 1. A siderofilita marrom deve ter iniciado a sua precipitação contemporaneamente a estes dois minerais, mas é bem provável que a alta a_{HF} neste sítio tenha propiciado a maior partição de F e Al^{+3} na estrutura do topázio, desde o início da formação desta associação mineralógica. A oxidação parcial do fluido ACR pode ter sido causada por uma interação inicial com o fluido superficial, na qual este último teria uma participação muito restrita. O aumento local nas condições de $f\text{O}_2$ teria favorecido a precipitação da cassiterita 1 (vermelha), muito comumente associada à siderofilita. A geração mais tardia de topázio (topázio 2), provavelmente associada a um aumento local da atividade do F, foi marcado pelo aprisionamento de um fluido aquoso que não foi registrado no quartzo da ZS, o que talvez explique em parte as diferenças mineralógicas entre as duas zonas do greisen 1. O quartzo 2 ocorre em vênulas mais tardias, juntamente com esfalerita vermelha, e parece marcar um novo aumento nas condições de $f\text{O}_2$, uma vez que o fluido aquo-carbônico (ACOX_2) nele aprisionado contém quantidades de CO_2 relativamente mais altas do que aquelas do quartzo 1 e topázio 1. Juntamente com este fluido aquo-carbônico, o quartzo 2 também aprisionou um fluido aquoso mais salino, proveniente da zona rica em fengita, demonstrando que os fluidos dominantes na área de ocorrência do greisen 2 também influenciaram, ainda que subordinadamente, a evolução do Gs1. Este mesmo fluido também foi aprisionado no topázio 2, em IF secundárias. As condições mais oxidantes resultantes deste processo propiciam a precipitação da cassiterita 2 (incolor), que ocorre como delgadas coroas ao redor da esfalerita. A diluição do fluido ACOX_1 pelo fluido superficial, causando a diminuição da a_{HF} , é responsável pela formação de fluorita tardia, que em vários locais está associada a anatásio em cavidades. A maior disponibilidade de Ca^{+2} também é evidenciada pela formação de carbonatos em cavidades ou vênulas tardias. O fluido superficial também causou a cloritização da siderofilita marrom, marcando um estágio de mais baixa temperatura e maior oxidação dentro da seqüência paragenética do greisen 1.

Estas interações entre os fluidos ocorrem contemporaneamente no Gs1/ZS e no Gs3, mas as assinaturas das diferentes populações de IF vão se diferenciando em função do predomínio de um ou outro fluido.

A característica mineralógica mais marcante da ZS é, obviamente, o maior volume de siderofilita em relação ao topázio. Isto deve ter resultado da menor atividade do F nos fluidos, propiciando uma partição preferencial de Al^{+3} e F na estrutura da siderofilita em detrimento do topázio. As evidências microtermométricas indicam que o aprisionamento do fluido aquo-

carbônico no quartzo da ZS ocorreu a uma temperatura mais baixa do que na ZT, sugerindo que o início da precipitação do quartzo foi posterior ao da siderofilita. Este fluido aquo-carbônico foi aprisionado contemporaneamente com um fluido aquoso proveniente da zona rica em fengita, o que deve ter sido determinante para o aumento do grau de oxidação do fluido aquo-carbônico, conforme indicado pelas maiores concentrações de CO_2 nas IF AC em quartzo. Apesar de não terem sido realizados estudos de IF no topázio desta amostra, é bem provável que ele pertença à geração mais precoce, uma vez que no quartzo não há registros do fluido aquoso que gerou o topázio 2. A cassiterita 1 ocorre associada principalmente à siderofilita, da mesma forma que na ZT. A esfalerita vermelha ocorre em menor quantidade, mas, em contrapartida, há a precipitação de uma esfalerita ocre, mais pobre em FeO , em associação com clorita verde e pirita em agregados. Nos estágios tardios da interação dos fluidos aquosos há formação de fluorita, e a cloritização da siderofilita, mas este último processo é bem menos intenso do que na ZT.

A análise global dos dados indica que os fluidos envolvidos na formação da zona rica em siderofilita eram relativamente mais pobres em F, mais oxidantes e foram aprisionados a temperaturas relativamente mais baixas do que na zona rica em topázio, o que causou a diferença nas associações mineralógicas entre as duas zonas.

No greisen 3, o fluido aquo-carbônico, rico em CO_2 , ocorre em quantidade bem menor do que nas duas zonas do greisen 1, e tudo indica que seu aprisionamento ocorreu a uma temperatura relativamente mais baixa do que na ZT, mas contemporaneamente à ZS. O caráter extremamente enriquecido em quartzo do Gs3 o assemelha ao Gs1, porém o filossilicato predominante é a fengita. As análises químicas em microsonda sugerem que há a formação de duas gerações de fengita, com composições contrastantes: a precipitação de uma fengita mais precoce (fengita 1), mais pobre em Fe^{+2} e F, aparentemente está associada ao fluido representado pela população 2, proveniente da ZF; contudo, a interação deste último com um fluido proveniente da zona de ocorrência do Gs1, propiciaria o início da formação de uma fengita mais rica em Fe^{+2} e F (fengita 2), na presença de um fluido aquo-carbônico oxidado, diferentemente do que ocorre com a fengita do Gs2/ZF. A siderofilita verde, mais enriquecida em Al e mais empobrecida em F do que a siderofilita marrom do Gs1, também se forma na presença deste fluido AC oxidado, o que reforça as evidências de que a precipitação das micas trioctaédricas nos greisens 1 e 3 está vinculada à participação de fluidos aquo-carbônicos no ambiente de formação destas rochas. Neste greisen, a principal fase portadora de F é a fluorita, a despeito da ocorrência de topázio 2 em traços na rocha. Os dados microtermométricos indicam que a sua maior precipitação ocorreu em um estágio correlacionável aquele da formação do topázio 2 no Gs1/ZT, mas a partir de um fluido aquoso com quantidades

expressivas de Ca^{+2} e com menor a_{HF} . A associação de clorita, esfalerita amarela, pirita e rutilo marca os estágios de maior diluição dos fluidos aquosos pelo fluido superficial, quando também são atingidas as maiores f_{O_2} neste sítio. Estas condições são extremamente favoráveis para a precipitação de cassiterita. O processo de extrema diluição ficou registrado através da população 5 no quartzo. A cloritização da fengita e siderofilita verde, a formação de ilmeno-rutilo (?), e a ocorrência de adulária e sericita em vênulas milimétricas, marcam os estágios mais tardios na formação da assembléia mineralógica do greisen 3. A circulação tardia destes fluidos aquosos oxidados e ricos em Fe, através das rochas encaixantes, pode ter causado a formação de hematita e a intensa cloritização dos minerais máficos (biotita e hornblenda), característica marcante dos granitos avermelhados na área de ocorrência do greisen 3.

No greisen 2 – zona rica em fengita, os processos hidrotermais ocorreram na total ausência de fluidos aquo-carbônicos. Após a dessilicificação do granito original, um fluido inicial com salinidade equivalente a 2-4% em peso de CaCl_2 e uma temperatura próxima de 300°C , começa a desestabilizar os feldspatos magmáticos, e a substituí-los por fengita. Este processo causa o aumento gradativo da salinidade dos fluidos residuais, até gerar um produto final com salinidade equivalente a 22-24% em peso de CaCl_2 , mais frio, responsável pela formação da clorita nesta rocha. Independentemente da origem do fluido inicial, os conteúdos de F analisados na fengita, e a presença de fluorita em traços nesta rocha, indicam uma pequena atividade do F nos fluidos aquosos predominantes na zona de ocorrência do greisen 2. O processo de salinização foi totalmente registrado no quartzo, através das suas quatro populações de IF, e ocorreu paralelamente ao preenchimento das cavidades geradas pela epi-sienitização. O resfriamento dos fluidos, e o aumento gradual nas condições de f_{O_2} , podem ter induzido à precipitação de cassiterita na rocha. Alguns cristais euédricos de berilo ocorrem associados ao quartzo nas cavidades. Os sulfetos parecem marcar os estágios de mais baixa temperatura.

As correlações estabelecidas entre os fluidos aquosos aprisionados nos diferentes sítios hidrotermais permitiu estabelecer que os fluidos salinos gerados durante a formação da ZF influenciaram, de uma forma ou de outra, a história evolutiva dos greisens 1 e 3. Assim, a contínua incorporação de K, Ca e Fe, e a sua disponibilização através dos fluidos salinos representados, principalmente, pelas populações 2 e 4, pode explicar, em parte, a formação de fluorita, clorita, adulária e sericita nas associações de mais baixa temperatura nos greisens 1 e 3. Particularmente no caso do epi-sienito potássico, a formação de adulária pode ser explicada pela disponibilização de K pelos fluidos de mais baixa temperatura que foram aprisionados no quartzo das cavidades.

No epi-sienito potássico, apenas os fluidos mais salinos resultantes do processo de salinização foram registrados no quartzo de preenchimento de cavidades, representados pelas IF da população 6, e 4 parcialmente. O fato dos fluidos mais quentes e menos salinos, como aqueles registrados nas populações 1 e 2 da ZF, não terem sido aprisionados no quartzo, explica a preservação dos feldspatos magmáticos no EpSK, que sofreram, assim, apenas uma alteração incipiente para sericita e/ou clorita. O preenchimento de cavidades por quartzo poligonal caracteriza um estágio tardio de silicificação, e nelas também precipitaram agregados de minerais de baixa dureza, provavelmente argilo-minerais, e massas pulverulentas de hematita. A formação de adulária é um processo tardio de mais baixa temperatura, associado aos fluidos mais salinos, com concentrações residuais de K.

Os fluidos aprisionados neste quartzo não são, certamente, os mesmos que causaram a dissolução do quartzo do granito encaixante. Segundo Fournier (1986) e Rimstidt (1997), os principais fatores que controlam a solubilidade do quartzo são: pressão, temperatura, salinidade e pH. Nos processos de epi-sienitização, os estágios de dissolução do quartzo são normalmente associados a fluidos quentes (300°-450°C), mas com salinidade variável (Leroy 1984; Cathelineau 1986; Charoy & Pollard 1989; Recio et al. 1997). Conforme já discutido anteriormente, mesmo que a população 1 do Gs2/ZF pudesse ser considerada um equivalente mais frio do fluido que causou a dissolução do quartzo magmático, tal fluido não foi registrado no quartzo do EpSK.

Na zona rica em clorita do greisen 2, apenas o fluido mais salino (população 6) foi aprisionado no quartzo. A intensa formação de clorita está vinculada a este fluido, cuja composição deve ter sido extremamente enriquecida em Fe. A formação de fengita em menor quantidade neste greisen pode ser explicada pela presença muito limitada de K neste fluido residual, uma vez que grande parte do K disponível deve ter sido consumida na formação da fengita da ZF. Desta maneira, a formação da ZC fica caracterizada como o processo de mais baixa temperatura registrado na área estudada, vinculado a fluidos de salinidade moderada a alta. A presença de IF pseudo-secundárias da população 5 no quartzo indica que o processo de mistura isotermal também ficou registrado na ZC, podendo estar associada a ele a intensa formação de sulfetos na rocha. Neste sítio, os maiores teores de cassiterita estão associados às zonas de enriquecimento em sulfetos. Cristais euédricos de berilo ocorrem associados a quartzo em cavidades, em quantidades maiores do que na ZF.

Processos de fraturamento tardio, associados a uma intensa formação de hematita e cloritização, afetaram praticamente toda a área de ocorrência dos epi-sienitos potássicos e greisen 2. Em vários locais, inclusive, houve a formação de microbrechas, com fragmentos angulosos de feldspato pertítico e adulária neoformada "cimentadas" por quartzo secundário. O

processo de oxidação tardio também afetou a área de ocorrência do greisen 3, causando a hematitização e a cloritização dos seus granitos encaixantes. Estes processos estão vinculados ao fluido resultante da extrema diluição do fluido salino representado pela população 4, e que foi aprisionado (população 5) no greisen 3, epi-sienito potássico e no Gs2/ZC. A sua ausência do sítio de formação do greisen 1 pode, em parte, explicar o aspecto menos oxidado dos seus granitos encaixantes, a não ser localmente, quando o granito torna-se mais avermelhado.

4.15 - ORIGEM DOS FLUIDOS HIDROTERMAIS E HISTÓRIA EVOLUTIVA DOS GREISENS

O modelo proposto para a formação dos greisens de Pitinga envolve a participação de, pelo menos, três fluidos principais, que interagem e se diferenciam no espaço e no tempo.

O fluido aquo-carbônico de baixa salinidade, que começou a interagir com o protólito granítico em temperaturas ao redor de 400°C, era originalmente rico em CH₄ e H₂S, além de F, uma vez que as evidências demonstram o aprisionamento de fluidos contendo CH₄ e H₂S no topázio 1, considerado o primeiro mineral a se formar na sucessão paragenética do Gs1. Um fluido com estes componentes, provavelmente, não é representativo da composição original do fluido orto-magmático proveniente da cristalização da fácies mais precoce do pluton Água Boa. Segundo Grant (1985), granitos com biotita rica em Fe e hornblenda indicam uma condição relativamente redutora, o que seria compatível com a hipótese de que um fluido rico em CH₄ ± H₂S pudesse ter se separado do líquido magmático que originou a fácies granito rapakivi. Por outro lado, fluidos residuais ricos em F não são compatíveis com líquidos magmáticos relativamente pouco evoluídos, como parece ser o caso do granito encaixante dos greisens. Na Amazônia, em linhas gerais, os greisens têm sua origem, e distribuição espacial, vinculada às fácies mais evoluídas dos granitos estaníferos. Por outro lado, os granitos com anfibólio das séries rapakivíticas geralmente são considerados pobres em voláteis e estéreis ou pouco férteis para estanho (Dall'Agnol et al. 1993, 2000; Haapala 1977, 1995; Teixeira 1999), o que limita a sua associação com os fluidos formadores do greisen rico em topázio.

Uma das hipóteses para a origem do fluido ACR rico em F é a de que ele esteja associado aos fluidos residuais provenientes do topázio-granito, considerado a fácies mais evoluída do pluton Água Boa. Xiong et al. (1999) apresentaram um estudo experimental no sistema albíta-granito-H₂O-HF, a 1 Kb, em que líquidos muito ricos em F transicionam das paragêneses de um topázio-granito para aquelas de um topázio-greisen, em função do enriquecimento residual em F, a partir do *melt* original. Assim, estes autores discutem a possibilidade de que ambas rochas possam cristalizar a partir de um magma rico em F, através de processos de diferenciação magmática. De qualquer maneira, o amplo intervalo de

temperaturas entre o *liquidus* e o *solidus* (790°-490°C) de sistemas contendo 6% em F, envolvido na formação das paragêneses de um topázio-greisen (Xiong et al. 1999), limita a hipótese de que o greisen 1 tenha uma origem magmática, uma vez que as temperaturas máximas obtidas a partir do estudo de IF foram da ordem de 400°C. Por outro lado, recentemente foram descobertas ocorrências de greisens com topázio, associados a topázio-granitos, através de sondagem rotativa realizada na Mina Pitinga, em uma área próxima àquela onde foram estudados os greisens do presente trabalho (Hilton Túlio Costi, informação verbal). Estas novas descobertas abrem perspectivas para que trabalhos futuros possam melhorar a compreensão do vínculo genético destes greisens com rochas graníticas ricas em F, na Mina Pitinga.

A origem do metano em fluidos associados a rochas ígneas é um assunto de muita controvérsia. Apesar de raro, o metano e outros hidrocarbonetos são descritos em IF de muitas seqüências magmáticas, tanto vulcânicas, como hipabissais e plutônicas (Potter et al. 1998). Em particular, tais componentes são comumente encontrados em rochas plutônicas alcalinas subsaturadas em sílica, consideradas como produtos diferenciados de magmas primários derivados do manto (Petersilie & Sorensen 1970; Konnerup-Madsen 1988; Ikorski 1991). Entretanto, recentemente foram divulgadas as primeiras descobertas de fluidos com espécies carbônicas reduzidas associadas a pegmatitos e granitos peralcalinos do Complexo Strange Lake, no Canadá (Salvi & Williams-Jones 1992, 1996, 1997).

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a incorporação do CH₄ em rochas magmáticas. Uma das vertentes postula uma origem biogênica, por meio da interação de soluções salinas hidrotermais com reservatórios de matéria orgânica (Gize & MacDonald 1993). Uma outra hipótese aventa uma origem abiogênica, via reações mineral-vapor no sistema C-H-O durante processos hidrotermais tardios (Kogarko et al. 1987; Welhan 1988; Kelley 1996; Salvi & Williams-Jones 1997).

Em Pitinga, as encaixantes dos granitos estaníferos são rochas vulcânicas do Grupo Iricoumé, e não se tem conhecimento, até o momento, de rochas que pudessem ser consideradas reservatórios de matéria orgânica para a produção de metano. Por outro lado, uma fonte em potencial para o metano é o albita-granito associado ao plúton Madeira, cujas características são, em certa medida, similares às dos granitos peralcalinos do Complexo Strange Lake. Além disso, como os greisens situam-se próximo do corpo Madeira, seria possível que fluidos residuais provenientes da cristalização deste último tivessem circulado ao longo de fraturas geradas durante o resfriamento do pluton Água Boa. Tais fluidos poderiam interagir com os resultantes do próprio corpo Água Boa.

O segundo fluido participante das interações que deram origem aos greisens é um fluido com salinidade inicial equivalente a 2-4% em peso de CaCl_2 , e que começa a interagir com o protólito a uma temperatura próxima de 300°C . Este processo de interação rocha-fluido causa um aumento na salinidade dos fluidos residuais e está relacionado à formação do greisen 2 – zona rica em fengita, nos estágios de mais alta temperatura, e da zona rica em clorita, nos estágios de mais baixa temperatura. Na realidade, as evidências indicam que o protólito que interage com o fluido neste processo é um epi-sienito potássico, formado pela dessilicificação do granito em um estágio anterior, de mais alta temperatura. A associação espacial do greisen 2 com os epi-sienitos potássicos, além de evidências texturais, sugerem que o antecessor do fluido que sofreu salinização durante a formação do Gs2/ZF seja o fluido responsável pela epi-sienitização. Segundo esta ótica, o fluido que causou a dessilicificação teria uma salinidade equivalente a 2-4% em peso de CaCl_2 , e temperaturas superiores a 300°C . Com o abaixamento da temperatura, o fluido passa de subsaturado a saturado em sílica, sem um aumento aparente na salinidade, e a sua assinatura final corresponderia àquela do fluido registrado na população 1 da zona rica em fengita. Estudos preliminares de IF em cristais de quartzo, albita e fluorita de amostras de um epi-sienito sódico associado à fácies biotita-granito, demonstram que fluidos de composição semelhante às populações 2 e 4 do Gs2/ZF também foram aprisionados nestes minerais. A partir dessas evidências, é provável que o fluido que causou a dissolução do quartzo magmático no contexto do EpSK tenha algum vínculo genético com aquele responsável pela formação dos epi-sienitos sódicos encaixados no biotita-granito (Costi et al. 2002), não se descartando a hipótese de que o estágio de lixiviação hidrotermal do quartzo tenha ocorrido contemporaneamente nas duas fácies do Granito Água Boa. Alternativamente, o fluido responsável pela epi-sienitização de ambas fácies poderia estar vinculado geneticamente ao albita-granito do plúton Madeira, uma vez que suas rochas mais evoluídas sofrem um acentuado empobrecimento em SiO_2 (Costi 2000), podendo gerar fluidos residuais de T relativamente altas ($\pm 400^\circ\text{C}$) e pobres em SiO_2 , portanto, potencialmente capazes de induzir o processo de epi-sienitização.

A maioria dos dados obtidos através dos estudos de IF indica que os fluidos ortomagmáticos responsáveis pela formação dos greisens eram totalmente independentes entre si, em função de suas grandes diferenças composicionais na época em que os mesmos foram aprisionados. Porém, a ocorrência de traços de fluorita na ZF, além da presença de F na estrutura da fengita, e de traços de metano em uma IF da mesma amostra, sugerem a possibilidade, ainda que muito remota, de que os fluidos envolvidos na formação destes greisens tivessem uma origem comum. As evidências de processos de ebulição nas amostras do Gs2/ZF e EpSK, mesmo que não conclusivas, serviriam de suporte à hipótese de que os

componentes voláteis, tais como CO_2 e/ou CH_4 e F, pudessem ter sido perdidos rapidamente na área de ocorrência do greisen 2 e epi-sienitos potássicos, através de zonas de intenso fraturamento, antes do início do aprisionamento dos fluidos. Desta forma, um fluido inicial sofreria uma diferenciação composicional, em resposta a processos físicos (decompressão?), gerando dois fluidos de mesma salinidade, mas com diferentes concentrações de voláteis, e pequenas diferenças de temperatura.

O terceiro fluido tem características de água superficial ou conata. Apresenta salinidade baixa a muito baixa e foi aprisionado nos cristais de quartzo em temperaturas entre 200° e 150°C . No modelo que está sendo proposto, este fluido é proveniente das rochas encaixantes (Grupo Iricoumé), e considera-se que a sua circulação e interação com os outros fluidos foi propiciada por fraturamentos formados durante o resfriamento das rochas vulcânicas. É muito provável que sejam de origem atmosférica, e que tenham residido por um determinado período em subsuperfície, antes de sua participação nos processos de interação.

A Figura 4.26 apresenta um perfil esquemático hipotético ilustrando as interações entre os diferentes fluidos presentes durante o desenvolvimento do sistema hidrotermal que culminou com a formação dos greisens. Os dados obtidos com base no estudo das IF permitem estimar que os fluidos foram aprisionados sob pressões em torno de 1 Kbar e em temperaturas entre 400° e 150°C , compatíveis com ambientes de crosta rasa. Neste contexto, a ascensão e colocação de corpos graníticos induz um desequilíbrio termal, que funciona como um motor para a circulação de fluidos, gerando um sistema em que o fluxo convectivo de calor predomina sobre o fluxo condutivo (Norton & Knigh 1977).

Resumindo, propõe-se um modelo de interação entre fluidos aquosos e aquo-carbônicos em um sistema hidrotermal dominado por fluxo convectivo, em que a circulação dos fluidos é fortemente dependente da permeabilidade das rochas. A formação dos greisens de Pitinga foi controlada por fissuras, provavelmente desenvolvidas durante o resfriamento do seu protólito. As zonas de ocorrência do EpSK e do Gs2 apresentam um fraturamento bem mais pronunciado, evidenciando que nestes sítios o granito sofreu um incremento na sua permeabilidade.

A análise global das características dos fluidos demonstra que a presença de fluidos aquo-carbônicos foi fundamental para a formação dos greisens 1 e 3, enquanto que a formação do greisen 2 e do EpSK devem-se essencialmente à ação de sistemas aquosos de diferentes salinidades. As interações entre os fluidos identificados produziram variações nas suas densidades, causadas pelos contrastes em salinidade e temperatura. Os principais tipos de interações observadas foram: processo de salinização, onde a salinidade do fluido residual aumenta com a diminuição de temperatura; mistura isotermal, resultante da mistura de fluidos

com salinidades diferentes, mas com temperaturas semelhantes; diluição por fluidos superficiais, em que ocorre uma diminuição da salinidade do fluido com a temperatura. O primeiro processo é uma interação do tipo rocha-fluido, enquanto que os dois últimos representam interações fluido-fluido. Esses diferentes processos foram todos importantes na história evolutiva dos fluidos, mas os dados sugerem que os fluidos superficiais tiveram um papel fundamental na diferenciação global dos greisens, uma vez que agiram como os principais agentes oxidantes dos fluidos aquo-carbônicos, e como diluidores dos fluidos aquosos.

O fluido responsável pela formação da zona rica em fengita é uma solução aquosa inicialmente enquadrada no sistema salino $H_2O-NaCl-FeCl_2$, e cujo produto final, após o processo de salinização, se enquadra no sistema $H_2O-NaCl-CaCl_2$. O fluido $ACOX_1$, representando a solução aquosa proveniente da imiscibilidade do fluido aquo-carbônico, pertence ao sistema salino $H_2O-NaCl-FeCl_2$. O fluido superficial, representando os agentes oxidantes superficiais, é descrito pelo sistema salino $H_2O-NaCl$. Os dados microtermométricos obtidos demonstram que as diferentes interações sofridas pelos fluidos aquosos geram mudanças gradativas nas suas composições, resultando na variação das concentrações relativas de $CaCl_2$, $FeCl_2$ e $NaCl$. Além destes solutos, provavelmente o KCl pode ter sido incorporado às soluções aquosas em determinados estágios, uma vez que a dissolução dos feldspatos deve ter liberado K^+ , além de Na^+ , para estas soluções. O íon Ca^{+2} é proveniente da interação dos fluidos com os plagioclásios e a hornblenda do protólito, enquanto que o Fe^{+2} é um produto da dissolução da annita primária do granito rapakivi.

O fluido aquo-carbônico homogêneo, ao atingir determinadas condições de P-T na crosta, sofre separação de fases ou efervescência. Este processo pode ter ocorrido por decréscimo de temperatura ou pressão (Wilkinson 2001). A decompressão, provavelmente associada a fraturamentos, pode ter acelerado os processos de interação entre os fluidos, e, portanto, contribuído para o aumento das condições de fugacidade de oxigênio dos ambientes nos quais eles estavam sendo aprisionados. A crescente circulação do fluido superficial, proporcionada por zonas de fraturamentos nas rochas vulcânicas encaixantes, torna-se o principal agente oxidante do fluido aquo-carbônico.

A zonation mineralógica no greisen 1 foi controlada, principalmente, pelas diferenças na atividade de F do fluido aquo-carbônico, pelas variações na fugacidade de oxigênio do ambiente em que os greisens estavam se formando, e por diferenças de temperatura durante o aprisionamento dos fluidos aquo-carbônicos e aquosos. Desta maneira, a zona rica em topázio se formou a partir de um fluido extremamente rico em F, em um ambiente relativamente mais redutor dentro da área de ocorrência do greisen 1, enquanto que a zona rica em siderofilita foi formada a partir de um fluido com menor atividade de F, a partir de um fluido aquo-carbônico mais enriquecido em CO_2 , e a temperaturas relativamente mais baixas do que aquelas da ZT.

A associação de siderofilita verde, fengita e fluorita no greisen 3, além dos conteúdos extremamente altos de CO_2 em suas IF AC, indicam que os fluidos aprisionados neste sítio apresentavam uma a_{HF} relativamente menor e uma $f\text{O}_2$ maior do que os fluidos aprisionados no greisen 1. Além disso, tudo indica que os fluidos foram aprisionados a temperaturas relativamente menores do que aquelas da zona rica em topázio, mas similares às da zona rica em siderofilita. O grande volume de quartzo anédrico nesta rocha, a exemplo do greisen 1, indica que os fluidos aquosos eram supersaturados em sílica (Rimstidt 1997).

A vênula alojada no Gs1/ZT registrou praticamente todos os fluidos presentes no sistema hidrotermal estudado. A ocorrência de fluidos secundários, que foram considerados primários em outros sítios, comprova que este local foi um dos principais condutos pelos quais circularam os fluidos aquosos e aquo-carbônicos responsáveis pela formação dos greisens.

A deformação rúptil mais intensa das zonas de ocorrência do Gs2 e EpSK permitiu uma maior circulação de fluidos em decorrência de sua grande permeabilidade. Esta foi favorecida principalmente por dois fatores: o desenvolvimento de zonas de intenso fraturamento e a formação de cavidades de dissolução nos estágios iniciais dos processos de epi-sienitização do granito. O aumento na permeabilidade, induzido por estas cavidades, permitiu a formação de uma estrutura zonada neste sítio. As relações texturais entre o Gs2/ZF e a sua encaixante demonstram que os fluidos responsáveis pela precipitação dos filossilicatos no greisen 2 não afetaram o EpSK, preservando os seus feldspatos primários. No Gs2/ZC, a maior precipitação de clorita foi resultante da ação de fluidos residuais salinos enriquecidos em Fe, provenientes do processo de salinização na ZF. Deste modo, o processo de epi-sienitização ocorreu a uma temperatura superior à da formação da zona rica em fengita, culminando com o processo de formação da zona rica em clorita a temperaturas mais baixas.

Processos de quebramento rúptil mais tardios causaram a formação de brechas, constituídas por fragmentos angulosos do EpSK "cimentados" por quartzo anédrico, e a precipitação de adularia. Além disso, uma intensa oxidação afetou estas rochas, causando expressiva formação de hematita tanto no EpSK quanto no Gs2. Estes processos de oxidação também ficaram registrados em diferentes porções do granito rapakivi, gerando rochas avermelhadas com intensa cloritização dos máficos e impregnação dos feldspatos por hematita, como no caso dos granitos avermelhados encaixantes do greisen 3.

Os processos físico-químicos envolvidos nestas interações, tais como mistura de fluidos, oxidação e efervescência, além do resfriamento do sistema, são considerados como importantes mecanismos na deposição de cassiterita em sistemas hidrotermais. Os diferentes sítios de formação de greisens demonstram que estes processos exerceram um papel fundamental na sua precipitação.

5 – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS PROCESSOS DE GREISENIZAÇÃO E EPI-SIENITIZAÇÃO POTÁSSICA

5.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo tem dois objetivos básicos: (1) apresentar uma caracterização química geral dos greisens e epi-sienitos potássicos e de suas rochas encaixantes, e (2) avaliar qualitativamente e quantitativamente as mudanças composicionais ocorridas durante os processos hidrotermais que levaram à formação dos greisens e epi-sienitos potássicos.

Na caracterização geoquímica, os dados composicionais referentes aos granitos, greisens e epi-sienitos potássicos são apresentados e avaliados em conjunto, através da utilização de diagramas de variação química clássicos. Estes diagramas permitem fazer uma análise qualitativa das principais mudanças geoquímicas ocorridas durante as transformações. Para a avaliação quantitativa destas mudanças, utilizaram-se, a seguir, os métodos de balanço geoquímico de massa, comparando-se os protólitos graníticos com seus produtos hidrotermalizados.

Para tanto, foram realizadas análises químicas em amostras dos furos F2 e F12, representativos, respectivamente, das zonas de ocorrência do greisen 1 e greisen 2 + epi-sienitos potássicos.

A caracterização petrográfica e geoquímica dos epi-sienitos sódicos identificados no maciço Água Boa foi feita por Costi et al. (2002), não sendo, em razão disso, discutidas tais rochas neste capítulo, a não ser eventualmente para efeitos de comparação.

5.2 – GREISEN 1 (GS1)

5.2.1 – Geoquímica dos elementos maiores, menores e elementos-traço

As análises químicas para elementos maiores, traços e terras raras de amostras selecionadas do Furo F2, escolhido para o estudo geoquímico do Gs1, são apresentadas na Tabela 5.1. As posições das amostras analisadas são apresentadas nas Figuras 2.2 e 2.3. Para a comparação dos dados químicos com as análises modais das respectivas amostras, ver Tabela 2.1. As análises químicas F2/25,67, 27,15 e 28,40 correspondem às amostras com análises modais com o mesmo n°, enquanto que as análises químicas F2/25,07, 26,90 e 29,50 correspondem, respectivamente, às amostras com análises modais F2/25,13, 26,95 e 29,58 (Tabela 2.1).

Tabela 5.1. Análises químicas representativas do granito pórfiro (GPF), granito rapakivi cinza (GRP), granito fracamente greisenizado (GfcGs), granito fortemente greisenizado (GftGs), Gs1/Zona da siderofilita (Gs1/ZS) e Gs1/Zona do topázio (Gs1/ZT) - Furo F2 - Maciço Água Boa.

Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Amostra	F2/19,84	F2/23,87	F2/24,65	F2/24,95	F2/25,07	F2/25,67	F2/26,50	F2/26,70	F2/26,90	F2/27,15	F2/28,40	F2/29,50	F2/29,60	F2/29,95	F2/36,00
Litologia	GPF	GRP	GRP	GfcGs	Gs1/ZS	Gs1/ZT	GfcGs	GftGs	Gs1/ZS	Gs1/ZT	Gs1/ZT	Gs1/ZS	GftGs	GfcGs	GRP
Densidade	2,60	2,61	2,58	2,64	2,87	2,75	2,61	2,70	2,77	2,93	2,93	2,88	2,62	2,59	2,63
Óxidos (% em peso)															
SiO ₂	72,90	73,50	73,30	73,40	68,60	80,40	73,60	71,40	81,6	67,40	67,90	71,00	70,80	72,30	72,80
TiO ₂	0,22	0,21	0,21	0,24	0,21	0,34	0,20	0,24	0,20	0,18	0,26	0,24	0,24	0,28	0,27
Al ₂ O ₃	13,40	13,20	13,20	12,50	14,80	5,40	13,60	13,50	6,50	16,20	15,40	14,10	13,80	13,60	13,40
Fe ₂ O _{3t}	2,50	2,40	2,40	3,00	5,20	3,20	2,30	4,50	5,90	5,00	5,70	6,60	3,60	2,90	3,10
MgO	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
MnO	0,04	0,05	0,05	0,03	0,10	0,03	0,04	0,10	0,15	0,05	0,12	0,17	0,08	0,07	0,06
CaO	0,81	0,94	0,73	0,99	0,96	1,30	0,94	1,00	0,95	1,10	1,10	0,95	1,20	0,88	0,92
Na ₂ O	3,30	3,20	3,30	2,10	0,28	1,40	3,20	1,00	0,23	0,75	0,74	0,21	2,20	3,30	3,40
K ₂ O	5,70	5,70	5,70	5,80	1,40	0,30	5,90	6,10	1,70	0,52	1,20	2,40	6,40	5,70	5,50
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,03	0,02	0,05	0,05	0,02	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04
F	0,30	0,42	0,32	0,50	2,70	2,10	0,37	1,40	2,00	3,10	2,70	2,60	0,90	0,39	0,20
P.F.	0,51	0,66	0,52	1,18	1,59	1,66	0,79	0,90	1,17	2,04	1,38	1,30	1,27	0,75	0,48
Total	99,70	100,29	99,76	99,76	95,89	96,18	100,96	100,18	100,44	96,39	96,55	99,61	100,53	100,20	100,17
O=F	0,13	0,18	0,13	0,21	1,14	0,88	0,16	0,59	0,84	1,31	1,14	1,09	0,38	0,16	0,08
TOTAL	99,57	100,11	99,63	99,55	94,75	95,30	100,80	99,59	99,60	95,08	95,41	98,52	100,15	100,04	100,09
Elementos-traço (ppm)															
Ba	313	374	340	339	150	31	374	479	186	56	132	251	445	395	363
Rb	436	458	403	461	844	166	568	1500	1187	333	755	1451	1282	489	355
Sr	56	59	58	51	35	39	65	61	44	39	37	44	65	64	62
Zr	515	336	383	404	296	498	381	349	293	310	404	368	404	494	382
Nb	40	27	25	37	27	33	27	29	22	25	30	32	31	39	33
Y	143	85	91	111	98	99	86	129	113	71	101	128	130	107	86
Ga	31	30	31	32	29	22	29	32	35	31	33	40	34	32	35
Th	8	<5	8	8	18	31	<5	20	<5	11	23	23	6	23	<5
U	12	12	17	<10	11	16	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
V	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cs	16	25	<5	<5	49	32	13	41	55	30	57	70	23	17	24
Sn	14	6	<5	7	3100	1540	150	3010	541	>5000	>5000	3030	130	<5	24
S	155	97	129	138	>5000	>5000	265	862	3693	>5000	>5000	2965	210	166	614
Cl	96	154	68	112	157	<20	158	204	166	<20	79	137	144	185	206
Terras Raras (ppm)															
La	54,14	66,11	100,50	100,50	51,51	104,40	104,40	84,89	84,89	57,19	132	251	445	395	363
Ce	124,10	133,20	210,12	210,12	109,90	216,70	216,70	170,20	170,20	231,90	755	1451	1282	489	355
Nd	44,92	46,28	80,23	80,23	38,58	83,70	83,70	59,82	59,82	56,52	37	44	65	64	62
Sm	11,24	9,52	14,42	14,42	8,70	18,92	18,92	13,75	13,75	12,62	404	368	404	494	382
Eu	0,78	0,89	1,08	1,08	0,59	1,59	1,59	1,09	1,09	0,82	30	32	31	39	33
Gd	9,12	6,84	8,65	8,65	6,32	15,83	15,83	10,76	10,76	9,44	101	128	130	107	86
Dy	8,68	4,84	5,81	5,81	4,47	15,83	15,83	9,18	9,18	7,01	33	40	34	32	35
Ho	1,77	0,96	1,18	1,18	0,81	3,23	3,23	1,84	1,84	1,29	23	23	6	23	<5
Er	4,78	2,32	2,98	2,98	1,82	9,62	9,62	4,74	4,74	3,31	>5000	3030	130	<5	24
Yb	4,01	1,92	2,46	2,46	1,25	8,81	8,81	3,85	3,85	2,31	>5000	2965	210	166	614
Lu	0,59	0,29	0,35	0,35	0,18	1,24	1,24	0,52	0,52	0,31	>5000	2965	210	166	614
ΣETR	264,13	273,17	427,78	427,78	224,13	479,87	479,87	360,64	360,64	382,72	95,41	98,52	100,15	100,04	100,09
(La/Yb) _N	9,11	23,24	27,58	27,58	27,81	8,00	8,00	14,88	14,88	16,71	132	251	445	395	363
(Eu/Eu*) _N	0,24	0,34	0,30	0,30	0,24	0,28	0,28	0,27	0,27	0,23	79	137	144	185	206

A avaliação conjunta das análises químicas referentes ao greisen 1 demonstra que as amostras F2/25,67 e F2/26,90, representantes, respectivamente, das zonas ricas em topázio e siderofilita, apresentaram teores de SiO_2 relativamente mais altos do que os das outras amostras do greisen. A comparação dos seus dados químicos com as análises modais correspondentes (Tabela 2.1) demonstra que estas duas amostras representam locais de maior enriquecimento em quartzo dentro do greisen. Como os conteúdos de SiO_2 são normalmente muito altos nestas rochas, em amostras ainda mais enriquecidas em sílica, este óxido age como um diluente dos teores dos outros componentes químicos nas análises. Desta forma, apesar de se reconhecer o caráter heterogêneo inerente aos processos hidrotermais, essas duas amostras não são as mais representativas da assinatura geoquímica das zonas mineralógicas a qual pertencem. Como elas plotam fora dos *trends* de variação geoquímica, conforme será discutido adiante, optou-se por não centrar nas mesmas as discussões a respeito das mudanças químicas que ocorrem ao longo do processo de greisenização.

A variação dos óxidos e dos elementos-traço em relação à sílica está representada nos diagramas de variação das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3. Neles, podem ser observadas as mudanças químicas gerais que acompanharam a transformação do granito rapakivi cinza para o granito greisenizado, e deste para o greisen 1, representado pelas suas duas zonas mineralógicas.

A abordagem utilizada para a avaliação das mudanças composicionais levou em consideração algumas características básicas já estabelecidas pelas relações petrográficas e indicadas pelos estudos de inclusões fluidas:

- (1) o granito greisenizado é um produto transicional entre o granito rapakivi e o greisen propriamente dito, e a sua principal característica é a gradual substituição do feldspato alcalino por siderofilita. A intensidade deste processo é variável, o que acarreta diferenças composicionais entre amostras desta unidade: na zona de contato com o Gs1, o granito está fortemente greisenizado, tornando-se fracamente greisenizado quando mais afastado do contato;
- (2) nos *trends* geoquímicos ressaltados nos diagramas, as variações químicas dentro da zona de greisenização mais intensa serão avaliadas no sentido zona rica em topázio (ZT) → zona rica em siderofilita (ZS), admitindo-se assim que a ZT representa o estágio mais avançado da greisenização, onde os fluidos geradores do greisen apresentavam as maiores atividades de F, e que a assinatura química da ZS é resultante da diminuição desta atividade.

Uma das características mais marcantes das zonas de ocorrência do Gs1 é a formação de um halo de alteração completo granito → granito greisenizado → greisen, conforme ficou bem demonstrado nos estudos petrográficos. No entanto, a análise dos diagramas das Figuras

5.1, 5.2 e 5.3 demonstra que para a maioria dos óxidos e elementos não há um *trend* contínuo nas variações químicas dos componentes ao longo destas transformações.

A diminuição dos conteúdos de SiO_2 é uma das principais mudanças químicas resultantes deste processo de greisenização, e se constitui num importante parâmetro de comparação para uma avaliação qualitativa conjunta das mudanças químicas globais. Particularmente dentro do greisen 1, os menores conteúdos de SiO_2 ocorrem na zona rica em topázio, e, mesmo que as variações químicas sejam avaliadas no sentido ZT \rightarrow ZS, a variação química da sílica deve ser compreendida como um empobrecimento contínuo entre o granito original e a zona rica em topázio. Desta forma, nas discussões que seguem se procurará avaliar de que forma os elementos maiores e traços variaram durante as transformações granito \rightarrow granito fracamente greisenizado \rightarrow granito fortemente greisenizado \rightarrow zona rica em siderofilita \rightarrow zona rica em topázio.

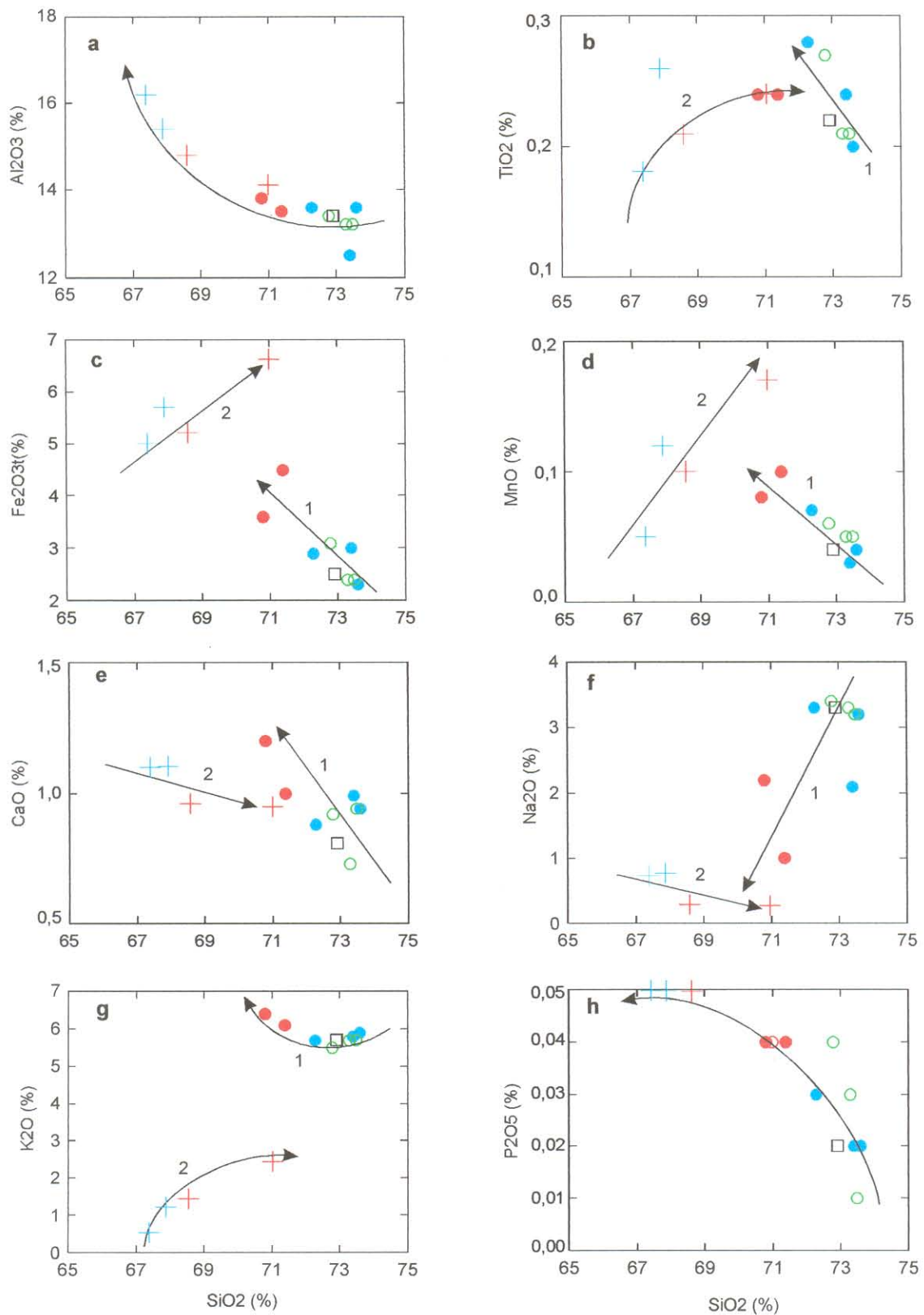
Os conteúdos de Al_2O_3 , P_2O_5 , F e P.F. aumentaram gradualmente ao longo da transformação granito \rightarrow greisen (Figuras 5.1a, h; 5.2a, b). Por outro lado, apesar das pequenas variações, aqueles de Zr e Nb foram reduzidos nestas transformações (Figuras 5.2f, g). Estas variações ocorrem ao longo de *trends* coincidentes.

Outros óxidos e elementos apresentaram um comportamento distinto do descrito acima ao longo das transformações granito \rightarrow greisen, uma vez que as suas variações químicas em relação ao SiO_2 revelam *trends* contrastantes (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3). A análise das variações destes óxidos e elementos mostra que, na verdade, os *trends* contrastantes nestes diagramas estão associados a dois agrupamentos de rochas:

- (a) agrupamento 1, formado por amostras do granito, granito fracamente greisenizado e granito fortemente greisenizado;
- (b) agrupamento 2, formado por amostras das zonas ricas em siderofilita e topázio do greisen 1, eventualmente alinhadas com amostras do granito fortemente greisenizado.

Dentre os elementos maiores e menores, este comportamento é mostrado por TiO_2 , Fe_2O_3 total, MnO, CaO, Na_2O e K_2O (Figuras 5.1b, c, d, e, f, g). Por sua vez, os elementos-traço que apresentam este comportamento são Ba, Rb, Sr, Y, Ga, Th, Cs, Sn, S e Cl (Figuras 5.2c, d, e, h; 5.3a, b, c, d, e, f).

Com exceção do Na_2O , que apresenta um empobrecimento nos dois agrupamentos, do CaO, Sn e S, que apresentam um enriquecimento no agrupamento 1 e um empobrecimento no agrupamento 2, além do Th, que apresenta um empobrecimento no agrupamento 1 e um enriquecimento no agrupamento 2, os demais elementos sofreram um enriquecimento nos dois agrupamentos, conforme os seus respectivos diagramas de variação química em relação ao SiO_2 .



□ Granito pórfiro ● Granito fracamente greisenizado + Greisen 1 - Zona da siderofilita
 ○ Granito rapakivi cinza ● Granito fortemente greisenizado + Greisen 1 - Zona do topázio

Figura 5.1. Diagramas de variação de Harker de óxidos de elementos maiores e menores em relação ao SiO₂. Os *trends* coincidentes são aqueles representados em a e h. Os demais são *trends* contrastantes. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto.

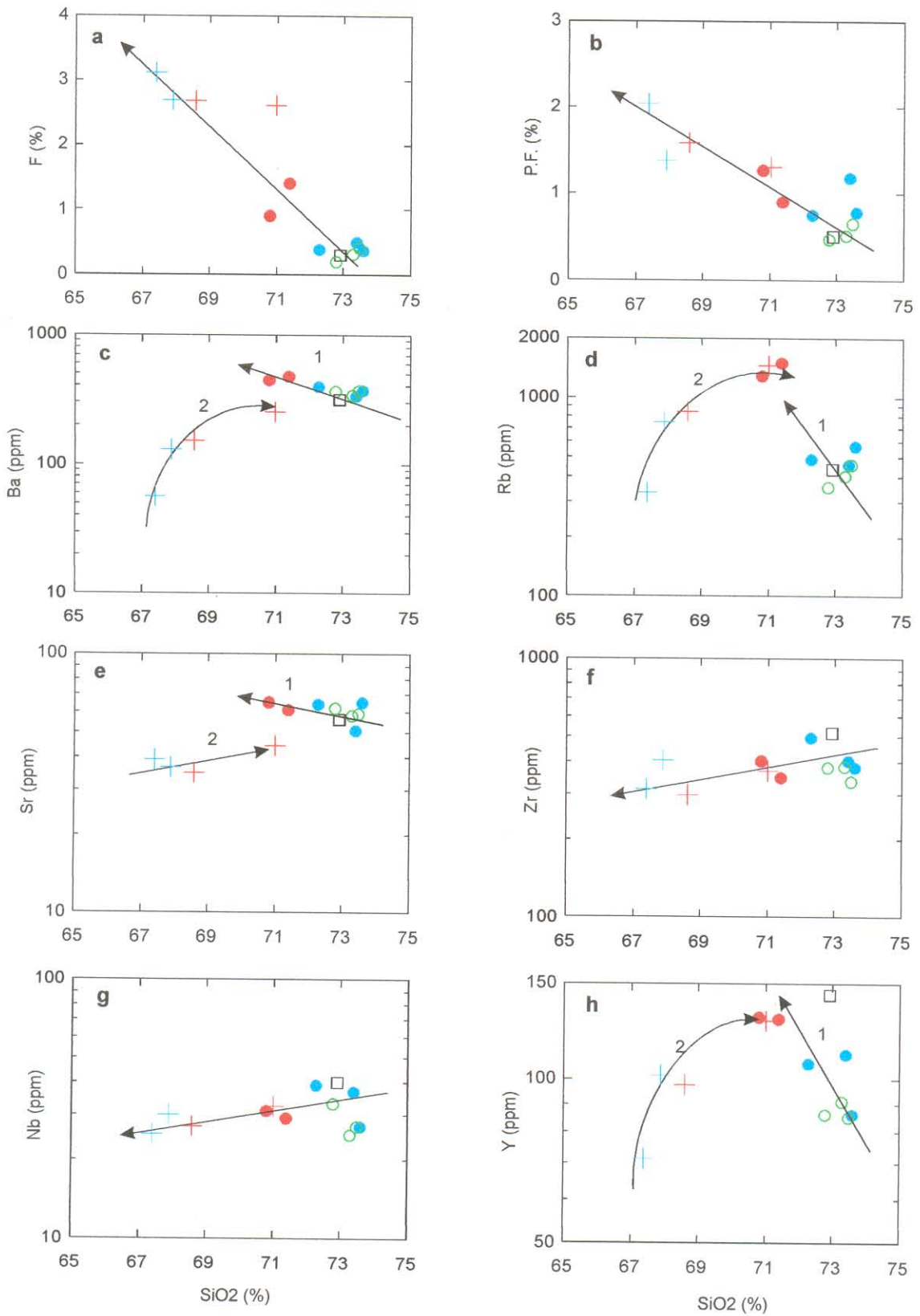


Figura 5.2. Diagramas de variação de Harker de perda ao fogo, F e elementos-traço em relação ao SiO₂. Os *trends* coincidentes são aqueles representados em a, b, f e g. Os demais são *trends* contrastantes. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto. Simbologia de acordo com a Figura 5.1.

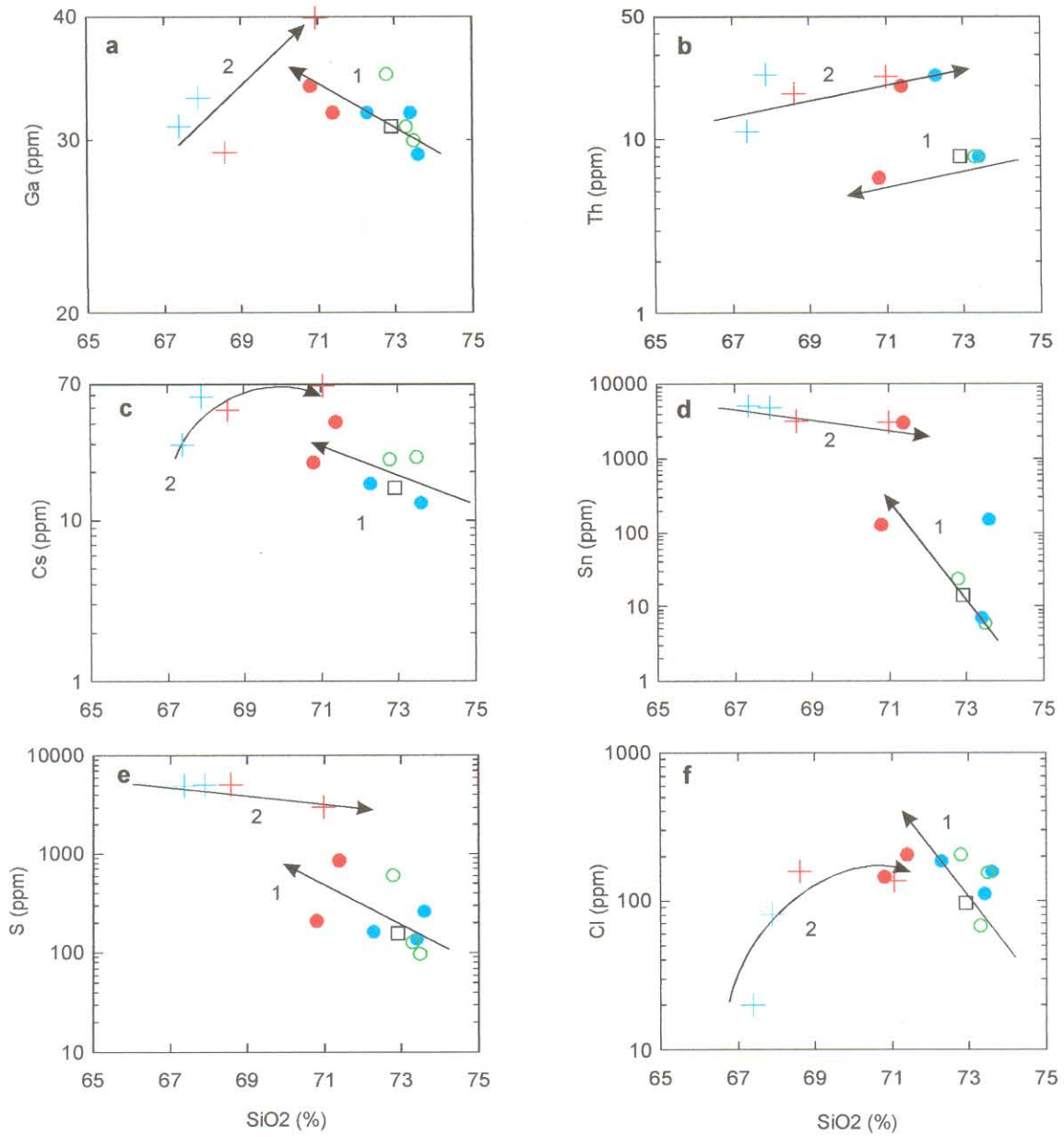


Figura 5.3. Diagramas de variação de Harker de elementos-traço em relação ao SiO₂. Todos os *trends* representados são do tipo contrastantes. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto. Simbologia de acordo com a Figura 5.1.

Com o objetivo de se investigar melhor o comportamento dos elementos que formaram *trends* contrastantes nos diagramas de variação química em relação ao SiO_2 , construíram-se alguns diagramas confrontando concentrações de elementos maiores vs. traços (Figura 5.4). Os *trends* resultantes nos diagramas demonstram que:

- (a) há uma correlação positiva entre Rb e Ba, K_2O e Fe_2O_3 e também entre Ba e K_2O , tanto no agrupamento 1 quanto no agrupamento 2 (Figuras 5.4a, c, f, h). Por outro lado, o Na_2O mostra uma correlação negativa com Rb e Ba nos dois agrupamentos (Figuras 5.4b, d);
- (b) por sua vez, o F mostra uma correlação positiva com Fe_2O_3 , Rb, K_2O e Ba (Figuras 5.4e, g) no agrupamento 1, mas uma correlação negativa com Fe_2O_3 e Rb no agrupamento 2;
- (c) este comportamento está associado principalmente à formação de siderofilita durante o processo de greisenização; assim, como há um aumento no conteúdo modal deste mineral entre o granito e o granito fortemente greisenizado, e entre a zona rica em topázio e a zona rica em siderofilita, os elementos contidos na mica são fortemente enriquecidos na zona de contato entre o granito greisenizado e a zona rica em siderofilita. Conseqüentemente, este comportamento resulta numa tendência de convergência entre os *trends* dos dois agrupamentos, fazendo com que as amostras do granito fortemente greisenizado e da zona rica em siderofilita plotem próximas em vários diagramas de variação química. Por outro lado, o K_2O tem um comportamento diferenciado, uma vez que os seus conteúdos são muito mais baixos nas amostras do greisen, em função do desaparecimento dos feldspatos, causando uma descontinuidade química muito grande entre os agrupamentos 1 e 2 nos diagramas de variação;
- (d) o F, por sua vez, apresenta um enriquecimento ao longo da transição granito → granito fortemente greisenizado, enquanto que seus teores decrescem entre a zona rica em topázio e a zona rica em siderofilita, uma vez que esta última se forma às expensas de um fluido com menor atividade de F no greisen 1.

5.2.2 – Geoquímica dos elementos Terras Raras

Os padrões de elementos terras raras de amostras representativas do granito rapakivi, granito fracamente greisenizado e das duas zonas mineralógicas do Gs1 são apresentados na Figura 5.5. A amostra F2/23,87 m foi selecionada como representativa do protólito granítico nos cálculos de balanço geoquímico de massa, conforme será discutido adiante e, aqui, é apresentada juntamente com a amostra F2/36,00 para uma análise qualitativa da mobilidade dos ETR durante os processos de formação do Gs1.

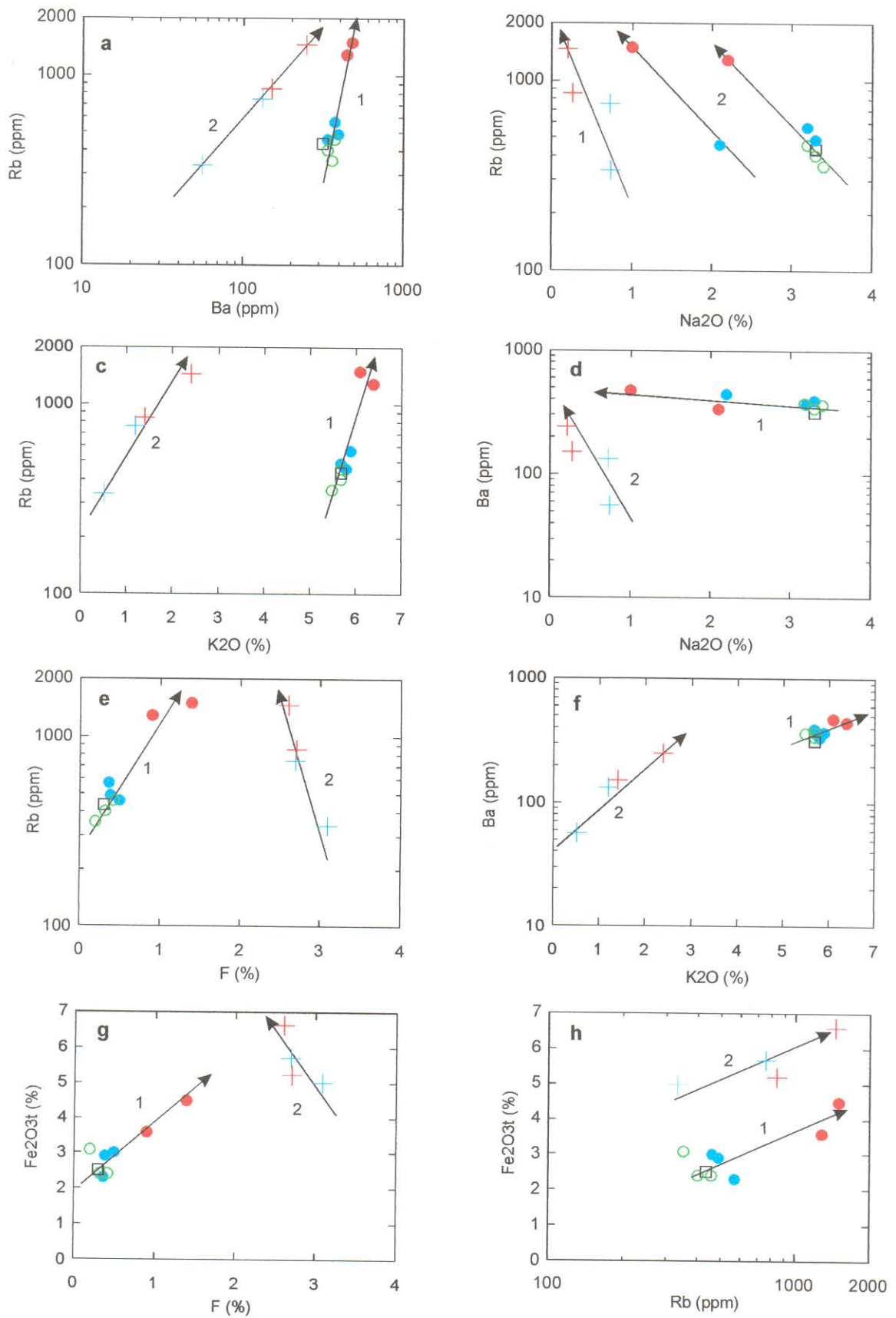


Figura 5.4. Diagramas de variação de elementos-traço em relação a óxidos de elementos maiores. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto. Simbologia de acordo com a Figura 5.1.

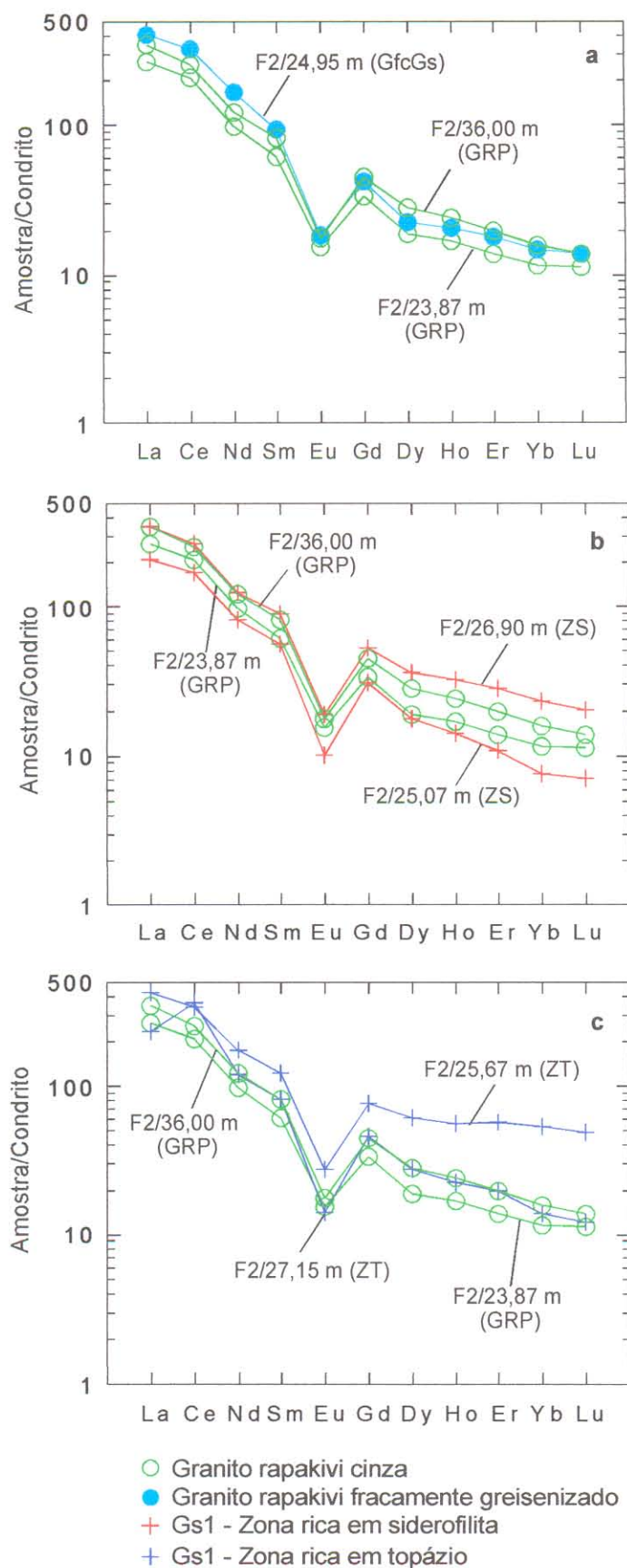


Figura 5.5. Padrões de ETR de: **a.** amostras do granito rapakivi cinza (GRP) e do granito fracamente greisenizado (GfcGs); **b.** amostras do Gs1/zona rica em siderofilita (ZS) comparadas com o GRP; **c.** amostras do Gs1/zona rica em topázio (ZT), comparadas com o GRP. Valores normalizados segundo o condrito de Evensen et al. (1978).

Na Figura 5.5a observa-se que os espectros das amostras do granito (GRP) e do granito fracamente greisenizado (GfcGs) são muito semelhantes, formando padrões fracionados, $(La/Yb)_N$ entre 21,90 e 27,58 (vide Tabela 5.1), e com moderada anomalia negativa de Eu ($Eu/Eu^* = 0,34$ a $0,29$). O GfcGs é relativamente mais enriquecido tanto em ETR leves (ETRL) quanto em pesados (ETRP) do que a amostra F2/23,87 m, porém a amostra F2/36,00 m do GRP apresenta conteúdos de ETRP um pouco maiores do que o GfcGs.

A Figura 5.5b apresenta os padrões de ETR das amostras do Gs1 referentes à zona rica em siderofilita (ZS), comparadas com as amostras do GRP. Apesar de semelhantes aos espectros apresentados pelo GRP, os greisens apresentam um comportamento diferenciado entre si, uma vez que a amostra F2/25,07 m é mais empobrecida em ETR ($\Sigma=224,13$) do que o GRP, enquanto a amostra F2/26,90 m é mais enriquecida ($\Sigma=360,64$). Esta última, apesar de ser mais enriquecida em ETRP que as duas amostras do GRP, apresenta um conteúdo em ETRL semelhante à amostra F2/36,00 do GRP.

Na Figura 5.5c, amostras representativas do Gs1 – zona rica em topázio (ZT) são comparadas com o GRP. Estes padrões demonstram que, exceto La e Eu, que foram um pouco empobrecidos na amostra F2/27,15m, todos os ETR foram enriquecidos na ZT em relação ao GRP, se considerarmos a amostra F2/23,87 m, situada mais próxima da zona greisenizada do que a amostra F2/36,00 m. O padrão desta última se superpõe, em parte, ao da amostra F2/27,15m. No entanto, existem diferenças no comportamento dos elementos entre as duas amostras da ZT. Além da anomalia positiva de Ce na amostra F2/27,15 m, observa-se que o fracionamento foi menor na amostra F2/25,67 m, $(La/Yb)_N = 8,00$, o que está relacionado ao seu maior enriquecimento em ETRP.

Com o objetivo de melhor se avaliar qualitativamente a mobilidade das terras raras durante a transformação do GRP para o GfcGs, e deste para o greisen 1 – ZS ou ZT, construiu-se um diagrama onde foram lançados os valores dos ETR destas amostras normalizados em relação ao GRP situado mais próximo da zona greisenizada (F2/23,87 m). Na realidade, este procedimento é um balanço de perdas e ganhos aparentes, uma vez que na sua elaboração não está se levando em conta as variações de volume ou massa que acompanharam o processo de greisenização.

A Figura 5.6 mostra os espectros resultantes desta normalização, e nela se constata o comportamento diferenciado dos ETR das rochas hidrotermalizadas, quando comparadas com o GRP. O GfcGs (F2/24,95 m) mostra um enriquecimento relativamente maior dos ETRL (La até Sm), enquanto que os ETR médios a pesados (Eu até Lu) sofreram um enriquecimento menor, formando um padrão horizontalizado entre si. A amostra F2/25,07 m (ZS) representa o único caso onde todas as terras raras foram empobrecidas, sendo que o Eu, Yb e Lu sofreram a

maior perda. Por outro lado, a amostra F2/26,90 m (ZS) sofreu um enriquecimento maior nos ETR médios a pesados (Gd até Lu), enquanto que os ETRL (La até Sm) mostram um padrão horizontalizado. O enriquecimento em Eu foi de menor magnitude do que o empobrecimento deste elemento na outra amostra da ZS. Os espectros referentes à ZT mostram que, ao se considerar a amostra F2/25,67 m, a mobilidade dos ETR deveria ter sido maior neste sítio do Gs1. Esta amostra foi a que apresentou o maior enriquecimento dos ETR quando comparada ao granito original. O enriquecimento dos ETRL (La até Nd) foi praticamente idêntico ao apresentado pelo granito greisenizado; porém, a partir do Sm, até o Lu, a mobilidade destes elementos foi bem maior, conforme o espectro correspondente. Na amostra F2/27,15 m (ZT), enquanto La e Eu sofreram um leve empobrecimento, o Ce foi o elemento que apresentou o maior enriquecimento dentre as terras raras, o que gerou um padrão semelhante a uma “falsa” anomalia positiva em seu espectro (Figura 5.5c). Dentre os elementos restantes, o enriquecimento foi idêntico, à exceção de Yb e Lu, cuja variação em relação à concentração original foi menor. Os espectros das amostras F2/25,67 m (ZT) e F2/26,90 m (ZS), ambas com alta SiO₂ (Tabela 5.1), mostram que elas tiveram um maior enriquecimento em ETRP, sugerindo que, aparentemente, estas duas amostras se desviam mais do granito do que as amostras F2/27,15 m (ZT) e F2/25,07 m (ZS), que, talvez, representem melhor o greisen 1, conforme já discutido na seção 2.2.1. A avaliação destes dados mostra que, no conjunto, o padrão dos ETR do greisen 1 é muito similar ao do granito rapakivi, conforme se observa na Figura 5.5.

No entanto, apesar do comportamento dos ETR do greisen 1 ser muito semelhante ao do granito que lhe deu origem, as pequenas diferenças apresentadas entre as duas amostras consideradas mais representativas da ZS (F2/25,07 m) e da ZT (F2/27,15 m), são resultantes das diferenças de atividade do F nos fluidos que originaram as duas zonas mineralógicas. Assim, um fluido inicial com alta a_{HF} foi capaz de causar um leve empobrecimento em La e Eu, e o enriquecimento de todas as outras terras raras na ZT, enquanto que, em um estágio relativamente mais tardio, este mesmo fluido, com uma menor atividade do F, teria causado o empobrecimento de praticamente todos os ETR em relação ao GRP. Por outro lado, o GfcGs, que deve ter sofrido a influência de um fluido com a_{HF} ainda menor, apresentou um enriquecimento em ETRL maior do que o observado na ZT, à exceção do Ce, e um enriquecimento dos ETR médios a pesados (Gd a Lu) similar à mesma. Apesar de que a amostra da ZT (F2/27,15 m) estar mais afastada das outras duas citadas acima, e não fazer parte de um halo de alteração contínuo, estas discussões ressaltam a heterogeneidade dos processos hidrotermais envolvidos na formação da ZS e ZT, o que certamente é reflexo das variações composicionais dos fluidos envolvidos na sua formação.

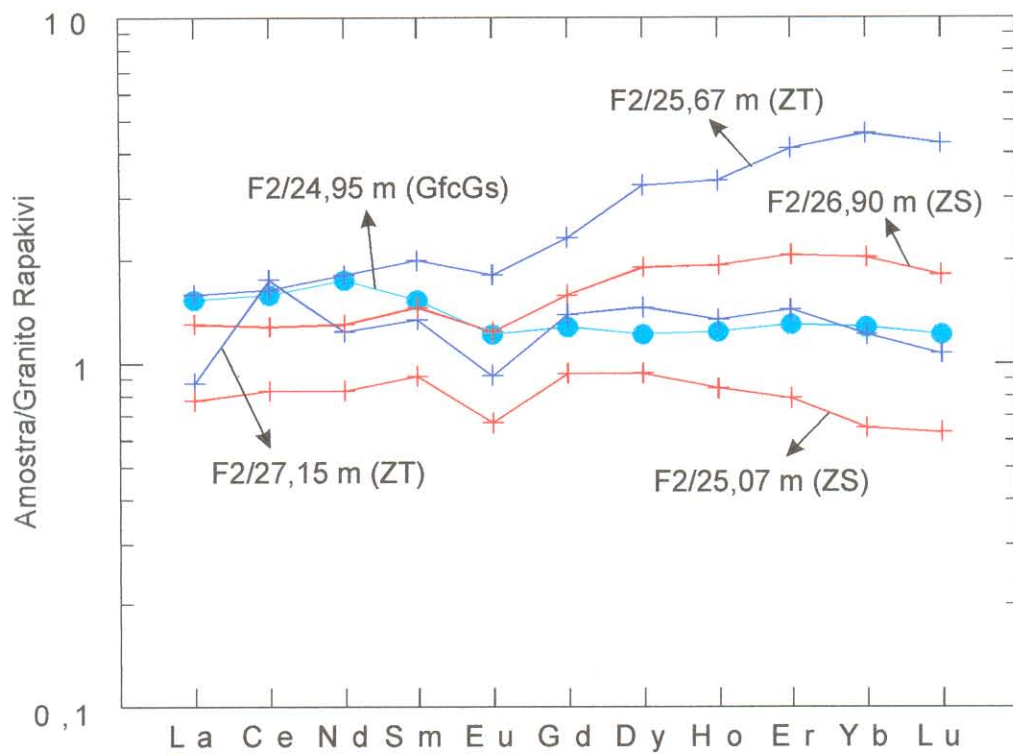


Figura 5.6. Diagrama de ETR de amostras do granito fracamente greisenizado e das duas zonas mineralógicas do greisen 1 normalizadas em relação ao granito rapakivi (F2/23,87 m). Simbologia de acordo com a Figura 5.5.

5.3 – GREISEN 2 (GS2)

5.3.1 – Geoquímica dos elementos maiores, menores e elementos-traço

As análises químicas para elementos maiores, traços e terras raras de amostras selecionadas do Furo F12, escolhido para o estudo do Gs2 e dos epi-sienitos potássicos, são apresentadas na Tabela 5.2. As posições das amostras analisadas são apresentadas nas Figuras 2.4 e 2.5. Para a comparação dos dados químicos com dados de análises modais, ver Tabela 2.2. Em função do tamanho pequeno das amostras do greisen 2, não foi possível realizar as análises químicas exatamente nas mesmas amostras em que foram realizados os estudos petrográficos com análise modal. Porém, a avaliação macroscópica das amostras sugere que as análises químicas F12/52,50 e F12/52,90, representativas da zona rica em fengita (ZF), podem ser comparadas, respectivamente, com as análises modais F12/52,65 e F12/52,74. Por outro lado, as análises químicas F12/57,15 e F12/57,55, representativas da zona rica em clorita (ZC), podem ser comparadas à análise F12/57,55 (Tabela 2.2).

A análise das variações químicas que ocorreram durante os processos de formação do Gs2 e dos epi-sienitos potássicos, a partir do granito rapakivi, atualmente transformado no granito rapakivi avermelhado (protólito), será feita de uma forma análoga à utilizada na seção 5.2. No entanto, em função das peculiaridades litológicas da zona de ocorrência do Gs2, algumas considerações preliminares devem ser feitas:

- (a) os epi-sienitos potássicos (EpSK) foram interpretados como sendo rochas formadas por processos de dessilicificação do granito rapakivi, onde, num primeiro estágio, o quartzo magmático foi parcial ou totalmente lixiviado por fluidos hidrotermais. Num segundo estágio formou-se o quartzo atualmente presente no EpSK, o qual é secundário, e preenche cavidades de dissolução. Os feldspatos magmáticos foram relativamente pouco afetados pelos fluidos hidrotermais que causaram a dessilicificação do protólito; no entanto, constata-se que há formação de adulária em alguns sítios de epi-sienitização. Assim, as variações nos teores de SiO_2 irão refletir sobretudo a intensidade do processo de formação de quartzo secundário no EpSK. Já as variações de K_2O estão relacionadas com a neo-formação de adulária;
- (b) a partir dessas premissas, constata-se que, dentre as amostras analisadas (Tabela 5.2), a F12/43,90 e 58,25 são as mais representativas do epi-sienito potássico (EpSK), em função de seus teores de $\text{SiO}_2 < 67\%$. Por outro lado, as amostras F12/46,56, 48,85, 54,12 e 61,26, identificadas com a sigla EpSKmod, representam EpSK provavelmente enriquecidos em

SiO₂ em diferentes proporções, e estão associadas aos estágios mais tardios, de silicificação do EpSK;

- (c) os dados obtidos nos estudos de inclusões fluidas sugerem que a dessilicificação do granito rapakivi marcou o início do processo de formação do EpSK. A intensa substituição dos feldspatos magmáticos por filossilicatos, que originou o Gs2, foi propiciada por um fluido de composição diferente, que atuou sobre o EpSK formado previamente. Portanto, a formação do Gs2 só teria sido possível através da superposição desses dois eventos hidrotermais que atuaram em estágios distintos e levaram num primeiro momento à formação do EpSK e num segundo estágio à geração do Gs2;
- (d) segundo esta ótica, a análise das variações químicas sofridas pelo granito levará em conta a seqüência mais provável de alteração: granito rapakivi → dessilicificação → epi-sienito potássico → greisen 2 → epi-sienito potássico greisenizado (± brechação ± formação de adularia) → silicificação → epi-sienito potássico com quartzo em cavidades (EpSK modificado);
- (e) diferentemente do furo F2, onde a ZS e a ZT acham-se em contato direto, nos locais de ocorrência do Gs2, tal como exemplificado pelo furo F12, a ZC e a ZF estão separadas fisicamente. Além disso, os dados de inclusões fluidas sugerem que a ZC formou-se a mais baixa temperatura do que a ZF. É com base nessa premissa que serão avaliadas as diferenças químicas entre as duas zonas mineralógicas do greisen 2.

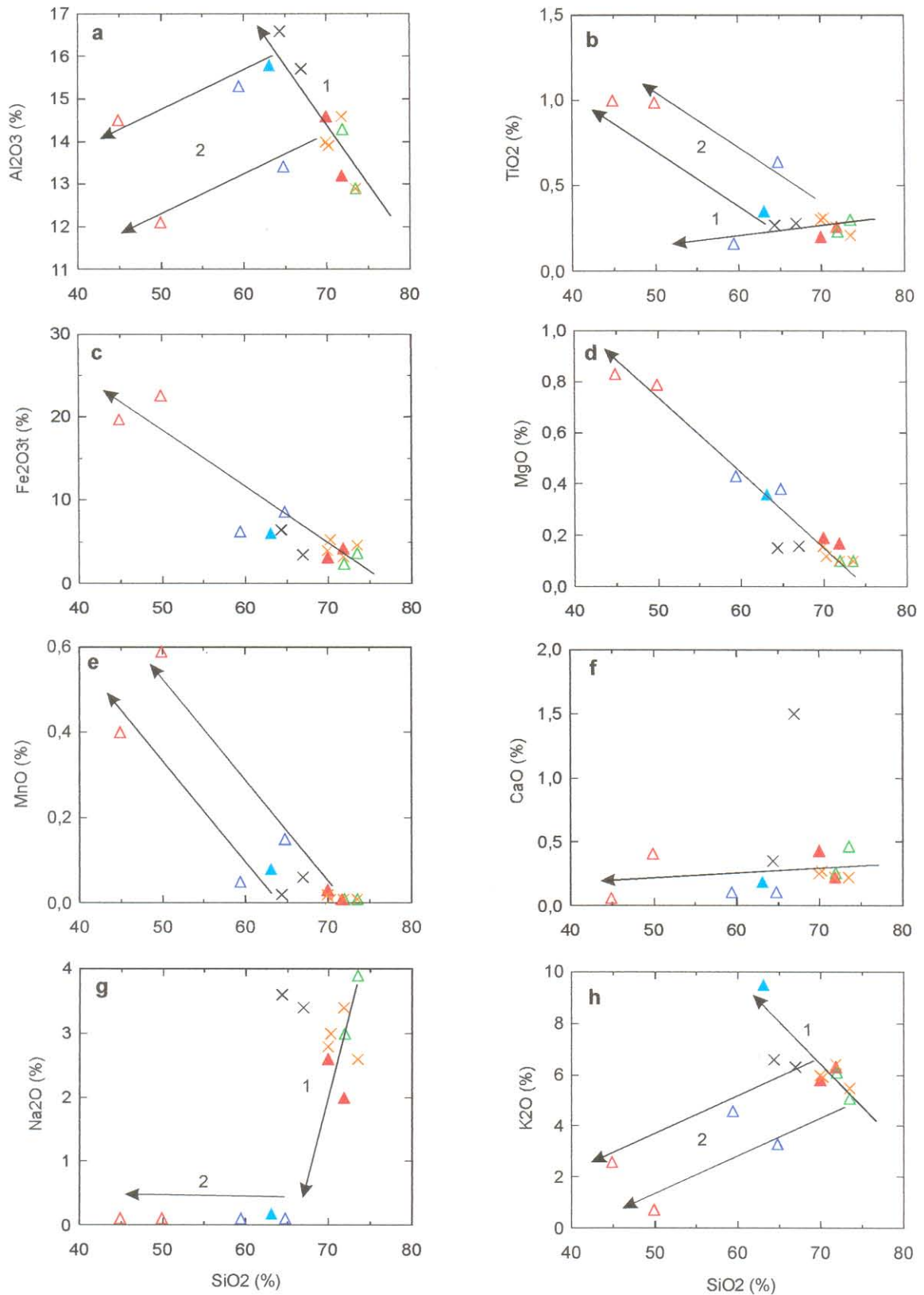
As variações químicas dos diferentes óxidos e elementos-traço em relação à sílica são apresentadas nos diagramas das Figuras 5.7, 5.8 e 5.9. De uma maneira análoga ao Gs1, as mudanças que acompanharam as transformações sofridas pelo granito rapakivi nem sempre formam *trends* contínuos. A análise do comportamento geral dos elementos maiores e traços indica que as variações estão associadas a dois agrupamentos de rochas:

- (1) um agrupamento formado pelas amostras do granito, epi-sienito potássico e epi-sienito potássico greisenizado, eventualmente alinhadas com uma amostra da ZF. Neste mesmo agrupamento, ocorrem as amostras do epi-sienito potássico modificado e epi-sienito potássico brechado, uma vez que, em função de seus teores de SiO₂ muito semelhantes aos do granito, elas plotam junto com as amostras deste último nos diagramas de variação química;
- (2) um segundo agrupamento formado pelas amostras da ZF e da ZC, eventualmente alinhadas com a amostra do epi-sienito potássico greisenizado.

As discussões a seguir levam em conta o comportamento dos elementos ao longo das transformações, e a sua distribuição nos diagramas de variação química, considerando a variação dos conteúdos de SiO₂ como um dos marcadores dos processos hidrotermais.

Tabela 5.2. Análises químicas representativas do granito rapakivi avermelhado (GRP Av), epi-sienito potássico (EpSK), epi-sienito potássico modificado (EpSKmod), epi-sienito potássico brechado (EpSKbrec), epi-sienito potássico greisenizado (EpSKgreis), Gs2/Zona da fengita (Gs2ZF) e Gs2/Zona da clorita (Gs2ZC) - Furo F12 - Maciço Água Boa.

Análise	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Amostra	F12/43,27	F12/43,90	F12/46,56	F12/48,85	F12/52,50	F12/52,90	F12/54,12	F12/55,65	F12/56,15	F12/57,04	F12/57,15	F12/57,55	F12/58,25	F12/61,26	F12/68,70
Litologia	GRP Av	EpSK	EpSKmod	EpSKmod	Gs2/ZF	Gs2/ZF	EpSKmod	EpSKbrec	EpSKbrec	EpSKgreis	Gs2/ZC	Gs2/ZC	EpSK	EpSKmod	GRP Av
Densidade	2,53	2,46	2,57	2,53	2,56	2,41	2,56	2,50	2,50	2,40	2,70	2,76	2,54	2,56	2,60
Óxidos (% em peso)															
SiO ₂	66,90	70,30	69,90	69,90	59,40	64,80	73,50	71,90	70,00	63,10	44,90	49,90	64,00	71,80	73,50
TiO ₂	0,23	0,31	0,30	0,30	0,16	0,64	0,21	0,26	0,20	0,35	1,00	0,99	0,27	0,26	0,30
Al ₂ O ₃	14,30	13,90	14,00	14,00	15,30	13,40	12,90	13,20	14,60	15,80	14,50	12,10	16,60	14,60	12,90
Fe ₂ O _{3t}	2,40	3,50	5,30	4,00	6,20	8,60	4,60	4,20	3,10	6,00	19,70	22,60	6,50	3,20	3,70
MgO	< 0,10	0,16	0,12	0,16	0,43	0,38	0,10	0,17	0,19	0,36	0,83	0,79	0,15	< 0,10	< 0,10
MnO	0,01	0,06	< 0,01	0,02	0,05	0,15	< 0,01	< 0,01	0,03	0,08	0,40	0,59	0,02	0,01	< 0,01
CaO	0,26	1,50	0,27	0,25	0,11	0,11	0,22	0,22	0,43	0,19	0,06	0,41	0,35	0,22	0,47
Na ₂ O	3,00	3,40	3,00	2,80	< 0,10	< 0,10	2,60	2,00	2,60	0,18	< 0,10	< 0,10	3,60	3,40	3,90
K ₂ O	6,10	6,30	5,90	6,00	4,60	3,30	5,50	6,30	5,80	9,50	2,60	0,72	6,60	6,40	5,10
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,13	0,04	0,06	0,06	0,08	0,14	0,48	0,03	0,02	0,05
F	0,06	0,58	0,05	0,05	0,20	0,18	0,04	0,08	0,09	0,07	0,15	0,25	0,10	0,05	0,17
P.F.	0,79	1,44	0,74	1,04	3,38	3,22	0,86	1,25	1,91	2,29	5,66	3,93	1,19	0,75	0,41
Total	99,18	99,85	99,93	98,55	89,85	94,91	100,57	99,64	99,00	97,99	89,94	92,76	99,41	100,71	100,50
O=F	0,03	0,24	0,02	0,02	0,08	0,08	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06	0,11	0,04	0,02	0,07
TOTAL	99,15	99,60	99,91	98,52	89,76	94,83	100,56	99,60	98,96	97,97	89,88	92,65	99,37	100,69	100,42
Elementos-traço (ppm)															
Ba	384	406	390	407	282	195	351	366	382	459	104	52	439	406	339
Rb	536	501	557	582	1237	900	442	698	571	961	406	161	726	652	405
Sr	62	61	67	56	31	36	46	53	51	39	19	24	65	67	60
Zr	386	435	482	521	164	852	282	462	286	489	949	944	390	455	492
Nb	41	33	42	47	25	75	24	34	24	43	88	100	45	29	42
Y	102	96	82	106	106	372	55	93	54	110	191	1067	91	101	113
Ga	33	38	33	39	127	85	26	29	32	40	154	125	39	33	33
Th	< 5	10	19	9	199	138	< 5	14	< 5	18	165	151	10	11	16
U	< 10	15	< 10	< 10	< 10	20	< 10	< 10	< 10	48	31	222	33	10	12
V	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	16	10	< 10	< 10	< 10
Cs	6	< 5	10	60	23	17	19	52	11	30	15	14	140	72	< 5
Sn	73	64	180	74	> 5000	> 5000	360	400	317	839	> 5000	> 5000	355	41	28
S	67	249	51	97	> 5000	4132	92	234	2855	> 5000	> 5000	> 5000	136	< 50	54
Cl	345	274	319	352	< 20	< 20	334	363	267	302	< 20	< 20	261	258	118
Terras Raras (ppm)															
La	50,13	56,34	80,16	80,16	467,80	467,80			66,60	185,40	401,10	512,80	36,18		
Ce	113,20	119,50	165,30	165,30	960,60	960,60			130,00	357,00	823,60	1010,00	74,76		
Nd	36,58	42,41	72,52	72,52	358,80	358,80			46,30	103,90	290,80	377,30	29,36		
Sm	8,09	9,78	16,55	16,55	79,18	79,18			10,07	23,59	56,17	99,34	6,48		
Eu	0,74	0,94	1,49	1,49	4,91	4,91			0,94	1,53	3,66	7,27	0,63		
Gd	5,80	7,88	12,68	12,68	62,52	62,52			7,32	14,39	40,87	106,70	4,81		
Dy	4,58	8,27	12,16	12,16	46,51	46,51			6,30	7,58	33,51	131,90	3,82		
Ho	0,93	1,81	2,44	2,44	9,35	9,35			1,30	1,44	7,02	26,12	1,70		
Er	2,44	5,42	6,43	6,43	24,27	24,27			3,58	3,28	20,65	67,52	1,70		
Yb	1,99	5,28	5,99	5,99	16,05	16,05			3,05	2,14	18,34	48,22	1,42		
Lu	0,33	0,79	0,82	0,82	2,13	2,13			0,45	0,30	2,54	6,07	0,24		
ΣETR	224,81	258,42	376,54	376,54	2032,12	2032,12			275,90	700,55	1698,26	2393,24	160,10		
(La/Yb) _N	17,00	7,20	9,03	9,03	19,67	19,67			14,75	58,61	14,76	7,18	17,20		
(Eu/Eu*) _N	0,33	0,33	0,31	0,31	0,21	0,21			0,33	0,25	0,23	0,22	0,35		



△ Granito rapakivi vermelho ▲ Epi-sienito potássico greisenizado △ Greisen 2 - Zona da fengita
 × Epi-sienito potássico ▲ Epi-sienito potássico brechado △ Greisen 2 - Zona da clorita
 × Epi-sienito potássico modificado

Figura 5.7. Diagramas de variação de Harker de óxidos de elementos maiores em relação ao SiO_2 . Os *trends* coincidentes são aqueles representados em c, d, e, f. Os demais são *trends* contrastantes. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto.

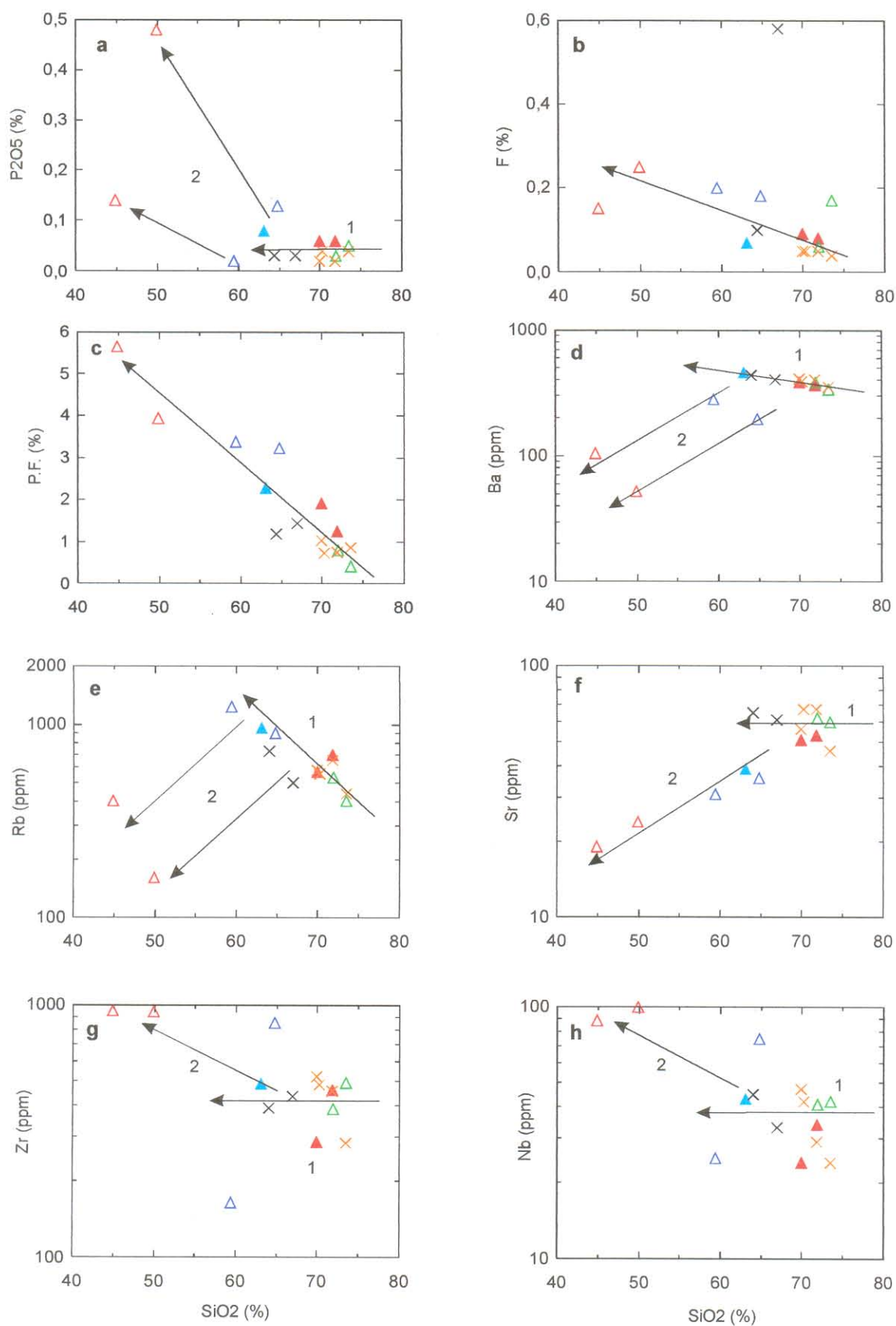


Figura 5.8. Diagramas de variação de Harker de óxidos de elementos maiores e traços em relação ao SiO₂. Os *trends* coincidentes são aqueles representados em b e c. Os demais são *trends* contrastantes. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto. Simbologia de acordo com a Figura 5.7.

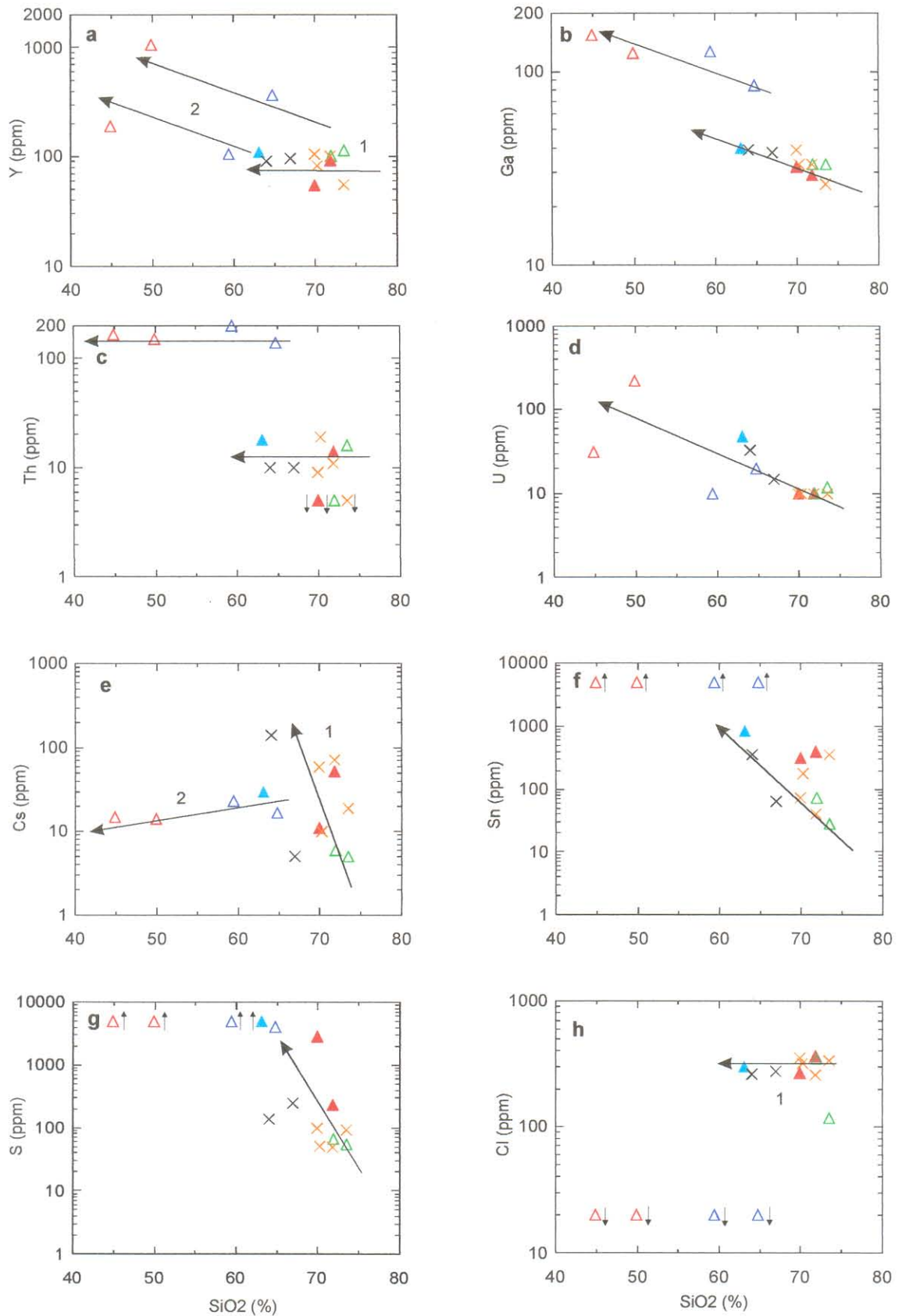


Figura 5.9. Diagramas de variação de Harker de óxidos de elementos-traço em relação ao SiO₂. O *trend* coincidente é aquele representado em d. Os demais são *trends* contrastantes. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto. As setas pequenas ao lado dos símbolos, apontando para baixo ou para cima, representam, respectivamente, valores abaixo ou acima do limite de detecção das análises. Simbologia de acordo com a Figura 5.7.

Fe_2O_3 , MgO , MnO , F , P.F. e U mostram correlação negativa com SiO_2 e exibem aumentos em suas concentrações ao longo das transformações granito \rightarrow greisen (Figuras 5.7c, d, e; 5.8b, c; 5.9d), formando *trends* coincidentes nos diagramas de variação química. Por outro lado, o CaO apresentou tendência à correlação positiva com o SiO_2 , com um leve empobrecimento neste mesmo sentido, com exceção de uma amostra de EpSK, que é mais enriquecida em F do que as outras amostras do EpSK, refletindo a presença de fluorita em cavidades (Figura 5.7f).

Ga , Sn e S também tiveram suas concentrações aumentadas ao longo dos processos de greisenização, porém seus *trends* de enriquecimento não são lineares (Figuras 5.9b, f, g). A avaliação do verdadeiro enriquecimento em S e Sn nas amostras do Gs2 ficou um pouco prejudicada em função das limitações do método analítico utilizado para dosar estes elementos, mas de qualquer maneira foi muito maior do que aquele das amostras do EpSK. O Th aparentemente permaneceu estável durante os processos de epi-sienitização, e foi enriquecido durante a greisenização (Figura 5.9c).

Alguns elementos maiores e traços apresentaram um comportamento ainda mais complexo ao longo do halo de alteração granito \rightarrow epi-sienito \rightarrow greisen. A variação química destes elementos em relação ao SiO_2 forma *trends* contrastantes nos diagramas das Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, e, além disso, estes *trends* ressaltam ainda mais as diferenças químicas entre os processos de epi-sienitização e greisenização. A análise global destas variações demonstra que:

- (a) a epi-sienitização causou um aumento nas concentrações de Al_2O_3 , K_2O (Figuras 5.7a, h), Ba e Rb (Figuras 5.8d, e), e Cs (Figura 5.9e), enquanto que a greisenização resultou no empobrecimento destes mesmos elementos (vide mesmas figuras). Por outro lado, Sr e Cl permaneceram estáveis durante a epi-sienitização e foram empobrecidos durante a greisenização (Figuras 5.8f; 5.9h);
- (b) durante a epi-sienitização o Na_2O foi levemente empobrecido, sendo que as amostras do EpSKmod e EpSKbrec apresentaram um empobrecimento relativamente maior (Figura 5.7g). Zr e Nb permaneceram estáveis, mas algumas amostras do EpSKmod e EpSKbrec mostram valores menores do que os do granito (Figuras 5.8g, h). O Na_2O também foi bastante empobrecido no Gs2 (Figura 5.7g), mas Zr e Nb foram enriquecidos (Figuras 5.8g, h). P_2O_5 não apresenta variações ao longo da epi-sienitização (Figura 5.8a), mas enriqueceu-se ao longo da greisenização.

Para uma melhor avaliação das variações daqueles elementos com comportamento mais complexo ao longo dos processos de greisenização e epi-sienitização, construíram-se alguns diagramas confrontando a variação de elementos-traço (ou razões) entre si, ou em

relação a álcalis e TiO_2 . Estes diagramas revelam, em geral, *trends* opostos nos estágios de epi-sienitização e greisenização (Figura 5.10), tornando ainda mais clara a maneira como estes componentes se comportam nos dois processos hidrotermais, individualmente. Além disso, os *trends* relacionados às amostras do Gs2 reforçam a hipótese de que o fluido responsável pela formação da ZC é um fluido residual proveniente do sítio de formação da ZF, ou seja, que ambas foram formadas a partir de um mesmo fluido original, que se modifica devido à interação com o granito. Isto é sugerido pela linearidade entre as amostras representativas dessas duas zonas mineralógicas.

A mobilidade destes elementos no furo F12 está relacionada às principais mudanças mineralógicas que ocorreram ao longo dos dois processos hidrotermais. Aumentos localizados em K_2O , Al_2O_3 , Ba e Rb estão associados à neo-formação de feldspato potássico e à precipitação de adularia nos epi-sienitos potássicos e o decréscimo observado destes elementos nos greisens está vinculado à desestabilização dos feldspatos pelos fluidos responsáveis pela greisenização. As diferenças composicionais entre a ZF e a ZC são resultantes, provavelmente, em grande parte das diferentes concentrações dos componentes presentes nos fluidos que geraram as duas zonas. Assim, os conteúdos relativamente maiores de K_2O , Al_2O_3 , Rb, Ba, Sr e Cs na ZF resultariam de sua concentração elevada no fluido e da sua incorporação na estrutura da fengita, enquanto que os teores mais altos em TiO_2 , Fe_2O_3 (Fe total), MgO, MnO, Zr, Nb, Y, Th e U na ZC estão associados às maiores concentrações destes elementos nos fluidos e à sua incorporação na estrutura da clorita, em função da sua maior disponibilidade no fluido residual proveniente do sítio de formação da ZF. O empobrecimento em Na_2O é comum aos dois processos, e está associado à desestabilização dos feldspatos magmáticos, mas foi muito mais acentuado durante a greisenização.

5.3.2 – Geoquímica dos elementos Terras Raras

Os padrões de ETR de amostras do granito rapakivi cinza (GRP) e avermelhado (GRP Av), epi-sienito potássico (EpSK), epi-sienito potássico modificado (EpSKmod), epi-sienito potássico brechado (EpSKbrec), epi-sienito potássico greisenizado (EpSKgreis), greisen 2 – zona rica em fengita (Gs2/ZF) e greisen 2 – zona rica em clorita (Gs2/ZC) são apresentados na Figura 5.11.

A avaliação qualitativa da mobilidade das terras raras neste sítio hidrotermal foi feita utilizando-se a amostra do GRP (F2/23,87 m) como referência. Esta mesma amostra foi utilizada como o protólito nos cálculos de balanço geoquímico de massa, conforme será discutido adiante. Uma vez que o granito rapakivi avermelhado também foi afetado pelos processos hidrotermais, não seria aconselhável considerá-lo representativo da composição original do granito. Apesar da amostra F12/43,27 m não ser a mais representativa do GRP Av

no furo F12, uma vez que ela contém quartzo secundário em cavidades, o seu conteúdo em ETR é muito similar ao da amostra do GRP (F2/23,87 m), como pode ser constatado na Figura 5.11b.

Os padrões de ETR das várias amostras do epi-sienito potássico são apresentados na Figura 5.11a. Os epi-sienitos tiveram um enriquecimento bem menor nos ETR do que os greisens, mas os seus espectros apresentam algumas diferenças entre si. O EpSK greisenizado (F12/57,04 m) é a amostra com o maior fracionamento das terras raras, com valor de $(La/Yb)_N = 58,61$, e com a anomalia mais pronunciada de Eu, $(Eu/Eu^*)_N = 0,25$. À exceção de uma amostra, que foi empobrecida em todos os elementos em relação ao granito, todas as outras se enriqueceram nas terras raras, mas com comportamentos diferenciados entre os ETRL e ETRP. A amostra do EpSK modificado (F12/48,85 m) é a que apresenta o maior enriquecimento dos ETR das variedades de EpSK analisadas, principalmente das terras raras pesadas.

O espectro da amostra da ZF é similar aos do GRP e GRP Av (Figura 5.11b), porém é um pouco mais fracionado, $(La/Yb)_N = 19,67$, e apresenta uma anomalia negativa de Eu mais pronunciada, $(Eu/Eu^*)_N = 0,21$. Seu enriquecimento em ETR foi muito grande ($\Sigma ETR = 2032,12$), e aparentemente uniforme entre os ETRL e ETRP, à exceção do Eu, Yb e Lu, cujas variações foram relativamente menores.

Os padrões de ETR das amostras da ZC são menos fracionados do que os do GRP e GRP Av (Figura 5.11c), principalmente o da amostra F12/57,55 m, com valor de $(La/Yb)_N = 7,18$. Suas anomalias negativas de Eu são pronunciadas, $(Eu/Eu^*)_N = 0,22$ a $0,23$, e similares a da ZF. Apesar das duas amostras da ZC apresentarem um grande enriquecimento em ETR, quando comparadas ao granito, ambas mostram um comportamento diferenciado entre si, principalmente em relação aos ETRP, conforme será discutido adiante.

Da mesma forma que a avaliação qualitativa realizada nas amostras do furo F2, foram construídos diagramas com valores de ETR de amostras de greisens e epi-sienitos potássicos normalizados em relação ao granito.

Os epi-sienitos potássicos apresentaram uma mobilidade dos ETR bem menor do que os greisens. Os espectros de suas amostras, normalizados em relação ao GRP, são apresentados na Figura 5.12a. Contudo, alguns aspectos chamam a atenção:

- (a) o empobrecimento em todas as terras raras observado na amostra F12/58,25 m. Contudo, observa-se que houve um empobrecimento relativamente maior das terras raras leves. Esta amostra encontra-se intensamente oxidada, o que sugere que as fases concentradoras dos ETR podem ter sido afetadas por estes processos de oxidação de mais baixa temperatura. Isto gera algumas incertezas quanto ao comportamento dos ETR, uma vez que as evidências geológicas sugerem a superposição de um evento hidrotermal tardio no EpSK;

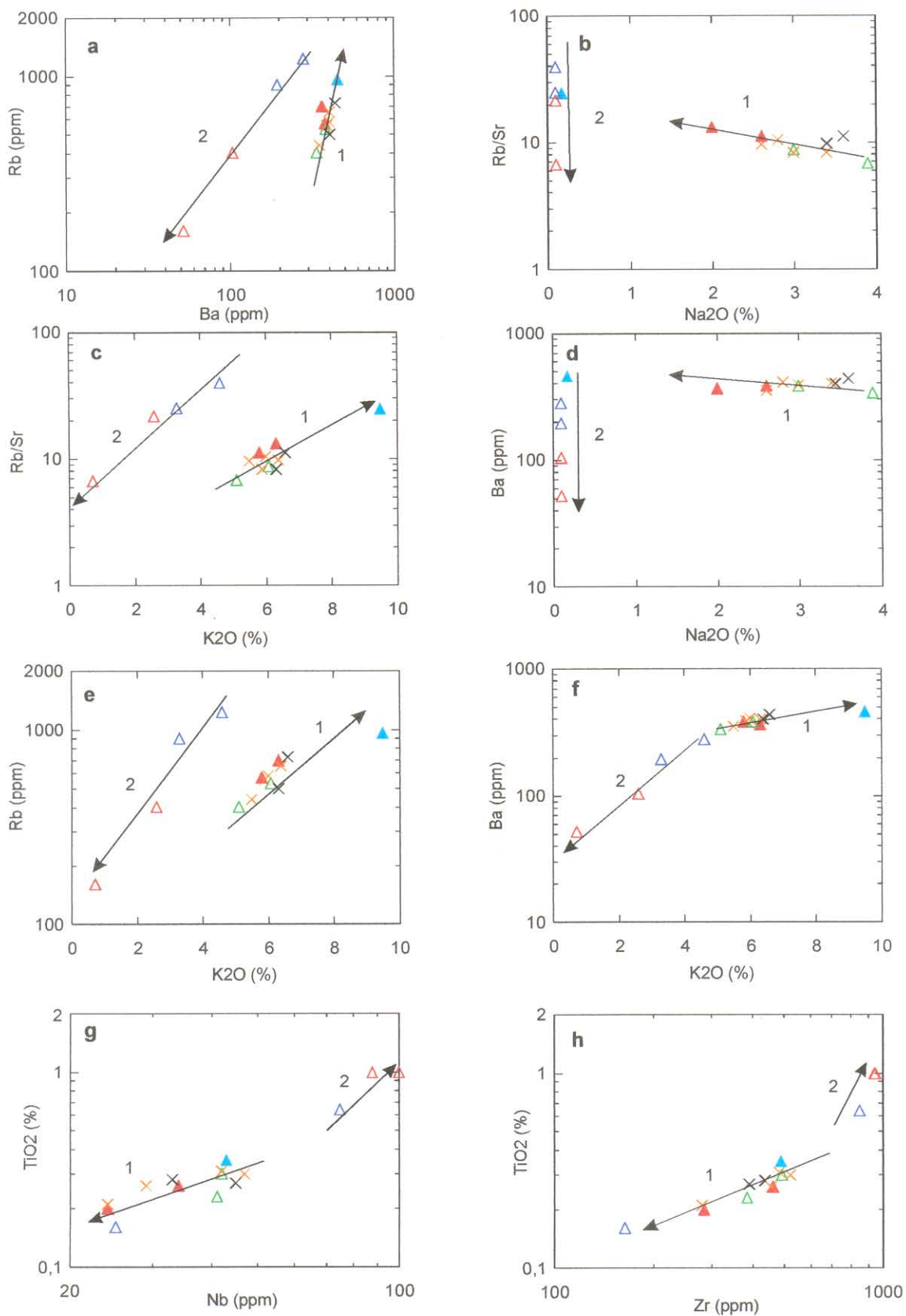


Figura 5.10. Diagramas de variação de elementos-traço em relação a maiores. As linhas representam os *trends* identificados. Os números 1 e 2 representam os agrupamentos de rochas conforme descritos no texto. Simbologia de acordo com a Figura 5.7.

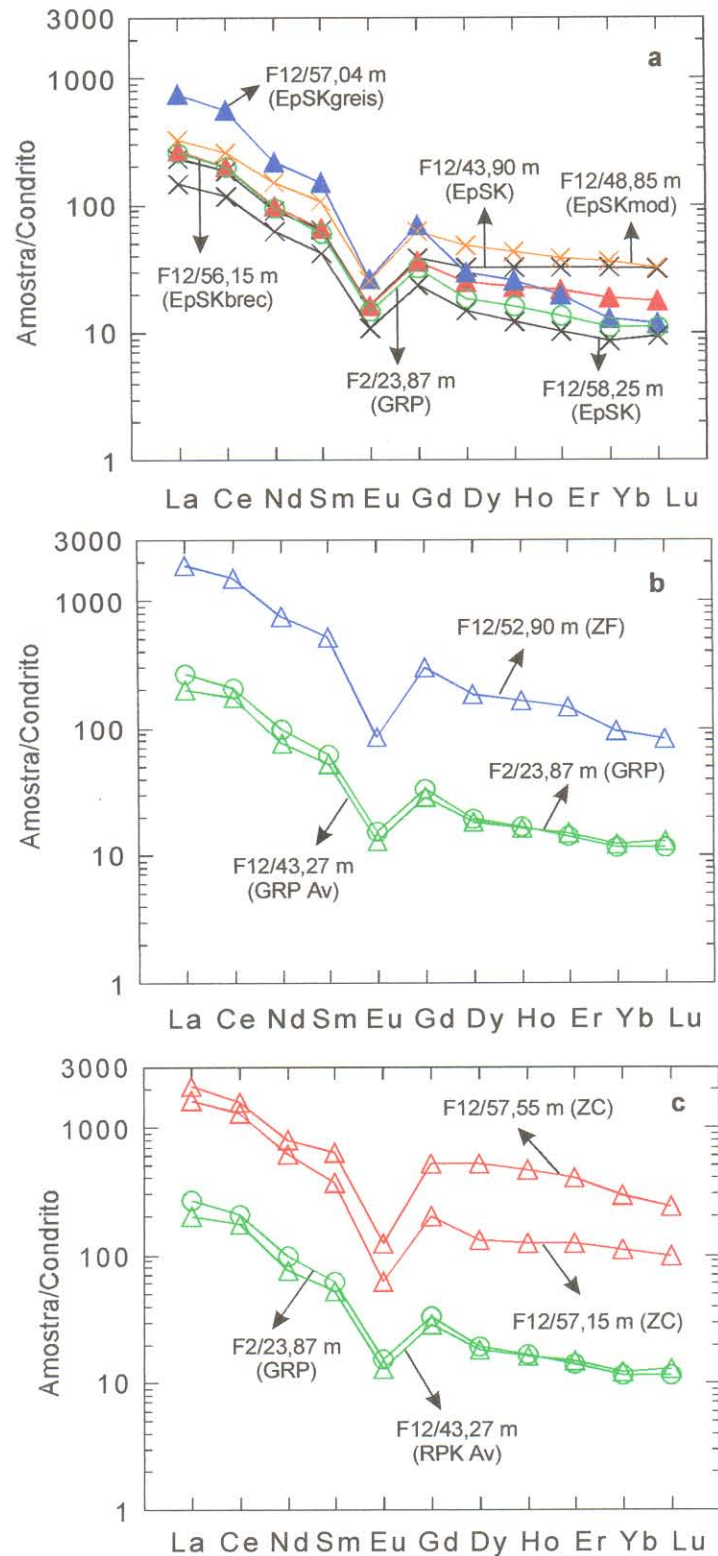


Figura 5.11. Padrões de ETR de: a. amostras das variedades de epi-sienito potássico comparadas com a amostra do granito rapakivi cinza (F2/23,87 m); b. amostras do granito rapakivi avermelhado (GRP Av) e do Gs2/zona rica em fengita (ZF), comparadas com a amostra do granito rapakivi cinza (F2/23,87 m); c. amostras do Gs2/zona rica em clorita (ZC) e do granito rapakivi avermelhado (GRP Av) comparadas com a amostra do granito rapakivi cinza (F2/23,87 m). Valores normalizados segundo o condrito de Evensen et al.

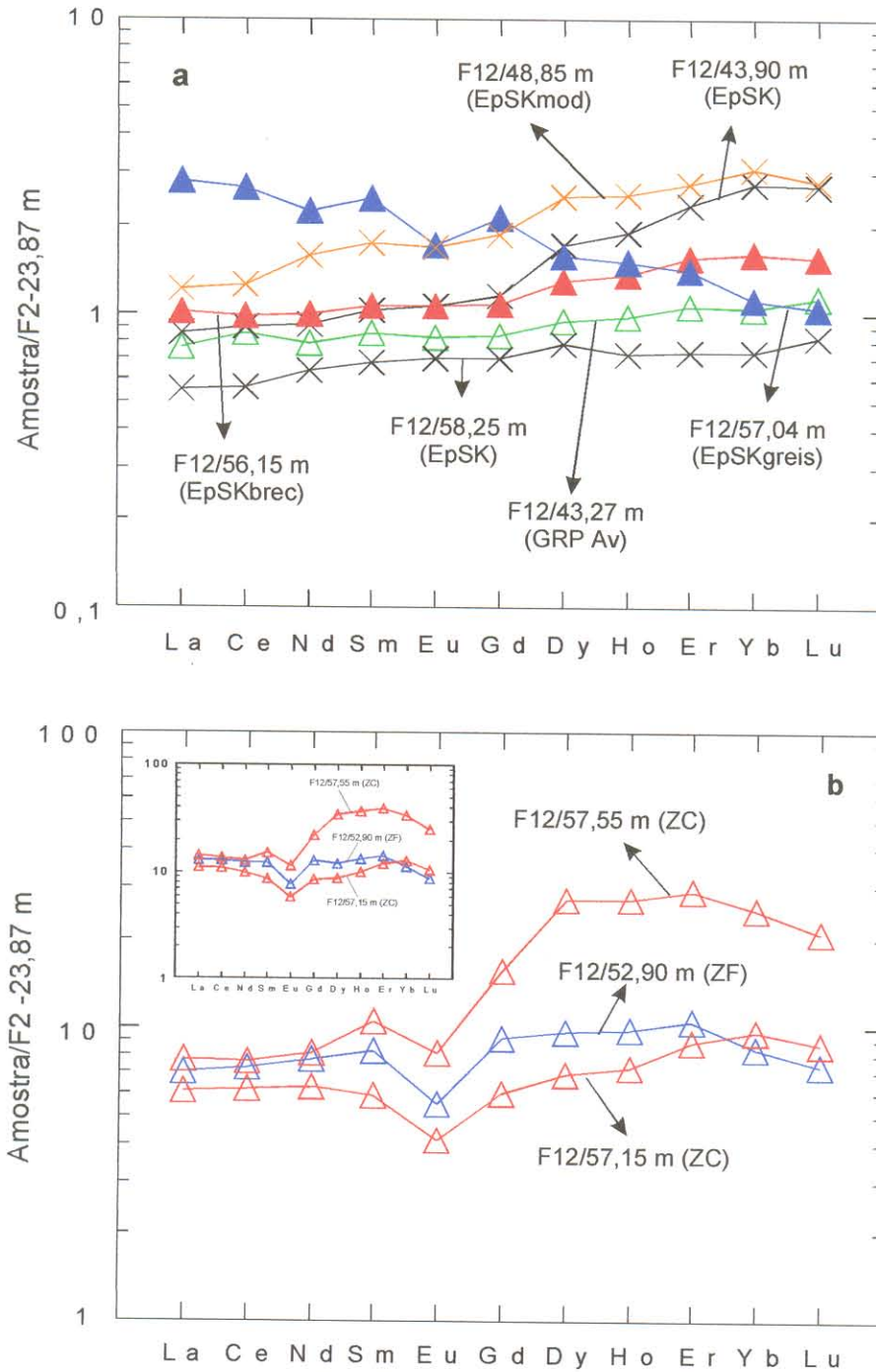


Figura 5.12. **a.** Diagrama de ETR de amostras do EpSK e do granito rapakivi avermelhado (GRP Av) normalizadas em relação ao granito rapakivi cinza (F2/23,87 m.); **b.** Diagrama de ETR de amostras da ZF e ZC normalizadas em relação ao granito rapakivi cinza (F12/43,27 m). O detalhe no canto superior esquerdo representa a normalização das amostras em relação ao EpSK (F12/58,25m). Simbologia de acordo com a Figura 5.11.

- (b) o maior enriquecimento relativo em ETRP mostrado pelas amostras F12/43,90 m e F12/48,85 m está provavelmente associado à ocorrência de zircão em cavidades na rocha (neo-formação ?);
- (c) o espectro da amostra do epi-sienito potássico greisenizado (57,04 m) demonstra um enriquecimento maior nos ETRL do que nos ETRP, com um leve empobrecimento em Lu.

Os espectros das amostras da ZF e ZC, normalizados em relação ao GRP, são apresentados na Figura 5.12b. Enquanto a amostra 57,15 m (ZC) apresenta um enriquecimento uniforme dos ETRL e ETRP, com exceção de Eu, menos enriquecido, e de Yb e Lu, cujo enriquecimento foi um pouco maior, a amostra 57,55 m (ZC) teve um enriquecimento das terras raras intermediárias a pesadas (Gd até Lu) muito maior do que os seus ETRL. Por outro lado, a amostra 52,90 m (ZF) apresenta um padrão similar ao da amostra 57,15 m (ZC), diferenciando-se dela nos ETRP, uma vez que Yb e Lu tiveram um enriquecimento menor em relação ao granito.

As amostras da ZF e ZC também foram normalizadas em relação ao EpSK (F12/58,25 m), haja vista que o balanço geoquímico de massa dos processos de formação do greisen 2 foi realizado em relação ao epi-sienito potássico, conforme será visto adiante. Os espectros resultantes (detalhe no canto superior esquerdo da Figura 5.12b) demonstram que o padrão de enriquecimento se mantém o mesmo, porém com uma magnitude um pouco maior, quando comparado ao GRP.

O enriquecimento ou empobrecimento dos ETR das amostras estudadas é dependente de vários fatores que influenciam o comportamento destes elementos nos sistemas hidrotermais, tais como composição da rocha original, grau de interação rocha-fluido, propriedades físico-químicas do fluido (pH, Eh, concentração de F⁻ ou Cl⁻), assembléia de minerais secundários, dentre outros (Taylor & Fryer 1980; Alderton et al. 1980; Corey & Chatterjee 1990). Em linhas gerais, a solubilidade e mobilidade dos ETR é fortemente dependente da abundância e do tipo de ânions complexadores presentes nos fluidos hidrotermais, dentre os quais destacam-se Cl, F e CO₂ (Schade et al. 1989). Experimentos demonstram que o Cl é um agente complexador de ETRL e Eu (Flynn & Burnham 1978), enquanto que a mobilização preferencial dos ETRP é explicada por complexos de F ou CO₂.

A análise global dos dados e variações químicas dos elementos maiores, traços e terras raras nas amostras da zona de ocorrência do Gs2 fortalece as seguintes hipóteses:

- (1) apesar das peculiaridades de cada processo hidrotermal, a greisenização aparentemente se superpõe à epi-sienitização do granito rapakivi cinza, e é responsável pela maior mobilidade dos ETR, provavelmente devido à natureza do fluido e às altas razões fluido-rocha neste sítio de formação do Gs2;

- (2) tanto a epi-sienitização quanto a greisenização ocorrem com uma diminuição nos conteúdos de SiO_2 do granito, o que é inicialmente ocasionado pela lixiviação hidrotermal do quartzo magmático no processo de epi-sienitização. A intensa formação de filossilicatos, uma das principais assinaturas do Gs2, é propiciada por altas razões fluido-rocha, mas este processo ocorre a baixas concentrações de F;
- (3) o estabelecimento de um halo de alteração granito \rightarrow epi-sienito potássico \rightarrow greisen 2 \rightarrow epi-sienito potássico modificado \pm epi-sienito potássico greisenizado é bastante compatível com as mudanças químicas observadas nos diversos diagramas de variação de Harker em relação à sílica. Os processos de silicificação, via preenchimento de cavidades por quartzo secundário e a greisenização periférica dos epi-sienitos potássicos em contato com a zona rica em fengita ou com a zona rica em clorita, são nitidamente processos tardios, de mais baixa temperatura;
- (4) a diferente mobilidade dos ETR apresentada pelos epi-sienitos potássicos e greisens sugere que os fluidos hidrotermais presentes durante a sua formação continham ânions complexadores de natureza diversa, o que pode ter resultado de diferenças composicionais, ou mesmo até de proveniências distintas;
- (5) as relações genéticas entre a ZF e a ZC não parecem tão evidentes quanto aquelas estabelecidas entre a ZS e a ZT na zona de ocorrência do Gs1. No entanto, a hipótese de que a ZC tenha se formado a partir de um fluido residual proveniente da ZF parece coerente, em função do comportamento químico dos seus elementos ao longo desta transição.

5.4 – COMPARAÇÃO DOS *TRENDS* DE ALTERAÇÃO DOS GREISENS E EPI-SIENITOS POTÁSSICOS

Os greisens e epi-sienitos potássicos foram plotados em um diagrama Q-F (La Roche 1964), juntamente com seus granitos encaixantes, para uma avaliação conjunta das variações químicas e dos *trends* de alteração hidrotermal ao longo dos processos de greisenização e epi-sienitização potássica (Figura 5.13). No mesmo diagrama foram lançadas amostras dos granitos e epi-sienitos sódicos associados à fácies biotita-granito (Costi et al. 2002), para comparação.

As composições do granito rapakivi cinza e avermelhado caem próximas da linha Q-F, e em relação ao biotita-granito elas demonstram valores relativamente menores de Q. O *trend* de alteração 1 está associado à transformação do GRP para o GfcGs e deste para o GftGs. Este processo ocorre com pequenas variações em K_2O , mas com um forte empobrecimento em

Na₂O. O *trend* 2 marca a formação do greisen 1, através de um forte enriquecimento em sílica e uma grande remoção de K₂O e Na₂O. Os conteúdos de K₂O relativamente mais altos do greisen 1 da zona rica em siderofilita fazem com que seus pontos plotem mais próximos do *trend* de muscovitização representado no diagrama. A grande diferença nos teores de K₂O entre o greisen 1 e o agrupamento formado pelas amostras do granito e granitos greisenizados é resultante do desaparecimento dos feldspatos do granito, gerando uma descontinuidade química marcante entre o granito e a zona greisenizada.

O processo de dessilicificação do GRP, característico dos estágios iniciais da epi-sienitização, fica bem marcado pelo *trend* 3, causando o deslocamento vertical das composições com uma diminuição dos valores de Q. As duas amostras plotadas representam as composições mais próximas do epi-sienito potássico, sem enriquecimento posterior significativo em SiO₂.

A formação do greisen 2, superimposto ao EpSK, ocorre com uma redução muito grande nos conteúdos de Na₂O, porém o K₂O apresenta um empobrecimento relativamente menor na ZF em função da formação da fengita. O *trend* 4, formado pelas amostras da ZF e da ZC com os valores mais altos em Q, demonstra que os fluidos residuais formadores da ZC eram relativamente mais empobrecidos em SiO₂ e K₂O do que aqueles responsáveis pela geração da ZF. As outras duas amostras da ZF e ZC, com valores menores de Q, estão dispostas ao longo do *trend* 4a, juntamente com o epi-sienito potássico brechado, porém as variações químicas entre elas também devem ser avaliadas da mesma forma que no *trend* 4. Por outro lado, as amostras do epi-sienito potássico brechado indicam que o *trend* de alteração 4a é marcado por um aumento nos conteúdos de SiO₂ e K₂O, este último devido à neoformação de adularia. Este processo está associado aos estágios mais tardios da silicificação, provavelmente em decorrência de reativação de zonas de maior fraturamento no sítio do greisen 2 e EpSK.

O *trend* 5 está associado à greisenização do EpSK, e a um evento de formação de adularia em grande quantidade. O EpSKgreis apresenta o maior conteúdo de K₂O registrado em toda a área estudada (9,5% K₂O), e suas relações de contato sugerem que este enriquecimento pode ter sido causado por um fluido modificado, proveniente da zona rica em clorita adjacente. Uma vez que o K não é fixado nas fases minerais formadas no Gs2/ZC, o fluido torna-se saturado neste componente, formando adularia e sericita no epi-sienito encaixante. Um processo similar aparentemente foi responsável pela formação dos epi-sienitos potássicos adjacentes aos epi-sienitos sódicos na fácies biotita-granito do Granito Água Boa (Costi et al. 2002), cujas amostras podem ser observadas no diagrama da Figura 5.13.

O *trend* 6 marca o estágio de preenchimento de cavidades, ao longo do processo de silicificação tardia no sítio de formação dos epi-sienitos potássicos e do greisen 2. A disposição

vertical das amostras em direção ao vértice Q ilustra o enriquecimento em quartzo secundário neste processo, resultando em composições muito próximas da composição original do granito rapakivi (GRP).

Os principais processos hidrotermais dominantes na área estudada ficam bem caracterizados no diagrama Q-F (Figura 5.13), demonstrando que fluidos de composição diferente foram responsáveis pela formação dos greisens e epi-sienitos potássicos. Se, por um lado, os greisens se formam pela total desestabilização dos feldspatos magmáticos, e sua substituição por filossilicatos, topázio e quartzo, os epi-sienitos são produtos da dessilicificação do granito rapakivi, com posterior precipitação de feldspatos hidrotermais. A formação do greisen 1 foi devida a fluidos com alta atividade de F, e muito saturados em SiO_2 , capazes de gerar rochas ricas em quartzo. Por outro lado, os fluidos dominantes na área de ocorrência do EpSK e greisen 2, inicialmente subsaturados em SiO_2 , causaram a dessilicificação do granito em um primeiro momento, e podem ter sido responsáveis pela formação da zona rica em fengita, através de um processo de interação fluido-rocha. Os fluidos residuais desta interação são responsáveis pela formação da zona rica em clorita, bem como pela formação de adularia e sericita nos EpSKgreis adjacentes. A silicificação tardia é, em parte, contemporânea à formação de quartzo no greisen 2, e modifica a composição dos epi-sienitos potássicos, pelo enriquecimento em SiO_2 nestas rochas.

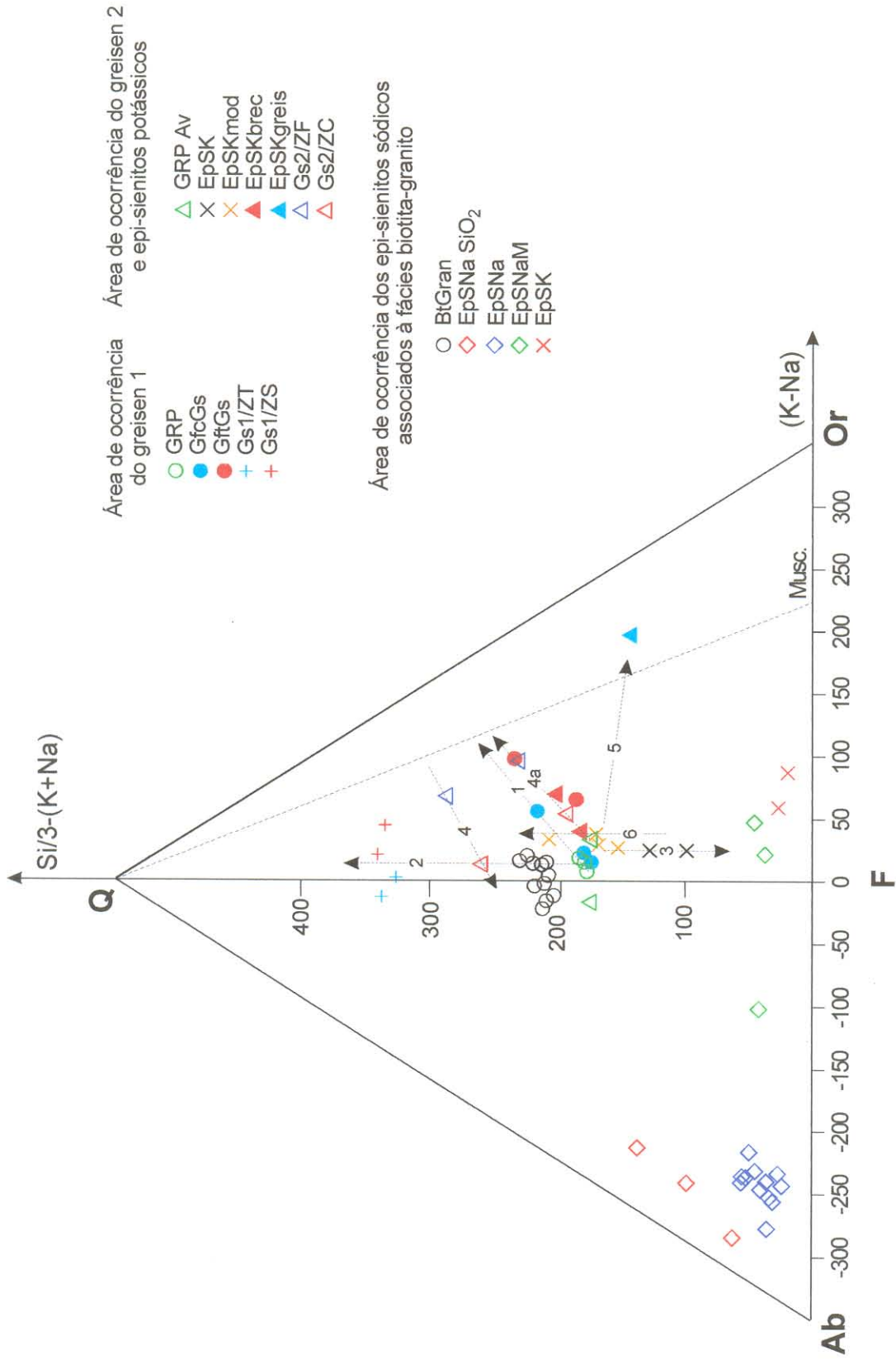


Figura 5.13. Distribuição das amostras de granitos, greisens e epi-sienitos potássicos associados à fácies granito rapakivi no diagrama Q-F de La Roche (1964), adaptado de Cathelineau (1986). Amostras de granitos, epi-sienitos sódicos e epi-sienitos potássicos associados à fácies biotita-granito foram lançadas para comparação. As simbologias das amostras das áreas de ocorrência dos greisens 1 e 2 e epi-sienitos potássicos são de acordo com as Figuras 5.1 e 5.7. BtGran: biotita-granito; EpSNa SiO₂: epi-sienito sódico rico em sílica; EpSNaM: epi-sienito sódico micáceo; EpSK: epi-sienito potássico (Costi et al. 2002). Trends de alteração 1 a 6 conforme descritos no texto.

5.5 – BALANÇO GEOQUÍMICO DE MASSA

5.5.1 – Introdução

Nos estudos de rochas alteradas por metassomatismo, as questões mais imediatas dizem respeito à natureza da rocha original e aos “ganhos e perdas” de material necessários para produzir a rocha alterada. Através de um cuidadoso estudo das relações de campo e da petrologia das rochas de uma área, pode-se determinar um “equivalente menos alterado”, que passa a ser considerado como o “protólito” para o cálculo de balanço de massa. Esta é, provavelmente, a principal etapa no estudo de um processo hidrotermal. Uma vez que isto tenha sido feito, o próximo passo é considerar em que base se deram os ganhos e perdas que deram origem à rocha alterada. Em alguns casos a hipótese de volume constante funciona bem; em outros casos, considera-se Al_2O_3 ou outros componentes que tenham se comportado de uma forma relativamente imóvel, como referência.

Um dos aspectos mais marcantes nos estudos de balanço de massa é o de que nunca se pode ter a certeza de que a rocha alterada teve alguma vez exatamente a mesma composição da rocha considerada como o protólito nos cálculos. Outra característica própria desta abordagem é que, em geral, somente pode ser estudado o produto final de todo o processo, não permitindo o cálculo de um estágio intermediário, o que traz implícita grandes incertezas composicionais, principalmente quando estamos lidando com processos hidrotermais complexos.

Nestes estudos, normalmente se utiliza a noção de mobilidade geoquímica relativa dos componentes das rochas, para se calcular as mudanças de massa efetivas durante os processos. Uma prática comum é assumir que certos elementos de baixa solubilidade são imóveis, tais como Al, Zr, Ti ou ETR. Sendo a solubilidade destes elementos normalmente muito baixa, uma quantidade de fluidos irrealisticamente grande seria necessária para mudar significativamente suas concentrações nas rochas, o que os torna virtualmente imóveis. Este argumento é baseado em determinações experimentais das solubilidades destes elementos em fluidos aquosos simples e em cálculos teóricos.

Nesta seção, realizou-se os cálculos de perdas e ganhos absolutos de elementos maiores, traços e ETR que ocorreram ao longo dos processos de formação do greisen 1, no furo F2, e do greisen 2 e epi-sienitos potássicos no furo F12, a partir do granito rapakivi. Para tanto, foram utilizados dois dos métodos disponíveis atualmente na literatura, os quais serão sucintamente descritos a seguir.

Cabe aqui ressaltar que os resultados obtidos através destes cálculos ficaram um pouco prejudicados em função dos problemas existentes nos fechamentos das análises químicas dos greisens, principalmente do Gs2, conforme as Tabelas 5.1 e 5.2. Nestas tabelas, observa-se que várias amostras de greisens possuem concentrações de Sn e S acima do limite de detecção dos métodos utilizados para dosá-los, o que sem dúvida causou os problemas analíticos.

5.5.2 – Método clássico de Gresens

Segundo Gresens (1967) os ganhos e perdas reais que ocorrem nas alterações metassomáticas não podem ser obtidos sem um conhecimento das relações entre as mudanças nas composições e nos volumes que acompanham estes processos. O autor apresenta um conjunto de equações que possibilita cálculos de perdas e ganhos tanto em minerais quanto em rochas, utilizando-se para tanto de análises químicas em rocha total e densidades medidas.

Quando se compara duas rochas, é necessário assumir ou conhecer a mudança no volume da rocha original, ou o comportamento geoquímico de um dos componentes da rocha, a fim de se resolver o problema. Numa reação metassomática do tipo rocha A → rocha B, também é necessário saber se os constituintes que estão sendo adicionados ou removidos, estão realmente entrando ou deixando o sistema, e se eles modificam o volume do sistema como um todo.

Com base nessas premissas, Gresens estabeleceu uma equação que permite calcular as variações da composição e de volume de uma rocha alterada (B), em relação a 100g de rocha original (A):

$$X_n = [fv \cdot (d_B/d_A) \cdot C_n^B - C_n^A] \cdot a \quad (5.1),$$

onde:

a = massa de referência da rocha original. Considerando-se $a = 100g$, valor conveniente uma vez que as análises químicas são calculadas para 100% em peso, pode-se calcular as perdas e ganhos (em g) de um componente n em relação a 100g de rocha original;

d_A e d_B = densidades da rocha original (protólito) e alterada, respectivamente;

C_n^B e C_n^A = quantidade em gramas ou em ppm do componente n em 100g de rocha alterada B e em 100g de rocha original A, respectivamente;

fv = fator de volume, representado pela variação de volume devida à alteração. Quando $fv=1$, a substituição é volume-a-volume; $fv>1$ a substituição ocorreu com um ganho de volume, e quando $fv<1$, o processo se deu com uma perda de volume;

X_n = quantidade em gramas ou ppm do componente n perdido ou ganho quando da alteração de 100g da rocha original.

Em muitas situações geológicas, pode não haver evidências texturais ou de campo seguras para se assumir um valor para f_v , levando à indefinição ou imprecisão dos valores de X_n . Segundo Gresens, diagramas composição-volume (C-V) podem ser usados para se deduzir um possível valor para f_v . Em muitos processos metassomáticos é esperado que alguns componentes sejam imóveis. Assim, nos diagramas C-V é mostrada para cada componente uma relação entre X_n e um conjunto arbitrário de valores de f_v , o que resulta em um conjunto de retas se intersectando. Onde as linhas para um ou mais componentes intersectam $X_n=0$ em, ou próximo de, um valor comum de f_v , este valor é escolhido como o fator de volume da alteração. Isto implica assumir que tais componentes são relativamente imóveis na alteração. Mudanças nas quantidades dos componentes móveis são então calculadas ou lidas no gráfico.

Um outro aspecto importante levantado no trabalho de Gresens é a comparação de razões de componentes. Uma rápida avaliação destas razões, obtidas a partir das análises químicas da rocha original e alterada, pode comprovar se houve mudança na razão entre dois componentes durante a alteração do protólito. Assim, por exemplo, o decréscimo na percentagem de um componente em uma rocha alterada, relativo à rocha original, poderia significar que o componente foi realmente removido ou que outros componentes foram adicionados.

As principais conclusões em relação a este método são:

- a) a premissa básica de Gresens é de que alguns componentes provavelmente se comportam como imóveis nos processos de alteração. Se eles puderem ser identificados, podem ser usados para estabelecer qualquer mudança de volume que ocorra no processo. Ganhos e perdas dos outros componentes podem então ser calculados, assumindo que a mudança de volume é um fator comum ao comportamento de todos os componentes;
- b) sem uma incontestável evidência geológica sobre as relações de volume ao longo do processo, ou sobre o comportamento geoquímico exato de pelo menos um dos componentes da rocha, tem-se que assumir um valor para um destes dois parâmetros;
- c) o método depende muito também da qualidade das análises químicas. Para um tratamento rigoroso, deveria se conhecer os desvios padrões para cada elemento nas análises e considerá-los durante os cálculos. Pequenas “perdas ou ganhos” podem realmente ser indetermináveis em função de erros analíticos.

5.5.3 - Método Isocon ou do diagrama das isóconas

Este método foi proposto por Grant (1986), a partir do rearranjo da equação básica de Gresens (1967), em uma relação linear entre a concentração de um componente na rocha alterada e sua concentração na rocha original.

Antes da dedução das equações deste método, Grant ressalta que a equação de Gresens, na verdade, refere-se mais à massa do que a volume. Utilizando uma notação diferente daquela de Gresens, chega às seguintes equações:

$$C_i^A = M^O/M^A \cdot (C_i^O + \Delta C_i) \quad (5.2),$$

considerada como sua equação básica, e

$$\Delta M_i = [(M^A/M^O) \cdot C_i^A - C_i^O] \cdot M^O \quad (5.3),$$

onde:

M^O e M^A = massas contidas em um mesmo volume de rocha, no protólito e seu equivalente alterado, respectivamente;

ΔM_i = ganho ou perda de massa de um componente i relativo à massa de referência;

C_i^O e C_i^A = concentração de um componente i antes e após a alteração, respectivamente;

ΔC_i = mudança em massa de um componente i durante a alteração, relativa à massa inicial do sistema.

Desta forma, Grant coloca que para cada componente há uma equação da mesma forma de sua equação básica, na qual (M^O/M^A) é constante. Se é possível identificar em particular aqueles componentes (imóveis) para os quais $\Delta C_i = 0$, pode-se obter esta razão, resolvendo-se uma série de equações da forma $C_i^A = (M^O/M^A)C_i^O$.

Isto é feito com facilidade graficamente, plotando-se os dados analíticos C_i^A contra C_i^O . Os componentes imóveis geram, a partir da origem, uma reta de inclinação (M^O/M^A) , que é a razão fundamental de massas equivalentes antes e após a alteração. Esta linha, para a qual $\Delta C_i = 0$, pode ser denominada uma isócona, isto é, uma linha conectando pontos de igual concentração geoquímica (Gary et al. 1974). A isócona é facilmente determinada por inspeção visual, o que envolve o melhor ajuste (*best fit*) de uma reta através de uma série de pontos. A equação da isócona é, então, $C^A = (M^O/M^A)C^O$. Os ganhos e perdas dos componentes (móveis) são dados pelo deslocamento dos pontos de todos os outros componentes em relação à isócona de referência.

Durante a avaliação quantitativa das perdas e ganhos ocorridas durante um processo hidrotermal, pode-se utilizar três isóconas de referência, sendo que para cada qual será calculada uma equação:

(a) considerando que o processo ocorreu com Al_2O_3 constante, a equação da isócona é

$$C^A = (C_{Al_2O_3}^A / C_{Al_2O_3}^O) C^O \quad (5.4);$$

(b) considerando que o processo ocorreu sem mudança na massa da rocha original (massa constante), onde

$$C^A = C^O \quad (5.5);$$

(c) considerando que o processo ocorreu sem mudanças de volume (volume constante), onde a equação é

$$C^A = (d^0/d^A) C^0 \quad (5.6).$$

Provavelmente, a medida mais útil de ganho ou perda é a mudança em concentração de um componente relativo à sua concentração anterior à alteração. Isto pode ser obtido através da equação:

$$(\Delta C_i/C_i^0) = (M^A/M^0) \cdot (C_i^A/C_i^0) - 1 \quad (5.7),$$

onde (M^A/M^0) é determinado a partir da isócona de melhor ajuste.

Da mesma forma, pode-se calcular estas mudanças para as três hipóteses assumidas:

(a) para processos com Al_2O_3 constante,

$$(\Delta C_i/C_i^0) = (C_{Al_2O_3}^0/C_{Al_2O_3}^A) \cdot (C_i^A/C_i^0) - 1 \quad (5.8);$$

(b) para processos com massa constante,

$$(\Delta C_i/C_i^0) = (C_i^A/C_i^0) - 1 \quad (5.9);$$

(c) para processos com volume constante,

$$(\Delta C_i/C_i^0) = (d^A/d^0) \cdot (C_i^A/C_i^0) - 1 \quad (5.10).$$

O autor sugere que na construção dos diagramas, ao se plotarem os dados dos componentes maiores, menores e traço, se utilize valores (concentrações) que se insiram nos intervalos de 0 a 30% ou 0 a 300 ppm. Componentes que tenham concentrações maiores do que estes limites podem ser reescalados para se acomodarem melhor nos diagramas.

A afirmação de que os componentes usados para definir uma isócona são relativamente imóveis pode ser interpretada de duas maneiras diferentes: primeiro, isto pode significar que houve uma transferência de massa muito pequena dos componentes usados para definir a isócona. Em segundo lugar, que a concentração de um componente relativo a outro não mudou: ou seja, eles não se separaram geoquimicamente e formam um par. Portanto, na escolha de uma isócona, é desejável fazê-la com base em elementos de comportamento geoquímico o mais distinto possível.

As principais conclusões sobre o método são:

- a) através de um rearranjo da equação de Gresens, o método propicia uma maneira rápida e direta de determinação das mudanças de massa (ou volume) e concentrações que podem ocorrer numa alteração metassomática;
- b) em geral, uma linha de referência correspondente a uma mudança de concentração zero (uma isócona) é determinada pelo melhor arranjo linear dos dados; isto é simplesmente uma solução gráfica simultânea das equações de Gresens para mudança de concentração zero. Se desejado, a isócona pode ser baseada na constância da concentração de um dos componentes, ou da massa, ou do volume. Se pode discutir os efeitos de tais hipóteses

diferentes no contexto de um simples arranjo de dados. A inclinação da isócona possibilita o cálculo da mudança de massa e, assim, a mudança de volume na alteração;

- c) uma vez que a isócona e, por conseguinte, qualquer mudança de massa ou volume, é escolhida, pode-se determinar os ganhos e perdas relativos às concentrações na rocha original, graficamente ou por cálculos;
- d) os dados fundamentais são os resultados de análises químicas convencionais e de densidades medidas, e os cálculos são facilmente adaptáveis a planilhas de computador;
- e) as duas principais etapas são a escolha inicial do protólito para as rochas alteradas e a escolha de uma isócona. A discriminação entre as hipóteses de volume constante, massa constante ou Al_2O_3 constante, é essencial não somente para a escolha de uma isócona, como para a compreensão do próprio processo metassomático.

5.5.4 – Aplicação da metodologia ao caso da formação do greisen 1

A avaliação das perdas e ganhos absolutos dos componentes do granito rapakivi cinza, ao longo dos processos de greisenização, foi feita através da utilização de vários pares de amostras. Nesta abordagem, procurou-se avaliar a mobilidade dos elementos maiores, traços e terras raras segundo os seguintes critérios:

- (a) considerando as amostras do granito fortemente greisenizado (GftGs), do greisen 1 – zona rica em siderofilita (ZS) e do greisen 1 – zona rica em topázio (ZT), como representantes do “produto final” do processo de greisenização do granito rapakivi (GRP) (protólito);
- (b) utilizando o método de Gresens (1967), calcularam-se as perdas e ganhos para diferentes valores de fator de volume (f_v), avaliando-se o valor mais apropriado para representar o processo;
- (c) utilizando o método de Grant (1986), calcularam-se as perdas e ganhos segundo as hipóteses de volume constante, massa constante e Al_2O_3 constante, avaliando-se os resultados de cada uma.

Após uma avaliação das análises químicas dos greisens (Tabela 5.1), optou-se pela não utilização das amostras F2/25,67 (ZT) e F2/26,90 (ZS) nos cálculos de balanço geoquímico de massa, uma vez que seus altos conteúdos em SiO_2 refletem um excepcional enriquecimento em quartzo dentro do sítio do Gs1, o que levaria à diluição dos demais constituintes, conforme já discutido na seção 5.2.1. No entanto, os resultados de elementos terras raras não foram, aparentemente, afetados, e as duas amostras foram utilizadas nas avaliações qualitativas apresentadas na seção anterior.

A seguir, serão apresentados os resultados do balanço geoquímico de massa realizado através da utilização de alguns pares de amostras representativos de diferentes estágios do processo de formação do greisen 1.

5.5.4.1 – Par granito rapakivi – granito fortemente greisenizado

A avaliação da transformação do GRP para o GftGs foi feita através do par de amostras F2/23,87 m (protólito, Figura 2.2) e F2/29,60 m (rocha alterada, Figura 2.3), respectivamente.

Os cálculos de perdas e ganhos utilizando-se a equação de Gresens (1967), segundo diferentes valores de fator de volume (f_v), são apresentados na Tabela 5.3. Nela, pode-se observar que valores de f_v entre 0,87 e 1,03 poderiam ser escolhidos como representativos da variação de volume do processo, segundo a metodologia de Gresens. As perdas e ganhos calculados em função de f_v são apresentados no diagrama composição-volume da Figura 5.14a, onde pode-se observar que as retas referentes ao SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e K_2O cortam a linha $X_n=0$ para valores de f_v entre 0,87 e 1,03. As perdas e ganhos dos elementos maiores e menores, durante a greisenização parcial do granito rapakivi, podem ser observados, respectivamente, nos diagramas das Figuras 5.14b e 5.14c. Estes diagramas tornam mais evidente a importância da escolha do fator de volume para o cálculo do balanço geoquímico propriamente dito, principalmente no caso dos componentes predominantes na composição química global, como é o caso do SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O .

As considerações acima, acerca do comportamento geoquímico dos elementos ou componentes ao longo da greisenização parcial do granito rapakivi, servem de base para estabelecer os limites que devem ser atribuídos às variáveis de cálculo do balanço geoquímico de massa. Assim, valores de f_v entre 0,87 e 1,03 poderiam ser escolhidos arbitrariamente, como por exemplo 0,95, indicando que o processo ocorreu com uma diminuição em 5% no volume do protólito granítico, e que o Al_2O_3 comportou-se como um componente imóvel durante a alteração, hipótese que tem sido comumente assumida em muitos estudos de alteração hidrotermal (Finlow-Bates & Stumpfl 1981; MacLean & Kranidiotis 1987). Entretanto, a utilização de um $f_v = 1$, indicando que o processo teria sido isovolume, parece igualmente uma hipótese coerente com o estágio de greisenização parcial do protólito.

Por outro lado, uma avaliação mais rigorosa a respeito das variações de massa que acompanham os processos hidrotermais é obtida pela utilização do método de Grant (1986), conforme já discutido anteriormente. O balanço geoquímico de massa realizado através da utilização deste método é apresentado na Tabela 5.4. Estes cálculos permitiram testar e comparar o comportamento geoquímico dos elementos maiores e menores ao se assumir que a greisenização tenha ocorrido com Al_2O_3 constante, massa constante ou volume constante. O

diagrama de isóconas correspondente é mostrado na Figura 5.15, onde as concentrações dos óxidos e elementos menores são representadas, respectivamente, em % em peso e ppm. Neste diagrama, quase todos os valores referentes às concentrações foram reescalados para melhorar a distribuição de pontos no diagrama, e otimizar a inspeção visual e escolha de uma isócona de referência, procedimento inerente ao método. A análise conjunta do diagrama de isóconas e da planilha de cálculos (Tabela 5.4) permite estabelecer o seguinte:

- (1) as variações de volume e de massa ao longo deste processo foram relativamente pequenas, independentemente da hipótese assumida. Este fato é coerente com o contexto geológico da área de ocorrência do Gs1, onde não há evidências de processos de deformação, que poderiam ter propiciado qualquer mudança mais significativa em volume associada à greisenização do granito;
- (2) as isóconas de massa constante e de volume constante se superpõem, o que é bastante sugestivo de que o processo tenha ocorrido realmente sem a mudança de massa e volume da rocha original. Os valores praticamente idênticos das densidades do protólito e rocha alterada confirmam esta hipótese;
- (3) ao se escolher a isócona de volume constante ($f_v = 1$) como referência para a avaliação das perdas e ganhos, observa-se que, com exceção de Na_2O , SiO_2 , Cs e Cl, todos os componentes apresentaram ganhos absolutos no granito greisenizado. A remoção de Na_2O , a adição de Fe_2O_3 (Fe total), Sn e S, e o aumento nas concentrações de F e P.F. são, provavelmente, os principais marcadores do processo de greisenização avançada do granito, em função da desestabilização dos feldspatos alcalinos e da sua gradual substituição por agregados de siderofilita. O enriquecimento relativo em K_2O , acompanhado por Rb e Ba, também parecem marcar este estágio de transformação do granito. O aumento de CaO pode estar associado à formação de fluorita em substituição ao plagioclásio, ou à precipitação de carbonatos, comum nesta zona de contato do granito rapakivi com o granito greisenizado. A sílica, em função de sua concentração muito grande em relação aos outros componentes, pode ser considerada praticamente imóvel. O Al_2O_3 também comportou-se como componente imóvel neste processo, o que pode ser verificado tanto através dos cálculos realizados (ganho de 0,65 gramas para 100 gramas de rocha original), como visualmente, através de sua isócona (IsoAl_2O_3), muito próxima da isócona de massa constante;
- (4) na Tabela 5.4 as perdas e ganhos dos elementos também são representados em % em relação a suas concentrações na rocha original ($\Delta C_i/C_i^0$). Estes valores demonstram que componentes com concentrações absolutas muito baixas (MnO , P_2O_5 , etc) devem ser avaliados com cautela, uma vez que erros analíticos podem causar um efeito muito grande nos cálculos de perdas e ganhos;

Tabela 5.3. Perdas e ganhos dos elementos maiores e P.F. (em g/100g), e elementos menores (em ppm/100g), calculados a partir da equação de Gresens (1967). O balanço geoquímico é feito entre o granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) e o granito fortemente greisenizado (F2/29,60 m).

Amostra F2/23,87m F2/29,60m		Perdas e ganhos dos componentes, calculados para diferentes fv										
Litologia	GRP	GftGs	Cálculo do fator volume, considerando Xn=0 para cada elemento									
d (g/cm ³)	2,61	2,62										
			Elementos maiores (%)									
SiO2	73,50	70,80	fv	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	fv p/Xn=0		
Al2O3	13,20	13,80		-23,75	-16,64	-9,54	-2,43	4,68	11,79	1,03		
Fe2O3t	2,40	3,60		-3,50	-2,12	-0,73	0,65	2,04	3,42	0,95		
TiO2	0,21	0,24		0,13	0,49	0,85	1,21	1,58	1,94	0,66		
MnO	0,05	0,08		-0,04	-0,02	0,01	0,03	0,06	0,08	0,87		
CaO	0,94	1,20		0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,62		
Na2O	3,20	2,20		-0,10	0,02	0,14	0,26	0,39	0,51	0,78		
K2O	5,70	6,40		-1,65	-1,43	-1,21	-0,99	-0,77	-0,55	1,45		
P2O5	0,01	0,04		-1,20	-0,56	0,08	0,72	1,37	2,01	0,89		
F	0,42	0,90		0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,25		
P.F.	0,66	1,27		0,21	0,30	0,39	0,48	0,57	0,66	0,46		
				0,23	0,36	0,49	0,61	0,74	0,87	0,52		
			Elementos menores (ppm)									
Ba	374	445		-61,31	-16,64	28,03	72,70	117,38	162,05	0,84		
Rb	458	1282		442,84	571,53	700,22	828,91	957,60	1086,29	0,36		
Sr	59	65		-13,33	-6,80	-0,28	6,25	12,77	19,30	0,90		
Zr	336	404		-52,12	-11,56	28,99	69,55	110,10	150,66	0,83		
Nb	27	31		-5,22	-2,10	1,01	4,12	7,23	10,34	0,87		
Y	85	130		6,35	19,40	32,45	45,50	58,55	71,60	0,65		
Ga	30	34		-6,11	-2,70	0,72	4,13	7,54	10,96	0,88		
Th	5	6		-0,78	-0,18	0,42	1,02	1,63	2,23	0,83		
U	12	22		3,46	5,67	7,88	10,08	12,29	14,50	0,54		
Cs	25	23		-8,84	-6,53	-4,22	-1,91	0,40	2,71	1,08		
Sn	6	130		85,35	98,40	111,45	124,50	137,55	150,60	0,05		
S	97	210		50,56	71,64	92,72	113,80	134,89	155,97	0,46		
Cl	154	144		-52,81	-38,36	-23,90	-9,45	5,01	19,46	1,07		

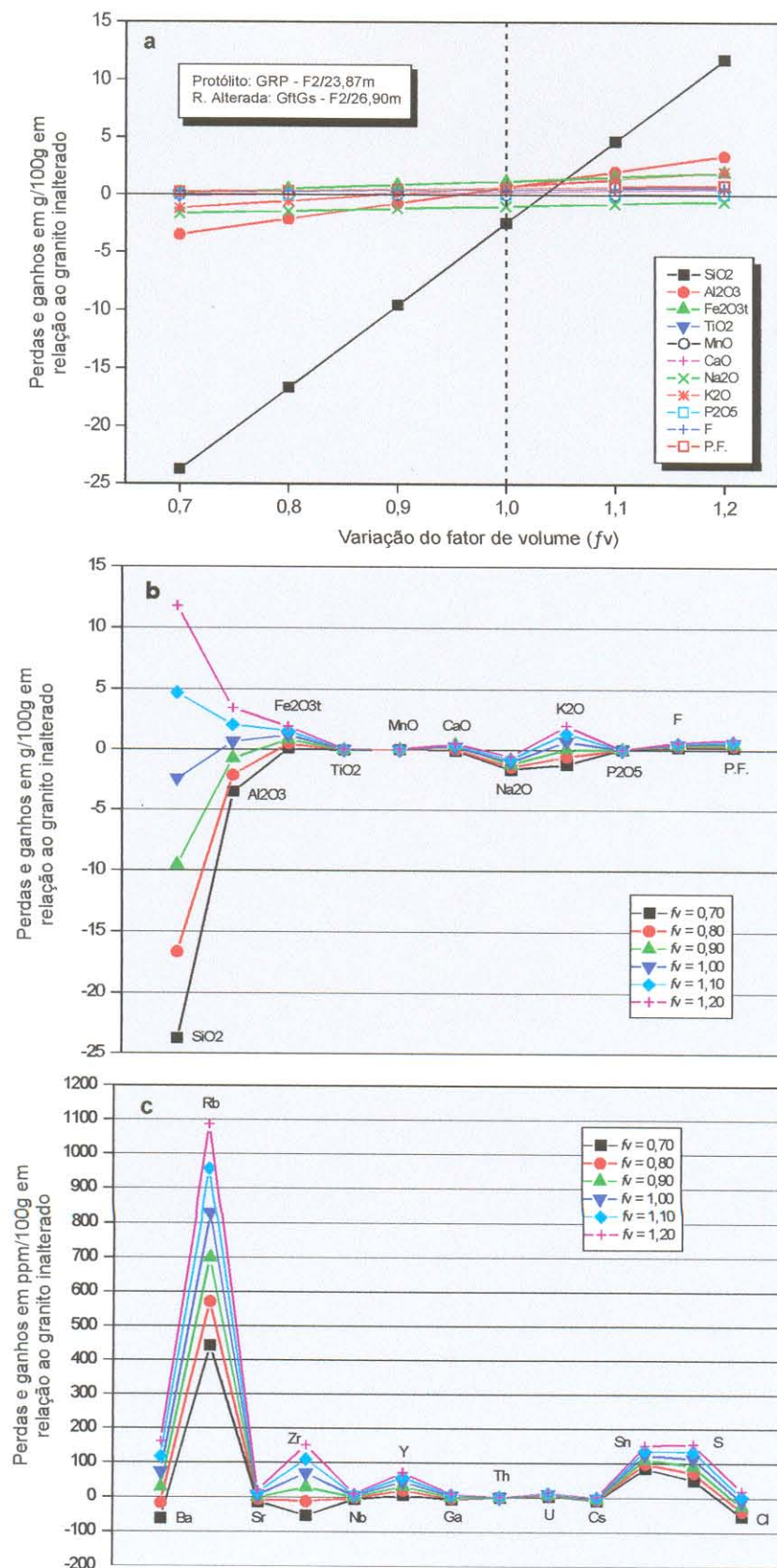


Figura 5.14. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F2/23,87 m - F2/29,60 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de greisenização; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

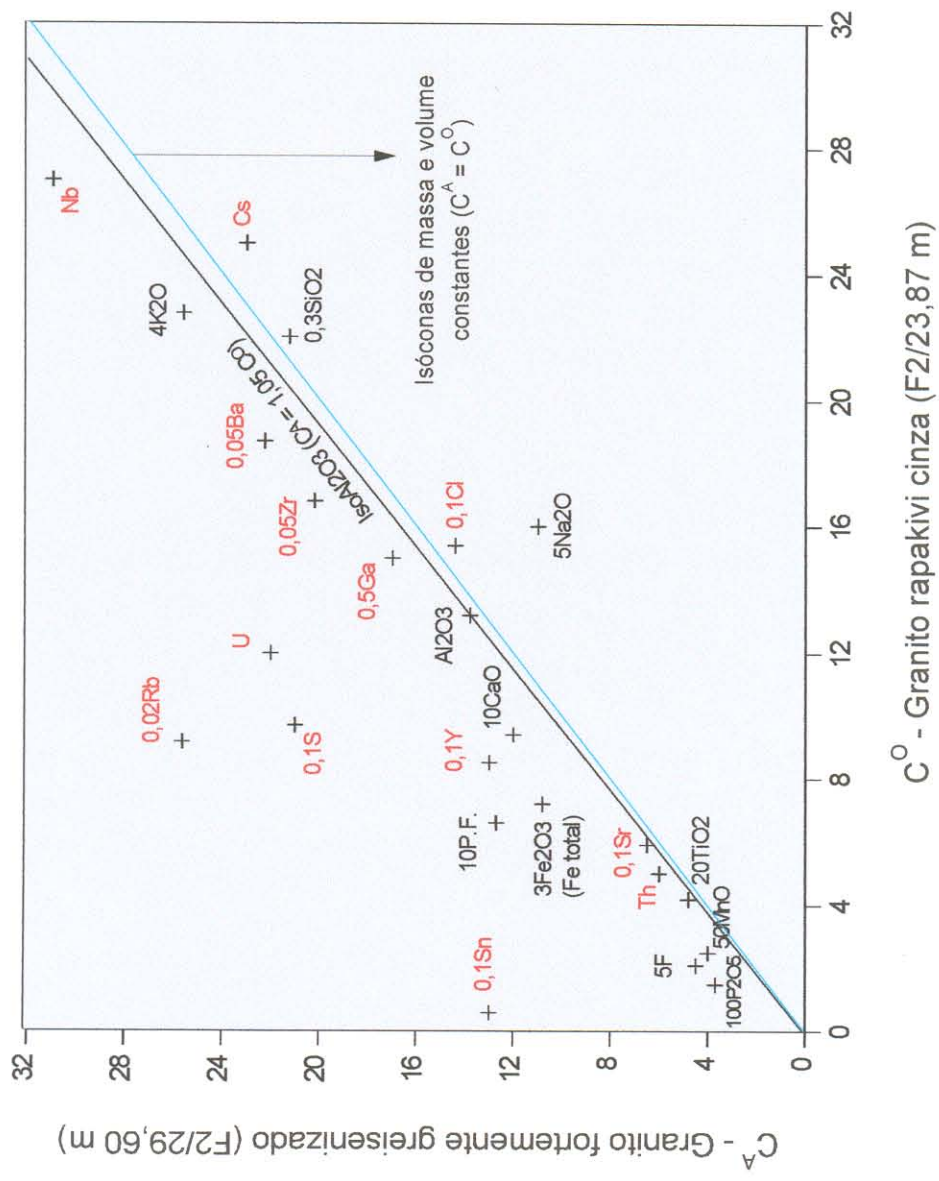


Figura 5. 15. Diagrama de isóconas referente ao par granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) - granito fortemente greisenizado (F2/29,60 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalonamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

- (5) a avaliação global do balanço geoquímico de massa deste par de amostras indica que o processo de transformação do GRP para um GftGs ocorreu com uma remobilização relativamente pequena dos componentes químicos do granito original, praticamente sem mudanças em massa e volume, e com uma pequena, mas importante, adição de Fe, F, Sn e Rb.

5.5.4.2 – Par granito rapakivi – greisen 1 da zona rica em siderofilita

A avaliação das perdas e ganhos relacionados ao processo de formação do Gs1/ZS foi realizado através do estudo comparativo da amostra F2/25,07 m (Figura 2.3) com a amostra do GRP (F2/23,87 m, Figura 2.2).

Os cálculos de perdas e ganhos segundo a equação de Gresens (1967) são apresentados na Tabela 5.5. Os valores do fator de volume calculados para $X_n=0$ sugerem que a escolha de um f_v entre 0,89 e 0,97 seria conveniente para o cálculo das perdas e ganhos dos elementos com comportamento móvel. O diagrama C-V apresentando as perdas e ganhos dos componentes em função do f_v é apresentado na Figura 5.16a, onde é bastante evidente que as perdas absolutas tanto de Na_2O quanto de K_2O , não apresentam variações significativas, independente do fator de volume escolhido (Cf. Figura 5.15b). As perdas e ganhos dos elementos maiores e menores, para valores de f_v entre 0,7 e 1,2, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.16b e 5.16c.

Os resultados da avaliação das hipóteses de Al_2O_3 constante, massa constante e volume constante, através da utilização do método de Grant (1986), são apresentados na Tabela 5.6, e o diagrama de isóconas correspondente na Figura 5.17. A análise visual do “melhor ajuste” indica que as isóconas de volume ou massa constante poderiam ser escolhidas para representar o melhor alinhamento de elementos considerados imóveis neste processo. Além disso, as evidências geológicas sugerem que, também no caso da formação do Gs1/ZS, o processo de greisenização ocorreu sem mudança no volume da rocha original. Como as isóconas de Al_2O_3 e massa constante indicam que o processo teria ocorrido, respectivamente, com uma redução de 19% e 9% no volume do granito, seriam, em princípio, menos adequadas como referência para o balanço de massa. Portanto, admitindo-se que o processo foi isovolume, o que equivale a dizer com um $f_v = 1$, as seguintes considerações podem ser feitas:

- o processo de greisenização ocasionou um aumento de 10% na massa original do granito, para um mesmo volume de rocha, o que justifica a maior densidade do greisen;
- o elemento mais imóvel durante a alteração foi o Sm, o que pode ser verificado tanto nos cálculos quanto no diagrama de isóconas;

- (c) SiO_2 , TiO_2 , Zr, Gd, Dy e Ho apresentaram uma mobilidade muito pequena, podendo até serem considerados imóveis, em função dos seus valores de perdas ou ganhos absolutos. Conforme observado na Figura 5.16b, CaO e Cl também apresentaram uma baixa mobilidade;
- (d) segundo a hipótese de volume constante, o Al_2O_3 apresentou um comportamento móvel, e foi adicionado ao Gs1/ZS, com um ganho absoluto de 3,07g/100g do protólito. Y, Nb e Ga também tiveram ganhos relativamente pequenos na rocha alterada;
- (e) os componentes maiores e traços que foram adicionados em quantidades mais expressivas foram, em ordem crescente de ganho absoluto, MnO, Fe_2O_3 (Fe total), P_2O_5 , F, Th, Rb, Cs, S e Sn. Além disso, a perda ao fogo aumentou na rocha alterada;
- (f) por outro lado, os elementos maiores e traços que sofreram as maiores perdas absolutas foram Sr e, sobretudo, Ba, K_2O e Na_2O ;
- (g) a remoção radical de Na_2O e, um pouco menos acentuada, de K_2O , é uma das principais assinaturas químicas do processo de formação do Gs1/ZS. Isto já havia sido ressaltado na discussão do diagrama C-V deste par de amostras, e foi confirmado através dos cálculos do balanço de massa (Tabela 5.6), onde é demonstrado que, independentemente do f_v escolhido ou da hipótese assumida para avaliar as mudanças químicas, os valores absolutos das perdas são praticamente os mesmos;
- (h) o empobrecimento em álcalis está relacionado à dissolução e substituição dos feldspatos do granito pela siderofilita e, subordinadamente, topázio. F e o Al_2O_3 também são fixados nestes dois minerais, o que justifica o aumento do primeiro. A relativa imobilidade do CaO deve-se à formação local de fluorita, fixando o Ca. O Fe_2O_3 adicionado à rocha alterada foi incorporado à siderofilita e aos sulfetos;
- (i) enquanto Ba e parte do Sr são removidos devido à desestabilização dos feldspatos, o Rb é fortemente enriquecido no greisen, devido à sua retenção na estrutura da siderofilita, onde o Cs também pode ter se alojado;
- (j) Fe_2O_3 (Fe total), F, S e Sn foram, provavelmente, os maiores responsáveis pelo aumento em massa verificado no processo de formação do Gs1/ZS. Especificamente no caso do S, o enriquecimento foi ainda maior do que o calculado, uma vez que o valor dosado deste elemento na rocha alterada é mínimo;
- (k) em relação aos elementos terras raras, praticamente todos apresentaram perdas absolutas em relação ao granito rapakivi, com exceção de Sm, Gd e Dy. Eu, Yb e Lu foram os elementos mais empobrecidos;

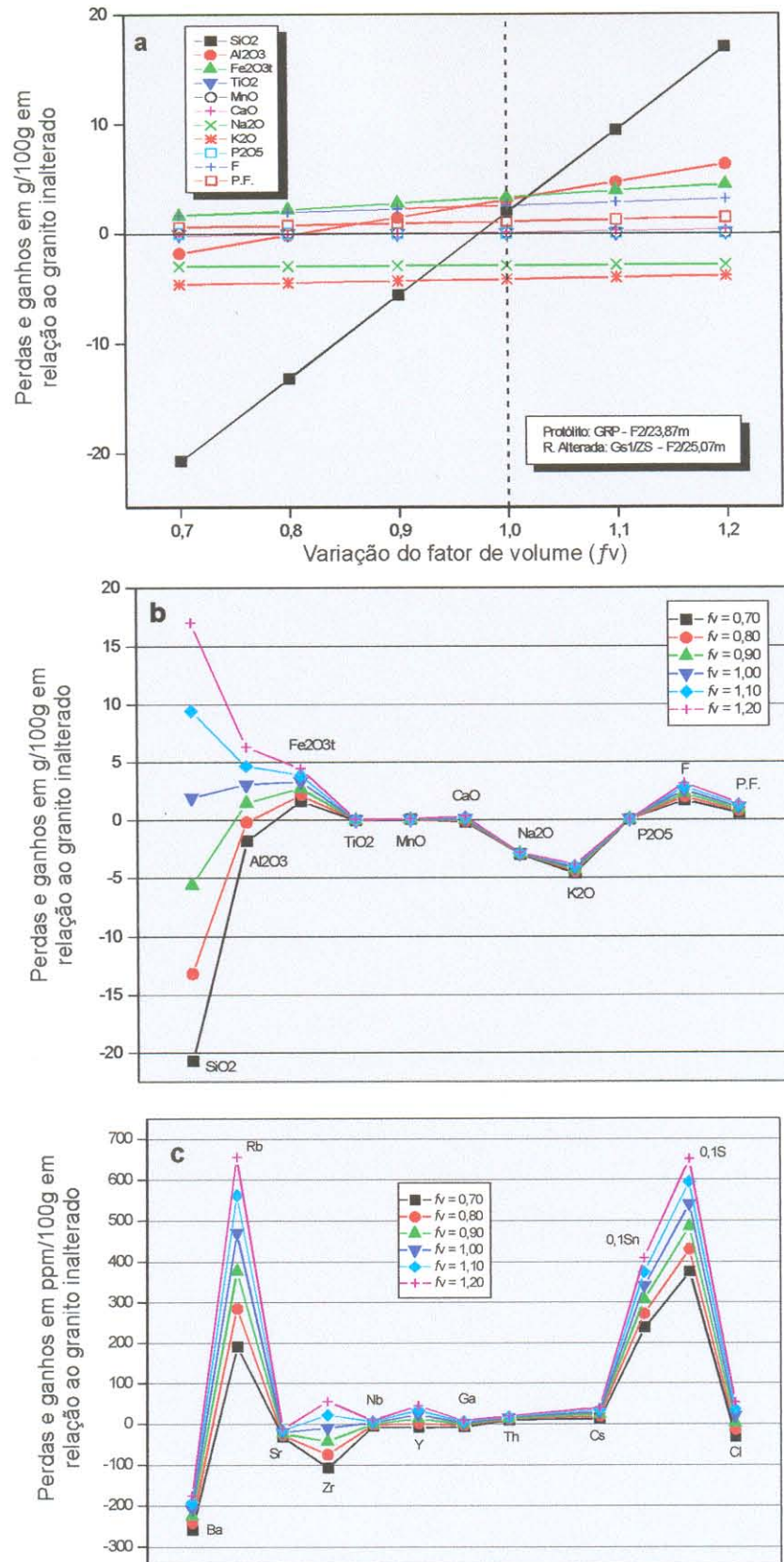


Figura 5.16. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F2/23,87 m - F2/25,07 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de greisenização; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

Tabela 5.6. Balanço geoquímico de massa utilizando o método de Grant (1986), comparando o granito rapakivi cinza - F2/23,87m (protólito) com o greisen 1 da zona rica em siderofilita - F2/25,07m (rocha alterada). As concentrações dos elementos marcados com asterisco são maiores que 5000 ppm; portanto, o enriquecimento calculado é um valor mínimo.

	Isóconas										
	d ^o (g/cm ³)		d ^A (g/cm ³)		M ^o /M ^A =(C ^A _{Al2O3} /C ^o _{Al2O3})		M ^A /M ^o =1*(d ^A /d ^o)		Isócona de Volume constante		
	2,61	2,87	1,12	1,00	C ^A =1,12C ^o	C ^A =C ^o	M ^A /M ^o =(C ^o _{Al2O3} /C ^A _{Al2O3})	M ^A /M ^o =1*(d ^A /d ^o)	0,89	1,10	
	ΔM _i /M ^o =(M ^A /M ^o)(C ^A -C ^o)		C ^A =(M ^o /M ^A)C ^o		V ^A /V ^o =(M ^A /M ^o)*(d ^o /d ^A)		ΔM=(M ^A /M ^o)-1		C ^A =(d ^o /d ^A)*C ^o		
	ΔC _i /C _i ^o =(M ^A /M ^o)(C _i ^A /C _i ^o)-1		ΔV=(V ^A /V ^o)-1						C ^A =0,91C ^o		
	GRP	Gs1/ZS	Al2O3 constante	Massa constante	Volume constante						
(% em peso)	C ^o	C ^A	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	ΔC _i /C _i ^o
SiO2	73,50	68,60	-12,32	-0,17	-4,90	-0,07	-7%	1,93	0,03	3%	
TiO2	0,21	0,21	-1,32	-0,11	0,00	0,00	zero	0,02	0,10	10%	
Al2O3	13,20	14,80	0,00	0,00	1,60	0,12	12%	3,07	0,23	23%	
Fe2O3t	2,40	5,20	2,24	0,93	2,80	1,17	117%	3,32	1,38	138%	
MnO	0,05	0,10	0,04	0,78	0,05	1,00	100%	0,06	1,20	120%	
CaO	0,94	0,96	-0,08	-0,09	0,02	0,02	2%	0,12	0,12	12%	
Na2O	3,20	0,28	-2,95	-0,92	-2,92	-0,91	-91%	-2,89	-0,90	-90%	
K2O	5,70	1,40	-4,45	-0,78	-4,30	-0,75	-75%	-4,16	-0,73	-73%	
P2O5	0,02	0,05	0,03	2,15	0,04	2,53	253%	0,04	2,89	289%	
F	0,42	2,70	1,99	4,73	2,28	5,43	543%	2,55	6,07	607%	
P.F. (ppm)	0,66	1,59	0,76	1,15	0,93	1,41	141%	1,09	1,65	165%	
Ba	374	150	-240,22	-0,64	-224,00	-0,60	-60%	-209,06	-0,56	-56%	
Rb	458	844	294,76	0,64	386,00	0,84	84%	470,08	1,03	103%	
Sr	59	35	-27,78	-0,47	-24,00	-0,41	-41%	-20,51	-0,35	-35%	
Zr	336	296	-72,00	-0,21	-40,00	-0,12	-12%	-10,51	-0,03	-3%	
Nb	27	27	-2,92	-0,11	0,00	0,00	zero	2,69	0,10	10%	
Y	85	98	2,41	0,03	13,00	0,15	15%	22,76	0,27	27%	
Ga	30	29	-4,14	-0,14	-1,00	-0,03	-3%	1,89	0,06	6%	
Th	5	18	11,05	2,21	13,00	2,60	260%	14,79	2,96	296%	
Cs	25	49	18,70	0,75	24,00	0,96	96%	28,88	1,16	116%	
Sn	6	3100	2758,86	459,81	3094,00	515,67	51567%	3402,81	567,14	56714%	
S*	97	5000	4362,46	44,97	4903,00	50,55	5055%	5401,08	55,68	5568%	
Cl	154	157	-13,97	-0,09	3,00	0,02	2%	18,64	0,12	12%	
La	66,11	51,51	-20,17	-0,31	-14,60	-0,22	-22%	-9,47	-0,14	-14%	
Ce	133,2	109,90	-35,18	-0,26	-23,30	-0,17	-17%	-12,35	-0,09	-9%	
Nd	46,28	38,58	-11,87	-0,26	-7,70	-0,17	-17%	-3,86	-0,08	-8%	
Sm	9,52	8,70	-1,76	-0,18	-0,82	-0,09	-9%	0,05	0,00	zero	
Eu	0,89	0,59	-0,36	-0,41	-0,30	-0,34	-34%	-0,24	-0,27	-27%	
Gd	6,84	6,32	-1,20	-0,18	-0,52	-0,08	-8%	0,11	0,02	2%	
Dy	4,84	4,47	-0,85	-0,18	-0,37	-0,08	-8%	0,08	0,02	2%	
Ho	0,96	0,81	-0,24	-0,25	-0,15	-0,16	-16%	-0,07	-0,07	-7%	
Er	2,32	1,82	-0,70	-0,30	-0,50	-0,22	-22%	-0,32	-0,14	-14%	
Yb	1,92	1,25	-0,81	-0,42	-0,67	-0,35	-35%	-0,55	-0,28	-28%	
Lu	0,29	0,18	-0,13	-0,45	-0,11	-0,38	-38%	-0,09	-0,32	-32%	

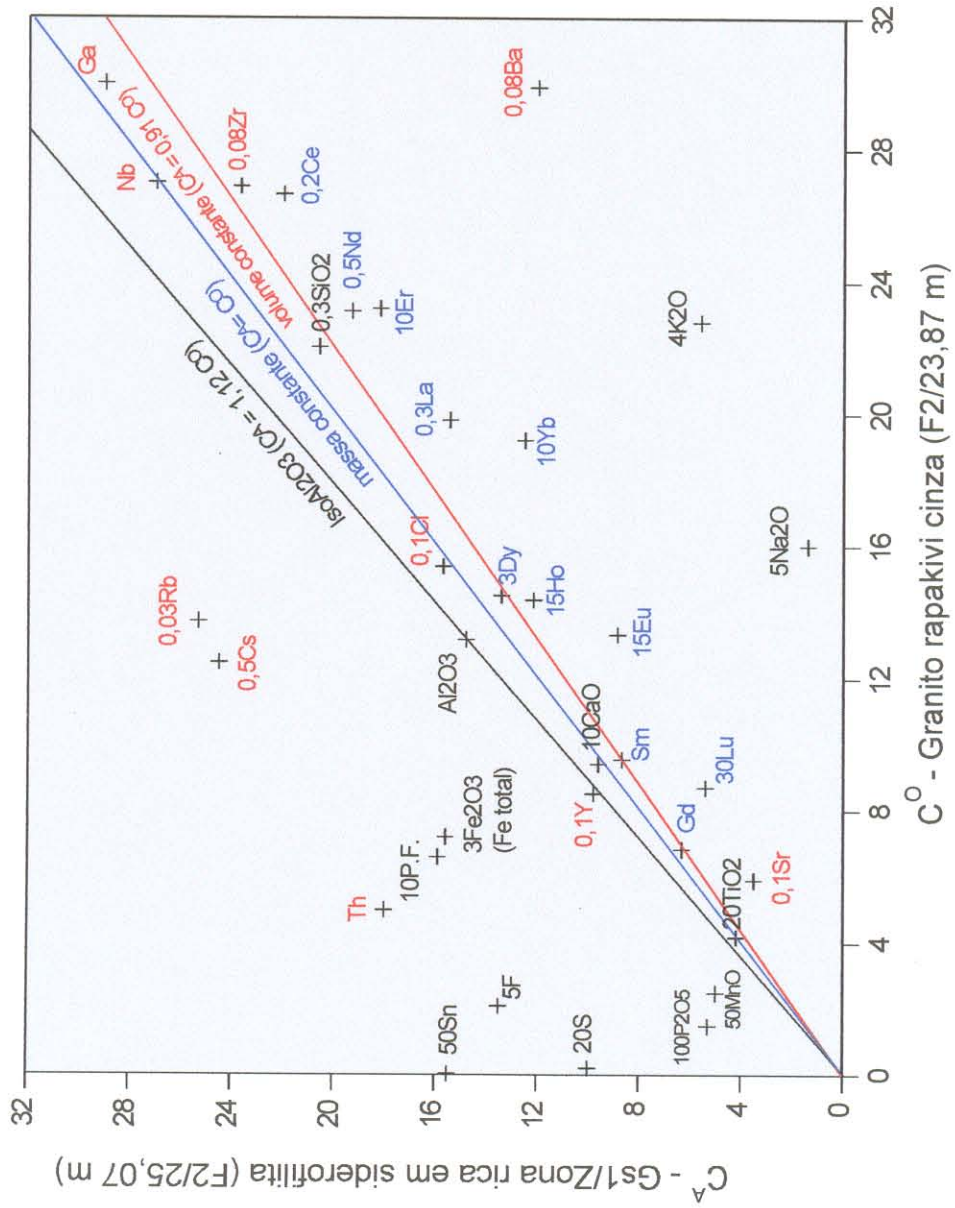


Figura 5.17. Diagrama de isóconas referente ao par granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) - Gs1/zona rica em siderofilita (F2/25,07 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalonamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

- (l) a comparação dos dados referentes aos ETR, com o espectro da amostra F2/25,07 m normalizada em relação ao granito (Figura 5.6), demonstra que o procedimento de normalização, para avaliar a mobilidade aparente dos elementos, deve ser utilizado com cautela. Naquele espectro, Sm, Gd e Dy teriam sido empobrecidos em relação ao granito, o que foi demonstrado não ser verdadeiro, segundo os cálculos de perdas e ganhos absolutos (Tabela 5.6). Constata-se, entretanto, que o padrão normalizado em relação ao granito (Figura 5.6) também revela empobrecimento mais acentuado em Eu, Yb e Lu;
- (m) a mobilidade das terras raras foi resultante da ação de um fluido capaz de causar a sua remoção parcial dos minerais desestabilizados durante a greisenização. Como será discutido adiante, a a_{HF} relativamente maior nos fluidos na ZT pode ter propiciado o maior transporte de ETR para este sítio adjacente, causando um empobrecimento relativo destes elementos na ZS.

5.5.4.3 – Par granito rapakivi – greisen 1 da zona rica em topázio

A mobilidade geoquímica dos elementos durante a formação do Gs1/ZT foi avaliada através da utilização do par de amostras F2/27,15 m (ZT) (Figura 2.3) e F2/23,87 m (GRP) (Figura 2.2).

As perdas e ganhos calculados pela equação de Gresens (1967) são apresentados na Tabela 5.7. Os cálculos do fator de volume para $X_n=0$ indicam que valores de f_v entre 0,96 e 1,04 poderiam ser utilizados para o estudo da mobilidade relativa dos elementos, assumindo-se que SiO_2 , TiO_2 , Zr, Nb, La e Eu teriam se comportado como elementos imóveis durante o processo. O diagrama C-V para este par de amostras ressalta que as perdas absolutas de K_2O , principalmente, mas também Na_2O , ficam bem marcadas independentemente do f_v escolhido (Figura 5.18a). As perdas e ganhos calculados em função de diferentes fatores de volume, para os elementos maiores e elementos-traço, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.18b e 5.18c. Novamente neste exemplo, fica claro que a escolha do f_v influencia no balanço químico dos elementos que apresentam grande concentração na rocha, como é o caso de SiO_2 e Al_2O_3 . No diagrama específico dos elementos-traço, os valores referentes às variações de Sn e S foram reescalados para não causar a diluição dos valores dos outros elementos.

Os dados obtidos através da utilização do método de Grant (1986) são apresentados na Tabela 5.8 e na Figura 5.19. A análise do diagrama de isóconas demonstra um bom alinhamento dos componentes MnO, TiO_2 , Eu, La, SiO_2 , Nb e Zr, e indica que a isócona de volume constante pode ser utilizada como referência para o cálculo das perdas e ganhos dos elementos durante a formação da ZT. Os cálculos na Tabela 5.8 demonstram que a escolha

das isóconas de Al_2O_3 ou massa constante estaria condicionada a uma diminuição de até 27% no volume da rocha original, o que parece incoerente com as evidências geológicas, conforme já discutido anteriormente. Portanto, a partir da hipótese de que o processo de transformação do GRP para o Gs1/ZT ocorreu sem mudanças no volume da rocha original, as seguintes discussões podem ser feitas:

- (a) o processo ocorreu com um aumento de 12% na massa original do granito, o que corresponde ao aumento de densidade verificado no produto final (ZT);
- (b) a sílica praticamente não foi mobilizada durante o processo de greisenização, o que também foi observado no balanço realizado com as amostras do GftGs e Gs1/ZS. Este fato é indicativo de que este componente sempre esteve em equilíbrio com os fluidos responsáveis pela formação do greisen 1, e não foi adicionado nem removido da rocha original. A sílica gerada durante a desestabilização dos feldspatos forma quartzo, que torna-se o principal constituinte do greisen 1;
- (c) os elementos maiores que foram fortemente adicionados à rocha alterada são F, Fe_2O_3 (Fe total) e Al_2O_3 . Paralelamente, ocorre um aumento na perda ao fogo. Juntamente com Sn e S, incorporados ao greisen através da deposição de cassiterita e sulfetos, estes componentes foram os principais responsáveis pelo aumento em massa verificado na rocha alterada;
- (d) por outro lado, K_2O e Na_2O são quase totalmente removidos da rocha original, e suas pequenas concentrações residuais são alojadas na estrutura das micas;
- (e) dentre os elementos-traço, com exceção daqueles considerados imóveis e de Th, Cs e Ga, os demais sofreram perdas durante a alteração, principalmente Ba, seguido por Cl, Rb e Sr. A remoção de Ba, Rb e Sr, elementos litófilos, também está associada à substituição dos feldspatos da rocha original;
- (f) os elementos terras raras, ao contrário do que foi verificado no balanço realizado no par GRP-Gs1/ZS, foram praticamente todos enriquecidos na rocha alterada, principalmente o Ce. Por sua vez, o espectro da amostra da ZT normalizada em relação à amostra do GRP (Figura 5.6) demonstra que o greisen sofreu um leve empobrecimento em La e Eu, enquanto que Yb e Lu foram os elementos menos enriquecidos. Além disso, o elemento mais enriquecido foi o Ce. Estes dados são concordantes com os cálculos realizados na Tabela 5.8, com exceção do Eu, que foi levemente enriquecido no processo, ao invés de ligeiramente empobrecido (Cf. Figura 5.6);

Tabela 5.7. Perdas e ganhos dos elementos maiores e P.F. (em g/100g), e elementos menores (em ppm/100g), calculados a partir da equação de Gresens (1967). O balanço geoquímico é feito entre o granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) e o greisen 1 - zona rica em topázio (F2/27,15 m). As concentrações dos elementos marcados com asterisco são maiores que 5000 ppm.

Amostra	F2/23,87	F2/27,15m	Perdas e ganhos dos componentes, calculados para diferentes f_v									
Litologia	GRP	Gs1/ZT	Cálculo do fator de volume, considerando $X_n=0$ para cada elemento									
d (g/cm ³)	2,61	2,93	f_v	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	f_v	$p/X_n=0$	
Elementos maiores (%)												
SiO ₂	73,50	67,40	-20,54	-12,97	-5,40	2,16	9,73	17,30	0,97			
Al ₂ O ₃	13,20	16,20	-0,47	1,35	3,17	4,99	6,80	8,62	0,73			
Fe ₂ O _{3t}	2,40	5,00	1,53	2,09	2,65	3,21	3,77	4,34	0,43			
TiO ₂	0,21	0,18	-0,07	-0,05	-0,03	-0,01	0,01	0,03	1,04			
MnO	0,05	0,05	-0,01	-0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,89			
CaO	0,94	0,09	-0,87	-0,86	-0,85	-0,84	-0,83	-0,82	9,30			
Na ₂ O	3,20	1,10	-2,34	-2,21	-2,09	-1,97	-1,84	-1,72	2,59			
K ₂ O	5,70	0,75	-5,11	-5,03	-4,94	-4,86	-4,77	-4,69	6,77			
P ₂ O ₅	0,01	0,52	0,40	0,46	0,52	0,57	0,63	0,69	0,02			
F	0,42	3,10	2,02	2,36	2,71	3,06	3,41	3,76	0,12			
P.F.	0,66	2,04	0,94	1,17	1,40	1,63	1,86	2,09	0,29			
Elementos menores (ppm)												
Ba	374	56	-329,99	-323,71	-317,42	-311,13	-304,85	-298,56	5,95			
Rb	458	333	-196,32	-158,94	-121,56	-84,17	-46,79	-9,41	1,23			
Sr	59	39	-28,35	-23,97	-19,60	-15,22	-10,84	-6,46	1,35			
Zr	336	310	-92,39	-57,59	-22,79	12,01	46,81	81,61	0,97			
Nb	27	25	-7,35	-4,55	-1,74	1,07	3,87	6,68	0,96			
Y	85	71	-29,21	-21,24	-13,27	-5,30	2,68	10,65	1,07			
Ga	30	31	-5,64	-2,16	1,32	4,80	8,28	11,76	0,86			
Th	5	11	3,64	4,88	6,11	7,35	8,58	9,82	0,40			
Cs	25	30	-1,43	1,94	5,31	8,68	12,05	15,41	0,74			
Sn*	6	5000	3923,12	4484,42	5045,72	5607,03	6168,33	6729,63	0,00			
S*	97	5000	3832,12	4393,42	4954,72	5516,03	6077,33	6638,63	0,02			
Cl	154	20	-138,28	-136,04	-133,79	-131,55	-129,30	-127,06	6,86			
La	66,11	57,19	-21,17	-14,75	-8,33	-1,91	4,51	10,93	1,03			
Ce	133,20	231,90	49,03	75,07	101,10	127,13	153,17	179,20	0,51			
Nd	46,28	56,52	-1,87	4,48	10,82	17,17	23,51	29,86	0,73			
Sm	9,52	12,62	0,40	1,81	3,23	4,65	6,06	7,48	0,67			
Eu	0,89	0,82	-0,25	-0,15	-0,06	0,03	0,12	0,21	0,97			
Gd	6,84	9,44	0,58	1,64	2,70	3,76	4,82	5,88	0,65			
Dy	4,84	7,01	0,67	1,46	2,24	3,03	3,82	4,60	0,62			
Ho	0,96	1,29	0,05	0,20	0,34	0,49	0,63	0,78	0,66			
Er	2,32	3,31	0,28	0,65	1,02	1,40	1,77	2,14	0,62			
Yb	1,92	2,31	-0,10	0,15	0,41	0,67	0,93	1,19	0,74			
Lu	0,29	0,31	-0,05	-0,01	0,02	0,06	0,09	0,13	0,83			

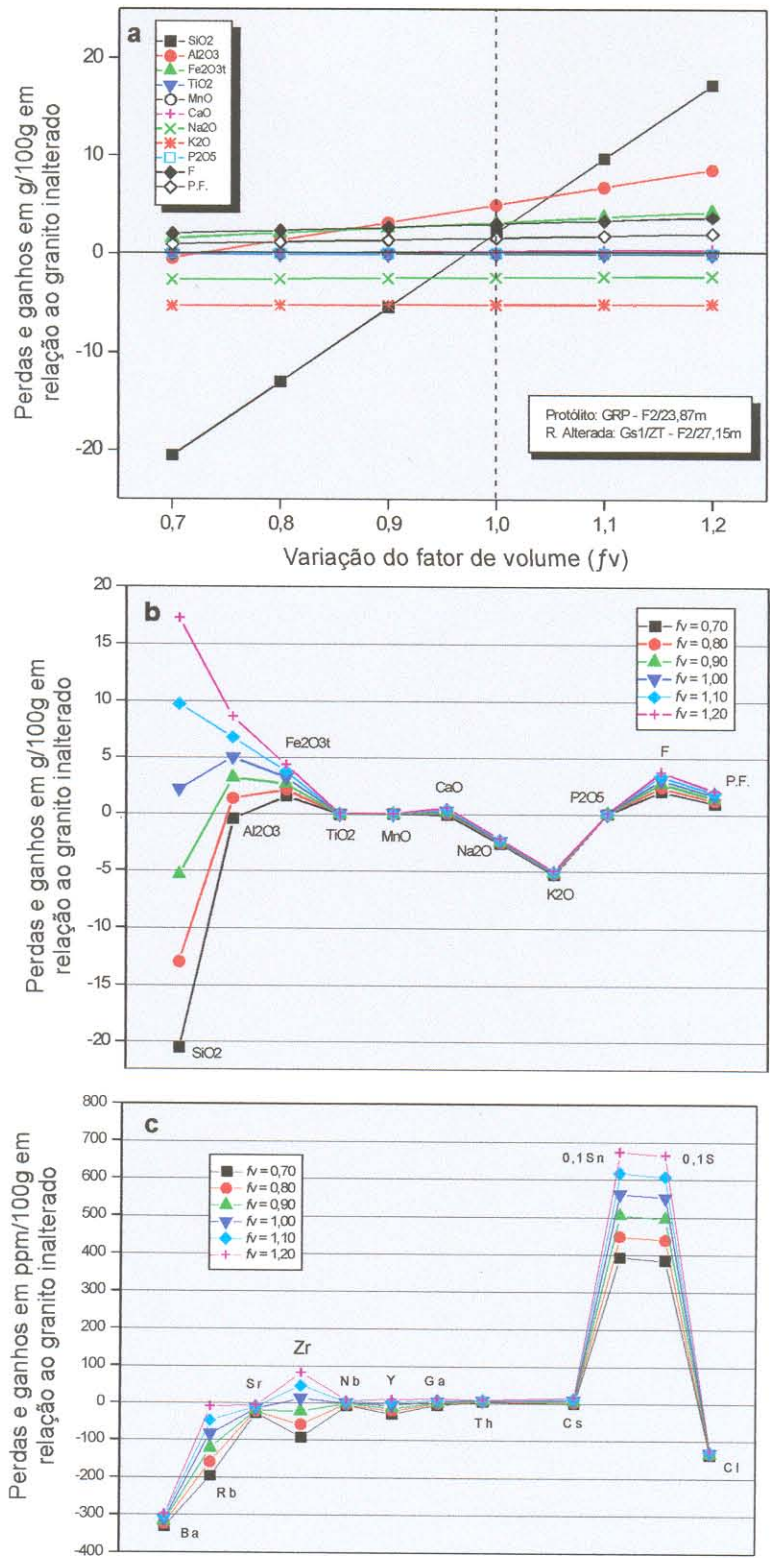


Figura 5.18. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F2/23,87 m - F2/27,15 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de greisenização; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

Tabela 5.8. Balanço geoquímico de massa utilizando o método de Grant (1986), comparando o granito rapakivi cinza - F2/23,87m (protólito) com o greisen 1 da zona rica em topázio - F2/27,15m (rocha alterada). As concentrações dos elementos marcados com asterisco são maiores que 5000 ppm; portanto, o enriquecimento calculado é um valor mínimo.

	d ^o (g/cm ³)		d ^A (g/cm ³)		Isóconas		Isóconas de Al ₂ O ₃ constante		Isóconas de Volume constante		
	73,50	2,61	1,23	1,00	Al ₂ O ₃ cte. Massa cte.	M ^o M ^A =(C ^A _{Al₂O₃} /C ^o _{Al₂O₃})	M ^A M ^o =(C ^o _{Al₂O₃} /C ^A _{Al₂O₃})	M ^A M ^o =1*(d ^A /d ^o)	M ^A M ^o =1*(d ^A /d ^o)	ΔM=(M ^A M ^o)-1	C ^A =(d ^o /d ^A)*C ^o
	C ^o	GRP	Gs1/ZT	Al ₂ O ₃ constante	Massa constante	Volume constante	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	
(% em peso)		C ^A	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o	ΔM _i /100g	ΔC _i /C _i ^o					
SiO ₂	73,50	67,40	-18,58	-0,25	-6,10	-0,08	-8%	2,16	0,03	3%	
TiO ₂	0,21	0,18	-0,87	-0,30	-0,03	-0,14	-14%	-0,01	-0,04	-4%	
Al ₂ O ₃	13,20	16,20	0,00	0,00	3,00	0,23	23%	4,99	0,38	38%	
Fe ₂ O _{3t}	2,40	5,00	1,67	0,70	2,60	1,08	108%	3,21	1,34	134%	
MnO	0,05	0,05	-0,01	-0,19	0,00	0,00	zero	0,01	0,12	12%	
CaO	0,94	1,10	-0,04	-0,05	0,16	0,17	17%	0,29	0,31	31%	
Na ₂ O	3,20	0,75	-2,59	-0,81	-2,45	-0,77	-77%	-2,36	-0,74	-74%	
K ₂ O	5,70	0,52	-5,28	-0,93	-5,18	-0,91	-91%	-5,12	-0,90	-90%	
P ₂ O ₅	0,02	0,05	0,02	1,55	0,03	2,13	213%	0,04	2,52	252%	
F	0,42	3,10	2,11	5,01	2,68	6,38	638%	3,06	7,29	729%	
P.F.	0,66	2,04	1,00	1,52	1,38	2,09	209%	1,63	2,47	247%	
(ppm)											
Ba	374	56	-328,37	-0,88	-318,00	-0,85	-85%	-311,13	-0,83	-83%	
Rb	458	333	-186,67	-0,41	-125,00	-0,27	-27%	-84,17	-0,18	-18%	
Sr	59	39	-27,22	-0,46	-20,00	-0,34	-34%	-15,22	-0,26	-26%	
Zr	336	310	-83,41	-0,25	-26,00	-0,08	-8%	12,01	0,04	4%	
Nb	27	25	-6,63	-0,25	-2,00	-0,07	-7%	1,07	0,04	4%	
Y	85	71	-27,15	-0,32	-14,00	-0,16	-16%	-5,30	-0,06	-6%	
Ga	30	31	-4,74	-0,16	1,00	0,03	3%	4,80	0,16	16%	
Th	5	11	3,96	0,79	6,00	1,20	120%	7,35	1,47	147%	
Cs	25	30	-0,56	-0,02	5,00	0,2	20%	8,68	0,35	35%	
Sn*	6	5000	4068,07	678,01	4994,00	832,33	83233%	5607,03	934,50	93450%	
S*	97	5000	3977,07	41,00	4903,00	50,55	5055%	5516,03	56,87	5687%	
Cl	154	20	-137,70	-0,89	-134,00	-0,87	-87%	-131,55	-0,85	-85%	
La	66,11	57,19	-19,51	-0,30	-8,92	-0,13	-13%	-1,91	-0,03	-3%	
Ce	133,2	231,90	55,76	0,42	98,70	0,74	74%	127,13	0,95	95%	
Nd	46,28	56,52	-0,23	0,00	10,24	0,22	22%	17,17	0,37	37%	
Sm	9,52	12,62	0,76	0,08	3,10	0,33	33%	4,65	0,49	49%	
Eu	0,89	0,82	-0,22	-0,25	-0,07	-0,08	-8%	0,03	0,03	3%	
Gd	6,84	9,44	0,85	0,12	2,60	0,38	38%	3,76	0,55	55%	
Dy	4,84	7,01	0,87	0,18	2,17	0,45	45%	3,03	0,63	63%	
Ho	0,96	1,29	0,09	0,09	0,33	0,34	34%	0,49	0,51	51%	
Er	2,32	3,31	0,38	0,16	0,99	0,43	43%	1,40	0,60	60%	
Yb	1,92	2,31	-0,04	-0,02	0,39	0,20	20%	0,67	0,35	35%	
Lu	0,29	0,31	-0,04	-0,13	0,02	0,07	7%	0,06	0,20	20%	

$$\Delta M/M^o = (M^A/M^o)C^A - C^o$$

$$\Delta C_i/C_i^o = (M^A/M^o)(C_i^A/C_i^o) - 1$$

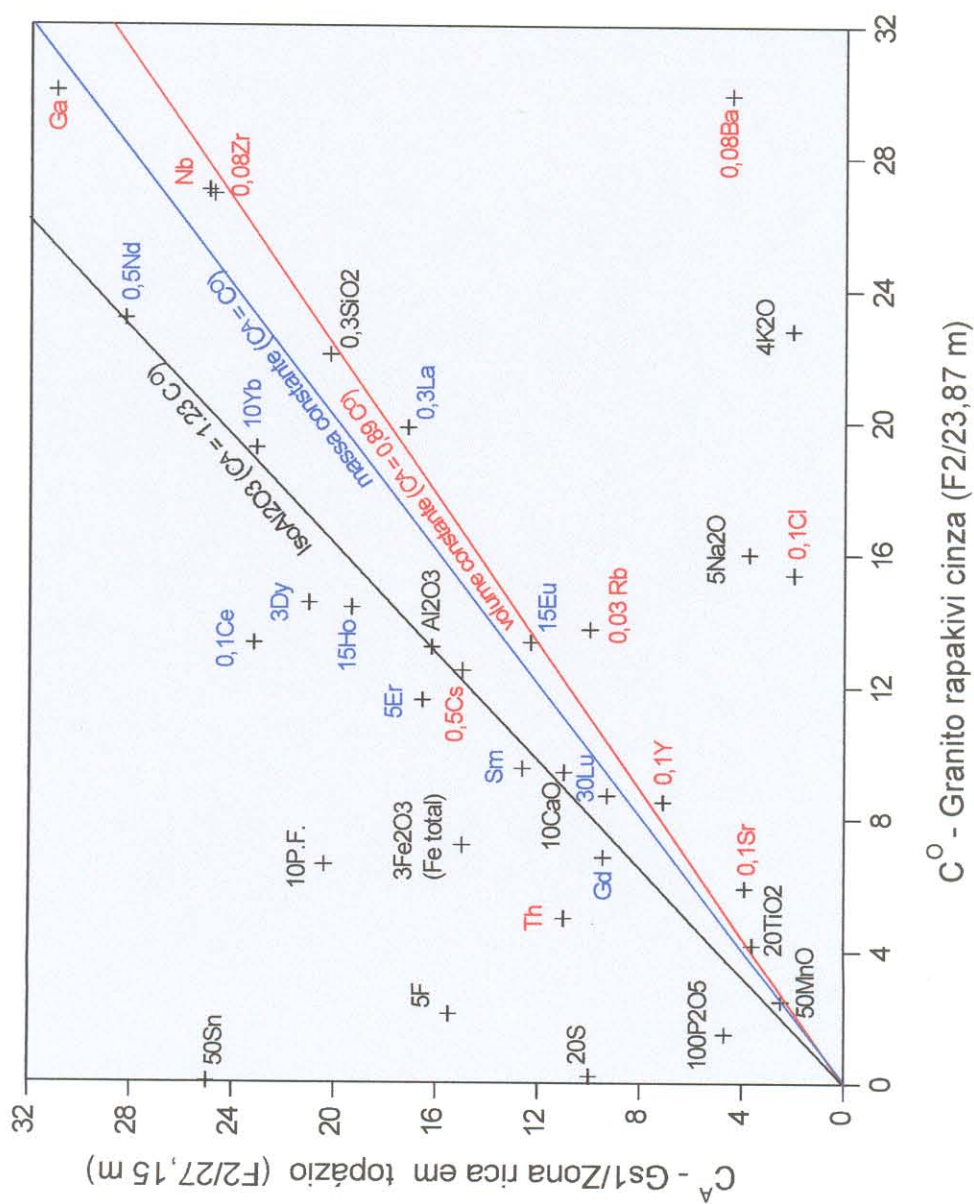


Figura 5.19. Diagrama de isóconas referente ao par granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) - Gs1/zona rica em topázio (F2/27,15 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalonamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

- (g) o enriquecimento em Ce e P_2O_5 está associado à formação de monazita na ZT. Além disso, uma parte dos ETR deve ter sido fixada na estrutura do xenotímio, também presente neste sítio;
- (h) a comparação inicial dos dados obtidos no balanço de massa realizado entre o granito e as amostras representativas do Gs1, mostra um comportamento contrastante de alguns elementos menores nas duas zonas mineralógicas. O Rb, por exemplo, é fortemente enriquecido na ZS, enquanto que na ZT ele é removido. Th e Y, que são adicionados na ZS, foram empobrecidos (caso do Y) ou relativamente menos enriquecidos (Th) na ZT, provavelmente porque na primeira foram incorporados em minerais neo-formados durante o episódio de sua formação. Os ETR foram os componentes que apresentaram o comportamento mais complexo, uma vez que na ZS eles foram empobrecidos, enquanto que na ZT praticamente todos foram enriquecidos;
- (i) o enriquecimento das terras raras na ZT deve estar associado à grande atividade de F neste sítio hidrotermal, conforme demonstram os dados químicos, petrográficos e de inclusões fluidas. A mobilidade dos ETR é normalmente explicada pela formação de complexos solúveis, como carbonatos, sulfatos, cloretos, fluoretos, fosfatos, hidróxidos (Flynn & Burnham 1978; McLennan & Taylor 1979; Nesbitt 1979; Alderton et al. 1980; Humphris 1984) ou como íons livres (Nesbitt 1979). Estudos experimentais em alteração hidrotermal de granitos do sudoeste da Inglaterra demonstram que as terras raras formam complexos estáveis em fluidos ricos em Cl^- e F^- . Desta forma, é muito provável que complexos fluoretados tenham propiciado o maior enriquecimento em ETR na ZT, em detrimento da ZS, que sofreu um empobrecimento nestes elementos quando comparada ao granito original.

5.5.4.4 – Relações entre as variações químicas e os fluidos hidrotermais no greisen 1

Os dados obtidos através do balanço geoquímico de massa na área de ocorrência do greisen 1 demonstram muito bem as mudanças químicas ocorridas durante o processo de greisenização do granito, culminando com a formação de uma zonação mineralógica interna no greisen. As assinaturas químicas das zonas ricas em topázio (ZT) e em siderofilita (ZS) refletem, em última análise, o predomínio de uma fase mineral sobre a outra. A formação de uma estrutura zonada no Gs1 parece ter sido propiciada, ao que tudo indica, pela existência de um gradiente de atividade de F, que controla, sobretudo, a precipitação preferencial do topázio na zona de maior a_{HF} (ZT), e da siderofilita na zona adjacente (ZS), à medida que diminui a concentração deste elemento nos fluidos. Desta maneira, as variações químicas ao longo do

halo de alteração completo (granito greisenizado → ZS → ZT) são decorrentes da diminuição da a_{HF} entre a ZT e o granito greisenizado. Visto que neste último os minerais neo-formadas apresentam conteúdos de F menores do que aqueles formados na ZT, a zona de transição granito - granito greisenizado marcaria, não o início do processo de greisenização, mas sim o local onde os fluidos apresentavam um potencial de greisenização muito baixo, com capacidade para desestabilizar os feldspatos já bastante reduzida, em função da sua menor concentração em F.

Um aspecto químico muito interessante advém das relações Fe – F entre as duas zonas mineralógicas do greisen 1. É provável que a maior atividade de F no sítio de formação da ZT tenha sido um fator inibidor da precipitação de siderofilita, causando um enriquecimento maior em topázio. Diversos autores têm destacado o princípio de “rejeição” entre F e Fe (F-Fe *avoidance*; Munoz 1984; Nash 1993). Como esses dois elementos não possuem muita afinidade em micas, é provável que, devido à menor precipitação de siderofilita na ZT, os fluidos tenham se enriquecido em Fe_2O_3 na ZS.

Uma outra questão levantada pelos estudos de balanço de massa é relativo às variações de SiO_2 e Al_2O_3 durante o processo de greisenização. Ao contrário do que foi sugerido pelos diagramas de variação de Harker (Figura 5.1), não houve redução nos conteúdos de sílica na transformação granito → greisen, mas sim uma redistribuição deste componente dentro da zona greisenizada. Isto demonstra que a diminuição nas concentrações de SiO_2 entre as amostras do GRP e do Gs1/ZT, conforme indicado pelas análises químicas, é uma redução aparente, uma vez que a sílica praticamente comportou-se como um componente imóvel, segundo a hipótese de volume constante assumida. Por outro lado, o Al_2O_3 , normalmente considerado imóvel em muitos ambientes hidrotermais, foi enriquecido nas duas zonas mineralógicas, mas sobretudo na ZT, conforme indicado pelo balanço geoquímico de massa. Desta maneira, além do Fe, F, S e Sn, principais responsáveis pelo aumento de massa na ZT, o Al também teria sido adicionado à rocha alterada através dos fluidos responsáveis pela greisenização.

Estudos recentes sobre a especiação do Al em fluidos crustais (Tagirov & Schott 2001) indicam que, além dos hidróxidos, as principais espécies envolvidas no transporte do Al são F, Na e Si. Estes autores demonstraram, através de um modelamento experimental simulando a formação de um greisen durante a interação de um fluido ortomagmático rico em F com um leucogranito a $T = 450^\circ C$ e $P = 1 \text{ Kb}$, que a alta mobilidade do Al no fluido ortomagmático durante a greisenização é devida à formação de complexos mistos de Na-Al-O-H-F ($NaAl(OH)_2F^0_{2(aq)}$, p. ex.). Segundo o modelo, os fluidos mais próximos ao conduto (fratura), com maiores concentrações de F e maiores razões fluido/rocha, causam uma remoção mais

intensa do Al das rochas encaixantes, com a conseqüente precipitação de quartzo e topázio nas zonas mais internas da zona greisenizada. Com a contínua precipitação de topázio, e a diminuição da a_{HF} nos fluidos, a capacidade de dissolução dos mesmos também diminui, causando uma queda brusca na concentração de Al dissolvido. Desta maneira, as zonas mais externas do halo de alteração, ou, mais afastadas do conduto, tendem a ser mais empobrecidas em Al e F do que aquelas mais internas.

As relações existentes entre as duas zonas mineralógicas do greisen 1 sugerem que a sua diferenciação interna pode ter sido favorecida por processos desta natureza, em que o F tenha desempenhado um papel fundamental na remobilização dos componentes químicos dentro da zona de greisenização. Assim, a ZT representaria o sítio onde as concentrações do F eram relativamente maiores nos fluidos, proporcionando uma maior precipitação de topázio, e o seu maior enriquecimento, principalmente, em Al_2O_3 e F. Na ZS, a menor atividade do F, associado à menor concentração de Al dissolvido, privilegia a formação de siderofilita a partir de um fluido extremamente enriquecido em Fe, gerando rochas relativamente mais ricas em K_2O e Fe_2O_3 (Fe total) do que as da ZT. Por ser uma zona mais periférica, com uma razão fluido/rocha menor do que na ZT, a assinatura geoquímica da ZS se assemelha, em parte, à do granito fortemente greisenizado, onde o potencial de greisenização dos fluidos torna-se menor. Contudo, as diferenças marcantes em K_2O , Fe_2O_3 , além do F, entre a ZS e o GftGs, ressaltam a descontinuidade química e mineralógica entre estas duas últimas zonas, o que é resultante do desaparecimento total dos feldspatos na ZS.

5.5.5 – Aplicação da metodologia ao caso da formação do greisen 2 e epi-sienitos potássicos

Na zona de ocorrência do greisen 2 e dos epi-sienitos potássicos, a avaliação das perdas e ganhos absolutos que acompanharam os processos hidrotermais foi feita através de diferentes pares de amostras, à semelhança do procedimento utilizado com as amostras da zona de ocorrência do greisen 1. Desta forma, a mobilidade dos elementos maiores, traços e terras raras foi avaliada segundo as seguintes condições:

- (a) considerando o epi-sienito potássico (EpSK) como o produto de um processo hidrotermal anterior à greisenização, e, segundo esta hipótese de trabalho, é um produto intermediário entre a “rocha inicial”, o granito rapakivi cinza (GRP) e a “rocha final”, o greisen 2;
- (b) considerando as amostras do greisen 2 – zona rica em fengita (ZF) e zona rica em clorita (ZC) como os “produtos finais” de um processo de greisenização, em que o protólito considerado é a amostra do EpSK;

- (c) considerando o epi-sienito potássico modificado (EpSKmod) como o “produto final” de um processo de silicificação que afetou o epi-sienito potássico (EpSK). A silicificação, ao que tudo indica, é relativamente mais tardia do que a formação da zona rica em fengita do Gs2;
- (d) a amostra F2/23,87 m foi escolhida como representante do granito original (GRP), a exemplo do que foi realizado no balanço de massa na área de ocorrência do greisen 1. O granito rapakivi avermelhado (GRP Av), possui conteúdos de Fe_2O_3 e Na_2O maiores e de K_2O menor do que os da amostra do GRP, e deve sua cor avermelhada a um intenso processo de hematitização tardia que afetou este sítio hidrotermal. Portanto, o GRP Av é um produto de um processo hidrotermal que modificou em parte a composição original do protólito granítico estudado;
- (e) os procedimentos de cálculo e avaliação das perdas e ganhos durante os processos hidrotermais foram os mesmos daqueles utilizados com as amostras da zona de ocorrência do greisen 1.

A seguir, serão apresentados os resultados do balanço geoquímico de massa realizado com as amostras da zona de ocorrência do greisen 2.

5.5.5.1 – Par granito rapakivi cinza – epi-sienito potássico

O estudo da mobilidade de elementos durante a transformação do GRP (protólito) para o EpSK (rocha alterada) foi realizado através da utilização do par de amostras F2/23,87 m (Figura 2.2) e F12/58,25 m (Figura 2.4), respectivamente. A escolha desta última se deve ao fato de que seus dados químicos indicam ser aquela amostra que mais se aproxima da composição do epi-sienito potássico, sem um enriquecimento posterior significativo em SiO_2 .

Os cálculos referentes às perdas e ganhos utilizando-se a equação de Gresens (1967) são apresentados na Tabela 5.9, onde se observa que valores de f_v entre 0,88 e 0,96 poderiam ser escolhidos como representativos da variação de volume deste processo. Os diagramas de perdas e ganhos correspondentes são mostrados na Figura 5.20, onde se pode observar que SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Ba, Rb e Zr são os elementos cuja mobilidade é fortemente dependente do f_v escolhido, provavelmente devido às suas maiores concentrações nas análises químicas.

As perdas e ganhos calculados através do método de Grant (1986) são apresentados na Tabela 5.10, e o diagrama de isóconas correspondente na Figura 5.21. A comparação dos dados obtidos pelos dois métodos, somada às evidências geológicas, permite as seguintes considerações:

- (a) uma das características mais marcantes do processo de epi-sienitização é a formação de cavidades de dissolução, associadas à dessilicificação do granito original. Apesar do

preenchimento tardio destas cavidades por quartzo, conforme constatado pelos estudos petrográficos, muitas delas permanecem abertas, o que confere ao epi-sienito um aspecto "poroso" em amostra de mão. No entanto, o aumento da porosidade não significa, necessariamente, uma diminuição no volume da rocha original, ainda mais que não houve qualquer processo de deformação associada à dissolução do quartzo magmático. Os cálculos da Tabela 5.10 demonstram que se o processo de epi-sienitização tivesse ocorrido a Al_2O_3 constante ou massa constante, haveria, respectivamente, uma redução de 18% ou um aumento de 3% no volume original do granito. Baseado nestes dados, é mais sensato considerar que a epi-sienitização seja um processo isovolume, e que, nestas condições, houve uma diminuição de 3% na massa do granito, o que justificaria a menor densidade da rocha alterada;

- (b) a pequena redução em massa, considerada sob a hipótese de um processo isovolume, fica evidente na Figura 5.21 pela proximidade das isóconas de volume e massa constantes. Como seria esperado, o principal componente removido durante a epi-sienitização foi a sílica, resultante da dissolução do quartzo magmático. Porém, esta perda foi, em parte, compensada pela introdução de Fe, Sn e S pelos fluidos, o que sugere que a perda real de massa foi um pouco maior do que a calculada pelo método. Além disso, deve-se ter em mente que, mesmo considerando esta amostra como a mais representativa do EpSK, parte da SiO_2 analisada está relacionada a quartzo secundário formado durante o processo de silicificação. Para fins de comparação, no diagrama Q-F (Figura 5.13) esta amostra situa-se um pouco acima dos pontos representativos dos EpSK associados à fácies biotita-granito;
- (c) o alto conteúdo de Fe_2O_3 do EpSK está, em grande parte, associado à hematitização tardia que afetou este sítio hidrotermal, e que também foi responsável pela impregnação (cor avermelhada) do granito encaixante do EpSK e greisen 2;
- (d) apesar dos feldspatos magmáticos não terem sido muito afetados pelo fluido que causou a lixiviação do quartzo nesta rocha, observa-se uma redução nos conteúdos de CaO, o que pode estar associado à desestabilização do plagioclásio e/ou do anfibólio primário do granito. Por outro lado, o incremento em K_2O está relacionado à formação de sericita fina, que ocorre tanto substituindo parcialmente o feldspato magmático como preenchendo cavidades. O Na_2O também teve um pequeno incremento na rocha alterada;
- (e) Cs, Rb, Ba e Sr acompanharam o K_2O , provavelmente durante a neo-formação de sericita fina;
- (f) enquanto o F é quase que totalmente removido da rocha alterada, observa-se um considerável incremento da perda ao fogo, provavelmente associada à formação de mica fina secundária;

Tabela 5.9. Perdas e ganhos dos elementos maiores e P.F. (em g/100g), e elementos menores (em ppm/100g), calculados a partir da equação de Gresens (1967). O balanço geoquímico é feito entre o granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) e o epi-sienito potássico (F12/58,25 m).

Amostra	F2/23,87	F12/58,25m	Perdas e ganhos dos componentes, calculados para diferentes f_v									
Litologia	GRP	EpSK	Cálculo do fator de volume, considerando $X_n=0$ para cada elemento									
d (g/cm ³)	2,61	2,54	f_v	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	$f_v p / X_n = 0$		
Elementos maiores (%)												
SiO ₂	73,50	64,00	-29,90	-23,67	-17,44	-11,22	-4,99	1,24	1,18			
Al ₂ O ₃	13,20	16,60	-1,89	-0,28	1,34	2,95	4,57	6,19	0,82			
Fe ₂ O _{3t}	2,40	6,50	2,03	2,66	3,29	3,93	4,56	5,19	0,38			
TiO ₂	0,21	0,27	-0,03	0,00	0,03	0,05	0,08	0,11	0,80			
MnO	0,05	0,02	-0,04	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	2,57			
CaO	0,94	0,35	-0,70	-0,67	-0,63	-0,60	-0,57	-0,53	2,76			
Na ₂ O	3,20	3,60	-0,75	-0,40	-0,05	0,30	0,65	1,00	0,91			
K ₂ O	5,70	6,60	-1,20	-0,56	0,08	0,72	1,37	2,01	0,89			
P ₂ O ₅	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,34			
F	0,42	0,10	-0,35	-0,34	-0,33	-0,32	-0,31	-0,30	4,32			
P.F.	0,66	1,19	0,15	0,27	0,38	0,50	0,61	0,73	0,57			
Elementos menores (ppm)												
Ba	374	439	-74,94	-32,22	10,50	53,23	95,95	138,67	0,88			
Rb	458	726	36,57	107,22	177,88	248,53	319,18	389,83	0,65			
Sr	59	65	-14,72	-8,39	-2,07	4,26	10,58	16,91	0,93			
Zr	336	390	-70,32	-32,37	5,59	43,54	81,49	119,45	0,89			
Nb	27	45	3,66	8,03	12,41	16,79	21,17	25,55	0,62			
Y	85	91	-23,01	-14,15	-5,30	3,56	12,42	21,27	0,96			
Ga	30	33	-7,52	-4,31	-1,10	2,11	5,33	8,54	0,93			
Th	5	39	21,57	25,36	29,16	32,95	36,75	40,54	0,13			
Cs	25	140	70,37	84,00	97,62	111,25	124,87	138,49	0,18			
Sn	6	355	235,84	270,38	304,93	339,48	374,03	408,57	0,02			
S	97	136	-4,35	8,88	22,12	35,35	48,59	61,82	0,73			
Cl	154	261	23,80	49,20	74,60	100,00	125,40	150,80	0,61			
La	66,11	36,18	-41,46	-37,94	-34,42	-30,90	-27,38	-23,86	1,88			
Ce	133,20	74,76	-82,27	-75,00	-67,72	-60,45	-53,17	-45,89	1,83			
Nd	46,28	29,36	-26,28	-23,42	-20,56	-17,71	-14,85	-11,99	1,62			
Sm	9,52	6,48	-5,11	-4,48	-3,84	-3,21	-2,58	-1,95	1,51			
Eu	0,89	0,63	-0,46	-0,40	-0,34	-0,28	-0,22	-0,15	1,45			
Gd	6,84	4,81	-3,56	-3,10	-2,63	-2,16	-1,69	-1,22	1,46			
Dy	4,84	3,82	-2,24	-1,87	-1,49	-1,12	-0,75	-0,38	1,30			
Ho	0,96	0,70	-0,48	-0,42	-0,35	-0,28	-0,21	-0,14	1,41			
Er	2,32	1,70	-1,16	-1,00	-0,83	-0,67	-0,50	-0,33	1,40			
Yb	1,92	1,42	-0,95	-0,81	-0,68	-0,54	-0,40	-0,26	1,39			
Lu	0,29	0,24	-0,13	-0,10	-0,08	-0,06	-0,03	-0,01	1,24			

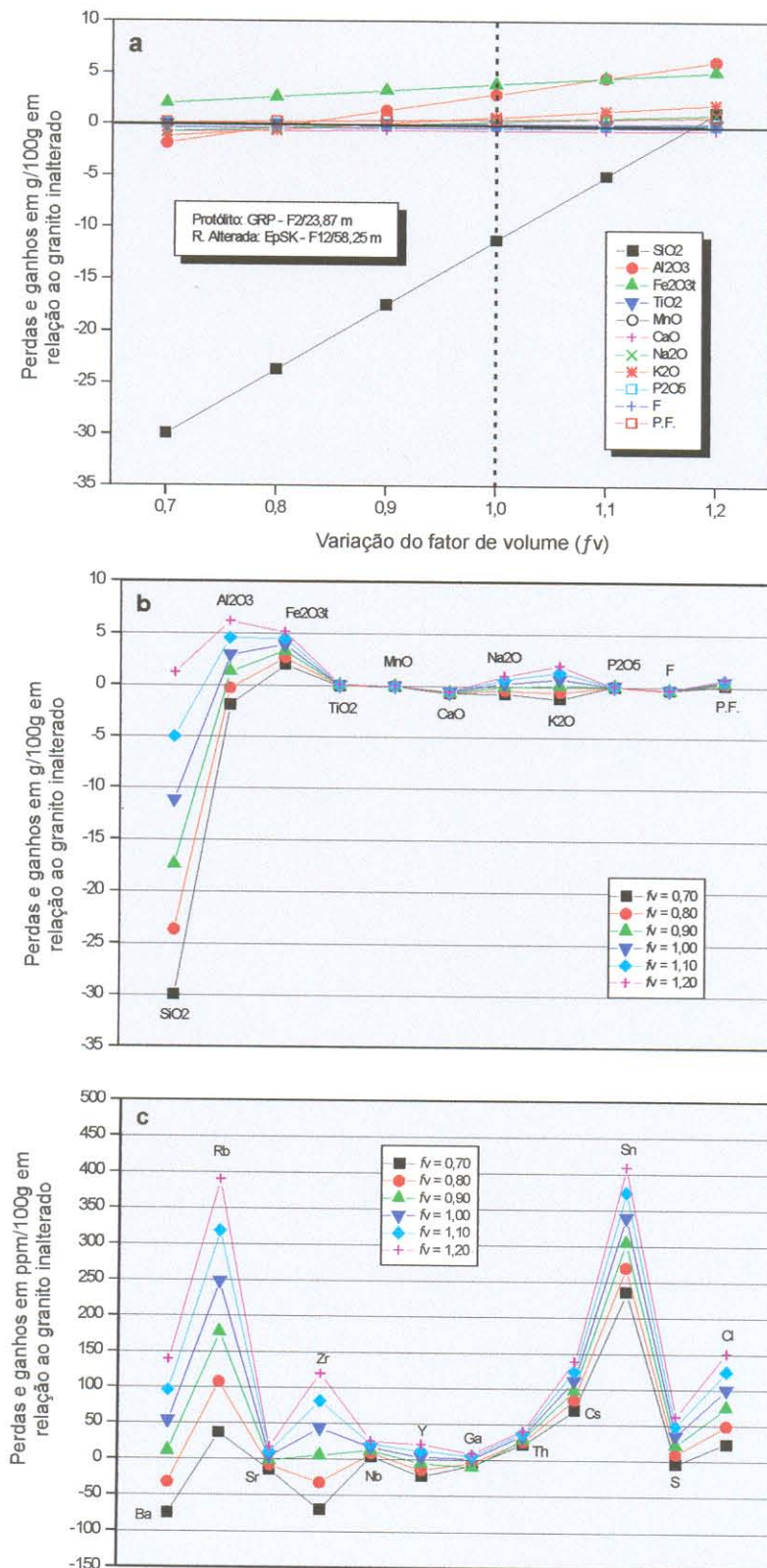


Figura 5.20. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F2/23,87 m - F12/58,25 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de epi-sienitização; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

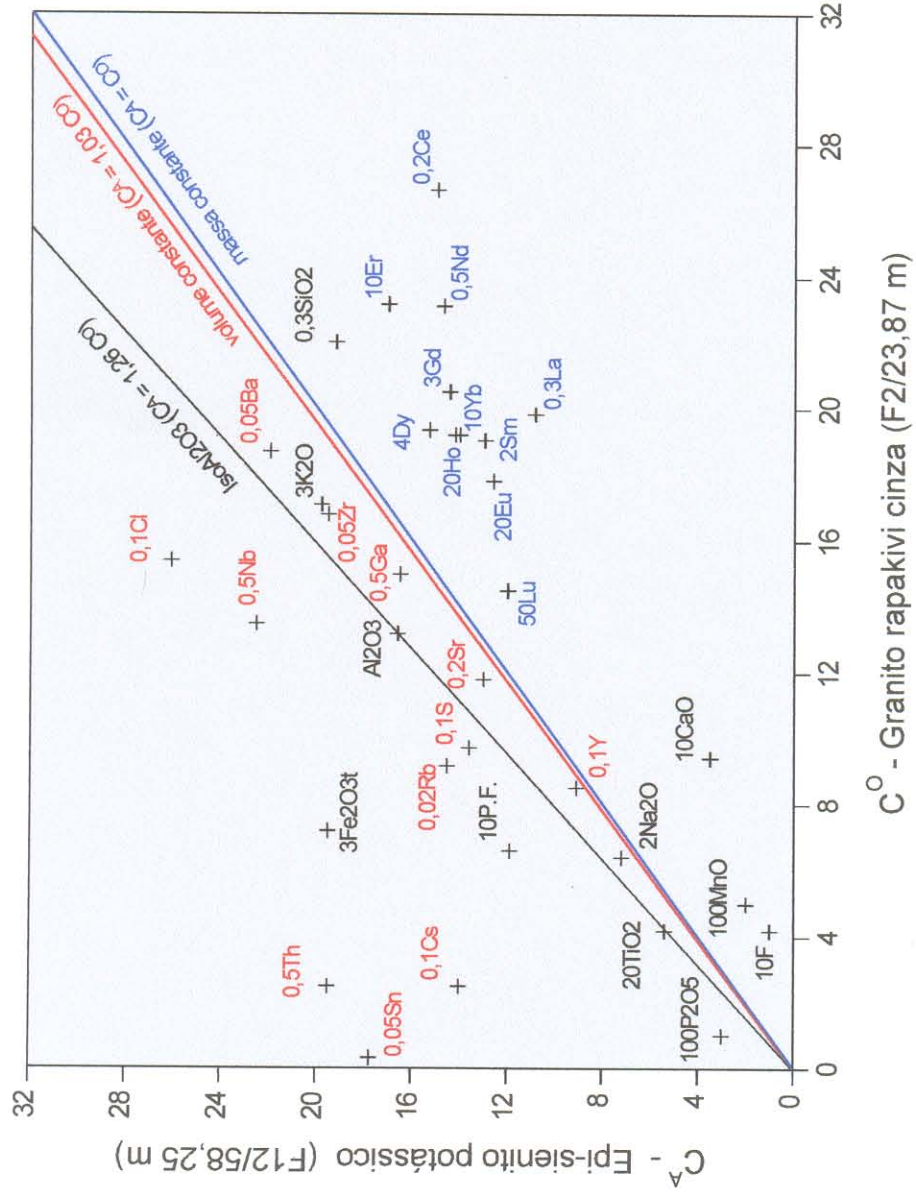


Figura 5.21. Diagrama de isóconas referente ao par granito rapakivi cinza (F2/23,87 m) - epi-sienito potássico (F12/58,25 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

- (g) o incremento em TiO_2 e Nb deve estar associado à formação de minerais do grupo do rutilo, enquanto que o de Th e Zr correspondem à formação de zircão em cavidades, junto à clorita e quartzo;
- (h) o empobrecimento geral de todas as terras raras ficou bem caracterizado neste processo de epi-sienitização. No entanto, o empobrecimento foi relativamente maior nos ETRL do que dos ETRP, conforme pode ser observado tanto no diagrama de isóconas (Figura 5.21) quanto no espectro do EpSK normalizado em relação ao GRP (Figura 5.12a). Este comportamento sugere que as terras raras leves podem ter sido removidas mais facilmente do granito em função da sua menor incorporação às fases minerais neo-formadas, comparativamente às terras raras pesadas. Conforme discutido na seção 5.3.2, a mobilidade dos ETRL pode ser, em parte, explicada pela formação de complexos solúveis ricos em Cl (Flynn & Burnham 1978). O enriquecimento em Cl na rocha alterada (Figura 5.21) sugere que este componente pode ter sido importante na composição global dos fluidos responsáveis pela epi-sienitização do granito original, diferentemente do papel exercido pelo F durante a formação do greisen 1;
- (i) uma questão importante relacionada à mobilidade dos ETR na área de ocorrência dos epi-sienitos potássicos e greisen 2 diz respeito aos efeitos dos processos de oxidação tardia na redistribuição destes elementos nas rochas hidrotermais. Uma vez que estes processos causam a destruição total dos filossilicatos formados durante a epi-sienitização, e sua substituição por hematita, não se sabe até que ponto os padrões de terras raras das amostras dos EpSK refletem estes processos de mais baixa temperatura;
- (j) a avaliação global dos dados obtidos no balanço de massa deste par de amostras demonstra que uma das principais decorrências deste processo de epi-sienitização não foi uma mudança drástica na composição química da rocha original, mas sim o aumento na porosidade e permeabilidade da rocha alterada, o que por si só caracteriza uma das grandes diferenças geológicas entre as zonas de ocorrência dos greisens 1 e 2.

5.5.5.2 – Par epi-sienito potássico – greisen 2 da zona rica em fengita

A avaliação das mudanças químicas que acompanharam a transformação do EpSK em um greisen rico em fengita (ZF) foi feita através da comparação das amostras F12/58,25 m (protólito, Figura 2.4) e F12/52,90 m (rocha alterada, Figura 2.5). A escolha desta última, como “produto final” do processo que originou o greisen rico em fengita se deve à sua análise química mais completa, incluindo os ETR. No entanto, o seu conteúdo em SiO_2 é maior do que o da

amostra F12/52,50 m (Tabela 5.2), o que pode ter resultado de algum processo de enriquecimento em sílica durante a formação da zona rica em fengita.

Na Tabela 5.11, os cálculos demonstram que a mobilidade de todos os componentes químicos da rocha original foi muito grande ao longo deste processo hidrotermal, uma vez que os valores de f_v para $X_n = 0$ são extremamente variáveis. Os diagramas de perdas e ganhos para os elementos maiores e menores são apresentados na Figura 5.22, onde se observa que as perdas dos álcalis, principalmente Na, além de Al_2O_3 , Ba e Sr, ficam bem caracterizadas no balanço geoquímico, uma vez que, independentemente do f_v escolhido, as variações nos valores das perdas calculadas são muito pequenas.

O balanço geoquímico realizado através das equações de Grant (1986) é apresentado na Tabela 5.12, e o diagrama de isóconas correspondente é mostrado na Figura 5.23. A análise desta última mostra que as isóconas representativas das hipóteses de massa ou volume constante dispõem-se relativamente próximas no diagrama, e afastadas da isócona de Al_2O_3 constante. As evidências petrográficas e geológicas que demonstram que o processo de episenitização ocorreu sem mudanças no volume original do granito também são válidas para a avaliação do processo de greisenização. Uma das feições petrográficas mais características do greisen 2, também típica do EpSK, é o preenchimento de cavidades por quartzo poligonizado; além disso, a substituição dos feldspatos potássicos por filossilicatos, não raro formando pseudomorfos, também é uma feição textural comum no greisen 2. Esta linha de evidências demonstra que o arcabouço textural do greisen 2 foi “herdado” do epi-sienito potássico, reforçando ainda mais a hipótese de superposição de processos hidrotermais para a geração do “produto final”, um greisen rico em fengita ou clorita.

Desta forma, assume-se como hipótese de trabalho que a formação tanto da zona rica em fengita (ZF) como da zona rica em clorita (ZC) ocorreu sem mudança no volume do epi-sienito potássico, e, portanto, a isócona de referência passa a ser a de volume constante. Segundo esta proposta, o processo de formação da ZF ocorreu com uma redução de 5% na massa original do EpSK, o que justifica a menor densidade do greisen (Tabela 5.12). As mudanças químicas que ocorreram ao longo desta transformação foram:

- (a) a remoção quase total de Na_2O , além de CaO , K_2O e, em menor quantidade, Al_2O_3 , marcam as principais perdas de massa deste processo, associadas à substituição total dos feldspatos do EpSK por fengita e, em quantidade muito reduzida, clorita;
- (b) a adição de Fe_2O_3 (Fe total) e MnO devem estar associadas à formação tardia de clorita na rocha. A grande quantidade de filossilicatos, característica fundamental do greisen 2, é a responsável pelo incremento nos valores de perda ao fogo;

Tabela 5.11. Perdas e ganhos dos elementos maiores e P.F. (em g/100g), e elementos menores (em ppm/100g), calculados a partir da equação de Gresens (1967). O balanço geoquímico é feito entre o epi-sienito potássico (F12/58,25 m) e o greisen 2 - zona rica em fengita (F12/52,90 m). As concentrações dos elementos marcados com asterisco são maiores que 5000 ppm.

Amostra	F12/58,25m F12/52,90m		Perdas e ganhos dos componentes, calculados para diferentes fv									
	Litologia	Gs2/ZF	fv	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	fv p/Xn=0	fv p/Xn=0	
d (g/cm ³)	EpSK	Gs2/ZF										
	2,54	2,41										
Elementos maiores (%)												
SiO ₂	64,00	64,80	-20,96	-14,81	-8,66	-2,52	3,63	9,78	1,04			
Al ₂ O ₃	16,60	13,40	-7,70	-6,43	-5,16	-3,89	-2,61	-1,34	1,31			
Fe ₂ O _{3t}	6,50	8,60	-0,79	0,03	0,84	1,66	2,48	3,29	0,80			
TiO ₂	0,27	0,64	0,16	0,22	0,28	0,34	0,40	0,46	0,44			
MnO	0,02	0,15	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,14			
CaO	0,35	0,11	-0,28	-0,27	-0,26	-0,25	-0,24	-0,22	3,35			
Na ₂ O	3,60	0,10	-3,53	-3,52	-3,51	-3,51	-3,50	-3,49	37,94			
K ₂ O	6,60	3,30	-4,41	-4,10	-3,78	-3,47	-3,16	-2,84	2,11			
P ₂ O ₅	0,03	0,13	0,06	0,07	0,08	0,09	0,11	0,12	0,24			
F	0,10	0,18	0,02	0,04	0,05	0,07	0,09	0,10	0,59			
P.F.	1,19	3,22	0,95	1,25	1,56	1,87	2,17	2,48	0,39			
Elementos menores (ppm)												
Ba	439	195	-309,49	-290,98	-272,48	-253,98	-235,48	-216,98	2,37			
Rb	726	900	-128,24	-42,85	42,54	127,94	213,33	298,72	0,85			
Sr	65	36	-41,09	-37,67	-34,26	-30,84	-27,43	-24,01	1,90			
Zr	390	852	175,88	256,71	337,55	418,39	499,23	580,07	0,48			
Nb	45	75	4,81	11,93	19,05	26,16	33,28	40,39	0,63			
Y	91	372	156,07	191,37	226,66	261,96	297,26	332,55	0,26			
Ga	33	85	23,45	31,52	39,58	47,65	55,71	63,78	0,41			
Th	39	138	52,66	65,75	78,84	91,94	105,03	118,12	0,30			
Cs	140	17	-128,71	-127,10	-125,48	-123,87	-122,26	-120,64	8,68			
Sn*	355	5000	2965,87	3440,28	3914,69	4389,09	4863,50	5337,91	0,07			
S	136	4132	2608,36	3000,42	3392,47	3784,52	4176,57	4568,62	0,03			
Cl	261	20	-247,72	-245,82	-243,92	-242,02	-240,13	-238,23	13,75			
La	36,18	467,80	274,52	318,91	363,29	407,68	452,06	496,45	0,08			
Ce	74,76	960,60	563,24	654,39	745,53	836,68	927,82	1018,96	0,08			
Nd	29,36	358,80	208,95	242,99	277,03	311,08	345,12	379,16	0,09			
Sm	6,48	79,18	46,11	53,62	61,13	68,65	76,16	83,67	0,09			
Eu	0,63	4,91	2,63	3,10	3,56	4,03	4,49	4,96	0,14			
Gd	4,81	62,52	36,71	42,65	48,58	54,51	60,44	66,37	0,08			
Dy	3,82	46,51	27,07	31,48	35,90	40,31	44,72	49,14	0,09			
Ho	0,70	9,35	5,51	6,40	7,28	8,17	9,06	9,95	0,08			
Er	1,70	24,27	14,42	16,72	19,03	21,33	23,63	25,93	0,07			
Yb	1,42	16,05	9,24	10,76	12,29	13,81	15,33	16,85	0,09			
Lu	0,24	2,13	1,17	1,38	1,58	1,78	1,98	2,19	0,12			

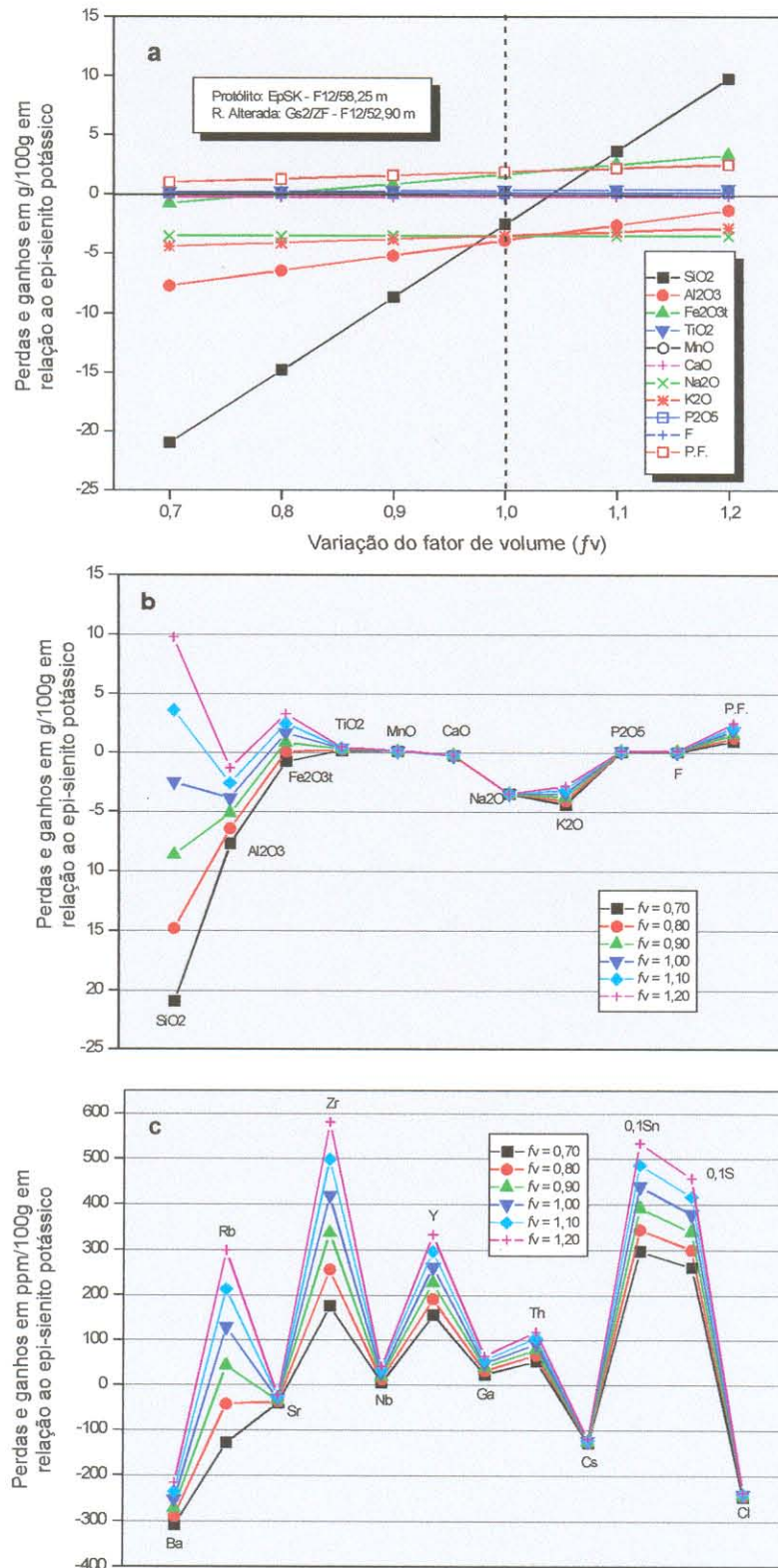


Figura 5.22. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F12/58,25 m - F12/52,90 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de greisenização; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

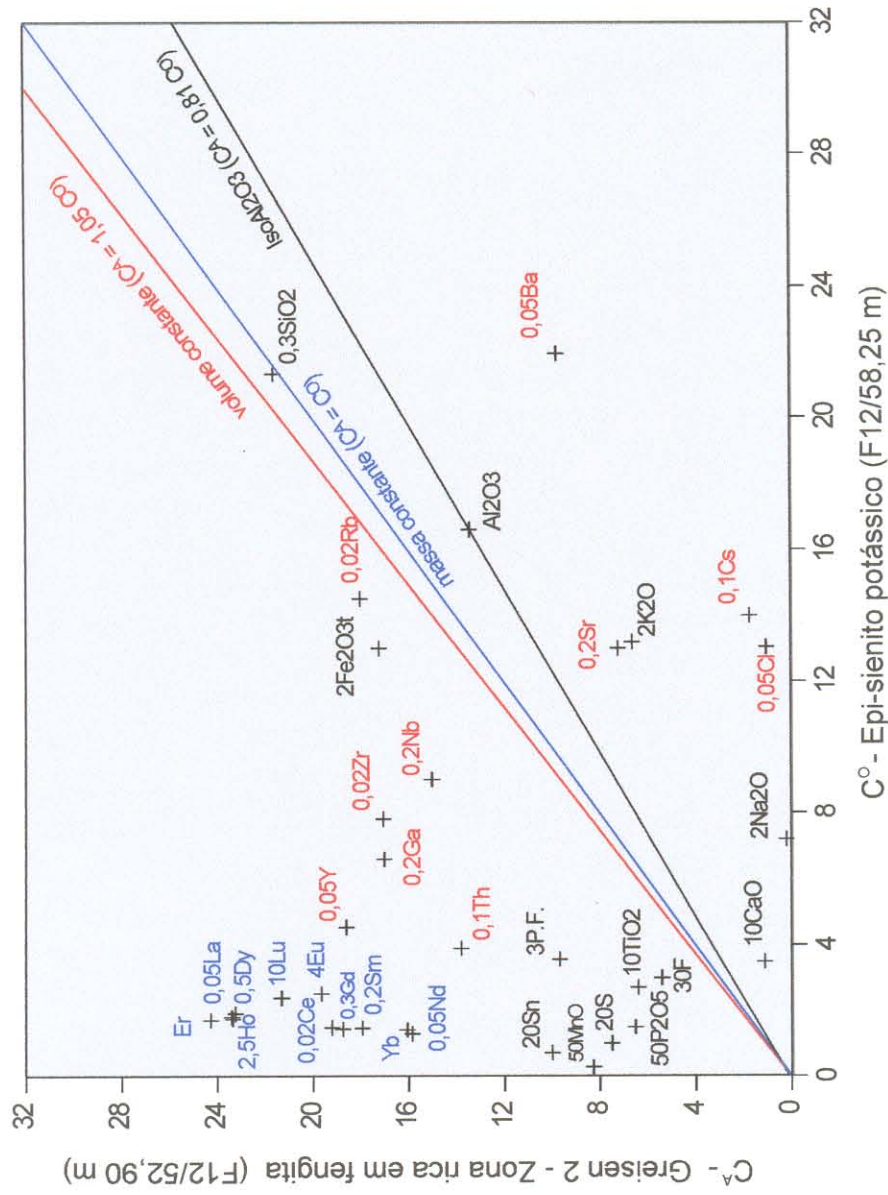


Figura 5.23. Diagrama de isócronas referente ao par epi-sienito potássico (F12/58,25 m) - greisen 2 da zona rica em fengita (F12/52,90 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalonamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

- (c) os ganhos de Rb e as perdas de Cs, Ba e Sr, podem ser explicadas, respectivamente, pela sua acomodação ou não na estrutura da fengita, após a desestabilização dos feldspatos e posterior liberação destes elementos;
- (d) o incremento nos conteúdos de Y, associado com o ganho de P_2O_5 , pode estar vinculado à possível formação de xenotímio, apesar de não ter sido constatada a sua presença nesta amostra, como foi no greisen 1. No caso de Zr e Th, seu enriquecimento deve estar associado à formação (neoformação?) de zircão em cavidades, comum na zona de ocorrência do Gs2/EpSK;
- (e) os ganhos de Nb e TiO_2 estão vinculados à formação de minerais do grupo do rutilo, comumente associados aos dois greisens;
- (f) Sn e S, agregados através da cassiterita, pirita e galena, são fortemente adicionados à rocha alterada pelos fluidos. Obviamente, estes componentes representam uma incorporação de massa ao greisen, mas no balanço geral eles apenas minimizam a perda global de massa no processo de greisenização;
- (g) todos os elementos terras raras foram fortemente enriquecidos na rocha alterada, como demonstrado no diagrama de isóconas (Figura 5.23) e na planilha de cálculos (Tabela 5.12). Conforme já foi discutido preliminarmente na seção 5.3.2, e confirmado pelos cálculos do balanço de massa, os elementos menos enriquecidos no greisen foram Yb e Lu, seguidos pelo Eu. Isto poderia ser explicado em parte pela incorporação limitada na estrutura dos minerais neo-formados, ou devido a um comportamento geoquímico dissociado do restante dos outros ETR. Na Figura 5.12b podem ser observados os espectros resultantes da normalização das amostras da ZF e ZC em relação ao GRP (F2/23,87 m) e ao EpSK (F12/52,85 m). Os padrões dos ETR são muito semelhantes, porém o enriquecimento das terras raras decorrente da normalização em relação à amostra do EpSK é maior, uma vez que o processo de epi-sienitização causou um empobrecimento prévio em todos os ETR (Figura 5.12a). Este enriquecimento pode ter sido propiciado por fluidos extremamente enriquecidos em ETR, haja vista que as concentrações destes elementos no EpSK eram relativamente pequenas;
- (h) Mineyev (1963), citado em Humphris (1984), considera que as altas concentrações de ETR em fluidos são favorecidas pela formação de complexos em sistemas extremamente enriquecidos em álcalis e voláteis. Seus estudos experimentais demonstraram a estabilidade de complexos do tipo $NaYF_4$ e $Na_5Ce_3F_{14}$ sob condições hidrotermais. Por outro lado, a presença de fluoretos em soluções hidrotermais causa um aumento na mobilidade do Zr, através da formação de complexos do tipo ZrF_6^{-2} , e também propicia um incremento na mobilidade dos ETR (Alderton et al. 1980). O enriquecimento em Zr e ETR no Gs2/ZF

poderia ser utilizado como uma forte evidência da abundância de F nos fluidos presentes durante a formação do greisen 2 e EpSK. Contudo, dados químicos e de inclusões fluidas indicam que estes fluidos eram extremamente pobres em F, diferentemente daqueles responsáveis pela formação do greisen 1. Alternativamente, altas razões fluido/rocha têm sido consideradas fatores de grande importância na concentração dos ETR, bem como o tempo de interação entre a rocha e o fluido (Humphris 1984). Os dados geológicos indicam que o processo de epi-sienitização causou um incremento na permeabilidade das rochas alteradas, o que pode ter contribuído, sobremaneira, para o aumento nas razões fluido/rocha na zona de ocorrência do greisen 2, influenciando no aumento da mobilidade dos ETR neste sítio hidrotermal;

- (i) nos perfis de testemunhos descritos no furo F12, esta amostra do greisen rico em fengita está em contato direto com um epi-sienito potássico greisenizado (Figura 2.5), onde se constata que tanto os feldspatos magmáticos quanto a adularia neo-formada no EpSK greis é substituída por fengita ± clorita. Desta forma, deve-se ter em mente que a assinatura da zona rica em fengita foi superimposta a uma rocha previamente alterada por um fluido aparentemente independente e, assim, a mobilidade dos ETR, bem como dos elementos maiores e traços, deve ser um somatório de um processo que se desenvolveu em dois estágios.

5.5.5.3 – Par epi-sienito potássico – greisen 2 da zona rica em clorita

As perdas e ganhos associados ao processo de transformação do EpSK em um greisen rico em clorita (ZC) foram estabelecidos através do par de amostras F12/58,25 m (protólito, Figura 2.4) e F12/57,55 m (rocha alterada, Figura 2.5). A escolha desta última, como representante do “produto final” deste processo, se deve ao seu maior conteúdo em SiO_2 , comparada à outra amostra da ZC. Além dos menores conteúdos em SiO_2 e Fe_2O_3 (Fe total), a amostra F12/57,15 m apresenta conteúdos maiores em Al_2O_3 , K_2O e P.F. (Tabela 5.2), o que é reflexo da heterogeneidade inerente a estes processos de greisenização.

Um aspecto importante relacionado à escolha das amostras mais ricas em SiO_2 , tanto na ZF quanto na ZC, é que ambas apresentam um fechamento melhor das respectivas análises químicas, minimizando os problemas analíticos relacionados às amostras dos greisens (Tabelas 5.1 e 5.2). Por outro lado, a amostra mais rica em SiO_2 da ZC também é mais enriquecida em ETR, o que talvez reflita alguma mudança composicional nos fluidos responsáveis pela formação deste greisen. De qualquer maneira, as diferenças composicionais entre as duas

amostras não interferem no balanço geoquímico e na avaliação global das mudanças químicas decorrentes do processo de greisenização do epi-sienito potássico.

Os dados obtidos pelo método de Gresens (1967) são apresentados na Tabela 5.13, onde se observa que, a exemplo do que ocorreu no processo de formação do Gs2/ZF, a mobilidade de todos os componentes químicos foi extremamente alta, aparentemente até maior. Os diagramas de perdas e ganhos (Figura 5.24) mostram que, independentemente do valor de f_v escolhido, as perdas absolutas de SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O , e os ganhos absolutos de Fe_2O_3 , além do incremento dos valores de perda ao fogo das análises, ficam bem caracterizados, marcando a assinatura do processo de formação do greisen rico em clorita.

Os cálculos realizados através do método de Grant (1986), e o diagrama de isóconas correspondente, são apresentados, respectivamente, na Tabela 5.14 e na Figura 5.25. Conforme já discutido na seção anterior, os processos de formação do greisen 2 ocorreram sem mudanças no volume do epi-sienito potássico e, portanto, o estudo comparativo deste par de amostras será realizado utilizando-se a isócona de volume constante como referência. Os cálculos realizados demonstram que este processo isovolume ocorreu com um aumento em 9% na massa da rocha alterada, o que justifica a maior densidade do greisen.

Baseado na hipótese assumida, e nos dados geológicos, as seguintes considerações podem ser feitas:

- (a) da mesma forma que na ZF, o processo de transformação do EpSK em um greisen rico em clorita ocorreu com o preenchimento de cavidades de dissolução por quartzo secundário e a total substituição dos feldspatos por clorita e, em quantidade muito reduzida, fengita. Apesar da existência de cavidades abertas, houve uma incorporação de massa à rocha alterada, sob volume constante;
- (b) os componentes que mais sofreram redução foram Na_2O , K_2O , Al_2O_3 e SiO_2 . Enquanto o primeiro foi praticamente todo removido, os outros componentes foram incorporados na estrutura da clorita e fengita;
- (c) os ganhos absolutos de Fe_2O_3 e MnO , e o incremento da perda ao fogo, estão relacionados à intensa formação de clorita na rocha alterada, que é seu principal constituinte mineralógico;
- (d) a remoção de Rb, Ba, Sr e Cs se deve à desestabilização dos feldspatos e a sua incorporação limitada na fengita;
- (e) os ganhos em Nb e TiO_2 estão associados à precipitação de minerais do grupo do rutilo, enquanto que o incremento nos conteúdos de Zr e Th está relacionado à neoformação de zircão em cavidades. As grandes adições de Y, P_2O_5 e ETR poderiam ser explicados pela formação de monazita e xenotímio, apesar destes minerais não terem sido detectados nos estudos petrográficos;

Tabela 5.13. Perdas e ganhos dos elementos maiores e P.F. (em g/100g), e elementos menores (em ppm/100g), calculados a partir da equação de Gresens (1967). O balanço geoquímico é feito entre o epi-sienito potássico (F12/58,25 m) e o greisen 2 - zona rica em clorita (F12/57,55 m). As concentrações dos elementos marcados com asterisco são maiores que 5000 ppm.

Amostra	F12/58,25m	F12/57,55m	Perdas e ganhos dos componentes, calculados para diferentes fv									
Litologia	EpsK	GszZC	Cálculo do fator de volume, considerando Xn=0 para cada elemento									
d (g/cm ³)	2,54	2,76	fv	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	fv	pXn=0	
Elementos maiores (%)												
SiO2	64,00	49,90		-26,04	-20,62	-15,20	-9,78	-4,36	1,07	1,18		
Al2O3	16,60	12,10		-7,40	-6,08	-4,77	-3,45	-2,14	-0,82	1,26		
Fe2O3t	6,50	22,60		10,69	13,15	15,60	18,06	20,51	22,97	0,26		
TiO2	0,27	0,99		0,48	0,59	0,70	0,81	0,91	1,02	0,25		
MnO	0,02	0,59		0,43	0,49	0,56	0,62	0,69	0,75	0,03		
CaO	0,35	0,41		-0,04	0,01	0,05	0,10	0,14	0,18	0,79		
Na2O	3,60	0,10		-3,52	-3,51	-3,50	-3,49	-3,48	-3,47	33,13		
K2O	6,60	0,72		-6,05	-5,97	-5,90	-5,82	-5,74	-5,66	8,44		
P2O5	0,03	0,48		0,34	0,39	0,44	0,49	0,54	0,60	0,06		
F	0,10	0,25		0,09	0,12	0,14	0,17	0,20	0,23	0,37		
P.F.	1,19	3,93		1,80	2,23	2,65	3,08	3,51	3,93	0,28		
Elementos menores (ppm)												
Ba	439	52		-399,45	-393,80	-388,15	-382,50	-376,85	-371,20	7,77		
Rb	726	161		-603,54	-586,04	-568,55	-551,06	-533,56	-516,07	4,15		
Sr	65	24		-46,74	-44,14	-41,53	-38,92	-36,31	-33,71	2,49		
Zr	390	944		328,03	430,61	533,19	635,76	738,34	840,92	0,38		
Nb	45	100		31,06	41,93	52,80	63,66	74,53	85,39	0,41		
Y	91	1067		720,59	836,53	952,48	1068,42	1184,36	1300,30	0,08		
Ga	33	125		62,08	75,66	89,24	102,83	116,41	129,99	0,24		
Th	39	151		75,86	92,26	108,67	125,08	141,49	157,89	0,24		
Cs	140	14		-129,35	-127,83	-126,31	-124,79	-123,27	-121,74	9,20		
Sn*	355	5000		3448,15	3991,46	4534,76	5078,07	5621,38	6164,69	0,07		
S*	136	5000		3667,15	4210,46	4753,76	5297,07	5840,38	6383,69	0,03		
Cl	261	20		-245,79	-243,61	-241,44	-239,27	-237,09	-234,92	12,01		
La	36,18	512,80		353,87	409,59	465,31	521,04	576,76	632,48	0,06		
Ce	74,76	1010,00		693,48	803,22	912,97	1022,72	1132,47	1242,22	0,07		
Nd	29,36	377,30		257,63	298,62	339,62	380,62	421,62	462,62	0,07		
Sm	6,48	99,34		69,08	79,88	90,67	101,46	112,26	123,05	0,06		
Eu	0,63	7,27		4,90	5,69	6,48	7,27	8,06	8,85	0,08		
Gd	4,81	106,70		76,35	87,94	99,54	111,13	122,73	134,32	0,04		
Dy	3,82	131,90		96,51	110,84	125,17	139,50	153,84	168,17	0,03		
Ho	0,70	26,12		19,17	22,01	24,84	27,68	30,52	33,36	0,02		
Er	1,70	67,52		49,66	56,99	64,33	71,67	79,01	86,34	0,02		
Yb	1,42	48,22		35,26	40,50	45,74	50,98	56,22	61,46	0,03		
Lu	0,24	6,07		4,38	5,04	5,70	6,36	7,02	7,67	0,04		

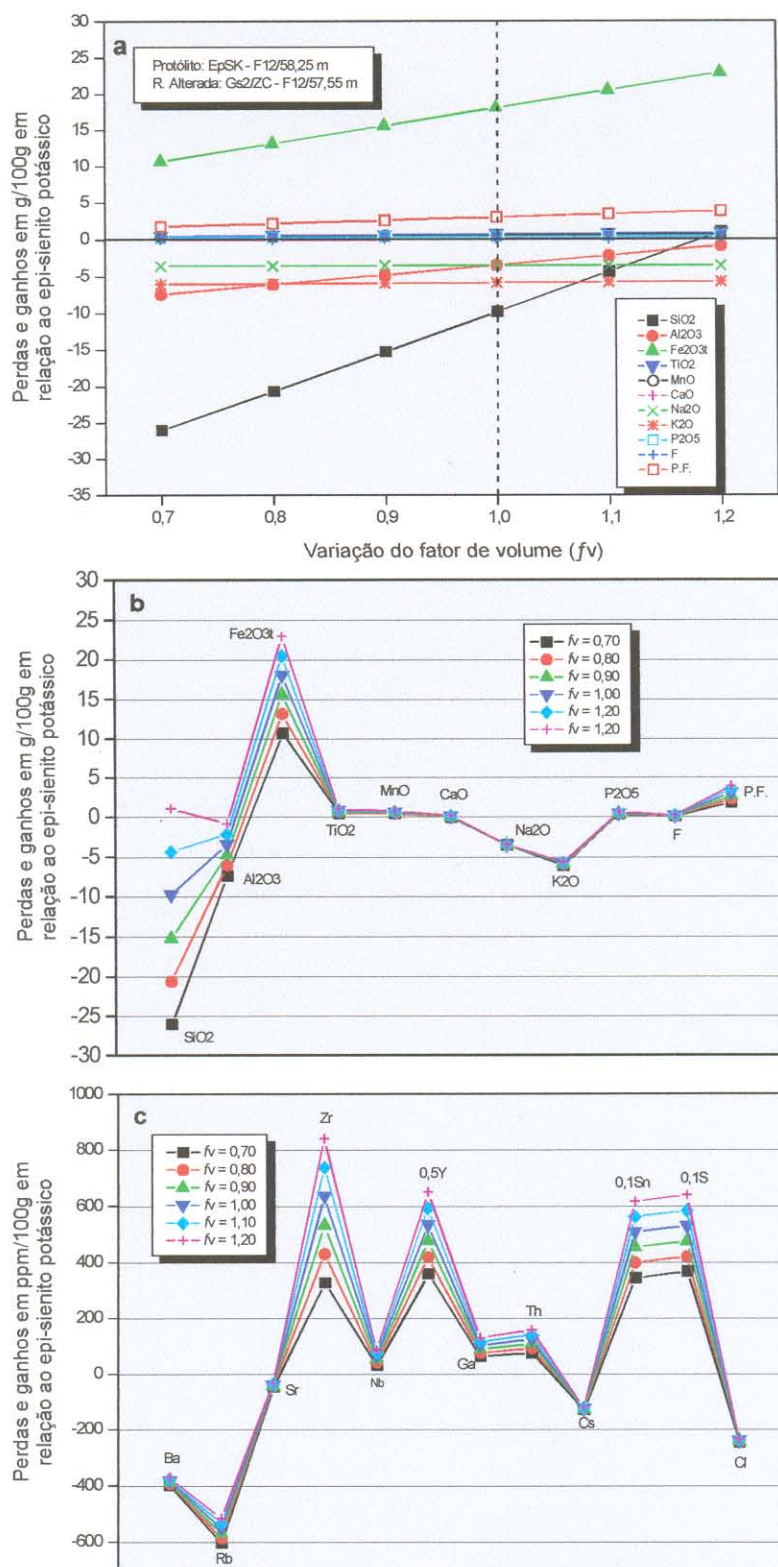


Figura 5.24. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F12/58,25 m - F12/57,55 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de greisenização; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

Tabela 5.14. Balanço geoquímico de massa utilizando o método de Grant (1986), comparando o epi-sienito potássico - F12/58,25 m (protólito) com o greisen 2 da zona rica em clorita - F12/57,55 m (rocha alterada). As concentrações dos elementos marcados com asterisco são maiores que 5000 ppm; portanto, o enriquecimento calculado é um valor mínimo.

		Isóconas				Isóconas			
		Al2O3 cte.		Massa cte.		Al2O3 constante		Isócona de Volume constante	
d° (g/cm ³)	2,54	0,73	1,00	$M^{\circ}/M^A = (C^A_{Al2O3}/C^{\circ}_{Al2O3})$	$C^A = C^{\circ}$	$M^A/M^{\circ} = (C^{\circ}_{Al2O3}/C^A_{Al2O3})$	1,37	$M^A/M^{\circ} = 1^*(d^{\circ}/d^A)$	1,09
d^A (g/cm ³)	2,76	$C^A = 0,73C^{\circ}$	$C^A = C^{\circ}$	$C^A = (M^{\circ}/M^A)C^{\circ}$	$C^A = C^{\circ}$	$\Delta M = (M^A/M^{\circ}) - 1$	37%	$\Delta M = (M^A/M^{\circ}) - 1$	9%
$\Delta M/M^{\circ} = (M^A/M^{\circ})C_i^A - C_i^{\circ}$		1,26	0,92	$V^A/V^{\circ} = (M^A/M^{\circ})*(d^{\circ}/d^A)$	0,92	$\Delta M = (M^A/M^{\circ}) - 1$		$C^A = (d^{\circ}/d^A)*C^{\circ}$	$C^A = 0,92C^{\circ}$
$\Delta C_i/C_i^{\circ} = (M^A/M^{\circ})(C_i^A/C_i^{\circ}) - 1$		26%	-8%	$\Delta V = (V^A/V^{\circ}) - 1$	-8%				
		Massa constante		Volume constante					
		$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$
		Al2O3 constante		Massa constante		Volume constante			
		$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$
		EpsK Gs2IZC		Al2O3 constante		Massa constante		Volume constante	
		C ^o	C ^A	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$	$\Delta C_i/C_i^{\circ}$	$\Delta M_i/100g$
SiO2	64,00	49,90	4,46	0,07	7%	-14,10	-0,22	-22%	-9,78
TiO2	0,27	0,99	3,50	4,03	403%	0,72	2,67	267%	0,81
Al2O3	16,60	12,10	0,00	0,00	zero	-4,50	-0,27	-27%	-3,45
Fe2O3t	6,50	22,60	24,50	3,77	377%	16,10	2,48	248%	18,06
MnO	0,02	0,59	0,79	39,47	3947%	0,57	28,50	2850%	0,62
CaO	0,35	0,41	0,21	0,61	61%	0,06	0,17	17%	0,10
Na2O	3,60	0,10	-3,46	-0,96	-96%	-3,50	-0,97	-97%	-3,49
K2O	6,60	0,72	-5,61	-0,85	-85%	-5,88	-0,89	-89%	-5,82
P2O5	0,03	0,48	0,63	20,95	2095%	0,45	15,00	1500%	0,49
F	0,10	0,25	0,24	2,43	243%	0,15	1,50	150%	0,17
P.F.	1,19	3,93	4,20	3,53	353%	2,74	2,30	230%	3,08
(ppm)									
Ba	439	52	-367,66	-0,84	-84%	-387,00	-0,88	-88%	-382,50
Rb	726	161	-505,12	-0,70	-70%	-565,00	-0,78	-78%	-551,06
Sr	65	24	-32,07	-0,49	-49%	-41,00	-0,63	-63%	-38,92
Zr	390	944	905,07	2,32	232%	554,00	1,42	142%	635,76
Nb	45	100	92,19	2,05	205%	55,00	1,22	122%	63,66
Y	91	1067	1372,82	15,09	1509%	976,00	10,73	1073%	1068,42
Ga	33	125	138,49	4,20	420%	92,00	2,79	279%	102,83
Th	39	151	168,16	4,31	431%	112,00	2,87	287%	125,08
Cs	140	14	-120,79	-0,86	-86%	-126,00	-0,90	-90%	-124,79
Sn*	355	5000	6504,50	18,32	1832%	4645,00	13,08	1308%	5078,07
S*	136	5000	6723,50	49,44	4944%	4864,00	35,76	3576%	5297,07
Cl	261	20	-233,56	-0,89	-89%	-241,00	-0,92	-92%	-239,27
La	36,18	512,8	667,33	18,44	1844%	476,62	13,17	1317%	521,04
Ce	74,76	1010,00	1310,86	17,53	1753%	935,24	12,51	1251%	1022,72
Nd	29,36	377,3	488,26	16,63	1663%	347,94	11,85	1185%	380,62
Sm	6,48	99,34	129,80	20,03	2003%	92,86	14,33	1433%	101,46
Eu	0,63	7,27	9,34	14,83	1483%	6,64	10,54	1054%	7,27
Gd	4,81	106,7	141,57	29,43	2943%	101,89	21,18	2118%	111,13
Dy	3,82	131,9	177,13	46,37	4637%	128,08	33,53	3353%	139,50
Ho	0,7	26,12	35,13	50,19	5019%	25,42	36,31	3631%	27,68
Er	1,7	67,52	90,93	53,49	5349%	65,82	38,72	3872%	42,16
Yb	1,42	48,22	64,73	45,59	4559%	46,80	32,96	3296%	50,98
Lu	0,24	6,07	8,09	33,70	3370%	5,83	24,29	2429%	6,36

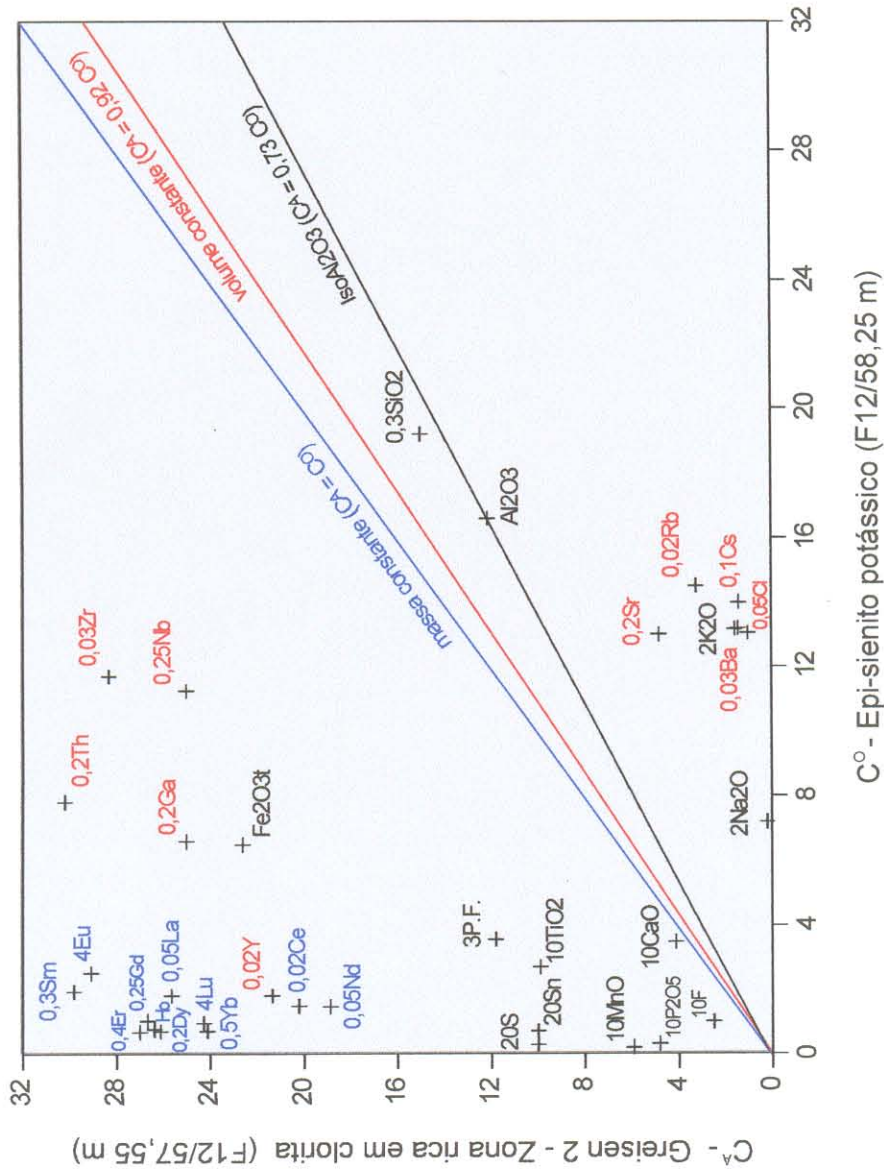


Figura 5.25. Diagrama de isóconas referente ao par epi-sienito potássico (F12/58,25 m) - greisen 2 da zona rica em clorita (F12/57,55 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

- (f) S e Sn foram fortemente adicionados à rocha alterada, quando da intensa formação de cassiterita e sulfetos, constituindo a mineralização do greisen. Estes componentes, juntamente com Fe, Mn e Pb, este último não dosado nas análises químicas, mas presente na forma de galena, foram os responsáveis pela incorporação de massa ao greisen;
- (g) o leve enriquecimento do CaO pode ser explicado pela sua fixação na fluorita, juntamente com o F incorporado pelos fluidos à rocha alterada;
- (h) a grande remoção de Cl da ZC, a exemplo do que ocorreu na ZF, associada à remoção quase total de Na e K do EpSK, sugere que estes componentes podem ter sido removidos na forma de complexos de cloretos pelos fluidos residuais da greisenização. Esta característica aparentemente marca uma diferença importante em relação aos fluidos que causaram a epi-sienitização, uma vez que o Cl é enriquecido nos EpSK. Por outro lado, conforme também sugerido pelos dados químicos das amostras da ZF, os fluidos responsáveis pela formação do greisen 2 continham concentrações muito pequenas de F em solução. Este elemento foi incorporado à estrutura da fengita e da fluorita;
- (i) todos os elementos terras raras foram enriquecidos no greisen rico em clorita, de uma maneira análoga ao que ocorreu no greisen rico em fengita. Porém, como demonstrado pelos espectros da Figura 5.12b, e pelos cálculos na Tabela 5.14, o enriquecimento das terras raras intermediárias a pesadas (Gd a Lu) foi muito maior do que o apresentado pelas terras raras leves. Já o espectro da outra amostra da ZC (F12/57,15 m) normalizada em relação ao EpSK (Figura 5.12b), revela um enriquecimento menor em ETR, e um padrão mais homogêneo entre os ETRL e ETRP. A comparação entre as duas amostras da ZC serve para ressaltar as heterogeneidades composicionais de rochas derivadas do processo hidrotermal formador dos greisens ricos em clorita, e a cautela que deve se ter durante estudos de transferência de massa;
- (j) o enriquecimento mais acentuado dos ETRP na amostra da ZC poderia ser resultante de fluidos com altas concentrações em álcalis e voláteis (Mineyev 1963), conforme já discutido na seção anterior. Como os fluidos formadores do greisen 2 aparentemente eram muito pobres em F, é provável que este enriquecimento tenha sido proporcionado por um aumento nas razões fluido-rocha no ambiente de formação da ZC (Humphris 1984);
- (k) a amostra F12/57,55 m está situada próxima da amostra F12/57,04 m (Figura 2.5), representativa de um epi-sienito potássico greisenizado (Tabela 5.2). Os dados geológicos indicam que o EpSKgreis é uma rocha formada pela greisenização tardia de um EpsK, pela ação de fluidos residuais provenientes das ZC ou ZF. Estes fluidos deveriam ser enriquecidos em K, uma vez que este componente, juntamente com Na, foram removidos da ZC adjacente, devido à desestabilização total dos feldspatos;

- (l) tudo indica, então, que os EpSKgreis são produtos de um processo hidrotermal em áreas periféricas às zonas de formação dos greisens 2, em que os fluidos responsáveis pela formação destes últimos, com composições modificadas, causaram a neoformação de adulária e a substituição parcial dos feldspatos por sericita. O *trend* 5 no diagrama Q-F (Figura 5.13) marca a greisenização desta rocha;
- (m) os ETR apresentaram um comportamento bastante diferenciado durante o processo de formação do EpSKgreis. O espectro da amostra F12/57,04 m normalizada em relação ao GRP (F2/23,87 m) mostra um enriquecimento mais acentuado nos ETRL do que nos ETRP. Apesar de não terem sido efetuados os cálculos de perdas e ganhos absolutos, a simples comparação dos conteúdos de terras raras das amostras F2/23,87 m (Tabela 5.1) e F12/58,25 m (Tabela 5.2), demonstra que se esta última fosse considerada como a “rocha inicial” de um processo em que o EpSKgreis fosse o “produto final”, o padrão de enriquecimento acentuado em ETRL seria praticamente o mesmo, inclusive com magnitude um pouco maior. Sob esta perspectiva, a distribuição das terras raras no EpSKgreis é bastante sugestivo de que os fluidos residuais provenientes da ZC adjacente, enriquecidos em K e Cl, apresentavam altas concentrações de ETRL, sob a forma de complexos solúveis (Flynn & Burnham 1978), o que justificaria, em parte, o padrão de enriquecimento nos ETRP apresentado pela amostra da ZC (F12/57,55 m).

5.5.5.4 – Par epi-sienito potássico – epi-sienito potássico modificado

O estudo da mobilidade geoquímica dos elementos durante a transformação do EpSK para o EpSKmod foi realizado através da utilização das amostras F12/58,25 m (protólito, Figura 2.4) e F12/61,26 m (rocha alterada, Figura 2.4). Esta transformação está associada aos processos de silicificação tardia que afetaram a zona de ocorrência dos greisens 2 e EpSK.

Os cálculos realizados segundo a equação de Gresens (1967) são apresentados na Tabela 5.15, onde se observa que valores de f_v entre 0,96 e 1,07 poderiam ser utilizados como referência para o balanço geoquímico deste par de amostras. A escolha de um valor deste intervalo estaria indicando que houve uma variação muito pequena no volume da rocha original. Os diagramas de perdas e ganhos em função do fator de volume são apresentados na Figura 5.26.

Os dados referentes ao balanço geoquímico realizado pelo método de Grant (1986) são apresentados na Tabela 5.16, enquanto que o diagrama de isóconas correspondente é mostrado na Figura 5.27. Uma rápida análise dos dados indica que as isóconas de massa ou volume constante são as mais indicadas para a avaliação das mudanças químicas, uma vez

que ambas poderiam justificar o pequeno aumento de densidade da rocha alterada. No entanto, uma vez que o processo de silicificação envolve o preenchimento de cavidades, seria mais sensato admitir que houve um aumento de massa na rocha alterada. Assim, por menor que tenha sido o aumento de massa calculado, a hipótese de volume constante será utilizada, o que é coerente com a proposta inicial de que os processos de greisenização e epi-sienitização não causaram mudanças no volume do protólito.

A avaliação global dos dados permite as seguintes discussões:

- (a) a principal mudança química decorrente desta alteração foi o ganho absoluto de SiO_2 , devido à formação de quartzo secundário;
- (b) todos os outros componentes maiores sofreram uma redução nas suas concentrações (Tabela 5.2), o que levanta a possibilidade de “diluição” pela sílica;
- (c) as reduções em CaO , K_2O , Na_2O e Al_2O_3 poderiam também estar associadas à desestabilização parcial de feldspatos, causada pelos fluidos que precipitaram o quartzo em cavidades;
- (d) dentre os elementos-traço, as reduções em Ba, Rb e Cs também estariam associadas à desestabilização de feldspatos, segundo a hipótese acima;
- (e) as reduções calculadas em Fe_2O_3 , Nb, Sn e S aparentemente são contraditórias com a maioria dos processos hidrotermais, haja vista que eles tendem a aumentar o conteúdo dos metais relacionados à precipitação de cassiterita e sulfetos. Por outro lado, as diferenças nos conteúdos de Sn e S poderiam ser interpretadas como resultantes da heterogeneidade do processo de epi-sienitização anterior à silicificação. Já no caso do Fe_2O_3 é bem provável que os maiores conteúdos na amostra F12/58,25 m estejam relacionados à maior hematitização sofrida por ela, o que é facilmente observado macroscopicamente;
- (f) em linhas gerais, os processos de oxidação atuaram em diferentes graus nos sítios de formação dos epi-sienitos e greisen 2, de maneira que a mobilidade geoquímica dos elementos nesta área pode ter sido influenciada por estes processos hidrotermais mais tardios.

5.5.5.5 - Avaliação conjunta dos processos de epi-sienitização e greisenização

A análise global dos dados obtidos através do balanço de massa dos diferentes pares de amostras, respaldados por evidências geológicas e petrográficas, permite concluir que o processo de dessilicificação do granito rapakivi deve ser considerado como um estágio comum à história evolutiva tanto dos epi-sienitos potássicos quanto dos greisens 2. Isto implica assumir que a formação do epi-sienito potássico é um estágio intermediário importante na formação das

zonas ricas em clorita e fengita do Gs2 e, portanto, as mudanças químicas que acompanharam a formação de um EpSK devem ser estimadas, antes de se considerar as perdas e ganhos totais dos greisens propriamente ditos em relação ao protólito granítico. As zonas de transição epi-sienito – greisen rico em fengita ou epi-sienito – greisen rico em clorita, como constatadas nos perfis de testemunhos de sondagem, são evidências claras de que as duas zonas mineralógicas do greisen 2 podem ocorrer dissociadas no espaço, diferentemente das relações observadas entre as zonas mineralógicas do greisen 1. Contudo, torna-se evidente a associação genética e espacial entre os processos de epi-sienitização e greisenização na zona de ocorrência do greisen 2.

A ausência de evidências geológicas diretas que mostrem uma relação de contato nos halos de alteração do furo F12 limita a hipótese de transição da zona rica em fengita para a zona rica em clorita. Porém, as duas zonas mineralógicas apresentam variações expressivas de componentes químicos entre si, como foi demonstrado nas Figuras 5.7 e 5.8, o que, se por um lado, não eliminaria inteiramente a hipótese de transição, por outro estaria indicando que os fluidos responsáveis pela formação das duas zonas apresentavam certamente diferenças composicionais muito importantes.

Tabela 5.15. Perdas e ganhos dos elementos maiores e P.F. (em g/100g), e elementos menores (em ppm/100g), calculados a partir da equação de Gresens (1967). O balanço geoquímico é feito entre o epi-sienito potássico (F12/58,25 m) e o epi-sienito potássico modificado (F12/61,26 m).

Amostra	F12/58,25m	F12/61,26m	Perdas e ganhos dos componentes, calculados para diferentes fv									
Litologia	EpSK	EpSKmod	Cálculo do fator de volume, considerando Xn=0 para cada elemento									
d (g/cm ³)	2,54	2,56	fv	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	fv, p/Xn=0	0,88	
Elementos maiores (%)												
SiO ₂	64,00	71,80	-13,34	-6,11	1,13	8,37	15,60	22,84	0,88			
Al ₂ O ₃	16,60	14,60	-6,30	-4,83	-3,36	-1,89	-0,41	1,06	1,13			
Fe ₂ O _{3t}	6,50	3,20	-4,24	-3,92	-3,60	-3,27	-2,95	-2,63	2,02			
TiO ₂	0,27	0,26	-0,09	-0,06	-0,03	-0,01	0,02	0,04	1,03			
MnO	0,02	0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	1,98			
CaO	0,35	0,22	-0,19	-0,17	-0,15	-0,13	-0,11	-0,08	1,58			
Na ₂ O	3,60	3,40	-1,20	-0,86	-0,52	-0,17	0,17	0,51	1,05			
K ₂ O	6,60	6,40	-2,08	-1,44	-0,79	-0,15	0,50	1,14	1,02			
P ₂ O ₅	0,03	0,02	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	1,49			
F	0,10	0,05	-0,06	-0,06	-0,05	-0,05	-0,04	-0,04	1,98			
P.F.	1,19	0,75	-0,66	-0,59	-0,51	-0,43	-0,36	-0,28	1,57			
Elementos menores (ppm)												
Ba	439	406	-152,56	-111,64	-70,72	-29,80	11,12	52,04	1,07			
Rb	726	652	-266,01	-200,29	-134,58	-68,87	-3,15	62,56	1,10			
Sr	65	67	-17,73	-10,98	-4,23	2,53	9,28	16,03	0,96			
Zr	390	455	-68,99	-23,13	22,72	68,58	114,44	160,30	0,85			
Nb	45	29	-24,54	-21,62	-18,69	-15,77	-12,85	-9,93	1,54			
Y	91	101	-19,74	-9,56	0,62	10,80	20,97	31,15	0,89			
Ga	33	33	-9,72	-6,39	-3,07	0,26	3,59	6,91	0,99			
Th	39	11	-31,24	-30,13	-29,02	-27,91	-26,80	-25,70	3,52			
Cs	140	72	-89,20	-81,95	-74,69	-67,43	-60,18	-52,92	1,93			
Sn	355	41	-326,07	-321,94	-317,81	-313,68	-309,54	-305,41	8,59			
S	136	50	-100,72	-95,69	-90,65	-85,61	-80,57	-75,53	2,70			
Cl	261	258	-78,98	-52,97	-26,97	-0,97	25,03	51,04	1,00			

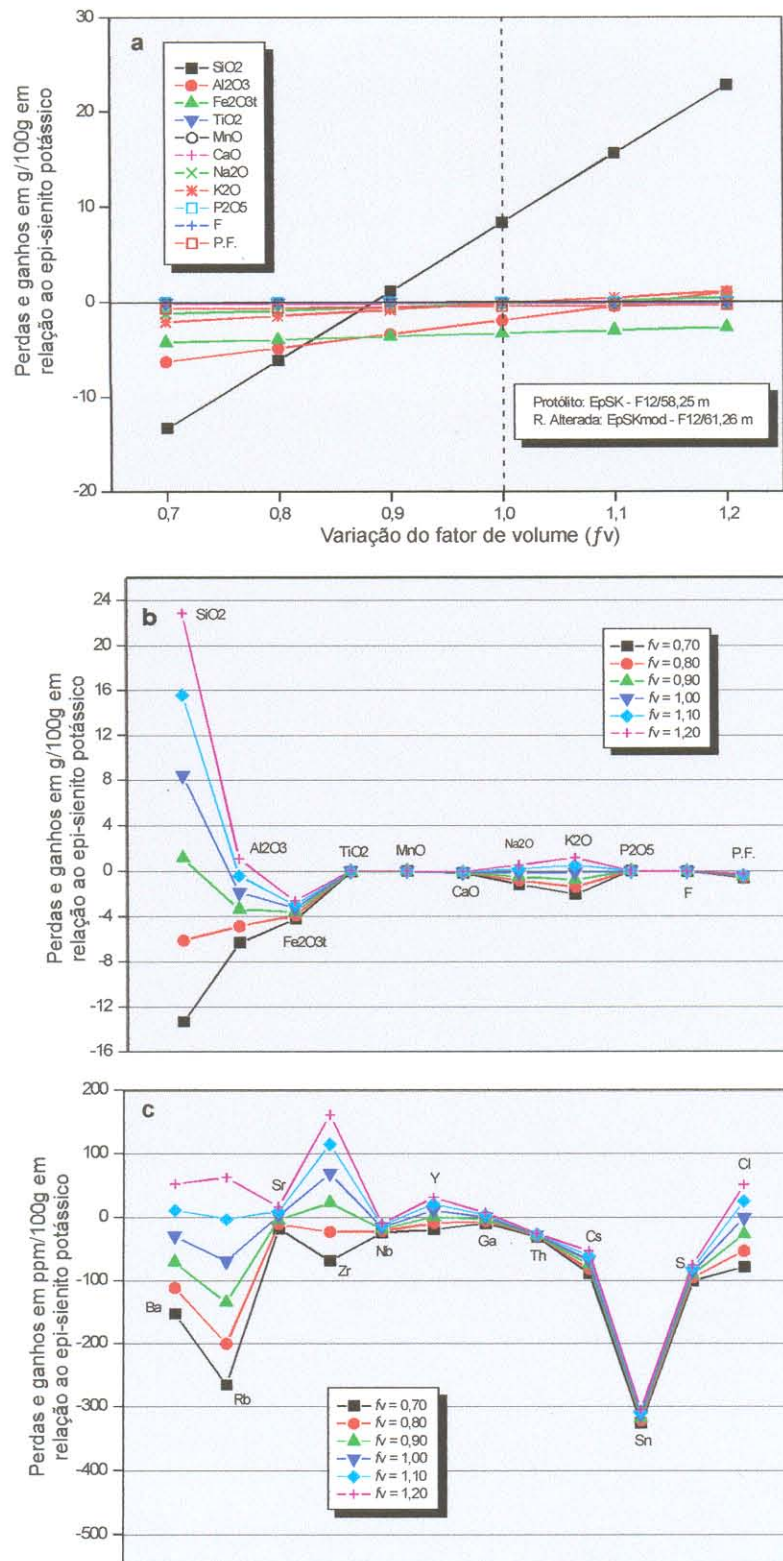


Figura 5.26. a. Diagrama composição-volume (C-V) para o par de amostras F12/58,25 m - F12/61,26 m, apresentando as perdas e ganhos (em g/100g) dos óxidos e P.F. em função da variação do fator de volume (f_v). Os pontos onde as retas cortam a ordenada $X_n=0$ indicam o valor de f_v para que o componente seja considerado imóvel no processo de silicificação; b. Balanço geoquímico de massa para os elementos maiores e P.F. do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos óxidos (menos a P.F.) em g/100g do protólito; c. Balanço geoquímico de massa para os elementos menores do par de amostras estudado. Os resultados são apresentados em perdas e ganhos dos elementos em ppm/100g do protólito. Em b.e c. os valores foram calculados para diferentes f_v .

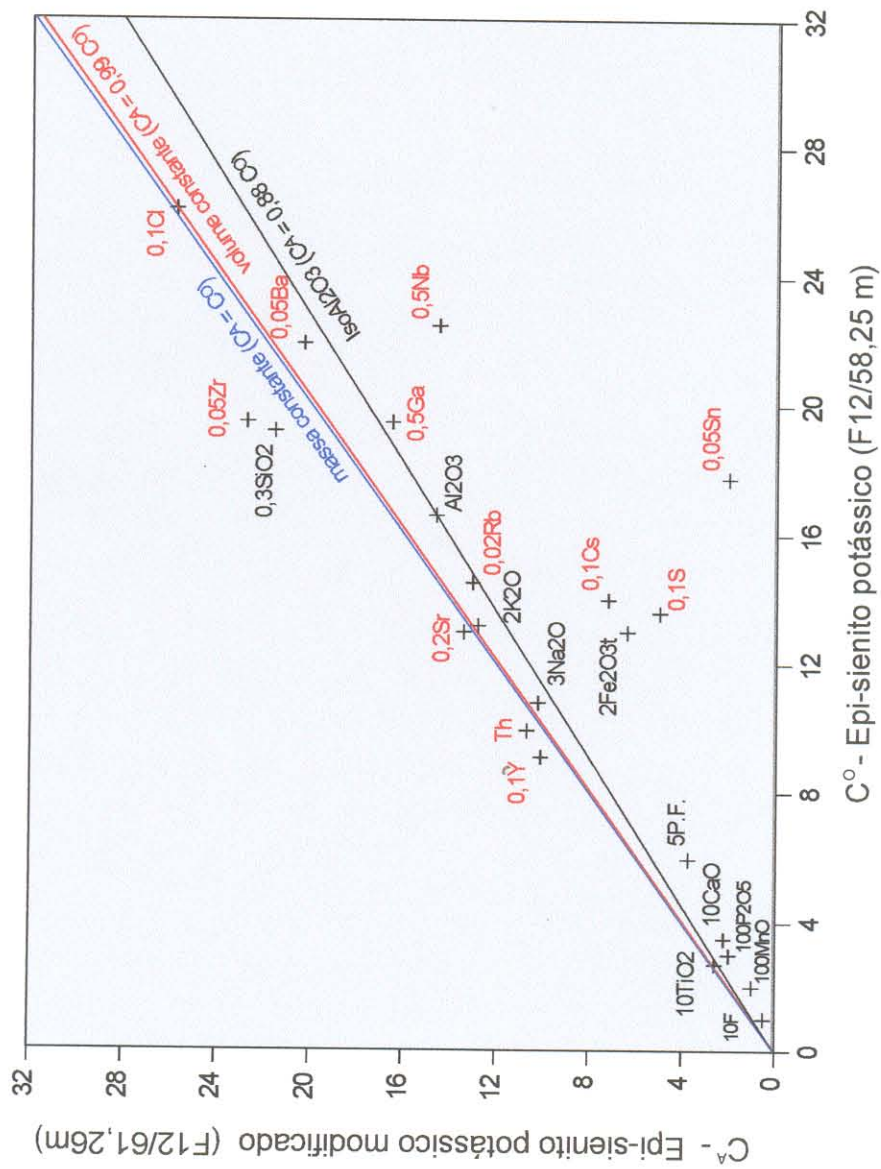


Figura 5.27. Diagrama de isóconas referente ao par epi-sienito potássico (F12/58,25 m) - epi-sienito potássico modificado (F12/61,26 m). As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalonamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama.

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os greisens e epi-sienitos potássicos são rochas formadas pela alteração hidrotermal de um anfibólio-biotita-álcali-feldspato granito a sienogranito, representativo da fácies granito rapakivi do pluton Água Boa.

Os três tipos de greisens estudados são distinguidos com base em suas características mineralógicas e texturais, sendo que as suas fases minerais mais abundantes são quartzo, filossilicatos e minerais portadores de F, topázio e fluorita. A distribuição destas fases nos diferentes greisens é resultante, principalmente, da composição dos fluidos que estiveram presentes durante a sua formação, e dos processos físico-químicos que atuaram nos seus sítios hidrotermais.

O greisen 1 (Gs1) é uma rocha composta essencialmente por quartzo, siderofilita marrom, topázio e esfalerita, e apresenta uma zonação mineralógica interna definida pela predominância de topázio ou siderofilita marrom. O Gs1 foi formado pela ação de um fluido aquo-carbônico de baixa salinidade rico em F, em um intervalo de temperaturas entre 400°C e 200°C. A integração dos dados mineralógicos, petrográficos, químicos e de inclusões fluidas, indica que as variações na atividade de F neste fluido foi responsável pela formação da estrutura zonada do greisen. A compartimentação do sítio de formação do Gs1 sugere que a zona mais central, mais rica em topázio (ZT), se formou a partir de um fluido com alta concentração de F, em que a siderofilita é relativamente pobre em Al. Nas zonas de contato do Gs1 com os granitos greisenizados, o greisen se enriquece em siderofilita (ZS), que torna-se composicionalmente mais aluminosa, e há uma redução nos conteúdos de topázio e esfalerita, o que indica uma diminuição na atividade de F do fluido. A distribuição espacial destas zonas é altamente sugestiva de que a ZT representa as porções mais centrais dos condutos pelos quais circularam os fluidos hidrotermais, onde as razões fluido-rocha possivelmente eram maiores, enquanto que a ZS representaria uma área mais periférica ao conduto principal, em que o potencial de greisenização do fluido deveria ser menor, principalmente em função da menor a_{HF} . A zona de transição entre o granito greisenizado e a ZS é marcada por grandes contrastes geoquímicos e mineralógicos, principalmente em função da presença dos feldspatos magmáticos no granito, totalmente desestabilizados e substituídos no Gs1. Além da associação mineralógica mais empobrecida em F, os dados de inclusões fluidas indicam que na ZS a fO_2 do ambiente de deposição era relativamente maior do que na ZT, e os fluidos atingiram temperaturas mais baixas.

O greisen 2 (Gs2) é constituído basicamente por fengita, clorita e quartzo, além de quantidades variáveis de pirita e galena. A zonação mineralógica no Gs2 foi definida pela

predominância de fengita ou clorita, mas, diferentemente do Gs1, essas zonas são descontínuas, e ocorrem em sítios espacialmente separados. Este greisen foi formado por fluidos aquosos de salinidades variáveis, e no seu sítio hidrotermal não foi registrada a presença de fluidos aquo-carbônicos. A zona rica em fengita (ZF) foi formada sob a influência de um fluido aquoso de baixa salinidade, e temperaturas iniciais ao redor de 300°C e que, ao longo de um processo contínuo de salinização, gera um fluido residual de salinidade moderada a alta, com temperaturas entre 200° e 150°C. Este fluido causa a desestabilização e a total substituição dos feldspatos magmáticos por uma assembléia formada por fengita, principalmente, e clorita. Este processo de interação fluido-rocha causa o aumento da salinidade do fluido residual, e o seu enriquecimento relativo em Ca, Na, K e Fe. Este fluido modificado é o responsável pela formação da zona rica em clorita (ZC), em condições de mais baixa temperatura, em sítios onde provavelmente as razões fluido-rocha eram relativamente maiores do que na ZF. Ao longo deste processo de salinização, tanto a fengita quanto a clorita em equilíbrio tornam-se cada vez mais ricas em Fe^{+2} e Si^{+4} , segundo *trends* evolutivos que também marcam um empobrecimento global em Al^{+3} nas suas estruturas. Ao que tudo indica, as condições de $f\text{O}_2$ nas quais estes greisens se formaram eram mais oxidantes do que aquelas registradas no ambiente de deposição do Gs1, haja vista a grande quantidade de hematita formada nos estágios finais de sua evolução.

A história hidrotermal do Gs2 está vinculada à formação dos epi-sienitos potássicos (EpSK), conforme indicam os dados geológicos, petrográficos e químicos. Os EpSK são as encaixantes imediatas dos greisens 2, e as suas relações texturais demonstram que o processo de dessilicificação do protólito granítico foi responsável pela geração de cavidades de dissolução (*vugs*) em ambas rochas. Estas cavidades ou permaneceram abertas, o que contribuiu, em parte, para o aumento da permeabilidade do granito neste sítio hidrotermal, ou foram totalmente preenchidas por quartzo durante o processo de silicificação tardia que afetou tanto o Gs2 quanto o EpsK, causando uma modificação na composição deste último. Em algumas zonas de contato, os epi-sienitos foram afetados por fluidos residuais ricos em K provenientes das ZF ou ZC, o que causou a formação de adulária e sericita em cavidades, ou substituindo parcialmente os feldspatos magmáticos. Processos mais tardios de oxidação, associados provavelmente a um episódio de fraturamento e formação de micro-brechas, afetaram os EpSK, causando uma intensa formação de hematita em um grande halo de alteração.

O greisen 3 (Gs3) é uma rocha formada essencialmente por quartzo, fengita e fluorita, e quantidades variáveis de siderofilita verde e clorita. Este greisen pode ser considerado um produto da interação entre o fluido aquo-carbônico proveniente do sítio de formação do Gs1, e

os fluidos aquosos provenientes do sítio de formação do Gs2. Porém, sua história evolutiva teve também a participação efetiva de um fluido aquoso de baixa salinidade, e mais frio, com características de águas superficiais, que muito provavelmente foi responsável pelo aumento do grau de oxidação do fluido aquo-carbônico aprisionado durante a sua formação. Este último esteve presente em quantidades inferiores às registradas no Gs1, e a intensa precipitação de fluorita, com traços de topázio, indica que suas concentrações de F eram também menores. O principal flossilicato do Gs3 é a fengita, e suas características químicas apontam para uma evolução em dois estágios: a fengita mais aluminosa aparentemente foi formada sob a influência do fluido aquoso de baixa salinidade proveniente do sítio do Gs2, enquanto que a fengita mais rica em Fe teve sua evolução química associada à mistura deste último com o fluido proveniente do sítio do Gs1. Neste estágio, ocorre a maior precipitação de fluorita e da siderofilita verde, composicionalmente mais aluminosa que a siderofilita marrom do Gs1. O enriquecimento em Fe^{+2} na fengita e em $^{\text{VI}}\text{Al}$ na siderofilita verde é acompanhado por um enriquecimento em Si^{+4} na estrutura destes minerais, e este equilíbrio químico aparentemente foi propiciado pelo F residual no fluido proveniente do Gs1.

Assim, em linhas gerais, independentemente das diferenças composicionais entre os fluidos responsáveis pela formação dos greisens, três fatores foram muito importantes no controle dos processos físico-químicos que causaram a sua diferenciação mineralógica: temperatura, fugacidade de oxigênio e atividade de F. A integração dos dados geológicos, petrográficos, mineralógicos, químicos e de inclusões fluidas indica que, entre o Gs1 e o Gs3 os fluidos sofreram uma diminuição progressiva na atividade de F e um aumento relativo na $f\text{O}_2$, acompanhados por uma diminuição nas suas temperaturas, enquanto que o Gs2 foi formado em um ambiente de deposição de mais alta $f\text{O}_2$, por fluidos comparativamente muito pobres em F, e em temperaturas mais baixas do que as dos outros dois greisens. Estes processos ocorreram em condições de crosta rasa, sob pressões estimadas entre 0,5 e 1,5 Kb.

Os fluidos aquosos envolvidos na formação dos greisens e presentes nos estágios de silicificação dos epi-sienitos potássicos apresentavam diferentes salinidades na época em que foram aprisionados, mas seus dados composicionais indicam que pelo menos três sistemas salinos controlaram as suas variações composicionais. Os fluidos aquosos envolvidos na formação do Gs1, provenientes da imiscibilidade do fluido aquo-carbônico, apresentavam composição próxima do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$. Por outro lado, os fluidos aquosos responsáveis pela formação do Gs2 apresentavam uma composição inicial próxima do sistema salino $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$, mas progressivamente sua composição migrou para o sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, em função do processo de salinização a que foi submetido. O Gs3 esteve principalmente sob a influência do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, mas também do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$.

Os fluidos aquosos aprisionados no quartzo de preenchimento de cavidades do EpSK apresentaram a mesma variação composicional daqueles do Gs2, o que demonstra que este estágio de silicificação foi, em parte, contemporâneo à formação deste greisen. Porém, considera-se que os fluidos responsáveis pelo processo de epi-sienitização, ou dessilicificação do granito, não ficaram registrados nas amostras estudadas, o que cria uma pequena lacuna na história evolutiva e na compreensão do sistema hidrotermal formado por estas rochas.

Globalmente, os processos de greisenização e epi-sienitização potássica ocorreram sem mudanças no volume original do granito rapakivi, o que parece ser coerente com o contexto geológico, onde não há evidências de processos de deformação, que poderiam ter propiciado qualquer mudança mais significativa em volume associada a estes processos hidrotermais. Desta forma, as diferenças de densidade entre o protólito granítico e as rochas hidrotermalizadas são resultantes dos ganhos ou perdas absolutas de massa em relação ao granito.

Durante a formação dos greisens, K_2O e Na_2O foram quase totalmente removidos da rocha alterada, enquanto que o CaO foi pouco mobilizado. O Al_2O_3 sofreu perdas durante a formação do Gs2, mas foi parcialmente adicionado ao Gs1. O SiO_2 comportou-se como um componente imóvel no Gs1, o que indica que houve uma redistribuição de sílica no ambiente de formação deste greisen, uma vez que esta rocha apresenta altos conteúdos modais de quartzo. Por outro lado, o processo de formação do Gs2 causou uma considerável remoção de SiO_2 na rocha alterada, o que é corroborado pelos baixos conteúdos modais de quartzo neste greisen. Na realidade, este empobrecimento acentuado em SiO_2 é resultante da superposição de dois processos hidrotermais, haja vista que o Gs2 se formou às expensas de uma rocha previamente dessilicificada (EpSK). Comparativamente, a remoção de SiO_2 foi maior na ZC. Os maiores responsáveis pelo aumento de massa durante a greisenização foram Fe_2O_3 (Fe total), Sn, S, voláteis (perda ao fogo) e F (caso do Gs1), introduzidos nos sítios hidrotermais pelos fluidos aquosos e aquo-carbônicos.

A avaliação das mudanças químicas que ocorreram durante a epi-sienitização potássica ficou um pouco limitada pelo fato da silicificação tardia ter modificado parcialmente a composição do EpSK, mas de qualquer modo ficou evidente que a principal mudança foi a redução dos conteúdos de sílica devida à dissolução do quartzo magmático. A formação local de adulária e/ou sericita se refletiu em pequenos incrementos nos conteúdos de K_2O e Al_2O_3 .

A mobilidade dos ETR foi diferenciada ao longo dos processos de greisenização. Os maiores enriquecimentos das terras raras ocorreram durante a formação do Gs2, principalmente na zona rica em clorita. No Gs1, o fluido responsável pela formação da paragênese da zona rica em topázio causou um enriquecimento dos ETR, enquanto que a

associação da zona rica em siderofilita foi empobrecida nestes elementos, em relação ao granito original. Este comportamento deve estar associado à maior atividade do F na ZT, que pode ter causado uma maior remobilização das terras raras para as zonas mais centrais dos condutos. Por outro lado, como os fluidos envolvidos na formação do Gs2 apresentavam concentrações muito baixas de F, o extremo enriquecimento dos ETR neste greisen provavelmente foi resultante das altas razões fluido/rocha decorrentes da maior permeabilidade gerada pelo processo de epi-sienitização neste sítio hidrotermal.

Os dados obtidos ao longo deste trabalho permitem propor um modelo de interação entre fluidos aquosos e aquo-carbônicos em um sistema hidrotermal dominado por fluxo convectivo, em que a circulação dos fluidos é fortemente dependente da permeabilidade das rochas. Estas interações são de três tipos: (1) processo de diluição, que causa a diminuição da salinidade de um fluido com a temperatura, equivalendo ao que Wilkinson (2001) denominou de “*trend* de diluição por fluido superficial”; (2) processo de diluição de um fluido, com diminuição de sua salinidade dentro de uma faixa estreita de temperatura, denominado de “mistura isoterma” por Wilkinson (2001); (3) processo de salinização de um fluido de baixa salinidade e relativamente quente, gerando um fluido residual mais salino e frio. Os dois primeiros processos são interações fluido-fluido, enquanto que o último é uma interação fluido-rocha.

Assim, as variações nas condições de fO_2 , atividade do F e salinidade, durante o resfriamento do sistema hidrotermal, e diferenças nas razões fluido/rocha causadas por diferenças de permeabilidade entre os sítios hidrotermais, foram fatores fundamentais para a diferenciação dos greisens. Estes fatores influenciaram sobremaneira as mudanças composicionais dos fluidos e foram responsáveis pela precipitação de cassiterita e sulfetos nos greisens, e pelo enriquecimento em Sn e S durante a greisenização tardia dos epi-sienitos potássicos.

Em relação às questões que ficaram pendentes, algumas recomendações podem ser feitas, com o intuito de direcionar futuras pesquisas sobre o tema:

- (1) análises por catodoluminescência dos cristais poligonizados de quartzo dos greisens 2 e dos EpSK, com o objetivo de definir possíveis zonas ou linhas de crescimento no quartzo, para melhorar a caracterização dos processos de salinização detectados na amostra do Gs2 – zona rica em fengita;
- (2) estudos de isótopos estáveis de oxigênio em minerais dos greisens, a fim de serem utilizados como geotermômetros, através da utilização de pares de minerais isotopicamente equilibrados (Ohmoto 1986), como por exemplo, quartzo e topázio no Gs1, ou quartzo e clorita no Gs2;

- (3) determinações qualitativas da composição de sais nas inclusões fluidas aquosas, como por exemplo as da população 6, de alta salinidade, com o objetivo de discriminar a carga de cátions presentes nos estágios finais do processo de salinização associado à formação do greisen 2. Estas análises podem ser obtidas através do uso da metodologia de Luz Síncrotron;
- (4) estudo de inclusões fluidas em topázio da zona rica em siderofilita (ZS), com o objetivo de melhorar a caracterização das condições de fO_2 sob as quais se formou esta zona mineralógica;
- (5) estudo de inclusões fluidas em cassiterita e esfalerita dos greisens 1, 2 e 3, através da utilização de luz infravermelha, conforme metodologia já implantada no país (Javier Rios et al. 2000). Estes estudos forneceriam informações mais precisas sobre as composições dos fluidos responsáveis pela deposição da mineralização estanífera associada aos greisens de Pitinga;
- (6) análises químicas em rocha total em amostras do greisen 3, para estudos geoquímicos comparativos com os greisens 1 e 2, e o estudo de balanço de massa desta unidade.
- (7) aprofundar os estudos de inclusões fluidas e efetuar balanço de massas nos epi-sienitos sódicos do Granito Água Boa, para permitir melhores comparações com as rochas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDERTON, D. M. H.; PEARCE, J. A.; POTTS, P.J. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwestern England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**: 149-165.
- ALMADA, M. do C. O. 1998. *Estudo dos fluidos hidrotermais relacionados às brechas mineralizadas com sulfetos e ouro da área Bahia – Carajás*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 100 p. (Dissertação de Mestrado).
- ALMEIDA, F. F. M. de; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B. de; FUCK, R. A. 1981. Brazilian Structural Provinces: an introduction. *Earth Sci. Rev.*, **17(1-2)**: 1-29.
- ALMEIDA, M. E.; FRAGA, L. M. B.; MACAMBIRA, M. J. B. 1997. New geochronological data of calc-alkaline granitoids of Roraima State, Brazil. In: SOUTH-AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, Brasília. *Extended Abstracts*, p. 34-37.
- ANDERSON, J. S. 1953. Observations on the geochemistry of indium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**: 25-240.
- ARAÚJO NETO, H. & MOREIRA, H. L. 1976. Projeto Estanho de Abonari; relatório final. In: Brasil-MME-DNPM. Manaus, Convênio DNPM/CPRM. 2 vol. (Relatório Técnico).
- BAILEY, S. W. 1988. Chlorites: structures and crystal chemistry. In: BAILEY, S. W. (Ed). *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)* - 19. p. 347-403. (Reviews in Mineralogy).
- BARTON Jr., P. B. & KULLERUD, G. 1957. Preliminary report on the system Fe-Zn-S and implications regarding the use of the sphalerite geothermometer. *Geol. Soc. American Bull.*, **68**: 1699.
- BARTON Jr., P. B. & KULLERUD, G. 1958. The Fe-Zn-S system. *Carnegie Inst. Wash., Year Book 57*, p. 227-229.
- BARTON Jr., P. B. & TOULMIN III, P. 1966. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, **61**: 815-849.
- BETTENCOURT, J. S.; TOSDAL, R. M.; LEITE Jr., W. B.; PAYOLLA, B. L. 1999. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondônia Tin Province, southwestern border of the Amazonian Craton, Brazil – I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications. *Precambrian Res.*, **95**: 41-67.
- BEUS, A. A. 1982. Metallogeny of rare-metal granitoids. *Rev. Bras. Geoc.*, **12**: 410-413.
- BEUS, A. A.; SEVEROV, E. A.; SITNIN, A. A.; SUBBOTIN, K. D. 1962. Albitized and greisenized granites (apogranites). *Acad. Sci. Press. Moscow*, 196 p.
- BEVINS, R. E.; ROBINSON, D.; ROWBOTHAM, G. 1991. Compositional variations in mafic phyllosilicates from regional low-grade metabasites and application of the chlorite geothermometer. *J. Metam. Geol.*, **9**: 711-721.

- BODNAR, R. J. & BETHKE, P. M. 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions. I: Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Econ. Geol.*, **79**: 141-161.
- BODNAR, R. J. & VITYK, M. O, 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In: DE VIVO , B. & FREZZOTTI, M. L. (Eds.). *Fluid Inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano, Siena. P. 117-130.
- BORGES, R. M. K. 1997. *Petrografia e química mineral dos greisens associados ao Granito Água Boa - mina Pitinga (AM): um estudo dos processos de formação de greisens*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 190 p. (Dissertação de Mestrado).
- BORISENKO, A. S. 1977. Study of the salt composition of solutions in gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *Soviet Geol. & Geophys.*, **18**: 11-19.
- BROWN, P. E. & HAGEMANN, S. G. 1994. MaCFlinCor: A computer program for fluid inclusion data reduction and manipulation. In: DE VIVO, B. & FREZZOTTI, M. L. (eds.) *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano. p. 231-250.
- BURKE, E. A. J. 1994. Raman microspectrometry of fluid inclusions. In: DE VIVO, B. & FREZZOTTI, M. L. (eds.) *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano. p. 25-44.
- BURKE, E. A. J. & KIEFTE, C. 1980. Roquesite and Cu-In-bearing sphalerite from Langban, Bergslagen, Sweden. *Can. Mineral.*, **18**: 361-363.
- CARVALHO FILHO, N. B.; HORBE, A. C.; HORBE, M. A.; SOUZA, P. C. B. 1984. A natureza dos depósitos de cassiterita do Setor Madeira, região do Pitinga, Amazonas, Brasil. In: SYMPOSIUM AMAZÔNICO, 2., Manaus. *Anais*. Manaus: DNPM, p. 459-466.
- CATHELINÉAU, M. 1986. The hydrothermal alkali metassomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *J. Petrol.*, **27**: 945-965.
- CATHELINÉAU, M. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, **23**: 471-485.
- CATHELINÉAU, M. & NIEVA, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer, The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **91**: 235 – 244.
- CERNÝ, P. & BURT, D. M. 1984. Paragenesis crystallochemical characteristics and geochemical evolution of micas in granite pegmatites. In: BAILEY, S. W. (ed.) *Micas - Reviews in Mineralogy*. 13, p. 257-298.
- CHAROY, B. & POLLARD, P. J. 1989. Albite-rich, silica-depleted metassomatic rocks at Emuford, northeast Queensland: mineralogical, geochemical and fluid inclusion constraints on hydrothermal evolution and tin mineralization. *Econ. Geol.*, **84**: 1850-1874.

- COREY, M. C. & CHATERJEE, A. K. 1990. Characteristics of REE and others trace elements in response to successive and superimposed metassomatism within a portion of the South Mountain Batholiths, Nova Scotia, Canada. *Chem. Geol.*, **85**: 265-285.
- COSTA, J. B. S. 1999. *Tectônica da região nordeste do Estado de Roraima*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 315 p. (Tese de Doutorado).
- COSTI, H. T. 2000. *Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do albita-granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 345 p. (Tese de Doutorado).
- COSTI, H. T.; BORGES, R. M. K.; DALL'AGNOL, R. 1997. Primary mineralizations of the Pitinga tin province, Amazonian craton, north Brazil. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GRANITES AND ASSOCIATED MINERALIZATIONS, Salvador. *Extended Abstracts*. Salvador: SGM, p. 44-45.
- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; BORGES, R. M. K.; MINUZZI, O. R. R.; TEIXEIRA, J. T. 2002. Tin-Bearing Sodic Episyenites Associated with the Proterozoic, A-Type Água Boa Granite, Pitinga Mine, Amazonian Craton, Brazil. *Gond. Res.*, **5**: 435-451.
- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; MINUZZI, O. R. R.; TEIXEIRA, J. T. 1996a. Tin-bearing sodic metasomatic episyenites associated with Agua Boa Granite, Pitinga, Amazonian Craton, Brazil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RAPAKIVI GRANITES AND RELATED ROCKS, 7th, IGCP Project 315, Helsinki. *Abstract*. p. 16.
- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; MINUZZI, O. R. R.; TEIXEIRA, J. T. 1996b. Epi-sienitos sódicos mineralizados em estanho associados ao Granito Água Boa, Mina Pitinga, Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., Salvador. *Anais*. Salvador: SBG. v.6, p. 372-374.
- COSTI, H. T.; DALL'AGNOL, R.; MOURA, C. A. V. 2000a. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *Intern. Geol. Rev.* **42**: 832-849.
- COSTI, H. T.; HORBE, A. M. C.; BORGES, R. M. K.; DALL'AGNOL, R.; ROSSI, A.; SIGHNOLFI, G. P. 2000b. Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* **30(4)**: 775-782.
- COSTI, H. T.; SANTIAGO, A. F.; PINHEIRO, S. S. 1984. *Projeto Uatumã – Jatapu; relatório final*. Manaus: DNPM/CPRM, 1 vol.
- DALL'AGNOL, R. & MACAMBIRA, M. J. B. 1992. Titanita-biotita granitos do Rio Uaupés, Província Rio Negro, Amazonas. Parte I: geologia, petrografia e geocronologia. *Rev. Bras. Geoc.*, **22(1)**: 3-14.

- DALL'AGNOL, R.; BETTENCOURT, J. S.; JORGE JOÃO, X. S.; MEDEIROS, H.; COSTI, H. T.; MACAMBIRA, M. J. B. 1987. Granitogenesis in the northern Brazilian region: a review. *Rev. Bras. Geoc.*, **17(4)**:382-403.
- DALL'AGNOL, R.; COSTI, H. T.; LEITE, A. A. S.; MAGALHÃES, M. S.; TEIXEIRA, N. P. 1999b. Rapakivi granites from Brazil and Adjacent Areas. *Precambrian Res.*, **95**: 9-39.
- DALL'AGNOL, R.; LAFON, J. M.; FRAGA, L. M.; SCANDOLARA, J. E. & BARROS., C. E. M.. 2000. The Precambrian Evolution of the Amazonian Craton. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31st, Rio de Janeiro. *Abstracts Volume*. CD-ROM.
- DALL'AGNOL, R.; LAFON, J. M.; MACAMBIRA, M. J. B. 1994. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian craton: geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineral. Petrol.*, **50**: 113-138.
- DALL'AGNOL, R.; SILVA, C. M. G.; SCHELLER, T. 1999a. Fayalite-hedembergite rhyolites of the Iri Formation, Tapajós Gold Province, Amazonian Craton: Implications for the Uatumã volcanism. In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1., Gramado. *Boletim de Resumos*. Gramado. p. 31.
- DALL'AGNOL, R.; TEIXEIRA, N. P.; MAGALHÃES, M. S. de. 1993. Diagnostic Features of the tin-specialized granites of the Eastern Amazonian Region. *An. Acad. bras. Ci.*, **65**: 33-50.
- DAOUD, W. K. 1988. *Granitos Estaníferos de Pitinga, Amazonas: contexto geológico e depósitos minerais associados*. Brasília: Universidade de Brasília. Departamento de Geociências. 194 p. (Dissertação de Mestrado).
- DAOUD, W. K. & ANTONIETTO JR., A. 1985. Geologia do Granito Água Boa, Pitinga, AM. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Belém, 1985. *Anais*. Belém: SBG v. 3, p.17-33.
- DAOUD, W. K. & ANTONIETTO JR., A. 1988. Mina de estanho de Pitinga, Amazonas. In: SCHOBENHAUS, C. & COELHO, C. E. S. (Eds.) – *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, vol. III, DNPM/MME, p. 201-211.
- DAOUD, W. K. & FUCK, R. A. 1990. Contexto geológico e depósitos minerais associados aos granitos estaníferos de Pitinga, Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal. *Boletim de Resumos*. SBG, p. 114-115.
- DAVIS, D. W.; OLWENSTEIN, T. K.; SPENCER, R. 1990. Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 591-601.
- DE CARITAT, P.; HUTCHEON, I.; WALSHE, J. L. 1993. Chlorite geothermometry: a review. *Clays & Clay Minerals*, **41(2)**: 219-239.

- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. 1962. *Rock-forming minerals*. Vol. 3, Sheet Silicates. London, Longmans. 270 p.
- DUBESSY, J. 1984. Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides. *Bull. Mineral.*, **107**: 155-168.
- EVENSEN, N. M.; HAMILTON, P. J.; O'NIONS, R. K. 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42(8)**: 1199-1212.
- FARMER, C. B.; SEARL, A.; HALLS, C. 1991. Cathodoluminescence and growth of cassiterite in the composite lodes at South Crofty Mine, Cornwall, England. *Mineral. Mag.*, **55**: 447-458.
- FINLOW-BATES, T. & STUMPFL, E. F. 1981. The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative. *Ore Deposit*, **16**: 319-328.
- FLYNN, R. T. & BURNHAM, C. V. 1978. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapour phase and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**: 685-701.
- FOSTER, M. D. 1960a. Layer charge relations in the dioctahedral and trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, **45**: 383-398.
- FOSTER, M. D. 1960b. Interpretation of the composition of lithium micas. Washington, U. S. *Geol. Surv. Prof. Paper*, **354-E**, 36 p.
- FOSTER, M. D. 1962. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. Washington, U. S. *Geol. Surv. Prof. Paper*, **414-A**, 33 p.
- FOURNIER, R. O. 1986. The behavior of silica in hydrothermal solutions. In: BERGER & BETHKE (Eds.). *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems – Reviews in Economic Geology*, vol. 2. p. 45-61.
- FRANK, R. E. 1990. *Geologia, petrologia e mineralizações estaníferas do complexo granítico de Santa Bárbara, Rondônia – Brasil*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. 259 p. (Dissertação de Mestrado).
- FROST, B. R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: D. H. LINDSLEY (Ed.). *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. Reviews in Mineralogy, 25. Washington, D. C., Mineralogical Society of America, p. 1-9.
- FUCK, R. A.; PIMENTEL, M. M.; MACHADO, N.; DAOUD, W. El. K. 1993. Idade U-Pb do Granito Madeira, Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 4., Brasília, 1993. *Volume de Resumos Expandidos*. Brasília, SBGq, p.246-249.
- GARRELS, R. M. & CHRIST, C. H. 1965. *Solutions, minerals and equilibria*. New York, Harper & Row Publ.. 450p.

- GARY, M.; McAFEE, R, JR. ; WOLF, C. L. (Eds.) 1974. *Glossary of Geology*. Washington, D. C., Am. Geol. Inst., 860 p.
- GAUDETTE, H. E. & OLSZEWSKI JR., W. J. 1985. Geochronology of the basement rocks, Amazonas Territory, Venezuela and tectonic evolution of the western Guiana Shield. *Geol. Mijnb.*, **64**: 131-143.
- GAUDETTE, H. E.; MENDOZA, V.; HURLEY, P. M.; FAIRBAIRN, H. W. 1978. Geology and age of the Parguaza rapakivi granite, Venezuela. *Geological Society of America Bulletin*, **89**: 1335-1340.
- GAUDETTE, H. E.; OLSZEWSKI JR., W. J. ; SANTOS, J. O. S. 1996. Geochronology of precambrian rocks of the northern part of the Guiana shield, State of Roraima, Brazil., Amazonas Territory, Venezuela and the tectonic evolution of the western Guiana Shield. *South Amer. J. Earth Sci.*, **9**: 183-195.
- GIBBS, A. K. & BARRON, C. 1983. The Guiana shield reviewed. *Episodes*, **6**:7-14.
- GIZE, A. & MacDONALD, R. (1993). Generation of compositionally atypical hydrocarbons in CO₂-rich geologic environments. *Geology*, **21**: 129-132.
- GOLDSCHMIDT, V. M. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.*, 655-673.
- GRANT, F. S. 1985. Aeromagnetism, geology and ore environments. I. Magnetite in igneous, sedimentary and metamorphic rocks: an overview. *Geoexploration*, **23**: 303-333.
- GRANT, J. A. 1986. The isocon diagram - a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, (**81**): 1976-1982.
- GRESENS, R. L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chem. Geol.*, (**2**): 47-65.
- GUIDOTTI, C. V. 1984. Micas in metamorphic rocks. In: BAILEY, S. W. (Ed.) *Micas - 13*, p. 357-467. (Reviews in Mineralogy).
- HAAPALA, I. 1977. Petrography and geochemistry of the Eurajoki stock, a rapakivi-granite complex with greisen-type mineralization in south western Finland. *Geological Survey of Finland Bull.*, 286, 128 p.
- HAAPALA, I. 1995. Metalogeny of the rapakivi granites. *Mineral. Petrol.*, **54**: 149-160.
- HALTER, W. E.; WILLIAMS-JONES, A. E.; KONTAK, D. J. 1998. Origin and evolution of the greisenizing fluid at the East Kemptville tin deposit, Nova Scotia, Canada. *Econ. Geol.*, **93**: 1026-1051.
- HARTMANN, L. A.; TAKEHARA, L.; LEITE, J. A. D.; McNAUGHTON, N.J.; VASCONCELLOS, M. 1997. Fracture sealing in zircon as evaluated by electron microprobe analyses and back-scattered electron imaging. *Chem. Geol.*, **141**: 67-72.

- HASUI, Y.; HARALOYI, N. L. E.; SCHOBENHAUS, C. 1984. Elementos Geofísicos e Geológicos da Região Amazônica: subsídios para o modelo geodinâmico. In: : SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Belém, *Anais*. Belém: DNPM. P.129-147.
- HEY, M. H. 1954. A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, **30**: 277.
- HILLIER, S. & VELDE, B. 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Miner.*, **26**: 149-168.
- HORBE, M. A.; HORBE, A. C.; COSTI, H. T.; TEIXEIRA, J. T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from Pitinga Mine, northwestern Brazil - a review. *J. Geochem. Explor.*, **(40)**: 227-249.
- HORBE, M. A.; HORBE, A. C., TEIXEIRA, J. T.; COSTI, H. T. 1985. Granito Madeira: petrologia, petroquímica e mineralizações. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Belém, 1985. *Anais*. Belém: SBG v. 3, p. 284-320.
- HUMPHRIS, S. E. 1984. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: HENDERSON, P. (Ed.). *Developments in geochemistry 2: rare earth element geochemistry*. Amsterdam: Elsevier Science. P. 317-342.
- IKORSKI, S. V. (1991). Hydrocarbon gases in alkali intrusions. *Geochem. Int.*, **28(6)**: 17-23.
- JAHREN, J. S. & AAGAARD, P. 1989. Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationships with formation-water chemistry. *Clay Miner.*, **24**: 157-170.
- JAVIER RIOS, F. 1995. *A jazida de wolframita de Pedra Preta, Granito Musa, Amazônia Oriental (Pa): estudo dos fluidos mineralizantes e isótopos estáveis de oxigênio em veios hidrotermais*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 215 p. (Tese de Doutorado).
- JAVIER RIOS, F.; FUZIKAWA, K.; ALVES, J. V.; NEVES, J. M. C. 2000. Aplicação da luz infravermelha (IV) no estudo petrográfico e de inclusões fluidas em minerais opacos. *Rev. Bras. Geoc.*, **30(4)**: 783-784.
- JOHAN, Z. 1988. Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with copper. *Mineral. Petrol.*, **39**: 211-229.
- JOHNSON, J. W.; OELKERS, E. H.; HELGESON, H. C. 1992. SUPCRT92, a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences*, **18**: 899-947.
- JORGE JOÃO, X. S.; SANTOS, C. A.; FARACO, M. T. L. 1984. *Projeto Trombetas – Mapuera; relatório final*. Belém, DNPM/CPRM. 2 vol. (Relatório Técnico).

- JORGE JOÃO, X. S.; SANTOS, C. A.; PROVOST, A. 1985a. Magmatismo Adamelítico Água Branca (Folha Rio Mapuera, NW do estado do Pará). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Belém. *Anais*. Belém: SBG. v.2, p.93-109.
- JORGE JOÃO, X. S.; SANTOS, C. A.; PROVOST, A. 1985b. Granito Serra do Acari – geologia e implicação metalogenética (Folha Rio Mapuera – NW do Estado do Pará) In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, II, Belém, *Anais*. SBG/NNO, vol. 2, p. 73-92.
- KELLEY, D. S. 1996. Methane-rich fluids in the oceanic crust. *J. Geophys. Res.*, **101**: 2943-2962.
- KERRICK, D. M. & JACOBS, G. K. 1981. A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂, and H₂O-CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am J. Sci.*, **281**: 735-767.
- KISSIN, S. A. 1972. An investigation of the solubility of indium in hydrothermally synthesised galena and sphalerite. *Can. Mineral.*, **11**: 575.
- KLEIN, E. L. & KOPPE, J. C. 2000. Chlorite geothermometry and physicochemical conditions of gold mineralization in the paleoproterozoic Caxias, northern Brazil. *Geochim. Brasil.*, **14(2)**: 219-232.
- KOGARKO, L. N.; KOSZTOLANYI, CH.; RYABCHIKOV, I. D. 1987. Geochemistry of the reduced fluid in alkali magmas. *Geochem. Int.*, **24(7)**: 20-27.
- KONNERUP-MADSEN, J. (1988). Abiogenic hydrocarbon gases. In: M. SANTOSH (Ed.). *Fluid Inclusions*. Spec. Mem., Geol. Soc. India, 13-24.
- KRANIDIOTIS, P. & MACLEAN, W. H. 1987. Systematics of chlorite alteration at Phelps Dodge massive sulphide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, **82**: 1898-1911.
- KULLERUD, G. 1953. The FeS-ZnS system: a geological thermometer. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **32**: 61-147.
- LA ROCHE, H. de. 1964. Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique quantitative des roches cristallines. *Sci. Terre*, Nancy: **9(3)**: 293-337.
- LAMARÃO, C. N. 2001. *Geologia, Geoquímica e Geocronologia do Magmatismo Paleoproterozóico da Região de Vila Riozinho, Província Aurífera do Tapajós, Cráton Amazônico*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 285 p. (Tese de Doutorado).
- LAMARÃO, C. N.; DALL'AGNOL, R.; LAFON, J. M.; LIMA, E. F. 1999. Associações vulcânicas e plutônicas de Vila Riozinho e Moraes Almeida, Província Aurífera do Tapajós, SW do Estado do Pará. In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1., Gramado. *Boletim de Resumos*. Gramado. p. 93.

- LEITE Jr., W. B. 2002. *A Suíte Intrusiva Santa Clara (RO) e a mineralização primária polimetálica (Sn, W, Nb, Ta, Zn, Cu e Pb) associada*. São Paulo: Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. 305 p. (Tese de Doutorado).
- LENHARO, S. L. R. 1998. *Evolução magmática e modelo metalogenético dos granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil*. São Paulo: Escola Técnica da Universidade de São Paulo. 290 p. (Tese de Doutorado).
- LENHARO, S. L. R.; POLLARD, P. J.; BORN, H.; COSTI, H. T. 1997. Topaz-bearing porphyritic phases within the Água Boa granite, Pitinga tin mine, Amazonas, north Brazil. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GRANITES AND ASSOCIATED MINERALIZATIONS, Salvador. *Extended Abstracts*. Salvador: SGM. p. 60-61.
- LEROY, J. 1984. Episyénitisation dans le gisement d'uranium du Bernardan (Marche): comparaison avec les gisements similaires du nord-ouest du massif Central Français. *Mineral. Deposita*, **19**: 26-35.
- LINKE, W. F. 1965. *Solubilities of inorganic and metal-organic compounds*. Amer. Chem. Soc., 345 p.
- LOWELL, G. R. 1991. The Butler Hill Caldera: a mid-Proterozoic ignimbrite-granite complex. *Precambrian Res.*, **51**: 245-263.
- MACAMBIRA, M. J. B.; TEIXEIRA, J. T.; DAOUD, W. K.; COSTI, H. T. 1987. Geochemistry, mineralizations and age of tin-bearing granites, from Pitinga, Northwestern Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, **17(4)**: 562-570.
- MACLEAN, W. H. & KRANIDIOTIS, P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, **82**: 951-962.
- McDOWELL, S. D. & ELDERS, W. A. 1980. Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**: 293-310.
- McLENNAN, S. M. & TAYLOR, S. R. 1979. Rare earth element mobility associated with uranium mineralisation. *Nature*, **282**: 247-250.
- MINEYEV, D. A. 1963. Geochemical differentiation of the rare-earths. *Geochemistry (U.S.S.R.)*, **12**: 1129-1149.
- MONIER, G. & ROBERT, J. 1986a. Muscovite solid solutions in the system K_2O - MgO - FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : an experimental study at 2 Kbar P_{H_2O} and comparison with natural Li-free white micas. *Mineral. Mag.*, **50**: 257-266.

- MONIER, G. & ROBERT, J. 1986b. Evolution of the miscibility gap between muscovite and biotite solid solutions with increasing lithium content: an experimental study in the system $K_2O-Li_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ at $600^\circ C$, 2Kbar PH_2O : comparison with natural lithium micas. *Mineral. Mag.*, **50**: 641-651.
- MOURA, C. A. V.; GORAYEB, P. S. S.; MATSUDA, N. S. 1999. Geocronologia Pb-Pb em zircão do Riolo Vila Raiol, Formação Iriri – sudoeste do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6., Manaus. *Boletim de Resumos Expandidos*. Manaus: SBG, p. 475-477.
- MUNOZ, J. L. 1984. F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. In: BAILEY, S. W. (ed.). *Micas* – 13. p. 469-491. (Reviews in Mineralogy).
- NASH, W. P. 1993. Fluorine iron biotite from Honeycomb Hills rhyolite, Utah: The halogen record of decompression in a silicic magma. *Am. Mineral.* **78**: 1031-1040.
- NESBITT, H. W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, **279**: 206-210.
- NORTON, D. & KNIGHT, J. 1977. Transport phenomena in hydrothermal systems: cooling plutons. *Am. J. Sci.*, **277**: 937-981.
- OHMOTO, H. 1986. Stable isotope geochemistry of the ore deposits. In: WALLEY, J. W.; TAYLOR, H. P.; O'NEILL, J. R. (Eds.). *Stable Isotopes*. Min. Soc. Amer. p. 491-556.
- OHMOTO, H. & KERRICK, D. M. 1977. Devolatilization equilibria in graphitic systems. *Am. J. Sci.*, **277**: 1013-1044.
- OLIVEIRA, M. J. R.; LUZARDO, R.; FARIA, M. S. G.; PINHEIRO, S. S. 1996. A Suíte Intrusiva Água Branca no sudeste do estado de Roraima. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5., Belém. *Boletim de Resumos Expandidos*. Belém: SBG/NO, p. 86-89.
- PATRICK, R. A. D. & DORLING, M. 1991. The substitution of indium and copper in natural sphalerite: a study using electron microscopy. In: PAGEL & LEROY (Eds.). *Source, transport and deposition of metals*. Balkema, Rotterdam, p. 223-226.
- PEARCE, J. A.; HARRIS, N. B. W.; TINDLE, A. G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.*, **25 (4)**: 956-983.
- PETERSILIE, I. A. & SORENSEN, H. (1970). Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilmaussaq alkaline intrusion, South Greenland. *Lithos*, **3**: 59-76.
- POTTER, J.; RANKIN, A. H.; TRELOAR, P. J.; NIVIN, V. A.; TING, W.; NI, P. 1998. A preliminary study of methane inclusions in alkaline igneous rocks of the Kola igneous province, Russia: implications for the origin of methane in igneous rocks. *Eur. J. Mineral.*, **10**: 1167-1180.

- RECCIO, C.; FALLICK, A. E.; UGIDOS, J. M.; STEPHENS, W. E. 1997. Characterization of multiple fluid-granite interaction processes in the episyenites of Avilla-Béjar, Central Iberian massif, Spain. *Chem. Geol.*, **143**: 127-144.
- RIMSTIDT, J. D. 1997. Gangue mineral transport and deposition. In: BARNES, H. L. (Ed.). *Geochemical of hydrothermal ore deposits*. 3ª edição. New York: Wiley-Interscience, p. 487-515.
- RODRIGUES, E.; LAFON, J. M.; SCHELLER, T. 1992. Geocronologia Pb-Pb da Província Mineral de Carajás: Primeiros resultados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., São Paulo. *Anais*. São Paulo: SBG, v.1, p. 183-184.
- ROEDDER, E. 1971. Metastability in fluid inclusions. *Soc. Mining Geol., Japan. Special Issue*, **3**: 327-334.
- ROEDDER, E. 1984. *Fluid Inclusions*. Reviews in Mineralogy, 12. Min. Soc. Of America. 644p.
- ROLLINSON, H. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longmangroup, UK, 351 p.
- SALVI, S. & WILLIAMS-JONES, A. E. 1992. Reduced orthomagmatic C-O-H-N-NaCl fluids in the Stange Lake rare-metal granitic complex, Quebec/Labrador, Canada. *Eur. J. Mineral.*, **4**: 1155-1174.
- SALVI, S. & WILLIAMS-JONES, A. E. 1996. The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, Quebec/Labrador. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **60**: 1917-1932.
- SALVI, S. & WILLIAMS-JONES, A. E. 1997. Fischer-Tropsch Synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake Peralkaline Granite, Quebec/Labrador, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 83-99.
- SANTOS, J. O. S. 1984. Classificação das rochas vulcânicas Uatumã. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro. *Anais*. P. 97-112.
- SANTOS, J. O. S. & REIS NETO, J. M. 1982. Algumas idades de rochas graníticas do Cráton Amazônico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador. *Anais*. Salvador: SBG. v. 1, p. 339-348.
- SANTOS, J. O. S.; HARTMANN. L. A.; GAUDETTE, H. E. 1997. Reconnaissance U/Pb in zircon, Pb/Pb in sulfides and review of Rb/Sr geochronology in the Tapajós Gold Province, Pará/Amazonas States, Brazil. In: SOUTH-AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, Campos do Jordão. *Extended abstracts*. p. 280-282.

- SANTOS, J. O. S.; HARTMANN, L. A.; GAUDETTE, H. E.; GROVES, D. I.; McNAUGHTON, N. J.; FLETCHER, I. 2000. A new understanding of the provinces of the Amazonian craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology: *Gond. Res.*, **3**: 453-488.
- SANTOS, J. O. S.; REIS, N. J.; HARTMANN, L. A.; McNAUGHTON, N. J.; FLETCHER, I. 1999. Associação anortosito-charnockito-rapakivi no Calimiano do norte do cráton Amazônico, estado de Roraima, Brasil: Evidências da geocronologia U-Pb (SHRIMP) em zircão e baddeleyita. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6., Manaus. *Anais*. Manaus: SBG/NNNO, p. 502-505.
- SATO, K. & TASSINARI, C. C. G. 1997. Principais eventos de acreção continental no Cráton Amazônico baseados em idade modelo Sm-Nd, calculada em evoluções de estágio único e estágio duplo. In: COSTA, M. L. & ANGÉLICA, R. S. (Eds.) *Contribuições à Geologia da Amazônia.*, Belém. FINEP/SBG-NO. p.91-142.
- SCHADE, J.; CORNELL, D. H.; THEART, H. F. J. 1989. Rare earth element and isotopic evidence for the genesis of the Prieska massive sulfide deposit, South Africa. *Econ. Geol.*, **84**: 49-63.
- SCHOBENHAUS, C.; HOPPE, A.; LORK, A.; BAUMANN, A. 1994. Idade U-Pb do magmatismo Uatumã no norte do Cráton Amazônico, Escudo das Guianas (Brasil): primeiros resultados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., Camboriu. *Boletim de Resumos Expandidos*. Camboriu: SBG v. 2, p.395-397.
- SCOTT, S. D. & BARNES, H. L. 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, **66**: 653-669.
- SHCHERBA, G. N. 1970. Greisens. *Intern. Geol. Rev.*, **12(2)**: 114-150.
- SHCHERBA, G. N. 1970. Greisens. *Intern. Geol. Rev.*, **12(3)**: 239-255.
- SHEPPERD, T. J.; RANKIN, A. H.; ALDERTON, D. H. M. 1985. *A practical guide to fluid inclusions studies*. Blakied, Glasgow. 237 p.
- STRECKEISEN, A. 1976. To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev.*, **(12)**:1-33.
- SUN, S. & YU, J. 1999. Fe-Li micas: a new approach to the substitution series. *Mineral. Mag.* **63(6)**: 933-945.
- TAGIROV, B. & SCHOTT, J. 2001. Aluminum speciation in crustal fluids revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**: 3965-3992.
- TAKENOUCHI, S. & KENNEDY, G. C. 1965. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, **263**: 445-454.

- TAYLOR, R. P. & FRYER, B. J. 1980. Multi-stage hydrothermal alteration in porphyry copper systems in northern Turkey: the temporal interplay of potassic, propylitic and phyllic fluids. *Can. J. Earth Sci.*, **17**: 901-926.
- TEIXEIRA, J. T.; COSTI, H. T.; MINUZZI, O. R. R.; SOARES, E. A. A. 1992. Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito - Mina do Pitinga (AM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., São Paulo, 1992. *Boletim de Resumos Expandidos*. São Paulo: SBG, p. 212-213.
- TEIXEIRA, N. P. 1999. *Contribuição ao estudo das rochas granitóides e mineralizações associadas da Suite Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará*. São Paulo: Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. 508 p., Vol. 1 e 2. (Tese de Doutorado).
- TEIXEIRA, N. P.; BETTENCOURT, J. S.; MOURA, C. A. V.; DALL'AGNOL, R. 1998. Pb-Pb and Sm-Nd constraints of the Velho Guilherme Intrusive Suite and volcanic rocks of the Uatumã Group, south- southeastern Pará, Brazil. In: INTERNATIONAL FIELD CONFERENCE: Proterozoic granite systems of the Penokean Terrane in Wisconsin. *Field guide and proceedings volume*. Madison, Wisc. Geol. Natural History Surv., Open File Report., v. 10, p. 178-180.
- TEIXEIRA, W.; TASSINARI, C. G. C.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K. 1989. A review of the geochronology of the Amazonian Craton: tectonic implications. *Precambrian Res.*, **42**: 213-227.
- TINDLE A. G. & WEBB P. C. 1990. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. *Eur. J. Mineral.*, **2**: 595-610.
- TISCHENDORF G., GOTTESMANN B., FÖRSTER H. J., TRUMBULL R. B. 1997. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Mineral. Mag.*, **61**: 809-834.
- TÖDHEIDE, K. & FRANCK, E. U. 1963. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid – Wasser bis zu Drücken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **37**: 387-401.
- TOULMIN III, P.; BARTON Jr., P. B. & WIGGINS, L. B. 1991. Commentary on the sphalerite geobarometer. *Am. Mineral.*, **76**: 1038-1051.
- VASQUEZ, M. L.; KLEIN, E. L.; QUADROS, M. L. E.; BAHIA, R. B. C.; SANTOS, A.; RICCI, P.; SACHETT, C. M. G.; MACAMBIRA, M. J. B. 1999. Magmatismo Uatumã na Província Tapajós – Novos dados geocronológicos. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6., Manaus. *Boletim de Resumos Expandidos*. Manaus: SBG, p. 471-474.

- VEIGA JR., J. P.; NUNES, A. C. B.; SOUZA, E. C. de; SANTOS, J. O. S.; AMARAL, J. E. de; PESSOA, M. R.; SOUZA, S.A. de S. 1979. *Projeto sulfetos de Uatumã*. relatório final. In: BRASIL-MME-DNPM. Manaus. Convênio DNPM/CPRM 2 vol. (Relatório técnico).
- WELHAN, J. A. 1988. Methane and hydrogen in mid-ocean-ridge basalt glasses: analysis by vacuum crushing. *Canadian J. Earth Sci.*, **25**: 38-48.
- WHALEN, J. B.; CURRIE, K. L.; CHAPPELL, B. W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **95**: 407-419.
- WILKINSON, J. J. 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, **55**: 229-272.
- XIE, X.; BYERLY, G. R.; FERREL Jr., R, E. 1997. Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **126**: 275-291.
- XIONG, X. L; ZHAO, Z. H.; ZHU, J. C.; RAO, B. (1999). Phase relations in albite granite-H₂O-HF system and their petrogenetic applications. *Geochem. Journal*, **33**: 199-214.
- ZANG, W. & FYFE, W. S. 1995. Chloritization of the hidrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineral. Deposita*, **30**: 30-38.

ANEXOS

ANEXO 1

ANÁLISES QUÍMICAS EM MICAS TRIOCTAÉDRICAS

Amostra	F2/27,15 m									F7/43,72 m							
	RM65MI1	RM65MI2	RM61MI1	RM61MI2	RM66MI2	RM66MI3	RM66MI4	RM66MI5	RM66MI6	RM92MI2	RM92MI3	RM92MI4	RM92MI5	RM93MI1	RM93MI2	RM93MI3	RM93MI4
Análise Mineral	siderofilita marrom									siderofilita marrom							
Zona Rocha	zona rica em topázio									zona com proporções similares entre siderofilita e topázio							
	Gs1																
SiO2	35,6331	35,2182	35,3244	35,4033	36,9796	36,4087	35,9569	36,6549	35,7611	35,4598	34,9790	33,9692	35,5767	34,3492	34,3396	34,9684	34,7726
TiO2	0,5949	0,5551	1,4228	1,5297	1,3822	1,3557	1,5792	1,1235	1,4372	1,2330	1,3987	1,2877	1,1371	1,2529	1,5441	1,4943	1,4673
Al2O3	19,3771	19,4315	18,5331	18,3247	19,1712	18,6043	17,8978	18,3009	17,9526	18,4141	17,8792	17,6576	18,6817	18,5028	18,3173	18,5556	18,6719
MgO	0,5553	0,6076	0,6606	0,6505	0,6208	0,5954	0,5742	0,6316	0,6191	1,1906	1,3848	1,0134	1,3398	1,0358	0,9843	1,0738	1,0028
CaO	0,0094	0,0000	0,0393	0,0171	0,0411	0,0137	0,0359	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0222	0,0002	0,0000	0,0205	0,0137	0,0002
MnO	0,7928	0,8378	0,6379	0,7286	0,8285	0,7105	0,7326	0,6812	0,6918	0,7708	0,7121	0,8102	0,7079	0,6440	0,7197	0,7314	0,6960
FeO	28,0988	27,2237	28,2855	28,9566	25,1585	27,8310	27,5095	27,9983	28,8509	26,8515	28,4358	28,2481	27,0118	28,6488	27,3370	27,4121	27,4869
ZnO	0,0000	0,0424	0,0000	0,0000	0,0000	0,0283	0,0000	0,0470	0,0516	0,3865	0,2067	0,0142	0,1505	0,2632	0,1413	0,1838	0,1512
Na2O	0,1970	0,2453	0,0220	0,0909	0,0814	0,1252	0,1399	0,0899	0,0977	0,1625	0,1038	0,1502	0,1006	0,1641	0,2107	0,1852	0,1161
K2O	9,2630	9,4040	9,4117	9,6375	9,5642	9,3977	9,6751	9,5738	9,5444	9,3678	9,4561	9,3543	9,5507	9,2465	9,4223	9,4802	9,4502
Rb2O	0,8045	0,9764	1,0376	0,9500	0,8649	0,9811	0,8491	0,8208	0,9472	1,0328	0,8716	0,7821	0,9100	0,7607	0,7948	0,7727	0,7017
Cs2O	0,0000	0,0993	0,0000	0,0000	0,1421	0,0000	0,0000	0,0707	0,1128	0,1561	0,0000	0,1277	0,0989	0,0565	0,0708	0,0567	0,0001
F	3,9280	4,2256	3,5532	3,7264	4,3059	3,6057	3,3788	4,0437	3,5883	3,4501	3,4893	3,4369	3,6685	3,3431	3,1155	3,3633	3,2078
Li2O	0,6747	0,5556	0,5861	0,6087	1,0611	0,8973	0,7676	0,9680	0,7114	0,6250	0,4870	0,1972	0,6585	0,3062	0,3035	0,4839	0,4277
Total	99,9286	99,4225	99,5142	100,6240	100,2015	100,5546	99,0966	101,0043	100,3661	99,1006	99,4041	97,0710	99,5929	98,5738	97,3214	98,7751	98,1525
O=F	1,6541	1,7794	1,4963	1,5692	1,8132	1,5184	1,4228	1,7028	1,5110	1,4528	1,4693	1,4473	1,5448	1,4078	1,3119	1,4163	1,3508
TOTAL	98,2745	97,6431	98,0180	99,0549	98,3883	99,0362	97,6738	99,3015	98,8551	97,6477	97,9347	95,6237	98,0481	97,1660	96,0094	97,3588	96,8017
Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio																	
Si	5,6341	5,6257	5,6187	5,5998	5,7591	5,6896	5,7085	5,7297	5,6585	5,6427	5,5900	5,5881	5,6302	5,5375	5,5736	5,5850	5,5769
AlIV	2,3659	2,3743	2,3813	2,4002	2,2409	2,3104	2,2915	2,2703	2,3415	2,3573	2,4100	2,4119	2,3698	2,4625	2,4264	2,4150	2,4231
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
Carga T	-2,37	-2,37	-2,38	-2,40	-2,24	-2,31	-2,29	-2,27	-2,34	-2,36	-2,41	-2,41	-2,37	-2,46	-2,43	-2,41	-2,42
AlVI	1,2450	1,2839	1,0931	1,0158	1,2780	1,1161	1,0574	1,1013	1,0064	1,0962	0,9576	1,0116	1,1146	1,0531	1,0776	1,0779	1,1064
Ti	0,0707	0,0667	0,1702	0,1820	0,1619	0,1593	0,1885	0,1321	0,1710	0,1476	0,1681	0,1593	0,1353	0,1519	0,1885	0,1795	0,1770
Mg	0,1309	0,1447	0,1566	0,1534	0,1441	0,1387	0,1359	0,1472	0,1460	0,2824	0,3299	0,2485	0,3161	0,2489	0,2382	0,2557	0,2398
Mn	0,1062	0,1134	0,0859	0,0976	0,1093	0,0940	0,0985	0,0902	0,0927	0,1039	0,0964	0,1129	0,0949	0,0879	0,0989	0,0989	0,0945
Fe	3,7155	3,6367	3,7626	3,8303	3,2767	3,6372	3,6524	3,6601	3,8177	3,5734	3,8004	3,8862	3,5750	3,8625	3,7107	3,6614	3,6868
Zn	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0033	0,0000	0,0054	0,0060	0,0454	0,0244	0,0017	0,0176	0,0313	0,0169	0,0217	0,0179
Li	0,4290	0,3569	0,3749	0,3872	0,6646	0,5639	0,4901	0,6085	0,4527	0,3999	0,3130	0,1304	0,4191	0,1985	0,1981	0,3108	0,2759
Sítio Oct.	5,6973	5,6073	5,6433	5,6663	5,6346	5,7125	5,6228	5,7448	5,6926	5,6489	5,6898	5,5508	5,6726	5,6342	5,5288	5,6060	5,5982
Carga O	0,35	0,27	0,35	0,33	0,21	0,30	0,19	0,25	0,28	0,29	0,36	0,30	0,31	0,43	0,31	0,34	0,38
Carga T+O	-2,01	-2,10	-2,04	-2,07	-2,03	-2,01	-2,10	-2,02	-2,06	-2,07	-2,05	-2,11	-2,06	-2,04	-2,11	-2,08	-2,04
Ca	0,0016	0,0000	0,0067	0,0029	0,0069	0,0023	0,0061	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0039	0,0000	0,0000	0,0036	0,0023	0,0000
Cs	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000	0,0094	0,0000	0,0000	0,0047	0,0076	0,0106	0,0000	0,0090	0,0067	0,0039	0,0049	0,0039	0,0000
Na	0,0604	0,0760	0,0068	0,0279	0,0246	0,0379	0,0431	0,0272	0,0300	0,0501	0,0322	0,0479	0,0309	0,0513	0,0663	0,0574	0,0361
K	1,8685	1,9164	1,9098	1,9447	1,9002	1,8735	1,9596	1,9092	1,9266	1,9018	1,9279	1,9632	1,9282	1,9017	1,9510	1,9317	1,9336
Rb	0,0818	0,1003	0,1061	0,0966	0,0866	0,0986	0,0867	0,0825	0,0963	0,1057	0,0895	0,0827	0,0926	0,0788	0,0829	0,0793	0,0723
Sítio A	2,0122	2,0994	2,0294	2,0721	2,0277	2,0123	2,0954	2,0236	2,0606	2,0681	2,0496	2,1067	2,0584	2,0357	2,1087	2,0746	2,0421
Carga A	2,01	2,10	2,04	2,07	2,03	2,01	2,10	2,02	2,06	2,07	2,05	2,11	2,06	2,04	2,11	2,08	2,04
F	1,9642	2,1347	1,7874	1,8641	2,1208	1,7820	1,6965	1,9991	1,7957	1,7363	1,7636	1,7881	1,8361	1,7045	1,5992	1,6989	1,6271
OH	2,0358	1,8653	2,2126	2,1359	1,8792	2,2180	2,3035	2,0009	2,2043	2,2637	2,2364	2,2119	2,1639	2,2955	2,4008	2,3011	2,3729

Li2O = (0,287 x SiO2) - 9,552 (Tindle & Webb 1990)

Amostra	F7/43,72 m				F13/45,70 m											
	RM91MI1	RM91MI2	RM91MI3	RM91MI4	RM81MI1	RM81MI2	RM81MI3	RM81MI4	RM82MI1	RM82MI2	RM82MI3	RM82MI4	RM82MI5	RM82MI6	RM83MI1	RM83MI2
Análise Mineral	siderofilita marrom				siderofilita marrom											
Zona Rocha	zona com proporções similares entre siderofilita e topázio				zona rica em siderofilita											
	Gs1				Gs1											
SiO2	36,0969	35,3798	36,1167	35,9929	38,0624	36,4737	36,3912	35,6750	36,6482	36,5393	36,0078	36,2990	35,6403	35,2706	37,3181	36,6037
TiO2	1,2607	1,2169	1,2679	1,3696	0,2519	0,3475	0,2508	0,3129	0,7529	1,0325	0,4138	0,3765	1,3614	0,8254	0,3436	0,4145
Al2O3	18,7528	18,8341	19,4207	19,5927	20,5788	20,0020	20,6494	20,1838	20,1880	19,4007	20,2386	20,2298	19,6827	20,0346	20,7812	20,7025
MgO	0,9262	1,0063	1,0358	0,8645	0,2360	0,2766	0,2428	0,2694	0,2125	0,2108	0,2317	0,2314	0,2418	0,2424	0,2389	0,3060
CaO	0,0120	0,0002	0,0002	0,0241	0,0000	0,0000	0,0026	0,0000	0,0000	0,0000	0,0284	0,0002	0,0017	0,0282	0,0000	0,0069
MnO	0,6590	0,6915	0,7148	0,6801	0,7938	0,7981	0,8479	0,8977	0,8484	0,8738	0,8646	0,9268	0,7895	0,9013	0,8397	0,9391
FeO	27,4412	28,2313	26,2421	25,7751	23,4473	26,8108	24,0898	26,2170	26,6891	27,1981	25,8187	25,7816	27,4902	26,3321	24,0184	25,1796
ZnO	0,1274	0,0801	0,0002	0,2037	0,1895	0,1183	0,1275	0,2735	0,0470	0,1270	0,0095	0,0518	0,1457	0,0613	0,1036	0,0801
Na2O	0,1574	0,1292	0,2282	0,1400	0,2100	0,1623	0,1628	0,1002	0,1757	0,0666	0,1952	0,1560	0,0862	0,0864	0,2395	0,1731
K2O	9,5753	9,4901	9,5001	9,4937	9,5365	9,6689	9,5570	9,6713	9,5049	9,8201	9,6160	9,7300	9,7711	9,7709	9,7370	9,6821
Rb2O	0,6427	0,7430	0,8307	0,7219	0,8105	0,6995	0,9567	0,7828	0,6965	0,7485	0,8688	0,8948	0,8142	0,9073	0,8052	0,8267
Cs2O	0,1561	0,0001	0,0001	0,0999	0,0000	0,0712	0,0000	0,0568	0,0000	0,0142	0,0428	0,0248	0,0283	0,0001	0,0000	0,0000
F	3,5576	2,9987	3,4750	3,3901	4,9021	3,8104	4,1121	4,0294	4,2551	4,0580	4,1377	4,3055	4,0375	3,9901	5,3759	4,3380
Li2O	0,8078	0,6020	0,8135	0,7780	1,3719	0,9160	0,8923	0,6867	0,9660	0,9348	0,7822	0,8658	0,6768	0,5707	1,1583	0,9533
Total	100,1731	99,4033	99,6460	99,1263	100,3907	100,1553	98,2829	99,1565	100,9843	101,0244	99,2558	99,8740	100,7674	99,0214	100,9594	100,2056
O=F	1,4981	1,2628	1,4633	1,4276	2,0643	1,6046	1,7316	1,6968	1,7918	1,7088	1,7424	1,8130	1,7002	1,6802	2,2638	1,8267
TOTAL	98,6750	98,1406	98,1827	97,6987	98,3264	98,5507	96,5513	97,4597	99,1925	99,3156	97,5135	98,0610	99,0672	97,3411	98,6956	98,3788
Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio																
Si	5,6577	5,5889	5,6451	5,6444	5,8573	5,6976	5,7455	5,6585	5,6816	5,6901	5,6864	5,7021	5,5927	5,6156	5,7755	5,6978
AlIV	2,3423	2,4111	2,3549	2,3556	2,1427	2,3024	2,2545	2,3415	2,3184	2,3099	2,3136	2,2979	2,4073	2,3844	2,2245	2,3022
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
Carga T	-2,34	-2,41	-2,35	-2,36	-2,14	-2,30	-2,25	-2,34	-2,32	-2,31	-2,31	-2,30	-2,41	-2,38	-2,22	-2,30
AlVI	1,1219	1,0953	1,2227	1,2656	1,5896	1,3801	1,5879	1,4316	1,3702	1,2508	1,4533	1,4475	1,2329	1,3750	1,5660	1,4959
Ti	0,1486	0,1446	0,1490	0,1615	0,0292	0,0408	0,0298	0,0373	0,0878	0,1209	0,0491	0,0445	0,1607	0,0988	0,0400	0,0485
Mg	0,2164	0,2370	0,2414	0,2021	0,0541	0,0644	0,0571	0,0637	0,0491	0,0489	0,0545	0,0542	0,0566	0,0575	0,0551	0,0710
Mn	0,0875	0,0925	0,0946	0,0903	0,1035	0,1056	0,1134	0,1206	0,1114	0,1153	0,1157	0,1233	0,1049	0,1215	0,1101	0,1238
Fe	3,5970	3,7296	3,4302	3,3803	3,0175	3,5025	3,1807	3,4776	3,4603	3,5421	3,4099	3,3870	3,6076	3,5061	3,1086	3,2779
Zn	0,0147	0,0093	0,0000	0,0236	0,0215	0,0136	0,0149	0,0320	0,0054	0,0146	0,0011	0,0060	0,0169	0,0072	0,0118	0,0092
Li	0,5092	0,3824	0,5113	0,4906	0,8490	0,5754	0,5665	0,4380	0,6023	0,5854	0,4968	0,5470	0,4271	0,3654	0,7209	0,5967
Sítio Oct.	5,6953	5,6908	5,6493	5,6141	5,6644	5,6825	5,5504	5,6009	5,6864	5,6779	5,5805	5,6094	5,6066	5,5317	5,6125	5,6230
Carga O	0,30	0,38	0,31	0,33	0,13	0,25	0,18	0,27	0,32	0,26	0,22	0,21	0,34	0,27	0,15	0,24
Carga T+O	-2,04	-2,03	-2,05	-2,03	-2,02	-2,05	-2,07	-2,07	-2,00	-2,05	-2,10	-2,09	-2,07	-2,11	-2,07	-2,06
Ca	0,0020	0,0000	0,0000	0,0040	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0048	0,0000	0,0003	0,0048	0,0000	0,0012
Cs	0,0104	0,0000	0,0000	0,0067	0,0000	0,0047	0,0000	0,0038	0,0000	0,0009	0,0029	0,0017	0,0019	0,0000	0,0000	0,0000
Na	0,0478	0,0396	0,0692	0,0426	0,0627	0,0492	0,0498	0,0308	0,0528	0,0201	0,0598	0,0475	0,0262	0,0267	0,0719	0,0522
K	1,9147	1,9125	1,8943	1,8993	1,8722	1,9269	1,9250	1,9570	1,8799	1,9509	1,9373	1,9499	1,9561	1,9846	1,9225	1,9227
Rb	0,0648	0,0755	0,0835	0,0728	0,0802	0,0702	0,0971	0,0798	0,0694	0,0749	0,0882	0,0904	0,0821	0,0929	0,0801	0,0827
Sítio A	2,0397	2,0276	2,0470	2,0254	2,0150	2,0510	2,0723	2,0715	2,0021	2,0469	2,0930	2,0895	2,0666	2,1090	2,0744	2,0588
Carga A	2,04	2,03	2,05	2,03	2,02	2,05	2,07	2,07	2,00	2,05	2,10	2,09	2,07	2,11	2,07	2,06
F	1,7635	1,4981	1,7178	1,6814	2,3858	1,8825	2,0533	2,0213	2,0863	1,9986	2,0666	2,1390	2,0037	2,0092	2,6313	2,1356
OH	2,2365	2,5019	2,2822	2,3186	1,6142	2,1175	1,9467	1,9787	1,9137	2,0014	1,9334	1,8610	1,9963	1,9908	1,3687	1,8644

Li2O = (0,287 x SiO2) - 9,552 (Tindle & Webb 1990)

Amostra	F14/51,75 m															
Análise Mineral	RM73MI1	RM73MI2	RM73MI3	RM73MI4	RM76MI1	RM76MI2	RM76MI3	RM76MI4	RM72MI1	RM72MI2	RM72MI3	RM71MI1	RM71MI2	RM71MI3	RM71MI4	RM71MI5
Zona Rocha	siderofilita marrom															
	zona com proporções similares entre topázio e siderofilita															
	Gs1															
SiO2	35,7397	35,9945	35,8108	36,4980	37,0535	37,0063	36,6027	36,4194	36,7306	38,9685	37,8172	36,4588	36,4305	37,9714	36,7104	37,0392
TiO2	1,6396	1,5673	1,5447	1,5130	1,1634	1,1912	0,9861	1,2447	1,2272	1,0520	0,9150	1,1247	1,3484	0,7838	1,1124	1,1388
Al2O3	19,2177	19,0710	19,0741	19,4742	19,9975	20,1300	20,7294	20,2963	20,4111	20,8215	19,8546	20,1840	20,1752	21,2867	20,0774	21,0411
MgO	0,6663	0,6560	0,6840	0,7445	0,5591	0,5680	0,5548	0,5922	0,5494	0,5119	0,5724	0,5674	0,5869	0,5365	0,5789	0,5543
CaO	0,0060	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0103	0,0138	0,0000	0,0137	0,0000	0,0000	0,0311	0,0230	0,0000
MnO	0,5244	0,5809	0,5390	0,5457	0,6160	0,6116	0,6380	0,5215	0,6089	0,5504	0,5141	0,5824	0,6016	0,5895	0,6580	0,5546
FeO	25,7898	25,1606	25,5936	25,4843	25,3952	24,4522	23,9980	23,1640	24,5657	21,5853	23,3576	23,6565	24,7935	20,8690	24,1472	22,6606
ZnO	0,0000	0,0094	0,1459	0,0331	0,2956	0,0047	0,2120	0,1041	0,1800	0,1422	0,6870	0,0000	0,0946	0,2376	0,0891	0,0141
Na2O	0,0958	0,0954	0,1548	0,0492	0,0583	0,1701	0,1385	0,0379	0,1326	0,0969	0,0271	0,1990	0,1269	0,2102	0,1439	0,0856
K2O	9,7494	9,7117	9,7798	9,7828	9,7818	9,5814	9,8551	9,6171	9,7799	9,8761	8,9708	9,8193	9,7881	9,4093	9,9770	9,9332
Rb2O	0,8126	0,7731	0,8458	0,7678	0,8921	0,8044	0,7265	0,8788	0,8775	0,8530	0,6190	0,7613	0,7972	0,7790	0,6577	0,7925
Cs2O	0,1697	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1290	0,0000	0,0000	0,0856	0,1580	0,0000	0,1993
F	3,9005	3,6145	3,7350	3,5983	4,1496	4,2132	3,8589	4,2284	4,1284	4,2880	2,6560	4,0395	4,3209	4,2573	3,6392	4,1568
Li2O	0,7053	0,7784	0,7257	0,9229	1,0824	1,0688	0,9530	0,9004	0,9897	1,6320	1,3015	0,9117	0,9036	1,3458	0,9839	1,0783
Total	99,0168	98,0128	98,6400	99,4138	101,0445	99,8019	99,2530	98,0151	100,1048	100,5068	97,3060	98,3046	100,0530	98,4652	98,7981	99,2484
O=F	1,6425	1,5221	1,5728	1,5152	1,7474	1,7742	1,6250	1,7806	1,7385	1,8057	1,1184	1,7010	1,8195	1,7927	1,5325	1,7504
TOTAL	97,3743	96,4908	97,0672	97,8986	99,2971	98,0277	97,6280	96,2345	98,3663	98,7011	96,1876	96,6035	98,2334	96,6724	97,2656	97,4979
Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio																
Si	5,6583	5,7101	5,6769	5,6948	5,7093	5,7377	5,6909	5,7378	5,6895	5,8844	5,8582	5,7313	5,6760	5,8454	5,7284	5,7332
AlIV	2,3417	2,2899	2,3231	2,3052	2,2907	2,2623	2,3091	2,2622	2,3105	2,1156	2,1418	2,2687	2,3240	2,1546	2,2716	2,2668
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
Carga T	-2,34	-2,29	-2,32	-2,31	-2,29	-2,26	-2,31	-2,26	-2,31	-2,12	-2,14	-2,27	-2,32	-2,15	-2,27	-2,27
AlVI	1,2442	1,2757	1,2406	1,2759	1,3408	1,4161	1,4894	1,5064	1,4158	1,5900	1,4831	1,4709	1,3807	1,7076	1,4208	1,5717
Ti	0,1952	0,1870	0,1841	0,1775	0,1348	0,1389	0,1153	0,1475	0,1430	0,1195	0,1066	0,1330	0,1580	0,0907	0,1305	0,1326
Mg	0,1573	0,1551	0,1616	0,1732	0,1284	0,1313	0,1286	0,1391	0,1269	0,1152	0,1322	0,1330	0,1363	0,1231	0,1347	0,1279
Mn	0,0703	0,0781	0,0724	0,0721	0,0804	0,0803	0,0840	0,0696	0,0799	0,0704	0,0675	0,0775	0,0794	0,0769	0,0870	0,0727
Fe	3,4146	3,3380	3,3930	3,3254	3,2724	3,1706	3,1204	3,0520	3,1823	2,7259	3,0259	3,1100	3,2305	2,6867	3,1512	2,9334
Zn	0,0000	0,0011	0,0171	0,0038	0,0336	0,0005	0,0243	0,0121	0,0206	0,0159	0,0786	0,0000	0,0109	0,0270	0,0103	0,0016
Li	0,4491	0,4966	0,4626	0,5791	0,6707	0,6664	0,5959	0,5705	0,6165	0,9910	0,8108	0,5764	0,5661	0,8332	0,6174	0,6712
Sítio Oct.	5,5307	5,5316	5,5315	5,6071	5,6612	5,6042	5,5579	5,4972	5,5849	5,6278	5,7046	5,5007	5,5620	5,5452	5,5519	5,5110
Carga O	0,25	0,22	0,21	0,27	0,26	0,24	0,24	0,23	0,26	0,09	0,29	0,16	0,25	0,15	0,17	0,19
Carga T+O	-2,09	-2,07	-2,11	-2,04	-2,03	-2,03	-2,07	-2,04	-2,06	-2,02	-1,85	-2,11	-2,07	-2,01	-2,10	-2,08
Ca	0,0010	0,0000	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0017	0,0023	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0051	0,0038	0,0000
Cs	0,0115	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0083	0,0000	0,0000	0,0057	0,0104	0,0000	0,0132
Na	0,0294	0,0293	0,0476	0,0149	0,0174	0,0511	0,0418	0,0116	0,0398	0,0284	0,0081	0,0607	0,0383	0,0627	0,0435	0,0257
K	1,9692	1,9655	1,9778	1,9473	1,9228	1,8952	1,9548	1,9329	1,9326	1,9026	1,7728	1,9692	1,9455	1,8479	1,9861	1,9615
Rb	0,0827	0,0788	0,0862	0,0770	0,0884	0,0802	0,0726	0,0890	0,0784	0,0828	0,0616	0,0769	0,0798	0,0771	0,0660	0,0789
Sítio A	2,0937	2,0737	2,1128	2,0392	2,0286	2,0265	2,0691	2,0353	2,0532	2,0220	1,8449	2,1068	2,0694	2,0032	2,0995	2,0792
Carga A	2,09	2,07	2,11	2,04	2,03	2,03	2,07	2,04	2,06	2,02	1,85	2,11	2,07	2,01	2,10	2,08
F	1,9530	1,8134	1,8726	1,7756	2,0221	2,0660	1,8975	2,1069	2,0225	2,0478	1,3012	2,0083	2,1291	2,0727	1,7960	2,0349
OH	2,0470	2,1866	2,1274	2,2244	1,9779	1,9340	2,1025	1,8931	1,9775	1,9522	2,6988	1,9917	1,8709	1,9273	2,2040	1,9651

Li2O = (0,287 x SiO2) - 9,552 (Tindle & Webb 1990)

Amostra	F14/51,75 m			F21/86,15 m							F9/59,61 m						
	RM74MI1	RM74MI2	RM74MI3	RM111MI7	RM111MI9	RM111MI1	RM112MI8	RM112MI9	RM112MI1	RM112MI2	24M0	24M1	24M3	24M4	24M5	24M7	21M1
Análise Mineral	siderofilita marrom			siderofilita verde													
Zona	proporções similares entre topázio e siderofilita																
Rocha	Gs1			Gs3													
SiO2	36,8554	36,4329	36,5662	37,7429	38,3033	37,6180	36,7354	38,2339	38,7880	37,5340	38,8891	39,6073	38,6078	39,1942	38,8476	39,2876	39,3571
TiO2	0,9733	0,9293	0,9490	0,7026	1,1918	1,0184	1,0847	0,5741	0,7026	0,9015	0,3275	0,3107	0,4751	0,4427	0,5007	0,4267	0,6016
Al2O3	20,7303	20,3889	20,0165	21,7249	21,3737	21,6203	21,8113	21,6641	21,8181	22,1729	21,8446	21,7067	21,5123	21,1234	21,2828	22,1346	22,0025
MgO	0,5526	0,6291	0,5828	0,5318	0,6170	0,6360	0,4505	0,4761	0,6336	0,4565	0,2465	0,1695	0,2287	0,1676	0,2272	0,2086	0,2050
CaO	0,0095	0,0129	0,0043	0,0198	0,0000	0,0514	0,0000	0,0000	0,0000	0,0095	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0035	0,0138	0,0000
MnO	0,5292	0,5212	0,5840	0,4373	0,4279	0,3820	0,4085	0,3806	0,3549	0,3431	0,8739	0,7778	0,7337	0,7282	0,6342	0,6949	0,8062
FeO	23,5034	23,8750	24,4827	22,2178	21,2094	22,0418	22,3386	20,7079	20,6929	21,3119	23,4911	24,4203	24,0918	23,8125	23,6461	23,5987	22,9201
ZnO	0,1755	0,3303	0,4867	0,1704	0,1040	0,0942	0,1556	0,0235	0,0188	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0657	0,0000
Na2O	0,1260	0,1056	0,1177	0,0989	0,0991	0,1152	0,0778	0,0744	0,0548	0,1061	0,1328	0,0767	0,0812	0,0470	0,0682	0,0657	0,0974
K2O	9,7013	9,8819	9,8856	10,1581	10,0940	9,9240	9,9187	10,0594	10,1341	9,8155	9,6075	9,8499	9,7968	9,6119	9,5387	9,7694	10,0894
Rb2O	0,7710	0,8034	0,7367	0,5733	1,0778	1,1593	1,1714	0,7019	0,6127	0,6110	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cs2O	0,0000	0,1852	0,0001	0,0859	0,1001	0,0000	0,0570	0,0854	0,0142	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
F	4,4779	3,8808	3,9325	1,7199	1,7172	1,4687	1,8830	1,9959	2,1132	1,4813	0,6118	1,0645	0,9444	1,0825	0,0000	0,0000	0,2750
Li2O	1,0255	0,9042	0,9425	1,2802	1,4410	1,2444	0,9911	1,4211	1,5802	1,2203	1,6092	1,8153	1,5284	1,6967	1,5973	1,7235	1,7435
Total	99,4309	98,8807	99,2873	97,4638	97,7563	97,3737	97,0836	96,3983	97,5181	95,9636	97,6340	99,7987	98,0002	97,9067	96,3463	97,9892	98,0978
O=F	1,8856	1,6342	1,6560	0,7242	0,7231	0,6185	0,7929	0,8405	0,8899	0,6238	0,2576	0,4483	0,3977	0,4558	0,0000	0,0000	0,1158
TOTAL	97,5453	97,2465	97,6313	96,7396	97,0332	96,7552	96,2906	95,5579	96,6282	95,3398	97,3763	99,3504	97,6026	97,4509	96,3463	97,9892	97,9820
Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio																	
Si	5,7297	5,7075	5,7175	5,7586	5,8083	5,7418	5,6810	5,8580	5,8583	5,7567	5,8141	5,8325	5,7988	5,8751	5,8501	5,8084	5,8225
AlIV	2,2703	2,2925	2,2825	2,2414	2,1917	2,2582	2,3190	2,1420	2,1417	2,2433	2,1852	2,1675	2,2012	2,1249	2,1499	2,1916	2,1775
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
Carga T	-2,27	-2,29	-2,28	-2,24	-2,19	-2,26	-2,32	-2,14	-2,14	-2,24	-2,19	-2,17	-2,20	-2,12	-2,15	-2,19	-2,18
AlVI	1,5281	1,4720	1,4062	1,6652	1,6281	1,6311	1,6564	1,7701	1,7420	1,7647	1,6643	1,5998	1,6070	1,6069	1,6275	1,6652	1,6588
Ti	0,1138	0,1095	0,1116	0,0806	0,1359	0,1169	0,1261	0,0661	0,0798	0,1040	0,0368	0,0344	0,0537	0,0499	0,0567	0,0474	0,0669
Mg	0,1281	0,1469	0,1358	0,1210	0,1395	0,1447	0,1039	0,1087	0,1427	0,1044	0,0549	0,0372	0,0512	0,0375	0,0510	0,0460	0,0452
Mn	0,0697	0,0692	0,0773	0,0565	0,0550	0,0494	0,0535	0,0494	0,0454	0,0446	0,1107	0,0970	0,0933	0,0925	0,0809	0,0870	0,1010
Fe	3,0558	3,1279	3,2014	2,8349	2,6897	2,8136	2,8891	2,6534	2,6137	2,7336	2,9374	3,0074	3,0262	2,9851	2,9780	2,9177	2,8357
Zn	0,0201	0,0382	0,0562	0,0192	0,0116	0,0106	0,0178	0,0027	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0072	0,0000
Li	0,6412	0,5697	0,5927	0,7855	0,8788	0,7638	0,6164	0,8757	0,9598	0,7527	0,9676	1,0750	0,9232	1,0228	0,9673	1,0247	1,0373
Sítio Oct.	5,5567	5,5333	5,5813	5,5629	5,5386	5,5301	5,4631	5,5261	5,5854	5,5039	5,7718	5,8508	5,7546	5,7946	5,7614	5,7953	5,7450
Carga O	0,23	0,19	0,20	0,17	0,10	0,16	0,22	0,08	0,11	0,23	0,31	0,30	0,30	0,27	0,30	0,33	0,25
Carga T+O	-2,04	-2,10	-2,08	-2,07	-2,09	-2,10	-2,10	-2,06	-2,03	-2,02	-1,87	-1,87	-1,90	-1,85	-1,85	-1,87	-1,93
Ca	0,0016	0,0022	0,0007	0,0032	0,0000	0,0084	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0022	0,0000
Cs	0,0000	0,0124	0,0000	0,0056	0,0065	0,0000	0,0038	0,0056	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Na	0,0380	0,0321	0,0357	0,0293	0,0291	0,0341	0,0233	0,0221	0,0160	0,0316	0,0385	0,0219	0,0236	0,0137	0,0199	0,0188	0,0279
K	1,9241	1,9750	1,9719	1,9772	1,9527	1,9324	1,9569	1,9663	1,9526	1,9206	1,8327	1,8504	1,8772	1,8381	1,8325	1,8426	1,9042
Rb	0,0771	0,0809	0,0740	0,0562	0,1051	0,1137	0,1165	0,0691	0,0595	0,0602	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Sítio A	2,0407	2,1025	2,0824	2,0715	2,0934	2,0887	2,1004	2,0631	2,0291	2,0139	1,8712	1,8723	1,9009	1,8518	1,8530	1,8636	1,9322
Carga A	2,04	2,10	2,08	2,07	2,09	2,10	2,10	2,06	2,03	2,02	1,87	1,87	1,90	1,85	1,85	1,87	1,93
F	2,2017	1,9227	1,9447	0,8299	0,8235	0,7090	0,9210	0,9671	1,0094	0,7185	0,2893	0,4958	0,4486	0,5132	0,0000	0,0000	0,1287
OH	1,7983	2,0773	2,0553	3,1701	3,1765	3,2910	3,0790	3,0329	2,9906	3,2815	3,7107	3,5042	3,5514	3,4868	4,0000	4,0000	3,8713

Li2O = (0,287 x SiO2) - 9,552 (Tindle & Webb 1990)

ANEXO 2

ANÁLISES QUÍMICAS EM MICAS DIOCTAÉDRICAS

Amostra	F9/33,90 m													
Análise	RM102MI1	RM102MI2	RM102MI3	RM102MI4	RM102MI5	RM102MI6	RM102MI7	RM105MI1	RM105MI4	RM106MI1	RM106MI2	RM106MI3	RM106MI4	RM106MI5
Zona	Zona rica em clorita													
Rocha	Gs2													
SiO2	45,6966	46,1581	46,4649	46,0962	45,9557	46,4707	46,2755	44,3490	46,4333	45,1548	45,4153	44,5455	44,8693	44,5721
TiO2	0,6604	0,5198	0,0002	0,1243	0,0365	0,0539	0,3673	0,0021	0,1357	0,0132	0,0531	0,0011	0,0600	0,0353
Al2O3	28,7088	28,9058	29,8126	29,0576	32,2394	30,0861	28,5472	27,5575	30,3687	34,1761	30,2904	31,6480	29,7523	32,0026
MgO	0,5377	0,5342	0,3261	0,0903	0,2505	0,2597	0,5542	0,0766	0,4545	0,0266	0,2896	0,0963	0,1348	0,1244
CaO	0,0187	0,0018	0,0002	0,0002	0,0063	0,0036	0,0009	0,0000	0,0000	0,0045	0,0141	0,0000	0,0053	0,0000
MnO	0,0821	0,0526	0,1535	0,1618	0,1300	0,1766	0,0000	0,5013	0,0000	0,0460	0,1142	0,1825	0,2180	0,1581
FeO	6,1768	6,6562	5,8700	7,7227	3,9065	5,7339	7,0590	8,1204	5,3977	3,6749	6,1106	5,0827	6,3255	4,6603
ZnO	0,0340	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0194	0,0000	0,0620	0,0487	0,0341	0,0575	0,0433	0,1883	0,0341
Na2O	0,0610	0,0166	0,1003	0,1315	0,1244	0,1036	0,0436	0,0573	0,0348	0,2281	0,0873	0,1052	0,1380	0,1838
K2O	10,2701	10,9961	10,6903	10,9233	10,2636	10,9959	10,9849	11,1193	10,7201	10,6517	10,8225	10,9442	10,7182	10,7154
Rb2O	0,3722	0,3773	0,1143	0,4190	0,1168	0,2736	0,0089	0,2831	0,3281	0,0571	0,1601	0,0916	0,1673	0,1244
Cs2O	0,0297	0,0002	0,0891	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0148	0,0896
F	1,0573	1,4063	1,3901	1,5658	0,5335	1,2789	1,6890	2,6613	1,3123	1,1662	1,0099	1,3485	1,0201	1,2394
Li2O	0,4237	0,6184	0,6090	0,7131	0,1711	0,5453	0,7885	1,4409	0,5642	0,4825	0,3987	0,5850	0,4040	0,5230
Total	94,1291	96,2436	95,6208	97,0062	93,7343	96,0012	96,3190	96,2308	95,7981	95,7158	94,8233	94,6739	94,0159	94,4625
O=F	0,4452	0,5922	0,5854	0,6594	0,2247	0,5385	0,7112	1,1207	0,5526	0,4911	0,4253	0,5679	0,4296	0,5219
TOTAL	93,6838	95,6514	95,0354	96,3469	93,5096	95,4626	95,6077	95,1101	95,2455	95,2247	94,3980	94,1060	93,5864	93,9406

Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio

Si	6,4111	6,3865	6,4147	6,3723	6,3281	6,3953	6,4053	6,2975	6,3807	6,1346	6,3238	6,2060	6,3242	6,2008
AlIV	1,5889	1,6135	1,5853	1,6277	1,6719	1,6047	1,5947	1,7025	1,6193	1,8654	1,6762	1,7940	1,6758	1,7992
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
Carga T	-1,5889	-1,6135	-1,5853	-1,6277	-1,6719	-1,6047	-1,5947	-1,7025	-1,6193	-1,8654	-1,6762	-1,7940	-1,6758	-1,7992
AlVI	3,1582	3,1001	3,2655	3,1066	3,5602	3,2752	3,0624	2,9094	3,2991	3,6069	3,2947	3,4025	3,2665	3,4479
Ti	0,0697	0,0541	0,0000	0,0129	0,0038	0,0056	0,0382	0,0002	0,0140	0,0013	0,0056	0,0001	0,0064	0,0037
Mg	0,1125	0,1102	0,0671	0,0186	0,0514	0,0533	0,1144	0,0162	0,0931	0,0054	0,0601	0,0200	0,0283	0,0258
Mn	0,0098	0,0062	0,0179	0,0189	0,0152	0,0206	0,0000	0,0603	0,0000	0,0053	0,0135	0,0215	0,0260	0,0186
Fe	0,7247	0,7702	0,6777	0,8928	0,4499	0,6599	0,8171	0,9643	0,6203	0,4175	0,7116	0,5922	0,7456	0,5422
Zn	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0020	0,0000	0,0065	0,0049	0,0034	0,0059	0,0045	0,0196	0,0035
Li	0,2390	0,3441	0,3381	0,3965	0,0947	0,3018	0,4389	0,8228	0,3118	0,2636	0,2232	0,3277	0,2290	0,2926
Sítio Oct.	4,3173	4,3849	4,3664	4,4464	4,1752	4,3183	4,4711	4,7798	4,3432	4,3035	4,3145	4,3686	4,3215	4,3344
Carga O	-0,31	-0,37	-0,34	-0,37	-0,18	-0,38	-0,36	-0,35	-0,30	-0,05	-0,29	-0,19	-0,31	-0,17
Carga T+O	-1,90	-1,98	-1,93	-2,00	-1,85	-1,98	-1,95	-2,06	-1,92	-1,91	-1,96	-1,98	-1,98	-1,97
Ca	0,0028	0,0003	0,0000	0,0000	0,0009	0,0005	0,0001	0,0000	0,0000	0,0007	0,0021	0,0000	0,0008	0,0000
Cs	0,0018	0,0000	0,0052	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009	0,0053
Na	0,0166	0,0045	0,0268	0,0352	0,0332	0,0276	0,0117	0,0158	0,0093	0,0601	0,0236	0,0284	0,0377	0,0496
K	1,8382	1,9410	1,8828	1,9264	1,8030	1,9305	1,9398	2,0143	1,8793	1,8462	1,9225	1,9452	1,9273	1,9018
Rb	0,0336	0,0336	0,0101	0,0372	0,0103	0,0242	0,0008	0,0258	0,0290	0,0050	0,0143	0,0082	0,0152	0,0111
Sítio A	1,8929	1,9793	1,9251	1,9989	1,8475	1,9829	1,9524	2,0559	1,9176	1,9119	1,9625	1,9818	1,9818	1,9678
Carga A	1,89	1,98	1,93	2,00	1,85	1,98	1,95	2,06	1,92	1,91	1,96	1,98	1,98	1,97
F	0,4691	0,6154	0,6069	0,6846	0,2323	0,5566	0,7394	1,1952	0,5703	0,5011	0,4447	0,5942	0,4547	0,5453
OH	3,5309	3,3846	3,3931	3,3154	3,7677	3,4434	3,2606	2,8048	3,4297	3,4989	3,5553	3,4058	3,5453	3,4547

Amostra	F12/52,65 m										F21/86,15 m					
	Análise	RM121MI1	RM121MI2	RM121MI3	RM121MI4	RM121MI5	RM123MI1	RM123MI2	RM123MI3	RM123MI4	RM123MI5	RM111MI1	RM111MI2	RM111MI3	RM111MI4	RM111MI5
	Zona Rocha	Zona rica em fengita Gs2										Gs3				
SiO2	46,6281	45,9587	46,0479	45,3696	43,3669	47,2306	46,5954	47,4490	47,0101	46,2728	46,2406	46,8564	46,4500	45,6062	44,7172	
TiO2	0,0000	0,0386	0,0331	0,0189	0,0198	0,0811	0,0220	0,0452	0,0552	0,0405	0,2258	0,1541	0,0762	0,2033	0,1719	
Al2O3	30,5884	30,4896	31,4150	30,5870	31,9337	31,0872	31,6457	30,8653	32,2955	31,0035	26,5165	25,6635	27,4276	26,0287	28,7323	
MgO	0,8953	0,8586	0,8068	0,6915	0,6233	0,4796	0,5078	0,5015	0,5198	0,5299	0,2492	0,3093	0,2528	0,3095	0,2427	
CaO	0,0045	0,0206	0,0002	0,0002	0,0054	0,1227	0,0473	0,0179	0,0349	0,0248	0,0195	0,0000	0,0115	0,0098	0,0187	
MnO	0,1095	0,0365	0,0501	0,0489	0,0229	0,0002	0,0000	0,0000	0,0027	0,0000	0,2128	0,1837	0,2363	0,2373	0,1424	
FeO	5,7861	6,1745	5,7134	5,7023	6,3005	4,8159	4,4687	4,9880	4,3424	5,6018	8,9215	9,2219	7,8196	9,2232	7,4745	
ZnO	0,0731	0,0293	0,0391	0,0002	0,0002	0,0291	0,0000	0,0000	0,0000	0,0387	0,0000	0,0388	0,0482	0,0775	0,0145	
Na2O	0,0962	0,0853	0,0792	0,1075	0,0472	0,0674	0,0494	0,0851	0,0643	0,0446	0,0612	0,0360	0,0469	0,0447	0,0596	
K2O	11,3869	11,2501	11,3517	11,2477	11,0715	10,4277	10,6279	10,8914	10,8557	10,4693	10,9839	10,9576	11,1711	11,1504	11,0544	
Rb2O	0,1181	0,0988	0,1634	0,1280	0,2212	0,2751	0,0223	0,1607	0,2135	0,3070	0,3022	0,5350	0,3088	0,4315	0,2244	
Cs2O	0,1046	0,0747	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0299	0,0000	0,0740	0,0739	0,0000	0,0000	0,0148	0,0148	
F	0,9577	0,7894	0,9052	0,6208	0,5734	0,4993	0,3813	0,4940	0,2628	0,4887	1,3337	1,6344	1,7250	1,8315	1,7033	
Li2O	0,3716	0,2876	0,3448	0,2091	0,1882	0,1567	0,1096	0,1545	0,0669	0,1523	0,5765	0,7548	0,8108	0,8779	0,7973	
Total	97,1201	96,1923	96,9501	94,7319	94,3744	95,2728	94,4774	95,6825	95,7238	95,0479	95,7173	96,3455	96,3848	96,0463	95,3680	
O=F	0,4033	0,3324	0,3812	0,2614	0,2415	0,2103	0,1606	0,2080	0,1107	0,2058	0,5616	0,6882	0,7264	0,7712	0,7173	
TOTAL	96,7168	95,8599	96,5689	94,4705	94,1330	95,0625	94,3168	95,4744	95,6131	94,8421	95,1556	95,6573	95,6584	95,2750	94,6508	
Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio																
Si	6,3392	6,3083	6,2612	6,3004	6,0769	6,4316	6,3762	6,4489	6,3514	6,3590	6,5182	6,5916	6,4854	6,4715	6,3047	
AlIV	1,6608	1,6917	1,7388	1,6996	1,9231	1,5684	1,6238	1,5511	1,6486	1,6410	1,4818	1,4084	1,5146	1,5285	1,6953	
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	
Carga T	-1,6608	-1,6917	-1,7388	-1,6996	-1,9231	-1,5684	-1,6238	-1,5511	-1,6486	-1,6410	-1,4818	-1,4084	-1,5146	-1,5285	-1,6953	
AlVI	3,2404	3,2406	3,2955	3,3065	3,3508	3,4209	3,4800	3,3931	3,4940	3,3805	2,9235	2,8466	2,9988	2,8245	3,0791	
Ti	0,0000	0,0040	0,0034	0,0020	0,0021	0,0083	0,0023	0,0046	0,0056	0,0042	0,0239	0,0163	0,0080	0,0217	0,0182	
Mg	0,1815	0,1757	0,1635	0,1432	0,1302	0,0974	0,1036	0,1016	0,1047	0,1086	0,0524	0,0649	0,0526	0,0655	0,0510	
Mn	0,0126	0,0042	0,0058	0,0058	0,0027	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0254	0,0219	0,0279	0,0285	0,0170	
Fe	0,6579	0,7088	0,6497	0,6622	0,7383	0,5484	0,5114	0,5670	0,4906	0,6438	1,0517	1,0849	0,9131	1,0945	0,8813	
Zn	0,0073	0,0030	0,0039	0,0000	0,0000	0,0029	0,0000	0,0000	0,0000	0,0039	0,0000	0,0040	0,0050	0,0081	0,0015	
Li	0,2032	0,1587	0,1886	0,1168	0,1061	0,0858	0,0603	0,0844	0,0363	0,0842	0,3268	0,4270	0,4553	0,5010	0,4521	
Sítio Oct.	4,3028	4,2950	4,3104	4,2364	4,3303	4,1637	4,1576	4,1507	4,1316	4,2251	4,4037	4,4657	4,4607	4,5438	4,5002	
Carga O	-0,36	-0,32	-0,27	-0,33	-0,09	-0,32	-0,26	-0,38	-0,27	-0,25	-0,55	-0,62	-0,52	-0,55	-0,34	
Carga T+O	-2,02	-2,01	-2,00	-2,03	-2,01	-1,89	-1,88	-1,93	-1,92	-1,89	-2,03	-2,02	-2,03	-2,07	-2,03	
Ca	0,0007	0,0030	0,0000	0,0000	0,0008	0,0179	0,0069	0,0026	0,0051	0,0037	0,0029	0,0000	0,0017	0,0015	0,0028	
Cs	0,0061	0,0044	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0017	0,0000	0,0043	0,0044	0,0000	0,0000	0,0009	0,0009	
Na	0,0254	0,0227	0,0209	0,0289	0,0128	0,0178	0,0131	0,0224	0,0168	0,0119	0,0167	0,0098	0,0127	0,0123	0,0163	
K	1,9750	1,9700	1,9691	1,9927	1,9792	1,8115	1,8554	1,8885	1,8711	1,8355	1,9753	1,9665	1,9898	2,0185	1,9883	
Rb	0,0103	0,0087	0,0143	0,0114	0,0199	0,0241	0,0020	0,0140	0,0185	0,0271	0,0274	0,0484	0,0277	0,0394	0,0203	
Sítio A	2,0173	2,0088	2,0043	2,0331	2,0128	1,8713	1,8774	1,9293	1,9116	1,8825	2,0268	2,0247	2,0320	2,0726	2,0287	
Carga A	2,02	2,01	2,00	2,03	2,01	1,87	1,88	1,93	1,91	1,88	2,03	2,02	2,03	2,07	2,03	
F	0,4118	0,3427	0,3893	0,2726	0,2541	0,2150	0,1650	0,2123	0,1123	0,2124	0,5946	0,7272	0,7617	0,8219	0,7595	
OH	3,5882	3,6573	3,6107	3,7274	3,7459	3,7850	3,8350	3,7877	3,8877	3,7876	3,4054	3,2728	3,2383	3,1781	3,2405	

Amostra	F21/86,15 m												
Análise	RM111MI6	RM112MI3	RM112MI4	RM112MI5	RM112MI6	RM112MI7	RM113MI1	RM113MI2	RM113MI3	RM113MI4	RM113MI5	RM113MI6	RM113MI7
Zona													
Rocha	Gs3												
SiO2	46,3869	49,3385	42,9666	45,1522	44,5817	43,8419	43,5513	43,0244	45,1747	44,1739	44,4816	44,5687	44,2083
TiO2	0,1329	0,1213	0,3438	0,2003	0,1971	0,2018	0,0486	0,2154	0,0957	0,0592	0,0000	0,1610	0,0175
Al2O3	26,1155	24,5605	27,8807	28,3760	28,6436	29,3414	37,4736	28,5087	32,9386	34,6150	37,1601	27,5346	35,6249
MgO	0,4703	0,3511	0,2484	0,4215	0,3076	0,3161	0,0320	0,3518	0,1152	0,1651	0,0238	0,2578	0,0812
CaO	0,0144	0,0124	0,0222	0,0123	0,0106	0,0232	0,0304	0,0151	0,0432	0,0002	0,0225	0,0336	0,0221
MnO	0,2571	0,1623	0,2131	0,2764	0,1256	0,2179	0,2365	0,2174	0,1826	0,0954	0,0925	0,2696	0,0561
FeO	8,6235	7,8228	9,6584	8,3278	7,9714	8,0657	1,0114	9,2143	4,0241	2,6651	1,1781	9,8272	2,5849
ZnO	0,1101	0,0388	0,0242	0,0000	0,0241	0,0002	0,0097	0,0000	0,0673	0,0002	0,0784	0,1013	0,0770
Na2O	0,0575	0,0556	0,0833	0,0989	0,1212	0,1241	0,1946	0,1010	0,1427	0,1378	0,1937	0,0690	0,1943
K2O	10,8251	9,6500	11,0717	11,0539	11,2170	11,0337	10,9279	11,1707	10,4579	10,7190	10,9178	11,3601	10,8665
Rb2O	0,6217	0,3872	0,2222	0,0103	0,1303	0,0002	0,0679	0,0194	0,0547	0,0790	0,0940	0,1037	0,1027
Cs2O	0,0000	0,0000	0,0000	0,1467	0,1327	0,0891	0,0000	0,0296	0,1177	0,0002	0,0000	0,0147	0,0295
F	2,4786	1,4664	1,6808	1,3936	1,8446	1,1837	0,5394	1,4656	0,8241	0,7726	0,4505	1,4427	0,5700
Li2O	1,3112	0,6537	0,7834	0,6110	0,8862	0,4921	0,1736	0,6533	0,3045	0,2795	0,1367	0,6398	0,1867
Total	97,4048	94,6206	95,1988	96,0809	96,1937	94,9311	94,2969	94,9867	94,5430	93,7622	94,8297	96,3838	94,6217
O=F	1,0437	0,6175	0,7078	0,5868	0,7768	0,4985	0,2271	0,6172	0,3470	0,3253	0,1897	0,6075	0,2400
TOTAL	96,3610	94,0031	94,4910	95,4941	95,4169	94,4327	94,0697	94,3695	94,1959	93,4369	94,6400	95,7762	94,3817

Fórmula estrutural calculada em base a 22 átomos de oxigênio

Si	6,4932	6,9061	6,1702	6,3262	6,2677	6,2046	5,9112	6,1562	6,2124	6,0836	5,9928	6,3001	6,0271
AlIV	1,5068	1,0939	1,8298	1,6738	1,7323	1,7954	2,0888	1,8438	1,7876	1,9164	2,0072	1,6999	1,9729
Sítio Tetr.	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
Carga T	-1,5068	-1,0939	-1,8298	-1,6738	-1,7323	-1,7954	-2,0888	-1,8438	-1,7876	-1,9164	-2,0072	-1,6999	-1,9729
AlVI	2,8016	2,9578	2,8889	3,0119	3,0139	3,0986	3,9057	2,9639	3,5511	3,7020	3,8932	2,8873	3,7513
Ti	0,0140	0,0128	0,0371	0,0211	0,0208	0,0215	0,0050	0,0232	0,0099	0,0061	0,0000	0,0171	0,0018
Mg	0,0981	0,0733	0,0532	0,0880	0,0645	0,0667	0,0065	0,0750	0,0236	0,0339	0,0048	0,0543	0,0165
Mn	0,0305	0,0192	0,0259	0,0328	0,0150	0,0261	0,0272	0,0263	0,0213	0,0111	0,0106	0,0323	0,0065
Fe	1,0095	0,9157	1,1599	0,9758	0,9372	0,9546	0,1148	1,1026	0,4628	0,3069	0,1327	1,1617	0,2947
Zn	0,0114	0,0040	0,0026	0,0000	0,0025	0,0000	0,0010	0,0000	0,0068	0,0000	0,0078	0,0106	0,0078
Li	0,7381	0,3680	0,4524	0,3443	0,5010	0,2801	0,0947	0,3759	0,1684	0,1548	0,0741	0,3637	0,1024
Sítio Oct.	4,7032	4,3508	4,6201	4,4739	4,5550	4,4476	4,1549	4,5670	4,2439	4,2149	4,1232	4,5270	4,1809
Carga O	-0,50	-0,68	-0,25	-0,34	-0,34	-0,24	0,13	-0,23	-0,11	-0,01	0,07	-0,39	0,01
Carga T+O	-2,01	-1,78	-2,08	-2,02	-2,07	-2,04	-1,96	-2,08	-1,90	-1,93	-1,94	-2,09	-1,96
Ca	0,0022	0,0019	0,0034	0,0018	0,0016	0,0035	0,0044	0,0023	0,0064	0,0000	0,0032	0,0051	0,0032
Cs	0,0000	0,0000	0,0000	0,0088	0,0080	0,0054	0,0000	0,0018	0,0069	0,0000	0,0000	0,0009	0,0017
Na	0,0156	0,0151	0,0232	0,0269	0,0330	0,0341	0,0512	0,0280	0,0380	0,0368	0,0506	0,0189	0,0514
K	1,9331	1,7232	2,0284	1,9758	2,0119	1,9921	1,8922	2,0391	1,8347	1,8833	1,8765	2,0486	1,8900
Rb	0,0559	0,0348	0,0205	0,0009	0,0118	0,0000	0,0059	0,0018	0,0048	0,0070	0,0081	0,0094	0,0090
Sítio A	2,0068	1,7750	2,0755	2,0142	2,0662	2,0351	1,9538	2,0731	1,8909	1,9271	1,9385	2,0829	1,9553
Carga A	2,01	1,77	2,08	2,01	2,07	2,04	1,95	2,07	1,89	1,93	1,94	2,08	1,96
F	1,0973	0,6492	0,7634	0,6175	0,8202	0,5298	0,2315	0,6632	0,3584	0,3365	0,1920	0,6450	0,2458
OH	2,9027	3,3508	3,2366	3,3825	3,1798	3,4702	3,7685	3,3368	3,6416	3,6635	3,8080	3,3550	3,7542

ANEXO 3

ANÁLISES QUÍMICAS EM CLORITAS

Amostra Análise Zona Rocha	F7/43,72 m											F9/33,90 m				
	RM92CHL1	RM92CHL2	RM92CHL3	RM92CHL4	RM92CHL5	RM92CHL6	RM92CHL7	RM93CHL1	RM93CHL2	RM93CHL3	RM93CHL4	RM101CHL1	RM101CHL2	RM101CHL3	RM101CHL5	RM101CHL6
	zona rica em siderofilita											zona rica em clorita				
	Gs1											Gs2				
SiO2	21,6440	21,5644	21,6885	21,8230	21,6823	21,4562	21,8493	21,7470	21,1165	22,4103	22,5835	20,7481	20,9808	21,5467	20,8407	21,4637
TiO2	0,0370	0,0675	0,0588	0,0000	0,0388	0,0556	0,0527	0,0844	0,0111	0,0308	0,0468	0,0920	0,0442	0,0000	0,0853	0,0131
Al2O3	18,0463	18,4366	19,3705	18,8354	18,2002	19,4352	18,3609	18,9295	18,3492	18,0517	17,6168	20,6111	19,5389	18,4487	20,1584	18,2721
MgO	0,5293	0,3839	0,5661	0,5307	0,5510	0,6028	0,4962	0,4363	0,4176	0,3983	0,2946	0,1334	0,2793	1,7970	0,2070	1,7504
CaO	0,0033	0,0221	0,0025	0,0000	0,0000	0,0287	0,0057	0,0000	0,0531	0,0181	0,0387	0,0091	0,0240	0,0000	0,0413	0,0033
MnO	0,9954	0,9636	1,0982	1,0902	1,1233	1,1760	0,9508	1,1163	1,2733	1,1148	1,0576	1,1605	1,4046	2,1023	1,2925	1,9405
FeO	46,6963	47,2498	45,0262	46,5789	46,7159	46,2695	46,5689	46,7089	42,3026	47,0581	46,9120	45,9797	44,3238	44,4578	44,7724	44,5530
ZnO	0,3896	0,3456	0,4770	0,9651	1,2718	0,6946	0,6533	0,6418	1,7187	0,3553	0,1733	0,2160	0,0330	0,1743	0,1083	0,2740
K2O	0,0008	0,0298	0,0194	0,0314	0,0129	0,0499	0,0193	0,0432	0,0472	0,0298	0,0299	0,0324	0,0008	0,0114	0,0211	0,0326
F	0,3343	0,0000	0,2176	0,2760	0,2025	0,2235	0,3206	0,2050	0,0000	0,2350	0,0973	0,3248	0,2239	0,0000	0,2872	0,0000
Total	88,6763	89,0633	88,5248	90,1307	89,7987	89,9920	89,2777	89,9124	85,2893	89,7022	88,8505	89,3071	86,8533	88,5382	87,8142	88,3027
O=F	0,1408	0,0000	0,0916	0,1162	0,0853	0,0941	0,1350	0,0863	0,0000	0,0990	0,0410	0,1368	0,0943	0,0000	0,1209	0,0000
TOTAL	88,5355	89,0633	88,4332	90,0145	89,7134	89,8979	89,1427	89,8261	85,2893	89,6032	88,8095	89,1703	86,7590	88,5382	87,6933	88,3027
Fórmula estrutural calculada em base a 28 átomos de oxigênio																
Si	5,2146	5,1615	5,1687	5,1641	5,1722	5,0716	5,2195	5,1508	5,2307	5,3206	5,4011	4,9289	5,0965	5,1356	5,0144	5,1382
AlIV	2,7854	2,8385	2,8313	2,8359	2,8278	2,9284	2,7805	2,8492	2,7693	2,6794	2,5989	3,0711	2,9035	2,8644	2,9856	2,8618
Carga T	-2,7854	-2,8385	-2,8313	-2,8359	-2,8278	-2,9284	-2,7805	-2,8492	-2,7693	-2,6794	-2,5989	-3,0711	-2,9035	-2,8644	-2,9856	-2,8618
AlVI	2,3388	2,3624	2,6094	2,4172	2,2891	2,4860	2,3890	2,4349	2,5877	2,3718	2,3667	2,6996	2,6903	2,3180	2,7307	2,2934
Fe	9,4086	9,4580	8,9738	9,2178	9,3195	9,1464	9,3035	9,2520	8,7633	9,3435	9,3828	9,1347	9,0042	8,8617	9,0090	8,9195
Mg	0,1901	0,1370	0,2011	0,1872	0,1959	0,2124	0,1767	0,1541	0,1542	0,1410	0,1050	0,0472	0,1011	0,6385	0,0742	0,6247
Mn	0,2031	0,1954	0,2217	0,2185	0,2270	0,2354	0,1924	0,2239	0,2672	0,2242	0,2142	0,2335	0,2890	0,4244	0,2634	0,3935
Ti	0,0067	0,0121	0,0105	0,0000	0,0070	0,0099	0,0095	0,0150	0,0021	0,0055	0,0084	0,0164	0,0081	0,0000	0,0154	0,0024
Zn	0,0693	0,0611	0,0839	0,1686	0,2240	0,1212	0,1152	0,1122	0,3143	0,0623	0,0306	0,0379	0,0059	0,0307	0,0192	0,0484
Sítio Oct.	12,2166	12,2259	12,1004	12,2094	12,2624	12,2113	12,1863	12,1921	12,0887	12,1483	12,1077	12,1693	12,0986	12,2732	12,1120	12,2818
Carga O	2,7854	2,8385	2,8313	2,8359	2,8278	2,9284	2,7805	2,8492	2,7693	2,6794	2,5989	3,0711	2,9035	2,8644	2,9856	2,8618
Cátions	20,2166	20,2259	20,1004	20,2094	20,2624	20,2113	20,1863	20,1921	20,0887	20,1483	20,1077	20,1693	20,0986	20,2732	20,1120	20,2818
Fe/(Fe+Mg)	0,9802	0,9857	0,9781	0,9801	0,9794	0,9773	0,9814	0,9836	0,9827	0,9851	0,9889	0,9949	0,9889	0,9328	0,9918	0,9345
Temper. ¹	386,5	395,1	393,9	394,6	393,3	409,5	385,7	396,8	383,9	369,4	356,5	432,5	405,5	399,2	418,7	398,8
Temper. ²	386,0	392,0	390,7	391,3	390,4	400,9	385,5	393,0	384,5	375,1	366,9	417,4	399,2	390,8	408,1	390,7
Temper. ³	253,5	258,6	258,6	258,9	258,1	269,0	252,9	260,0	251,6	241,8	233,0	282,5	265,2	266,3	273,7	265,9
Temper. ⁴	99,5	105,7	107,8	107,7	106,7	123,8	98,2	108,3	95,8	80,3	65,7	139,2	114,8	132,5	126,8	131,4

*Temperaturas de cristalização obtidas através dos seguintes geotermômetros: ¹Cathelineau (1988); ²Kranidiotis & MacLean (1987); ³Zang & Fyfe (1995); ⁴Xie et al. (1997).

Amostra Análise Zona Rocha	F9/33,90 m												F12/52,65 m			
	RM102CHL1	RM102CHL2	RM102CHL3	RM102CHL4	RM103CHL1	RM103CHL3	RM103CHL4	RM106CHL1	RM106CHL3	RM106CHL4	RM106CHL6	RM106CHL7	RM121CHL1	RM121CHL2	RM121CHL3	RM121CHL4
	zona rica em clorita												zona rica em fengita			
	Gs2												Gs2			
SiO2	21,1637	21,2254	20,7160	21,0825	20,6722	21,7000	20,8460	18,8216	20,6753	20,6135	19,8884	20,1693	21,5883	20,8748	21,2330	20,6629
TiO2	0,0612	0,0231	0,0496	0,0702	0,0489	0,0059	0,0565	0,0446	0,0749	0,0492	0,0549	0,0368	0,0465	0,0298	0,0347	0,0289
Al2O3	21,4747	21,6307	21,5155	20,9226	20,0354	18,5126	20,1617	21,6208	21,5222	20,9705	22,0492	21,7183	19,9357	19,6486	19,8246	20,0346
MgO	0,6304	0,2907	0,2787	0,2578	0,4520	1,7703	0,3546	0,2911	0,2440	0,3064	0,2926	0,2346	0,3044	0,3737	0,2600	1,3786
CaO	0,0298	0,0083	0,0051	0,0000	0,0091	0,0709	0,0278	0,0114	0,0198	0,0317	0,0091	0,0345	0,0128	0,0102	0,0017	0,0593
MnO	0,9952	0,6418	0,6099	0,5659	1,5021	1,5118	1,4701	0,8407	0,7462	0,8985	0,7655	0,7994	2,0822	1,4955	1,6156	0,5724
FeO	44,5209	44,9431	45,4960	44,3985	45,9912	42,8310	44,5151	45,1172	44,6812	45,6168	45,3679	44,6629	45,2294	46,8581	46,1574	42,4791
ZnO	0,2117	0,0613	0,1937	0,0517	0,0844	0,2645	0,0000	0,1442	0,0000	0,0601	0,0000	0,0607	0,0728	0,1352	0,3072	0,2075
K2O	0,1777	0,0512	0,0702	0,0575	0,0218	0,1383	0,2320	0,0505	0,2042	0,1696	0,0202	0,1014	0,0084	0,0133	0,0000	0,0416
F	0,1856	0,0983	0,0000	0,1103	0,2715	0,0000	0,3609	0,1959	0,0547	0,1284	0,3140	0,1746	0,0000	0,0000	0,0888	0,0000
Total	89,4509	88,9739	88,9347	87,5170	89,0886	86,8053	88,0247	87,1380	88,2225	88,8447	88,7618	87,9925	89,2805	89,4392	89,5230	85,4649
O=F	0,0782	0,0414	0,0000	0,0464	0,1143	0,0000	0,1520	0,0825	0,0230	0,0541	0,1322	0,0735	0,0000	0,0000	0,0374	0,0000
TOTAL	89,3727	88,9325	88,9347	87,4706	88,9743	86,8053	87,8727	87,0555	88,1995	88,7906	88,6296	87,9190	89,2805	89,4392	89,4856	85,4649
Fórmula estrutural calculada em base a 28 átomos de oxigênio																
Si	4,9566	4,9802	4,8881	5,0329	4,9342	5,2347	5,0136	4,5860	4,9112	4,9002	4,7247	4,8181	5,0973	4,9684	5,0320	5,0307
AlIV	3,0434	3,0198	3,1119	2,9671	3,0658	2,7653	2,9864	3,4140	3,0888	3,0998	3,2753	3,1819	2,9027	3,0316	2,9680	2,9693
Carga T	-3,0434	-3,0198	-3,1119	-2,9671	-3,0658	-2,7653	-2,9864	-3,4140	-3,0888	-3,0998	-3,2753	-3,1819	-2,9027	-3,0316	-2,9680	-2,9693
AlVI	2,8841	2,9619	2,8714	2,9195	2,5704	2,4981	2,7285	2,7947	2,9366	2,7756	2,8981	2,9327	2,6450	2,4802	2,5692	2,7795
Fe	8,7199	8,8190	8,9777	8,8638	9,1804	8,6408	8,9535	9,1934	8,8761	9,0688	9,0132	8,9226	8,9311	9,3270	9,1480	8,6491
Mg	0,2201	0,1017	0,0980	0,0917	0,1608	0,6366	0,1271	0,1057	0,0864	0,1086	0,1036	0,0835	0,1071	0,1326	0,0919	0,5004
Mn	0,1974	0,1276	0,1219	0,1144	0,3037	0,3089	0,2995	0,1735	0,1501	0,1809	0,1540	0,1617	0,4164	0,3015	0,3243	0,1180
Ti	0,0108	0,0041	0,0088	0,0126	0,0088	0,0011	0,0102	0,0082	0,0134	0,0088	0,0098	0,0066	0,0083	0,0053	0,0062	0,0053
Zn	0,0366	0,0106	0,0337	0,0091	0,0149	0,0471	0,0000	0,0259	0,0000	0,0105	0,0000	0,0107	0,0127	0,0238	0,0538	0,0373
Sítio Oct.	12,0689	12,0248	12,1115	12,0112	12,2390	12,1325	12,1188	12,3015	12,0627	12,1533	12,1788	12,1180	12,1206	12,2704	12,1933	12,0896
Carga O	3,0434	3,0198	3,1119	2,9671	3,0658	2,7653	2,9864	3,4140	3,0888	3,0998	3,2753	3,1819	2,9027	3,0316	2,9680	2,9693
Cátions	20,0689	20,0248	20,1115	20,0112	20,2390	20,1325	20,1188	20,3015	20,0627	20,1533	20,1788	20,1180	20,1206	20,2704	20,1933	20,0896
Fe/(Fe+Mg)	0,9754	0,9886	0,9892	0,9898	0,9828	0,9314	0,9860	0,9886	0,9904	0,9882	0,9886	0,9907	0,9881	0,9860	0,9901	0,9453
Temper. ¹	428,0	424,2	439,1	415,8	431,6	383,3	418,9	487,7	435,3	437,1	465,4	450,3	405,4	426,1	415,9	416,1
Temper. ²	413,0	411,4	421,3	406,0	415,9	380,2	407,7	453,2	418,9	419,9	438,5	428,8	399,0	412,5	406,1	402,9
Temper. ³	281,3	277,6	287,3	271,9	283,0	256,0	274,3	319,4	284,7	286,1	304,7	294,6	265,2	279,1	272,0	276,3
Temper. ⁴	143,1	133,6	148,2	124,7	143,5	117,2	129,4	197,1	144,0	146,7	174,8	158,8	115,0	136,7	124,7	144,0

*Temperaturas de cristalização obtidas através dos seguintes geotermômetros: ¹Cathelineau (1988); ²Kranidiotis & MacLean (1987); ³Zang & Fyfe (1995); ⁴Xie et al. (1997).

Amostra	F12/52,65 m						F21/86,15 m						
	RM121CHL5	RM121CHL6	RM122CHL1	RM122CHL2	RM122CHL3	RM122CHL4	RM115CHL1	RM115CHL3	RM115CHL4	RM116CHL1	RM116CHL2	RM116CHL3	RM116CHL4
Análise	zona rica em fengita												
Zona	zona rica em fengita												
Rocha	Gs2						Gs3						
SiO ₂	22,5943	21,2923	20,4833	21,3584	22,2200	21,0501	20,9371	20,8145	20,9999	21,0599	20,0455	20,8041	20,5447
TiO ₂	0,0526	0,0304	0,0504	0,0000	0,0000	0,0562	0,0297	0,0425	0,0049	0,0713	0,0410	0,0376	0,0482
Al ₂ O ₃	18,0197	19,9958	18,9328	17,9190	18,6521	18,5242	19,4347	19,7134	19,2758	18,5094	20,5689	19,6007	18,5493
MgO	1,3387	1,2141	0,9010	0,9233	0,9123	1,1966	0,1466	0,1241	0,1217	0,6652	0,6593	0,1445	0,7381
CaO	0,0375	0,0042	0,0049	0,0188	0,0000	0,0190	0,0147	0,0188	0,0049	0,0368	0,0247	0,0163	0,1080
MnO	0,4445	0,9321	0,6544	0,9049	0,8386	0,4171	0,8777	0,8375	0,8747	1,0133	1,0161	1,0136	0,8689
FeO	44,8141	44,9661	46,9746	47,1149	47,2118	46,1907	46,5849	47,0687	47,1163	46,7440	45,0723	46,3377	46,6268
ZnO	0,0000	0,1949	0,2231	0,0652	0,1541	0,0188	0,2515	0,1533	0,0738	0,0605	0,0000	0,2043	0,1295
K ₂ O	0,0686	0,0098	0,0000	0,0136	0,0032	0,0057	0,1140	0,0096	0,0246	0,0529	0,0518	0,0512	0,0534
F	0,0000	0,0663	0,1173	0,0963	0,0850	0,0000	0,2039	0,0960	0,0425	0,1289	0,1759	0,0215	0,1712
Total	87,3700	88,7060	88,3418	88,4144	90,0771	87,4784	88,5948	88,8784	88,5391	88,3422	87,6555	88,2315	87,8381
O=F	0,0000	0,0279	0,0494	0,0406	0,0358	0,0000	0,0859	0,0404	0,0179	0,0543	0,0741	0,0091	0,0721
TOTAL	87,3700	88,6781	88,2924	88,3738	90,0413	87,4784	88,5089	88,8380	88,5212	88,2879	87,5814	88,2224	87,7660
Fórmula estrutural calculada em base a 28 átomos de oxigênio													
Si	5,4084	5,0384	4,9502	5,1560	5,2247	5,0937	5,0371	4,9849	5,0487	5,0862	4,8364	5,0090	5,0074
AlIV	2,5916	2,9616	3,0498	2,8440	2,7753	2,9063	2,9629	3,0151	2,9513	2,9138	3,1636	2,9910	2,9926
Carga T	-2,5916	-2,9616	-3,0498	-2,8440	-2,7753	-2,9063	-2,9629	-3,0151	-2,9513	-2,9138	-3,1636	-2,9910	-2,9926
AlVI	2,4920	2,6149	2,3428	2,2542	2,3936	2,3766	2,5478	2,5492	2,5106	2,3548	2,6852	2,5711	2,3358
Fe	8,9710	8,8984	9,4940	9,5118	9,2838	9,3474	9,3729	9,4272	9,4732	9,4412	9,0943	9,3304	9,5040
Mg	0,4777	0,4283	0,3246	0,3323	0,3198	0,4317	0,0526	0,0443	0,0436	0,2395	0,2371	0,0519	0,2682
Mn	0,0901	0,1868	0,1340	0,1850	0,1670	0,0855	0,1789	0,1699	0,1781	0,2073	0,2076	0,2067	0,1794
Ti	0,0095	0,0054	0,0092	0,0000	0,0000	0,0102	0,0054	0,0077	0,0009	0,0129	0,0074	0,0068	0,0088
Zn	0,0000	0,0341	0,0398	0,0116	0,0268	0,0034	0,0447	0,0271	0,0131	0,0108	0,0000	0,0363	0,0233
Sítio Oct.	12,0403	12,1679	12,3443	12,2949	12,1909	12,2547	12,2022	12,2253	12,2195	12,2665	12,2318	12,2031	12,3196
Carga O	2,5916	2,9616	3,0498	2,8440	2,7753	2,9063	2,9629	3,0151	2,9513	2,9138	3,1636	2,9910	2,9926
Cátions	20,0403	20,1679	20,3443	20,2949	20,1909	20,2547	20,2022	20,2253	20,2195	20,2665	20,2318	20,2031	20,3196
Fe/(Fe+Mg)	0,9494	0,9541	0,9669	0,9662	0,9667	0,9559	0,9944	0,9953	0,9954	0,9753	0,9746	0,9945	0,9726
Temper. ¹	355,3	414,9	429,1	395,9	384,9	406,0	415,1	423,5	413,2	407,2	447,4	419,6	419,9
Temper. ²	363,2	402,7	413,0	391,2	383,9	397,0	405,8	411,5	404,7	399,2	425,7	408,8	407,4
Temper. ³	235,9	274,7	282,8	261,0	253,7	268,6	271,0	276,5	269,7	267,6	294,2	274,0	276,2
Temper. ⁴	81,5	139,1	147,7	114,9	103,7	129,4	122,0	130,0	119,7	122,3	162,8	126,5	136,1

*Temperaturas de cristalização obtidas através dos seguintes geotermômetros: ¹Cathelineau (1988); ²Kranidiotis & MacLean (1987); ³Zang & Fyfe (1995); ⁴Xie et al. (1997).

ANEXO 4

ANÁLISES QUÍMICAS EM CASSITERITAS

Análises químicas de cassiterita em microsonda eletrônica realizadas em 1999.

Amostra	F2/27,15m												F9/33,90 m																		
	R11CAS1	R11CAS2	R11CAS3	R11CAS4	R12CAS1	R12CAS2	R13CAS1	R14CAS1	R14CAS2	R15CAS1	R15CAS2	R16CAS1	R16CAS2	R23CAS1	R23CAS3	R23CAS4															
Rocha	GS1																														
Cristal	1			2			3			1			2			1			2			3									
Forma	anédrico			subédrico			subédrico			anédrico			anédrico			euédrico			subédrico			anédrico			anédrico			anédrico			
Zonas	verm clar	verm esc	verm esc	verm esc	verm esc	verm esc	inc	inc	verm esc	inc	marr	verm clar	inc	inc	inc	inc	verm clar	verm esc	verm clar	verm esc	verm clar	verm esc	verm clar	verm esc	verm clar	verm esc	verm clar	verm esc	verm clar		
Nb ₂ O ₅	0,013	0,150	0,059	0,016	0,108	0,105	0,000	0,000	0,079	0,000	0,000	0,023	0,000	0,007	0,000	0,000	0,201	0,016	0,000	0,082	1,050	0,012	99,569	97,887	100,146	0,000	0,000	0,000			
Ta ₂ O ₅	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,114	0,000	0,000	0,000	0,076	0,056	0,000	0,002	0,000	0,016	0,000	0,082	1,050	0,012	99,569	97,887	100,146	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
TiO ₂	0,821	0,602	0,827	0,786	0,074	0,211	0,972	0,464	0,194	0,136	0,065	0,449	0,800	0,082	1,050	0,012	99,569	97,887	100,146	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
SnO ₂	99,686	99,663	99,301	99,888	99,610	99,752	99,285	98,891	99,317	100,400	100,722	99,729	99,618	99,569	97,887	100,146	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
UO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Y ₂ O ₃	0,170	0,000	0,015	0,055	0,050	0,085	0,020	0,000	0,160	0,000	0,000	0,000	0,000	0,070	0,055	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
FeO	0,009	0,163	0,122	0,135	0,067	0,085	0,131	0,076	0,012	0,143	0,041	0,062	0,096	0,145	0,135	0,372	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Total	100,724	100,577	100,324	100,880	99,908	100,352	100,408	99,431	99,761	100,755	100,885	100,262	100,516	100,074	99,143	100,530	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio																															
Nb	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ta	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,015	0,011	0,015	0,015	0,001	0,004	0,018	0,009	0,004	0,003	0,001	0,008	0,015	0,002	0,020	0,000	0,002	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn	0,983	0,985	0,982	0,983	0,996	0,992	0,980	0,990	0,994	0,995	0,998	0,991	0,984	0,994	0,978	0,996	0,994	0,978	0,996	0,994	0,978	0,996	0,994	0,978	0,996	0,994	0,978	0,996	0,994	0,978	0,996
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,000	0,003	0,003	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002	0,000	0,003	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003	0,008	0,003	0,003	0,008	0,003	0,003	0,008	0,003	0,003	0,008	0,003	0,003	0,008	0,003	0,008	0,008
Cátions	1,001	1,001	1,001	1,002	1,001	1,001	1,001	1,001	1,000	1,001	1,000	1,001	1,001	1,001	1,002	1,004	1,001	1,002	1,004	1,001	1,002	1,004	1,001	1,002	1,004	1,001	1,002	1,004	1,001	1,004	1,004

Análises químicas de cassiterita em microsonda eletrônica realizadas em 1999.

Amostra	F9/33,90 m						F12/52,65 m						F14/51,75m			
	R25CAS1	R25CAS2	R25CAS3	R25CAS4	R27CAS1	R27CAS2	R43CAS1	R43CAS2	R43CAS3	R43CAS4	R44CAS1	R44CAS2	R51CAS1	R51CAS2	R52CAS1	R52CAS3
Rocha	GS2						GS2						GS1			
Cristal	1	2	3		1	2	1		2		1	2	1		1	
Forma	anédrico	subédrico	subédrico		anédrico	anédrico	anédrico		anédrico		anédrico	anédrico	anédrico		anédrico	
Zonas	verm	inc	verm	inc	inc	inc	verm clar	verm esc	inc	inc	inc	verm clar	verm clar	verm esc	verm	inc
Nb ₂ O ₅	0,164	0,000	0,072	0,010	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000	0,147	0,027
Ta ₂ O ₅	0,095	0,000	0,042	0,076	0,000	0,000	0,041	0,000	0,012	0,032	0,075	0,030	0,014	0,000	0,000	0,013
TiO ₂	0,722	0,970	0,385	0,800	0,549	0,366	0,557	1,168	0,152	0,708	0,578	0,204	0,308	0,578	0,513	0,395
SnO ₂	98,963	99,109	99,930	98,672	99,359	100,230	101,187	99,508	100,522	100,386	99,849	100,288	99,213	100,609	99,378	98,907
UO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,065	0,000	0,045	0,050	0,005	0,040	0,000	0,000	0,010	0,000	0,026
FeO	0,146	0,127	0,025	0,125	0,067	0,000	0,175	0,269	0,051	0,134	0,160	0,129	0,095	0,088	0,103	0,156
Total	100,090	100,205	100,454	99,683	99,975	100,661	101,960	101,000	100,787	101,337	100,702	100,651	99,630	101,285	100,141	99,524
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio																
Nb	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Ta	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,014	0,018	0,007	0,015	0,010	0,007	0,010	0,022	0,003	0,013	0,011	0,004	0,006	0,011	0,010	0,007
Sn	0,982	0,981	0,991	0,983	0,989	0,993	0,988	0,975	0,996	0,984	0,987	0,995	0,993	0,988	0,987	0,990
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,003	0,003	0,001	0,003	0,001	0,000	0,004	0,006	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003
Cátions	1,001	1,001	1,000	1,001	1,001	1,000	1,002	1,003	1,001	1,001	1,002	1,001	1,001	1,001	1,001	1,002

Análises químicas de cassiterita em microsonda eletrônica realizadas em 1999.

Amostra	F14/51,75m			
Análise	R52CAS2	R52CAS4	R56CAS1	R56CAS2
Rocha	GS1			
Cristal	2		1	
Forma	anédrico		subédrico	
Zonas	verm	inc	inc	verm
Nb ₂ O ₅	0,271	0,000	0,000	0,622
Ta ₂ O ₅	0,000	0,000	0,042	0,063
TiO ₂	0,552	0,430	0,304	0,531
SnO ₂	98,997	99,889	99,308	98,259
UO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000
Y ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000	0,036
FeO	0,050	0,057	0,024	0,132
Total	99,870	100,376	99,678	99,643
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio				
Nb	0,003	0,000	0,000	0,007
Ta	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,010	0,008	0,006	0,010
Sn	0,985	0,991	0,994	0,979
U	0,000	0,000	0,000	0,000
Y	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,001	0,001	0,001	0,003
Cátions	1,000	1,001	1,000	1,000

Análises químicas de cassiterita em microsonda eletrônica realizadas em 2000.

Amostra Análise Rocha Cristal Forma Zonas	F2/27,15 m			F13/45,70 m									F14/51,75 m	
	RM61CAS1	RM66CAS1	RM66CAS2	RM81CAS1	RM81CAS2	RM81CAS3	RM81CAS4	RM81CAS5	RM81CAS6	RM84CAS2	RM84CAS4	RM84CAS5	RM76CAS1	RM76CAS2
	Gs1			Gs1									Gs1	
	1	1	1	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	coroa anédrica	1	1
marr clar	marr clar	incol	marr clar	incol	incol	marr clar	incol	incol	incol	incol	incol	subédrica marr clar	subédrica incol	
Nb2O5	0,0000	0,0730	0,0796	0,0000	0,0000	0,0000	0,0266	0,0000	0,0000	0,0528	0,0000	0,0000	0,4943	0,0529
Ta2O5	0,0000	0,0236	0,0941	0,0000	0,0000	0,3043	0,3133	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2968
TiO2	0,8813	1,0732	0,3787	0,0804	0,0000	0,0559	0,0000	0,0191	0,0450	0,1567	0,1045	0,0844	0,6843	0,3524
SnO2	100,7643	100,4232	101,7640	102,0632	101,8287	102,1239	102,4369	102,5186	101,9528	101,3771	101,6764	101,8916	99,7700	101,6756
UO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Y2O3	0,0000	0,0123	0,0000	0,0803	0,0926	0,0491	0,1049	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
In2O3	0,1698	0,2082	0,1610	0,1977	0,0489	0,2534	0,1294	0,1994	0,1247	0,1437	0,1726	0,2017	0,1818	0,1775
FeO	0,0681	0,0330	0,0964	0,0770	0,0638	0,0589	0,0000	0,0219	0,4196	0,0087	0,0283	0,1055	0,1902	0,0109
Total	101,8835	101,8465	102,5738	102,4986	102,0340	102,8455	103,0111	102,7590	102,5421	101,7390	101,9818	102,2832	101,3206	102,5661
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio														
Nb	0,0000	0,0008	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0055	0,0006
Ta	0,0000	0,0002	0,0006	0,0000	0,0000	0,0020	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0020
Ti	0,0162	0,0197	0,0069	0,0015	0,0000	0,0010	0,0000	0,0004	0,0008	0,0029	0,0019	0,0016	0,0126	0,0065
Sn	0,9818	0,9770	0,9889	0,9954	0,9980	0,9934	0,9950	0,9978	0,9939	0,9951	0,9964	0,9958	0,9771	0,9888
U	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Y	0,0000	0,0002	0,0000	0,0010	0,0012	0,0006	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
In	0,0018	0,0022	0,0017	0,0021	0,0005	0,0027	0,0014	0,0021	0,0013	0,0015	0,0018	0,0021	0,0019	0,0019
Fe	0,0014	0,0007	0,0020	0,0016	0,0013	0,0012	0,0000	0,0004	0,0086	0,0002	0,0006	0,0022	0,0039	0,0002
Cátions	1,0011	1,0007	1,0010	1,0016	1,0011	1,0009	1,0001	1,0008	1,0046	1,0003	1,0007	1,0016	1,0011	0,9999

As concentrações em vermelho são consideradas ruído do equipamento. Coroa: cassiterita na forma de cristais delgados ao redor de sulfetos, topázio e quartzo.

Análises químicas de cassiterita em microsonda eletrônica realizadas em 2000.

Amostra	F14/51,75 m				F9/33,90 m		F12/52,65 m						F21/86,15 m	
Análise	RM72CAS1	RM72CAS2	RM72CAS3	RM72CAS4	RM101CAS1	RM101CAS2	RM121CAS1	RM121CAS2	RM121CAS3	RM121CAS4	RM121CAS5	RM121CAS6	RM111CAS1	RM111CAS2
Rocha	Gs1				Gs2		Gs2						Gs3	
Cristal	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	3	3	1	2
Forma	subédrica	subédrica	subédrica	subédrica	anédrica	anédrica	subédrica	subédrica	subédrica	subédrica	subédrica	subédrica	anédrica	anédrica
Zonas	marr	incol	marr	incol	marr	incol	marr clar	incol	marr clar	incol	marr clar	incol	marr esc	incol
Nb2O5	0,3248	0,0865	0,0399	0,0263	0,2071	0,0000	0,0000	0,0000	0,0469	0,0000	0,1198	0,0000	0,1327	0,0000
Ta2O5	0,0000	0,2122	0,3300	0,3653	0,0000	0,2292	0,0000	0,4329	0,0000	0,1258	0,0000	0,0472	0,1101	0,0000
TiO2	0,5440	0,3881	0,5074	0,6830	0,2534	0,2296	0,4524	0,2546	0,2735	0,2390	0,5100	0,5815	0,6426	0,3247
SnO2	101,4317	101,9935	100,8259	101,2709	100,9707	102,1434	101,8402	101,6185	100,9953	101,4135	101,0198	101,7534	100,6184	101,3798
UO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Y2O3	0,0000	0,0000	0,0432	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0867	0,0000	0,0000	0,0000	0,0309	0,0000	0,0000
In2O3	0,1887	0,2041	0,2295	0,1324	0,2202	0,1753	0,2657	0,1555	0,1094	0,2359	0,1470	0,1319	0,2082	0,0534
FeO	0,1798	0,0725	0,1669	0,0087	0,1526	0,0221	0,0880	0,0000	0,0599	0,0000	0,0859	0,0440	0,0725	0,0751
Total	102,6690	102,9569	102,1428	102,4866	101,8040	102,7996	102,6463	102,5482	101,4850	102,0142	101,8825	102,5889	101,7845	101,8330
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio														
Nb	0,0036	0,0009	0,0004	0,0003	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0013	0,0000	0,0015	0,0000
Ta	0,0000	0,0014	0,0022	0,0024	0,0000	0,0015	0,0000	0,0029	0,0000	0,0008	0,0000	0,0003	0,0007	0,0000
Ti	0,0099	0,0071	0,0093	0,0125	0,0047	0,0042	0,0083	0,0047	0,0051	0,0044	0,0094	0,0106	0,0118	0,0060
Sn	0,9823	0,9876	0,9834	0,9830	0,9891	0,9923	0,9887	0,9897	0,9928	0,9927	0,9869	0,9872	0,9830	0,9928
U	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Y	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000
In	0,0020	0,0021	0,0024	0,0014	0,0023	0,0018	0,0028	0,0016	0,0012	0,0025	0,0016	0,0014	0,0022	0,0006
Fe	0,0037	0,0015	0,0034	0,0002	0,0031	0,0005	0,0018	0,0000	0,0012	0,0000	0,0018	0,0009	0,0015	0,0015
Cátions	1,0014	1,0007	1,0018	0,9998	1,0016	1,0003	1,0016	1,0000	1,0008	1,0004	1,0009	1,0008	1,0007	1,0009

As concentrações em vermelho são consideradas ruído do equipamento. Coroa: cassiterita na forma de cristais delgados ao redor de sulfetos, topázio e quartzo.

Análises químicas de cassiterita em microsonda eletrônica realizadas em 2000.

Amostra	F21 - 86,15 m				
Análise	RM111CAS3	RM111CAS4	RM113CAS1	RM113CAS2	RM113CAS3
Rocha	Gs3				
Cristal	3	4	1	1	2
Forma	anédrica	anédrica	subédrica	subédrica	subédrica
Zonas	marr esc	incol	verm esc	verm clar	incol
Nb2O5	0,0000	0,0000	0,0000	0,1200	0,0066
Ta2O5	0,1402	0,0547	0,1881	0,1418	0,0000
TiO2	0,0926	0,7307	0,6071	0,5968	0,5223
SnO2	101,7362	100,9867	101,1387	101,4419	101,3993
UO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Y2O3	0,0000	0,0000	0,0000	0,1113	0,0307
In2O3	0,1474	0,0063	0,1228	0,0831	0,1331
FeO	0,0479	0,0852	0,0570	0,0529	0,0984
Total	102,1643	101,8636	102,1137	102,5478	102,1904
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio					
Nb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0001
Ta	0,0009	0,0004	0,0013	0,0009	0,0000
Ti	0,0017	0,0134	0,0112	0,0109	0,0096
Sn	0,9955	0,9852	0,9857	0,9840	0,9880
U	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Y	0,0000	0,0000	0,0000	0,0014	0,0004
In	0,0016	0,0001	0,0013	0,0009	0,0014
Fe	0,0010	0,0017	0,0012	0,0011	0,0020
Cátions	1,0006	1,0008	1,0006	1,0006	1,0014

ANEXO 5

**MINERAL CHEMISTRY OF CASSITERITES FROM PITINGA PROVINCE,
AMAZONIAN CRATON, BRAZIL**

**H. T. Costi, A. M. C. Horbe, R. M. K. Borges, R. Dall'Agnol,
A. Rossi, G. Sighnolfi**

MINERAL CHEMISTRY OF CASSITERITES FROM PITINGA PROVINCE, AMAZONIAN CRATON, BRAZIL

HILTON TULLIO COSTI¹, ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE², RÉGIS MUNHOZ KRÁS BORGES¹, ROBERTO DALL'AGNOL¹, ANTONIO ROSSI³ & GIAMPAOLO SIGHNOLFI³

ABSTRACT Tin mineralization in the Pitinga Province is associated with Paleoproterozoic (1.82 Ga) Madeira and Água Boa plutons. The primary mineralization occurs as (1) disseminated cassiterite in the magmatic albite granite facies of the Madeira pluton; (2) hydrothermal cassiterite, related with greisen and episyenites in the Água Boa pluton. Another type of mineralization is secondary and associated with the lateritic profile developed over the albite granite. The aim of this paper is to discuss the mineralogical and chemical characteristics of these cassiterites and the relationships between them and the style of mineralization. The cassiterites of group (1) show higher FeO, Nb₂O₅, and Ta₂O₅ and lower TiO₂ contents when compared to those of the other groups. A coupled substitution $3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{Fe}^{2+}$ is dominant and best explain the chemical variation observed in this group. The cassiterites from the group (2) and the laterites have comparatively higher TiO₂ contents indicating that the mechanism $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ is dominant. Thermogravimetric analysis and the non-stoichiometric behavior showed in some plots by the cassiterite of the laterite suggests that the coupled mechanism $\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ is also effective in that group.

Keywords: Amazonian craton, Pitinga Province, mineral chemistry, cassiterite

INTRODUCTION World-class tin deposits have been found in the Pitinga and Rondônia provinces of the Amazonian craton. Cassiterite mineralization in these provinces is associated with Paleoproterozoic A-type, rapakivi granites. The field relationships, petrographic, geochemical and geochronological characteristics of these granites have been discussed by Horbe *et al.* (1991), Costi *et al.* (1995), Lenharo (1998), Dall'Agnol *et al.* (1999), and Bettencourt *et al.* (1999). Nevertheless, very limited mineralogical data are available for cassiterites found in the different kinds of mineralized rocks.

The Pitinga tin province, situated in the Amazonas State of Brazil (Fig. 1), has primary as well as eluvial and alluvial cassiterite deposits. Different kinds of primary cassiterite mineralization were identified in Pitinga (Borges *et al.* 1996, Costi *et al.* 1997), favoring a comparative study between them and the cassiterite found in the lateritic profile developed over the mineralized granites (Horbe & Costa 1997).

The relevance of mineralogical studies of cassiterite has been demonstrated (Giuliani 1987, Möller *et al.* 1988, Neiva 1996, Haapala 1997, Murcigo *et al.* 1997). In this paper, it will be discussed the mineral chemistry of the cassiterite found in the different kinds of mineralized rocks of the Pitinga Province. The contrasts between the cassiterite related to magmatic and metasomatic rocks will be emphasized.

GEOLOGICAL SETTING In the Pitinga Province, two Paleoproterozoic (1834-1818 Ma; Fuck *et al.* 1993, H. T. Costi unpubl. data) plutons named Água Boa and Madeira are distinguished (Fig. 1). They intrude the Paleoproterozoic acid volcanic rocks of the Iricoumé Group (Horbe *et al.* 1991).

The earliest facies of the Madeira pluton is a metaluminous hornblende syenogranite intruded by a peraluminous biotite granite (Fig. 1). Both facies are cut by a later stock formed by an outer, ring-shaped, porphyritic, hypersolvus alkali feldspar granite and a magmatic subsolvus albite granite (Costi & Dall'Agnol 1999). The latter shows a peralkaline cryolite-bearing core facies that is surrounded by an autometasomatic, peraluminous fluorite-bearing border facies (Costi *et al.* 1995). The development of thin sheets or lenses of sodie-potassic episyenites associated with the albite granite border facies are locally observed. The cassiterite occurs disseminated in both facies of the albite granite and in the episyenites. Besides Sn, the albite granite is also mineralized in Zr, Nb- (Ta), Y, Li, REE and cryolite (Horbe *et al.* 1991, Costi *et al.* 1995).

The Água Boa pluton (Fig. 1) is composed of an early amphibole biotite syenogranite facies, followed by a porphyritic biotite granite and a biotite syenogranite to alkali feldspar granite (Horbe *et al.* 1991). The later facies is a topaz-bearing biotite granite (Lenharo 1998). Tin-mineralized greisens and sodie episyenites are developed respectively in the hornblende biotite pyterlitic granite and biotite granite of the Água Boa Granite (Fig. 1). The greisens are controlled by fractures and occur as lenses or veins interlayered with greisenized granites in continuous zones up to 5 meters thick, located at the apical, border

zones of the pluton. Two main greisen types have been characterized, based on mineralogical and textural features (Borges *et al.* 1996). The sodie episyenites are metasomatic rocks only sampled along drill cores. They form 9-meters thick and up to 40-m long lens-shaped bodies, enclosed in coarse-grained biotite granite (Costi *et al.* 1997). Subordinate potassic episyenites and micaceous sodie episyenites occur associated with them.

Three kinds of primary cassiterite-mineralization have been identified in the province (Costi *et al.* 1997). They are associated with the albite granite facies of the Madeira pluton, and with the greisens and episyenites of the Água Boa pluton. The weathering processes originated a 20-m thick lateritic profile over the primary deposit of the Madeira pluton where the cassiterite was concentrated (Horbe & Costa 1997).

PETROGRAPHY AND MINERALOGY OF THE MINERALIZED ROCKS

The albite granite core facies (CABG) of the Madeira pluton is a grayish subsolvus granite, composed essentially by quartz, albite and K-feldspar. It displays a porphyritic or seriated, medium- to fine-grained texture. The varietal minerals comprise cryolite, tetra-ferri-dark mica, polyolithionite, and riebeckite. Accessory phases include zircon, cassiterite, pyrochlore-group minerals and thorite. The albite granite border facies (BABG) is a dark-brown to reddish rock texturally similar to the CABG but more strongly altered and oxidized. Its mineral assemblage comprises fluorite, cassiterite, zircon, hematite, thorite, and columbite. In both facies the cassiterite is subidiomorphic, pleochroic and irregularly zoned with the core zones showing generally dark-colors. It occurs disseminated in the rock and the size of most crystals ranges between 3.0 and 0.5 mm.

An albite-rich syenitic-like rock (SCABG), showing trachytic texture, locally occurs associated with the CABG. This rock is related to the latest stages of crystallization of the albite granite and it is mineralogically similar to the CABG. In this rock, the cassiterite is zoned, pleochroic and displays a subophitic texture with albite laths, indicating the simultaneous crystallization of both minerals.

The sodie-potassic episyenites (NaKEps) show brick-red color and even-grained texture. They derived from the BABG by metasomatic alteration, differing from it by their lower-quartz and higher-K-feldspar modal contents. The contents of the other mineral phases are similar to those found in the BABG. The NaKEps contain abundant K-feldspar and albite, and are more strongly oxidized than the sodie episyenites of the Água Boa pluton. Cassiterite occurs as pleochroic, occasionally corroded subidiomorphic zoned crystals, or as comparatively smaller xenomorphic grains.

The greisen types distinguished in the Água Boa pluton are a topaz siderophyllite greisen (GS1) and a chlorite phengite greisen (GS2) (Borges *et al.* 1996). The GS1 is a medium-grained, black rock, composed essentially of quartz, siderophyllite and topaz, with subordinate sphalerite, pyrite, chalcopyrite, cassiterite, zircon, fluorite,

1 Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências, CP 1611, Campus Universitário do Guamá, 66075-900, Belém - PA, Brazil, e-mail: tulio@ufpa.br

2 Fundação Universidade do Amazonas - Departamento de Geociências - Av. Gal. Rodrigo O.J. Ramos, 3000 - Japiim, 69077-000, Manaus - Brazil

3 Università degli Studi di Modena - Dipartimento di Scienze della Terra, Largo S. Eufemia, 19 - 41100, Modena - Italy.

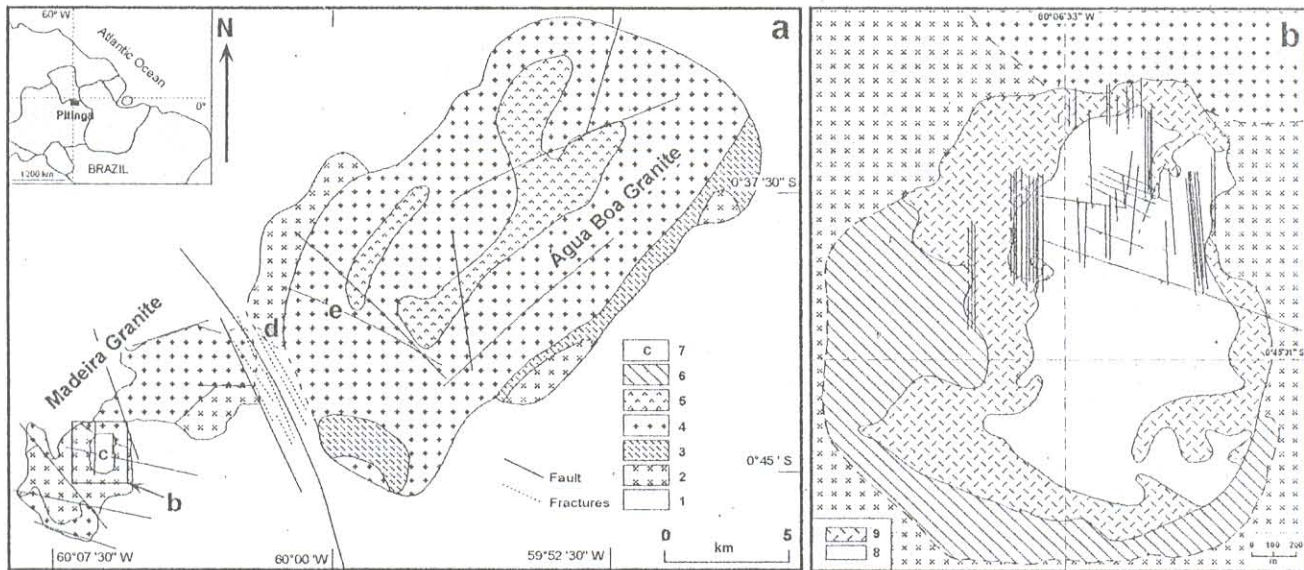


Figure 1 – (a) Geological map of the Pitinga Province: 1. volcanic rocks of the Tricoum Group; 2. amphibole biotite syenogranite; 3. porphyritic syenogranite; 4. biotite granite; 5. porphyritic topaz granite; 6. porphyritic hypersolvus granite; 7. albite granite. (b) Geological map of the albite granite: 8. core facies 9. border facies. d) and e) indicates the area of occurrence of the greisens and episyenites, respectively.

siderite and Nb-bearing anatase. The cassiterite occurs mostly (1) as >1 mm large, idiomorphic to hypidiomorphic, reddish-brown to colorless crystals, associated to anatase, siderophyllite, sphalerite and quartz; (2) as fine, colorless to pale-red grains associated or included in topaz, quartz, sphalerite, chalcopyrite and partially chloritized siderophyllite. Both types show an irregular, speck-like zoning and a slight pleochroism. The GS2 is a massive, dark- to light- grayish green rock, composed of quartz, chlorite and phengite, with minor sphalerite, cassiterite, zircon, fluorite, beryl, topaz, pyrite, chalcopyrite and galena. In this greisen, cassiterite is more abundant than in the GS1. It occurs as (1) allotriomorphic to hypidiomorphic, corroded, dark red to colorless, irregularly zoned grains associated to fine aggregates of phengite and quartz, and (2) as hypidiomorphic to allotriomorphic, locally corroded, colorless to pale red, irregularly zoned crystals associated to chlorite, quartz and pyrite.

The sodic episyenites (NaEps) are medium, even-grained rocks composed essentially of albite. Other phases include quartz, cassiterite, fluorite, zircon, adularia and opaque minerals (Costi *et al.* 1997). The cassiterite occurs as drusiform or irregular aggregates of hypidiomorphic to allotriomorphic, corroded crystals. They are reddish brown to colorless, slightly pleochroic, and show a strong and irregular, locally oscillatory, speck-like zoning. The cassiterite occurs in cavities, associated with (1) albite, phengite and chlorite, or (2) later secondary quartz, cloudy K-feldspar \pm albite.

The lateritic profile developed over the albite granite is composed by a sequence of six horizons, which main part is a saprolitic horizon (Horbe & Costa 1997). The cassiterite found in the laterite shows inclusions of quartz, ilmenite, rutile, kaolin, hematite, xenotime and pyrochlore. The crystal size ranges from up to 5 mm to less than 1 mm. The crystals are black, bipyramidal or prismatic and locally show corroded edges.

ANALYTICAL METHODS Cassiterite grains of fresh albite granite, greisens and episyenites were analyzed on a Cameca SX-50 electron microprobe at the Instituto de Geociências of the Universidade de Brasília, Brazil. Analyses were conducted at an accelerating voltage of 15 Kv and a beam current of 25 nA for Ti, Sn and Fe, and 20 Kv and 40 nA for Nb, Ta, U and Y. Standards included SnO_2 (SnL), TiO_2 (TiK), MnHfO (FeK), UO_2 (UM), REE_3 (YL), metal Nb (L) and Ta (L). Each element was counted for 10 seconds. ZAF corrections were applied.

The grains of cassiterite present in the lateritic profile were handpicked, mounted in epoxy resin and analyzed on an ARL-SEM microprobe at the Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli

Studi di Modena, Italy. Complementary mineralogical studies were performed in an EDAX/XL-40 Philips scanning electron microscope at the Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti of the Università degli Studi di Modena, Italy.

MINERAL CHEMISTRY OF CASSITERITE The average chemical compositions of the cassiterites are shown in Table 1. The compositions of *ca.* 200 points were obtained. The analyzed cassiterites display significant contents of Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and FeO or of TiO_2 and FeO. UO_2 and Y_2O_3 contents are systematically low. Th_2O contents are below detection levels in the albite granite, greisen and episyenites. Selected chemical analyses of representative cassiterite crystals of these rocks are given in Tables 2, 3 and 4. The average compositions (Table 1) of the magmatic cassiterites of the Madeira pluton (facies CABG, BABG and SCABG), show comparatively higher Nb_2O_5 and Ta_2O_5 , and lower TiO_2 contents, than those of the hydrothermal rocks of the Água Boa pluton (GS1, GS2 and NaEps). Their FeO contents are more variable, and a clear distinction between these two types of cassiterite is hampered. The highest FeO average values are found in the cassiterite of BABG and NaEps, while the cassiterite of both greisen types displays characteristically low FeO contents. The cassiterites found in the NaKEps and in the lateritic cover of the Madeira pluton show Nb_2O_5 average contents intermediate between those of the cassiterite of the two mentioned rock groups. However, NaKEps Ta_2O_5 and TiO_2 average contents approach those of the albite granite facies, while in the cassiterite of the laterites Ta_2O_5 was not analyzed, and TiO_2 is similar to that found in the cassiterite of the hydrothermal rocks.

In the Sn/10-(Nb+Ta)-Ti plot (Fig. 2a), the field of the CABG + BABG + SCABG + NaKEps cassiterite of the Madeira pluton (Group 1), and that of the GS1 + GS2 + NaEps of the Água Boa pluton (Group 2), are entirely distinctive. It is clear that the Group 1 cassiterite show Sn substitution by Nb+Ta and almost constant, low Ti values, while in that of Group 2, Ti is replacing Sn without significant variation in the Nb+Ta contents. The cassiterites of the laterite that are more enriched in Ti plot in the Group 2 field, but most of the analyses are situated between the two fields (Fig. 2a).

The Sn/10-Fe²⁺-Ti plot (Fig. 2b) shows that in the Group-1 cassiterite, the substitution of Sn by Fe²⁺ or Fe³⁺ is also important. The same is not true for the Group-2 cassiterite, in which the chemical variation of the analyzed crystals is controlled by the substitution of Sn by Ti with little influence of Fe. The cassiterite of the laterites and those of the NaEps, displaying red color, plot outside the fields of groups 1 and 2 (Fig. 2b). Iron contents increase from the Group-2 to

Table 1 - Average chemical compositions of the cassiterites of the Pitinga province.

	Madeira Granite					Água Boa Granite		
	CABG	BABG	SCABG	NaKEPS	Supergenic	NaEps	GS1	GS2
Nb ₂ O ₅	0.75	0.91	0.74	0.45	0.40	0.08	0.08	0.02
Ta ₂ O ₅	0.19	0.20	0.2	0.15	--	0.04	0.02	0.04
TiO ₂	0.04	0.05	0.05	0.02	0.77	0.56	0.48	0.55
SnO ₂	96.61	98.57	99.25	99.53	96.94	97.90	99.54	99.71
UO ₂	0.002	0.001	0.002	0.002	--	0.004	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	0.02	0.05	0.04	0.06	--	0.03	0.03	0.02
FeO	0.45	0.52	0.36	0.28	0.35	0.52	0.09	0.14

CABG: core albite granite; BABG: border albite granite; SCABG: albite-rich syenitic-like rock; NaKEPS: sodic-potassic episyenite; NaEps: sodic episyenite; GS1: greisen GS1; GS2: greisen GS2. Valid for tables 3 and 4

the cassiterite of the laterites and finally to the red zones of NaEps cassiterite. The chemical variation from the colorless to the red zones is indicated in Fig. 2b.

The log [(Nb+Ta)/Sn]-log [Fe/Sn] plot (Fig. 2c) is based in Möller *et al.* 1988) and the calculated values correspond to atomic ratios. Mn is not included because it was not analyzed. In this plot, most of the Group-1 cassiterite follows the trend corresponding to the (Nb+Ta)/Fe=2 ratio with a few analyses approaching the (Nb+Ta)/Fe=1 ratio. This suggests that the chemical variation in the Group 1 cassiterite was mostly controlled by the equation (Möller *et al.* 1988):



The Group-2 cassiterite, as well as that of the laterites, displays near-vertical trends (Fig. 2c), which are totally contrasting with that observed in Group-1. The former shows a decrease of the (Nb+Ta)/Sn ratio with approximately constant Fe/Sn ratio, indicating that the ratio (Nb+Ta)/Fe does not follow the stoichiometric proportions of 2:1 or 1:1. The darker-colored zones of the NaEps cassiterite display the highest values of the Fe/Sn ratio. In this case, a stronger influence of Fe³⁺, certainly associated with Ti⁴⁺ (Fig. 2b), should be considered. The substitution of Sn by Fe³⁺ can be explained by the following equation (Möller *et al.* 1988):



Considering the participation of Ti⁴⁺ in the substitution mechanism, an alternative equation is



For the Group-2 cassiterite, the hypothesis of a direct substitution of Sn⁴⁺ by Ti⁴⁺ can also be a viable mechanism:



In the case of the cassiterite from the laterites, certainly derived from the magmatic albite granite, Nb, Fe²⁺, and possibly Ta, can be also involved in the substitution mechanism (Table 2; Fig. 2a). A possible equation is:



This substitution mechanism is partially supported by the results of a thermogravimetric analysis of one cassiterite sample of the supergene deposit. Structural breakdown of the cassiterite occurred between 200 to 300°C, with a decrease of 0.6 wt.% related to OH⁻ or H₂O lost.

The substitution mechanisms of equation (4) and, subordinately of (3) and (5), are probably able to explain most of the chemical variation in the Group-2 cassiterite, as well as that in the cassiterite found in the Madeira pluton lateritic cover. The chemical variation in Group-1 cassiterite is best explained by equation (1).

The chemical compositions of Group-1 cassiterite (Table 3) and the chemical changes related to zoning in different crystals (Fig. 3a, b, c) demonstrate that the crystal cores showing dark- red or dark-brown

Table 2 - Selected electron microprobe analyses in cassiterite crystals from the laterite of the Madeira pluton.

Anal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nb ₂ O ₅	1.10	0.75	0.64	0.63	0.28	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
Ta ₂ O ₅	0.33	0.28	0.24	0.24	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
TiO ₂	97.13	97.49	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63	97.63
SnO ₂	0.63	0.60	0.63	0.63	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
UO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.64	0.62	0.58	0.52	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Total	99.46	99.04	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00	99.00
Nb	0.812	0.489	0.507	0.500	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203
Ta	0.402	0.362	0.310	0.310	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
Sn	97.970	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974	97.974
U	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.640	0.600	0.560	0.500	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350
Fe ³⁺	0.613	0.607	0.612	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607	0.607
Others	1.064	1.001	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004	1.004

Oxides in wt%. Values from 1 to 15 are in 2 zones of crystals.

colors are enriched in Nb₂O₅ + Ta₂O₅ + FeO and impoverished in SnO₂. Their contents decrease regularly from these zones to the red-colored, intermediate zones and the lowest values are obtained in the light-red or colorless, border zones. SnO₂ shows an opposite behavior and TiO₂ does not show significant variations. These evidences reinforce the hypothesis that equation (1) controlled the substitution mechanisms in the group 1 cassiterite. The chemical similarities between the cassiterite of the NaKEps and the Group 1 cassiterite (Table 3; Fig. 3a, b, c) suggest that the subidiomorphic, corroded grains of cassiterite of the NaKEps are inherited from the BABG, while the xenomorphic, comparatively smaller grains of cassiterite could possibly be newly formed grains, associated with the episyenitisation process.

The broad chemistry of the Group-2 cassiterite, from the different hydrothermal rocks, is similar (Table 4) whereas the greisen contains a nearly pure cassiterite. There are, however, subtle chemical changes that deserve consideration. The zoning in these cassiterites is also more irregular and the number of zones generally smaller compared to those shown by the Group-1 cassiterite. The Ti-Nb-Fe³⁺ plots (Fig. 2d, e, f) illustrate the chemical variation in the cassiterite of the GS1, GS2 and NaEps. In the GS1 cassiterite (Table 4, Fig. 2d), most of the analyses display extremely low Nb contents. However, seven analyses, most of them corresponding to red-color zones in the crystals, are enriched in Nb ± Fe²⁺, although there are also red and light-red zones with low Nb contents. The analyzed GS2 cassiterite grains are enriched in Ti and concentrate along the Ti-Fe²⁺ joint (Table 4, Fig. 2e). Three analyses of light-red zones show, however, relatively high Fe/Ti ratios suggesting that the increase of this ratio could be responsible for the color of some zones. Except for two analyses of red-color zones, the GS2 cassiterite does not show the Nb enrichment observed in some GS1 analyses. The NaEps cassiterite (Table 4, Fig. 2f) can be distinguished from those of GS1 and GS2 by the accentuated Fe-enrichment, typical of the red and dark-red crystal zones. A significant number of analyses displays Nb-enrichment, but contrary to what is observed in the GS1, the Nb-rich zones of the crystals are colorless. The trend of Fe-enrichment from the colorless to the darker zones in the same crystal is clearly indicated by the four pair of analyses (Fig. 2f, Table 4; cf. Fig. 2b).

CONCLUSIONS The cassiterite formed in the magmatic rocks (CABG, BABG and SCABG) shows the highest contents of Nb, Ta and Fe²⁺, while the cassiterite of the hydrothermal rocks (GS1, GS2 and NaEps) and that found in the laterites are impoverished in the mentioned elements and enriched in Ti compared to the magmatic cassiterite. Similar trends are reported by Neiva (1996), Haapala (1997) and Murciego *et al.* (1997). They are a clear evidence that, in the structure of the cassiterite crystallized at higher temperature, it is possible a larger degree of substitution of Sn by Nb, Ta and Fe²⁺. In the hydrothermal cassiterite, as well as in that found in the laterites, the substitution of Sn⁴⁺ by Ti⁴⁺ is dominant. Partial substitution of Sn⁴⁺ by Fe³⁺ with the introduction of OH⁻ in the cassiterite structure (Möller *et al.* 1988) should also occur, particularly in the NaEps. The probable Fe³⁺ enrichment in the cassiterite of the latter rocks suggests that it was formed in comparatively lower temperatures than the greisen. The

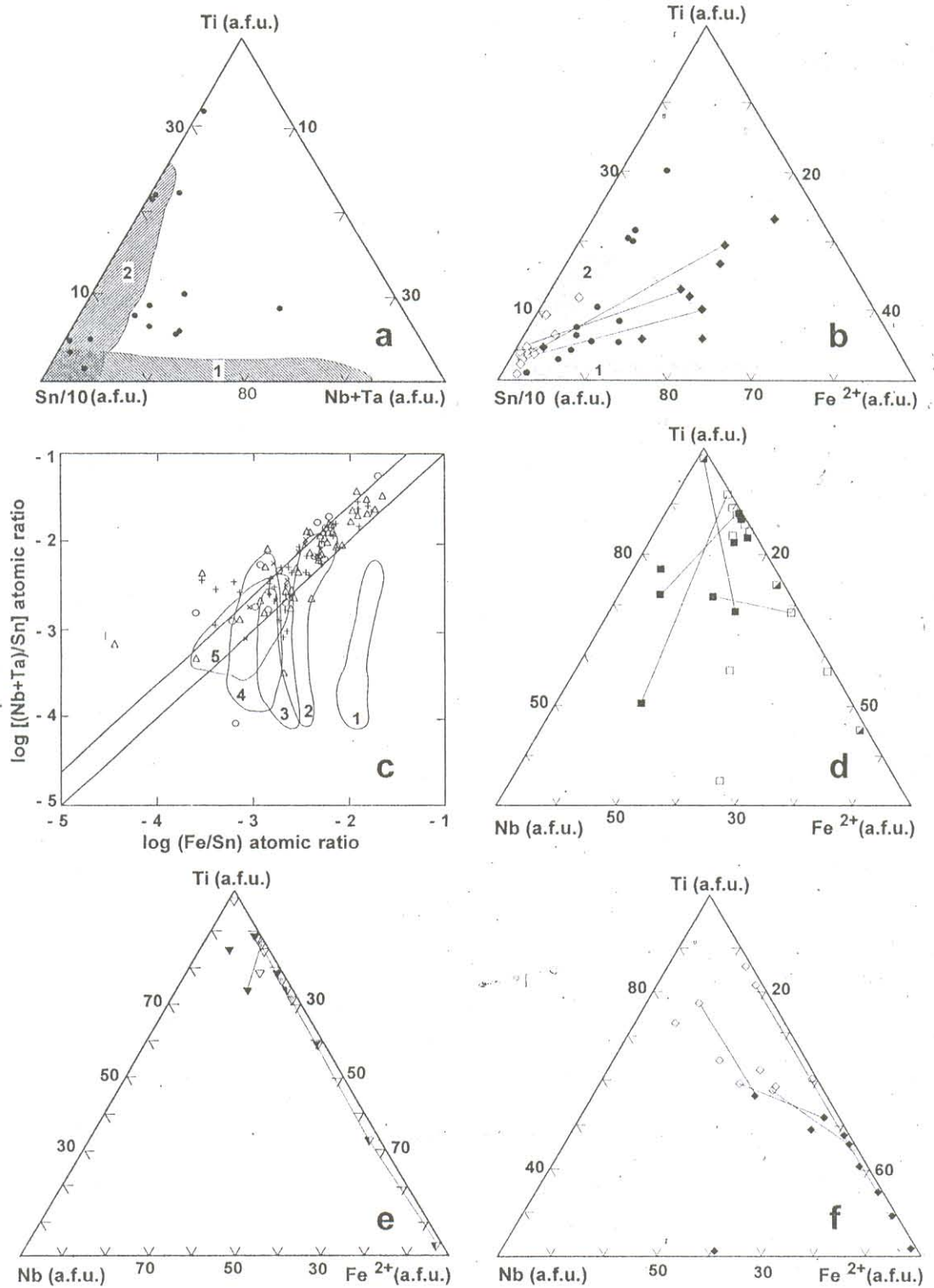
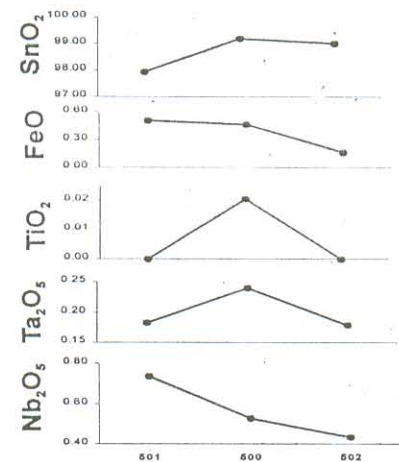
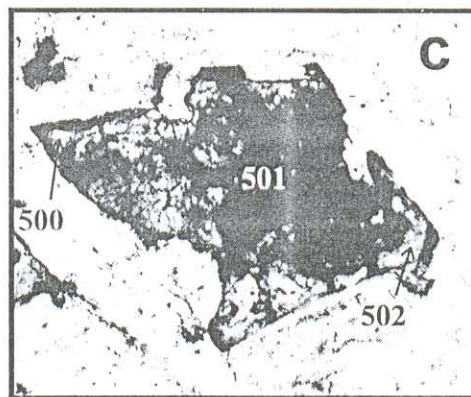
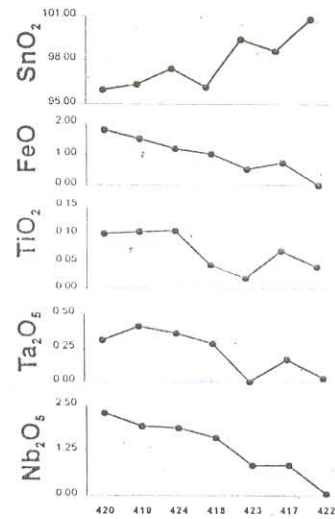
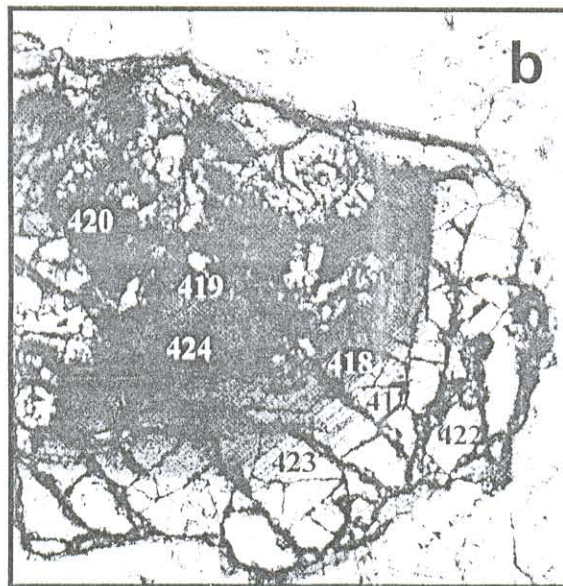
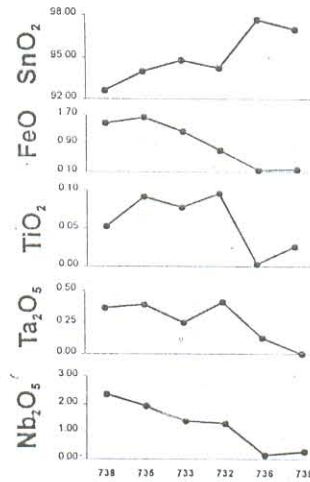
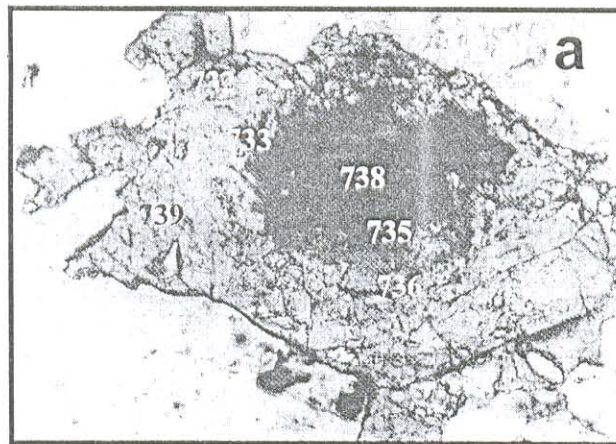


Figure 2 - Plots showing chemical contrasts between cassiterites from Pitinga mine. a) Sn10-Ti-Nb+Ta diagram; field 1, field 2 and closed circles correspond respectively to magmatic, hydrothermal and supergenic cassiterites. b) Sn10-Ti-Fe²⁺ diagram showing the Fe²⁺ ± Ti enrichment trend of the NaEps cassiterites red zones (closed diamond) compared to the colorless zones (open diamond), as indicated by pairs of analyses obtained in the same grain (Cf. Table 4). Other symbols as in 2a. c) Geochemical behavior of the analyzed cassiterites in the log [(Nb+Ta)/Sn]-log [Fe/Sn] diagram (Möller et al. 1988). Symbols: CABG (cross), SCABG (open circle), BABG (open triangle) and NaKEps (X). Fields: 1, NaEps red zones; 2, supergenic; 3, GS2 greisen; 4, GS1 greisen; 5, NaEps colorless zones. d) Nb-Ti-Fe²⁺ diagram showing the chemical variation in the GSI cassiterites. Symbols: colorless zone (open square), light red zone (half-filled square), red zone (closed square). e) Nb-Ti-Fe²⁺ diagram showing the chemical variation in the NaEps cassiterites. Symbols: colorless zone (upside-down open triangle), light red zone (upside-down half-filled triangle), red and dark red zones (upside-down closed triangle). f) Nb-Ti-Fe²⁺ diagram showing the chemical variation in the NaEps cassiterites. Symbols and pairs of analyses as in 2b.



1 mm

Figure 3 - Images of the cassiterites of the Madeira pluton, and chemical plots showing the compositional variation according to different zones in these crystals. a) core albite granite; b) border albite granite; c) sodic-potassic episyenite.

Table 3 - Selected electron microprobe analyses in zoned cassiterite crystals from the Madeira pluton.

Sample (Assemblage)	PHR-163 (Cry - Rbk - Plt - Tfm - Tho - Zrn - Prc)						PHR-168 (Ab - Qtz - Chl - Py - Hem)				
	738	735	733	732	736	739	476	477	501	500	502
Anal.	drb	drb	dr	r	yr	c	r	r	drb	dr	yr
Rock	CABG	CABG	CABG	CABG	CABG	CABG	NaKEPS	NaKEPS	NaKEPS	NaKEPS	NaKEPS
Nb ₂ O ₅	2.3545	1.9429	1.3578	1.2737	0.1373	0.2543	0.0901	0.2046	0.7389	0.5281	0.4354
Ta ₂ O ₅	0.3656	0.3915	0.2466	0.4116	0.1259	0.0000	0.0000	0.0664	0.1819	0.2393	0.1789
TiO ₂	0.0523	0.0918	0.0776	0.0954	0.0034	0.0262	0.0126	0.0235	0.0000	0.0205	0.0000
SnO ₂	92.6183	93.9783	94.8032	94.2667	97.6658	96.9686	99.6104	100.4535	97.9307	99.1690	99.0115
UO ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0214	0.0000	0.0000	0.0000
Y ₂ O ₃	0.0000	0.0000	0.0324	0.0000	0.0324	0.0000	0.1252	0.1500	0.0000	0.0000	0.0000
FeO	1.4732	1.6245	1.2259	0.6953	0.1487	0.1694	0.0859	0.2533	0.5046	0.4612	0.1653
Total	96.8639	98.0290	97.7435	96.7427	98.1135	97.4185	99.9242	101.1727	99.3561	100.4181	99.7911
Nb	0.0273	0.0223	0.0156	0.0148	0.0016	0.0030	0.0010	0.0023	0.0084	0.0059	0.0049
Ta	0.0025	0.0027	0.0017	0.0029	0.0009	0.0000	0.0000	0.0004	0.0012	0.0016	0.0012
Ti	0.0010	0.0017	0.0015	0.0018	0.0001	0.0005	0.0002	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000
Sn	0.9459	0.9498	0.9634	0.9685	0.9949	0.9940	0.9963	0.9919	0.9826	0.9853	0.9906
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
Y	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000	0.0017	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000
Fe ²⁺	0.0316	0.0344	0.0261	0.0150	0.0032	0.0036	0.0018	0.0052	0.0106	0.0096	0.0035
Cations	1.0083	1.0110	1.0088	1.0031	1.0011	1.0011	1.0011	1.0024	1.0029	1.0029	1.0002

Sample (Assemblage)	PHR-167 (Fl - Chl - Hem - Zrn - Col)						PHR-127 (Cry - Rbk - Plt - Stp - Tho - Zrn - Cer)				
	420	419	424	418	423	417	422	770	766	769	768
Anal.	drb	drb	drb	dr	r	r	c	drb	r	yr	c
Rock	BABG	BABG	BABG	BABG	BABG	BABG	BABG	SCABG	SCABG	SCABG	SCABG
Nb ₂ O ₅	2.2869	1.9078	1.8654	1.5845	0.8426	0.8235	0.0461	1.3551	0.5460	0.0700	0.0000
Ta ₂ O ₅	0.3028	0.4061	0.3581	0.2775	0.0000	0.1637	0.0287	0.2512	0.0711	0.0638	0.0000
TiO ₂	0.1003	0.1034	0.1042	0.0436	0.0195	0.0700	0.0397	0.1307	0.0000	0.0571	0.0127
SnO ₂	95.9540	96.3610	97.3771	96.1501	99.4036	98.6056	100.8186	98.3831	100.7153	99.9163	101.0287
UO ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0099	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Y ₂ O ₃	0.0000	0.0248	0.0000	0.0000	0.0198	0.0000	0.0050	0.0000	0.0000	0.1435	0.0462
FeO	1.8064	1.5011	1.1997	1.0154	0.5252	0.7179	0.0037	0.5732	0.1220	0.0620	0.1312
Total	100.4504	100.3042	100.9045	99.0711	100.8206	100.3807	100.9418	100.6933	101.4544	100.3127	101.2188
Nb	0.0255	0.0214	0.0208	0.0180	0.0094	0.0093	0.0005	0.0152	0.0061	0.0008	0.0000
Ta	0.0020	0.0027	0.0024	0.0019	0.0000	0.0011	0.0002	0.0017	0.0005	0.0004	0.0000
Ti	0.0019	0.0019	0.0019	0.0008	0.0004	0.0013	0.0007	0.0024	0.0000	0.0011	0.0002
Sn	0.9450	0.9521	0.9567	0.9636	0.9821	0.9783	0.9983	0.9706	0.9905	0.9953	0.9979
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Y	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0019	0.0006
Fe ²⁺	0.0373	0.0311	0.0247	0.0213	0.0109	0.0149	0.0001	0.0119	0.0025	0.0013	0.0027
Cations	1.0118	1.0096	1.0066	1.0057	1.0031	1.0049	0.9999	1.0017	0.9996	1.0008	1.0015

* c - colorless yr - yellowish red r - red dr - dark red drb - dark reddish brown (almost opaque)

Symbols as in Kretz (1983) + Cry:cryolite, Plt:polyolithionite, Tfm:tetra-ferri-dark mica, Tho:thorite, Prc:pyrochlore, Col:columbite, Cer:cerussite.

Table 4 - Selected electron microprobe analyses in zoned cassiterite crystals from the Água Boa pluton.

Sample/ Assem- blage	F02 - 26.96 m:				F14 - 51.75 m:				F4QX - 79.31 m:			
	Toz-Sdp-Ant-Qtz				Qtz - Toz - Sdp - Sp				Ab - Phn - Chl			
	Crystal 1		Crystal 1		Crystal 2		Crystal 3		Crystal 1		Crystal 2	
Color*	lr	dr	c	r	c	r	c	r	c	r	c	r
Rock	GS1	GS1	GS1	GS1	GS1	GS1	GS1	GS1	NaEpS	NaEpS	NaEpS	NaEpS
Nb ₂ O ₅	0.0131	0.1501	0.0270	0.1470	0.0000	0.2710	0.0000	0.6220	0.0620	0.1410	0.0860	0.0960
Ta ₂ O ₅	0.0264	0.0000	0.0130	0.0000	0.0000	0.0000	0.0420	0.0630	0.0000	0.0000	0.1670	0.0000
TiO ₂	0.8207	0.6021	0.3950	0.5130	0.4300	0.5520	0.3040	0.5310	0.2170	0.3710	0.2090	1.5860
SnO ₂	99.6855	99.6627	98.9070	99.3780	99.8890	98.9970	99.3080	98.2590	98.7600	97.9800	99.6480	97.2020
UO ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Y ₂ O ₃	0.1695	0.0000	0.0260	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0360	0.0350	0.0000	0.0350	0.0000
FeO	0.0092	0.1625	0.1560	0.1030	0.0570	0.0500	0.0240	0.1320	0.0260	0.1810	0.0860	1.2680
Total	100.7244	100.5774	99.5240	100.1410	100.3760	99.8700	99.6780	99.6430	99.1000	98.6730	100.2310	100.1520
Nb	0.0001	0.0017	0.0003	0.0017	0.0000	0.0031	0.0000	0.0070	0.0007	0.0016	0.0010	0.0010
Ta	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0004	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000
Ti	0.0153	0.0112	0.0075	0.0096	0.0080	0.0104	0.0057	0.0100	0.0041	0.0071	0.0040	0.0290
Sn	0.9826	0.9850	0.9901	0.9872	0.9914	0.9853	0.9937	0.9790	0.9944	0.9890	0.9920	0.9560
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Y	0.0022	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000
Fe ²⁺	0.0002	0.0034	0.0033	0.0021	0.0012	0.0010	0.0005	0.0028	0.0005	0.0038	0.0020	0.0026
Cátions	1.0006	1.0013	1.0016	1.0007	1.0006	0.9998	1.0002	0.9996	1.0002	1.0015	1.0000	1.0130

Sample/ Assem- blage	F4QX - 79.31 m:				F09 - 33.90 m:				F12 - 52.65 m:			
	Qtz - Kfs ± Ab				Qtz - Chl - Py				Qtz - Phn			
	Crystal 1		Crystal 2		Crystal 1		Crystal 2		Crystal 1			
Color*	c	dr	c	r	lr	lr	r	c	r	c	r	dr
Rock	NaEpS	NaEpS	NaEpS	NaEpS	GS2	GS2	GS2	GS2	GS2	GS2	GS2	GS2
Nb ₂ O ₅	0.0000	0.0000	0.0570	0.0000	0.0070	0.0000	0.0000	0.000	0.1640	0.0000	0.0000	0.0100
Ta ₂ O ₅	0.0000	0.0090	0.0380	0.0110	0.2010	0.0000	0.0160	0.000	0.0950	0.0120	0.0410	0.0000
TiO ₂	0.2540	0.7470	0.2150	0.9400	0.0820	0.0120	1.0500	0.9700	0.7220	0.1520	0.5570	1.1680
SnO ₂	99.3080	97.5140	99.6130	97.5560	99.5690	100.1460	97.8870	99.1090	98.9630	100.5220	101.1870	99.5080
UO ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Y ₂ O ₃	0.0000	0.0150	0.0150	0.0000	0.0700	0.0000	0.0550	0.0000	0.0000	0.0500	0.0000	0.0450
FeO	0.0540	1.2550	0.1110	0.9930	0.1450	0.3720	0.1350	0.1270	0.1460	0.0510	0.1750	0.2690
Total	99.6160	99.5400	100.0490	99.5000	100.0740	100.5300	99.1430	100.2048	100.0900	100.7870	101.9600	101.0000
Nb	0.0000	0.0000	0.0006	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0018	0.0000	0.0000	0.0001
Ta	0.0000	0.0001	0.0003	0.0001	0.0014	0.0000	0.0001	0.0000	0.0006	0.0001	0.0003	0.0000
Ti	0.0048	0.0141	0.0040	0.0177	0.0015	0.0002	0.0198	0.0181	0.0135	0.0028	0.0103	0.0216
Sn	0.9946	0.9726	0.9935	0.9719	0.9944	0.9959	0.9781	0.9806	0.9819	0.9960	0.9876	0.9751
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Y	0.0000	0.0002	0.0002	0.0000	0.0009	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0006
Fe ²⁺	0.0011	0.0263	0.0023	0.0207	0.0030	0.0078	0.0028	0.0026	0.0030	0.0011	0.0036	0.0055
Cátions	1.0006	1.0132	1.0010	1.0104	1.0014	1.0039	1.0016	1.0013	1.0009	1.0007	1.0017	1.0029

*c - colorless lr - light red r - red dr - dark red. Symbols as in Kretz (1983) + Sdp:siderophyllite, Phn:phengite.

presence of dark-colored zones relatively enriched in Nb in the cassiterite of GS1 indicates, in turn, that this rock was formed at higher temperatures than the GS2 and NaEps.

The magmatic cassiterite of the albite granite from Pitinga has lower contents of Nb than the magmatic cassiterite of the Finnish rapakivi granites (Haapala 1997). This can be explained by the presence of pyrochlore or columbite as important accessory minerals in the former, since these phases should have a much larger partition coefficient for Nb than cassiterite. In Pitinga, as well as in Finland (cf. Haapala 1997), the cassiterite of the greisen shows near stoichiometric composition.

The contrasts in composition between the studied cassiterites, similar to that described in the Proterozoic rapakivi granites of Finland (Haapala 1997), suggest that it is possible to establish a relationship between its mineral chemistry and its origin. This may be used as an important tool for tin prospecting.

The relationship between color and element contents in the cassiterite is complex (Moore & Howie 1979, Giuliani 1987, Neiva

1996). According to Taylor (1979), intense pleochroism is characteristic of cassiterite formed in a high temperature environment. This hypothesis is coherent with the zoning observed in the cassiterite of the magmatic facies of the Madeira Granite. However, dark-colored zones in cassiterite are also present in the sodic episyenites of Pitinga, which are supposed to have been formed at lower temperature comparatively to the other studied cassiterites. In this case, the coupled substitution of Sn by Ti and Fe³⁺ looks responsible for the change in color of the cassiterite.

Acknowledgments Mineração Taboca is acknowledged for logistical and technical support. Financial support was provided by PADCT/CNPq (Proc. 62.0037/97-0), UFPA (Proc. PROINT-CG-0025/1998) and CNPq/UFPA (Proc. 400038/99-4 - PNOPG). The Università degli Studi di Modena (Italy) and the Microprobe Laboratory of the Brasília University (UnB-Brazil) given analytical facilities. Telma Oliveira helped in sample preparation. HTC and RMKB profited of scholarships from CNPq. The manuscript benefited from critical comments and helpful review of an anonymous referee.

References

- Betteccourt J.S., Tosdal R.M., Leite Jr. W.B., Payolla B.L. 1999. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondônia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil. - I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications. *Precamb. Res.*, 95:41-67.
- Borges R.M.K., Dall'Agnol R., Costi H.T. 1996. Petrografia dos greisens associados ao Granito Água Boa - Mina do Pitinga (AM). In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 39, Salvador, 1996. Anais, Salvador, v. 6, 436-438.
- Costi H.T., Borges R.M.K., Dall'Agnol R. 1997. Primary mineralizations of the Pitinga tin province, Amazonian craton, North Brazil. In: International Symposium on Granites and Associated Mineralizations, 2, Salvador. Extended Abstract and Program, p.44-45.
- Costi H.T. & Dall'Agnol R. 1999. Aspectos da geologia e da petrografia do albite granito da Mina Pitinga, Amazonas. VI Simpósio de Geologia da Amazônia, Manaus, Boletim de Resumos, SBG, p. 531-534.
- Costi H.T., Dall'Agnol R., Teixeira J.T., Popini M.V. 1995. The albite granite of Pitinga mine: petrography, geochemistry and mineralizations. In: International Symposium on Rapakivi Granites and related rocks, 6., IGCP Project 315, Belém, 1995. Abstracts, p. 20-21.
- Dall'Agnol R., Costi H.T., Leite A.A.S., Magalhães M.S., Teixeira N.P. 1999. Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas. *Precamb. Res.*, 95:9-39.
- Fuck R.A., Pimental M.M., Machado N., Daoud W.K. 1993. Idade U-Pb do Granito Madeira, Pitinga (AM). In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 4., Brasília, 1993. Volume de Resumos Expandidos. Brasília, SBGq, p.246-249.
- Giuliani G. 1987. La cassiterite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaïri; Maroc Central): composition chimique et phases fluides associées. *Mineralium Deposita*, 22:253-261.
- Haapala I. 1997. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi Granite stock, Finland. *Ann. Petrol.*, 12:1645-1659.
- Horbe A.M.C. & Costa M.L. 1997. Perfil laterítico mineralizado a Sn, Zr, Th, Nb, Y e ETR (Serra do Madeira - Pitinga - AM): Características mineralógicas e evolução geoquímica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 69:193-210.
- Horbe M.A., Horbe A.M.C., Costi H.T., Teixeira J.T. 1991. Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga Mine, northwestern Brazil - A review. *Journal of Geochemical Exploration*, 40:227-249.
- Kretz R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineralogist*, 68:277-279.
- Leuvaro S.L. 1998. *Evolução magmática e modelo metalogênico de granitos mineralizados da região de Pitinga, Amazonas, Brasil.* (Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 290p.)
- Moore F. & Howie R.A. 1979. Geochemistry of some coraibian cassiterites. *Mineralium Deposita*, 14:103-107.
- Moller P., Dulski P., Szacki W., Malow G., Riedel E. 1988. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 52:1497-1503.
- Murciego A., Sanchez A.G., Dusauroy Y., Pozas J.M.M., Ruck R. 1997. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Mineralogical Magazine*, 61:357-365.
- Neiva A.M.R. 1996. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Can. Mineralogist*, 34:745-768.
- Taylor R.G. 1979. *Geology of tin deposits*. Amsterdam, Elsevier, 543p.

Manuscrito A-1159

Recebido em 28 de junho de 2000

Revisão dos autores em 30 de julho de 2000

Revisão aceita em 5 de agosto de 2000

ANEXO 6

ANÁLISES QUÍMICAS EM ESFALERITAS

Análises químicas em esfalerita realizadas em 1999.

Amostra	F2/27,15m									F12/52,65 m			
Análise	R11ESF1	R11ESF2	R12ESF1	R12ESF2	R12ESF3	R15ESF1	R15ESF2	R16ESF1	R16ESF2	R41ESF1	R41ESF2	R41ESF3	R41ESF4
Rocha	Gs1									Gs2			
Zn	57,5260	57,6310	57,5120	57,6710	57,0340	58,1730	58,0940	57,2550	56,7320	65,5250	64,9530	66,5370	66,5610
Cu	0,1160	0,1600	0,1110	0,1000	0,2550	0,0580	0,1400	0,0580	0,1250	0,3930	0,2770	0,3240	0,0950
Fe	8,0250	8,0100	7,8290	7,8810	7,8680	7,7210	7,9090	7,5600	7,7520	0,2470	0,5500	0,1730	0,1590
S	32,3700	32,7820	32,9100	33,4520	33,4350	33,8340	33,5330	33,2140	33,2890	32,8840	32,3560	32,4650	32,1620
Total	98,0370	98,5830	98,3620	99,1040	98,5920	99,7860	99,6760	98,0870	97,8980	99,0490	98,1360	99,4990	98,9770
Fórmula estrutural calculada em base a 1 átomo de enxôfre													
Zn	0,8581	0,8580	0,8611	0,8608	0,8576	0,8648	0,8607	0,8653	0,8604	0,9895	0,9859	0,9920	0,9958
Cu	0,0018	0,0025	0,0017	0,0015	0,0039	0,0009	0,0021	0,0009	0,0020	0,0061	0,0043	0,0050	0,0015
Fe	0,1401	0,1396	0,1372	0,1377	0,1385	0,1344	0,1372	0,1338	0,1376	0,0044	0,0098	0,0030	0,0028
Cátions	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Análises químicas em esfalerita realizadas em 1999.

Amostra Análise Rocha	F12/52,65 m		F14/51,75 m				
	R41ESF5 Gs2	R41ESF6 Gs2	R54ESF1	R54ESF2	R54ESF3	R56ESF1	R56ESF2
Zn	66,4010	66,5650	57,6610	57,9660	57,2480	57,5180	56,9360
Cu	0,1600	0,2240	0,1750	0,1790	0,1710	0,1680	0,2650
Fe	0,1290	0,2410	7,1510	6,9600	7,0550	7,1420	7,2000
S	32,0220	32,0230	32,7630	32,9120	32,6700	33,5570	33,4770
Total	98,7120	99,0530	97,7500	98,0170	97,1440	98,3850	97,8780
Fórmula estrutural calculada em base a 1 átomo de enxôfre							
Zn	0,9953	0,9924	0,8709	0,8743	0,8716	0,8708	0,8674
Cu	0,0025	0,0034	0,0027	0,0028	0,0027	0,0026	0,0042
Fe	0,0023	0,0042	0,1264	0,1229	0,1257	0,1266	0,1284
Cátions	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Análises químicas de esfalerita em microsonda eletrônica realizadas em 2000.

Amostra	F2/27,15 m						F7/43,72 m					F13/45,70 m	
	RM65ESF1	RM65ESF2	RM61ESF1	RM66ESF1	RM66ESF2	RM68ESF1	RM92ESF1	RM92ESF2	RM92ESF3	RM92ESF4	RM92ESF5	RM81ESF1	RM81ESF2
Análise	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler
Mineral	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler
Cor	verm	verm	verm	verm	verm	verm	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	opac	opac
Rocha	Gs1						Gs1					Gs1	
Zn	59,2640	59,4470	59,3420	59,0400	59,8010	59,2900	61,1500	61,2050	62,3510	62,5250	61,6710	58,0380	57,1630
Cu	0,0150	0,1050	0,1330	0,0450	0,0600	0,0430	0,3310	0,2720	0,3060	0,2090	0,2700	1,2500	3,3810
Fe	8,1210	8,1900	8,4760	7,9530	7,8520	8,3620	5,6610	5,4520	4,5940	4,7190	4,7460	6,6190	4,6790
In	0,1440	0,1510	0,1170	0,1170	0,0550	0,0530	0,3110	0,2440	0,2910	0,2320	0,2230	0,1460	0,1660
S	33,2450	33,0920	33,2140	32,6930	33,4080	32,7000	33,5610	32,3720	32,2530	32,7840	32,7290	31,8700	32,4020
Total	100,7890	100,9850	101,2820	99,8480	101,1760	100,4480	101,0140	99,5450	99,7950	100,4690	99,6390	97,9230	97,7910
Fórmula estrutural calculada em base a 1 átomo de enxôfre													
Zn	0,8605	0,8587	0,8542	0,8624	0,8656	0,8574	0,8954	0,9000	0,9141	0,9142	0,9119	0,8642	0,8633
Cu	0,0002	0,0016	0,0020	0,0007	0,0009	0,0006	0,0050	0,0041	0,0046	0,0031	0,0041	0,0192	0,0525
Fe	0,1380	0,1385	0,1428	0,1360	0,1330	0,1416	0,0970	0,0938	0,0788	0,0808	0,0821	0,1154	0,0827
In	0,0012	0,0012	0,0010	0,0010	0,0005	0,0004	0,0026	0,0020	0,0024	0,0019	0,0019	0,0012	0,0014
Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

As concentrações de In em vermelho são consideradas "ruído" do equipamento.

Análises químicas de esfalerita em microsonda eletrônica realizadas em 2000.

Amostra	F13/45,70 m							F14/51,75 m				
	RM81ESF3	RM82ESF1	RM84ESF1	RM84ESF2	RM84SULF1	RM84SULF2	RM84SULF3	RM76ESF1	RM76ESF2	RM74ESF1	RM74ESF2	RM74ESF3
Análise	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	borda op	borda op	borda op	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler
Mineral	opac	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	ocre/alar	verm	verm	verm	verm	verm
Cor												
Rocha	Gs1							Gs1				
Zn	58,8780	61,1890	60,2850	59,2970	60,4580	59,7600	60,0370	60,5520	59,8940	59,8870	59,5460	60,1000
Cu	4,0410	0,2170	0,1560	0,1560	3,3870	3,5030	3,1340	0,2460	0,2080	0,1370	0,3100	0,2380
Fe	4,5910	6,3390	7,5490	7,2450	4,5910	4,5500	4,4690	7,4100	7,4600	7,2050	7,3890	6,9280
In	0,1660	0,1250	0,1250	0,0870	0,0740	0,1220	0,1420	0,1700	0,2780	0,2580	0,2460	0,1640
S	32,3620	32,9980	32,6230	33,1710	31,1760	32,3780	32,5240	32,8750	32,7200	32,5180	32,6160	32,5310
Total	100,0380	100,8680	100,7380	99,9560	99,6860	100,3130	100,3060	101,2530	100,5600	100,0050	100,1070	99,9610
Fórmula estrutural calculada em base a 1 átomo de enxôfre												
Zn	0,8595	0,8880	0,8692	0,8722	0,8717	0,8691	0,8755	0,8703	0,8680	0,8729	0,8673	0,8768
Cu	0,0607	0,0032	0,0023	0,0024	0,0502	0,0524	0,0470	0,0036	0,0031	0,0021	0,0046	0,0036
Fe	0,0785	0,1077	0,1274	0,1247	0,0775	0,0775	0,0763	0,1247	0,1266	0,1229	0,1260	0,1183
In	0,0014	0,0010	0,0010	0,0007	0,0006	0,0010	0,0012	0,0014	0,0023	0,0021	0,0020	0,0014
Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

As concentrações de In em vermelho são consideradas "ruído" do equipamento.

Amostra	F12/52,65 m			
Análise	RM122esf1	RM122esf2	RM122esf3	RM122esf4
Mineral	esfaler	esfaler	esfaler	esfaler
Cor	amarel	amarel	amarel	amarel
Rocha	Gs2			
Zn	65,7850	65,0950	64,8970	65,3220
Cu	0,4720	0,3610	0,4130	0,5500
Fe	2,1950	1,5760	1,6760	2,5780
In	0,2970	0,5620	0,4020	0,6120
S	32,2740	32,1830	32,2230	33,0870
Total	101,0230	99,7770	99,6110	102,1490
Fórmula estrutural calculada em base a 1 átomo de enxofre				
Zn	0,9533	0,9625	0,9613	0,9432
Cu	0,0070	0,0055	0,0063	0,0082
Fe	0,0372	0,0273	0,0291	0,0436
In	0,0025	0,0047	0,0034	0,0050
Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

ANEXO 7

ANÁLISES QUÍMICAS EM ANATÁSIO

Amostra	F2/27,15 m												F14/51,75 m				
	R11RUT1	R11RUT2	R11RUT3	R11RUT4	R11RUT5	R13RUT1	R13RUT2	R16RUT1	R16RUT3	R16RUT4	R17RUT1	R17RUT2	R53RUT1	R53RUT2	R53RUT3	R53RUT4	
Análise	Gs1												Gs1				
Rocha	Gs1												Gs1				
Nb2O5	0,927	0,519	0,557	0,565	0,680	1,707	1,615	1,040	0,785	1,452	1,639	1,667	1,576	1,058	0,922	0,824	
Ta2O5	0,006	0,042	0,000	0,019	0,019	0,100	0,000	0,000	0,088	0,000	0,117	0,119	0,245	0,117	0,000	0,006	
TiO2	96,031	98,946	98,178	97,756	97,763	96,728	98,185	94,614	97,743	97,003	95,497	96,045	95,690	96,316	97,048	97,137	
SnO2	0,017	0,085	0,032	0,056	0,000	0,077	0,000	0,214	0,043	0,056	0,000	0,041	0,089	0,000	0,000	0,009	
FeO	0,261	0,027	0,222	0,280	0,150	0,193	0,103	0,321	0,119	0,090	0,104	0,142	0,385	0,251	0,089	0,114	
Al2O3	0,678	0,039	0,120	0,292	0,078	0,076	0,032	0,795	0,035	0,139	0,188	0,149	0,068	0,060	0,015	0,020	
Total	97,920	99,658	99,109	98,968	98,690	98,881	99,935	96,984	98,813	98,740	97,545	98,163	98,053	97,802	98,074	98,110	
Fórmula estrutural calculada em base a 2 átomos de oxigênio																	
Nb	0,006	0,003	0,003	0,003	0,004	0,010	0,010	0,006	0,005	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,007	0,006	0,005
Ta	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	
Ti	0,983	0,995	0,993	0,990	0,993	0,984	0,987	0,979	0,992	0,986	0,984	0,984	0,983	0,989	0,992	0,993	
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fe	0,003	0,000	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,003	0,001	0,001	
Al	0,011	0,001	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,013	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	
Cátions	1,003	0,999	1,001	1,002	1,000	0,999	0,998	1,003	1,000	0,999	0,999	0,999	1,000	1,000	0,999	0,999	

ANEXO 8

ANÁLISES MICROTERMOMÉTRICAS EM IF

As densidades das IF foram calculadas pelo programa MacFlinCor (Brown & Hagemann 1994), utilizando as seguintes equações de estado:

- (1) Bodnar & Vityk (1994), para aquelas IF aquosas cujas salinidades foram calculadas pelo sistema $H_2O-NaCl$;
- (2) Zhang & Frantz (1987), para aquelas IF aquosas cujas salinidades foram calculadas pelo sistema $H_2O-CaCl_2$, segundo a opção de sistema " $H_2O-CaCl_2\pm CO_2$ " do programa;
- (3) Kerrick & Jacobs (1981), para as IF aquo-carbônicas, segundo a opção de sistema " $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4$ " do programa.

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,10 m

Fragmento: Gs1-III-1a -QV5

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
5		-16,0						166,7		1,035	19,5	AQ-1A
10		-12,2						172,4		1,006	16,2	AQ-1A
2		-11,8						154,2		1,017	15,8	AQ-1A
1		-11,2						167,5		1,003	15,2	AQ-1A
7								155,3				AQ-1A
6								141,9				AQ-1A
8								114,4				AQ-1A
11												C-3
11a					-23,2							C-3
9					-46,8							C-3
Fragmento: Gs1-III-1a -QG1												
14		-15,1						269,5			18,7	AQ-1A
15								236,2				AQ-1A
17		-4,4						256,8		0,856	7,1	AQ-1A
18								318,2				AQ-1A
22								247,1				AQ-1A
13	-28											AQ-1A
19		-2,8									4,7	AQ-1A
Fragmento: Gs1-III-2 Q4+Q1												
13		-3,4						225,6		0,882	5,6	AQ-1A
14b		-3,2						279,8		0,801	5,3	AQ-1A
19		-2,5						208,4		0,890	4,2	AQ-1A
12		-2,3						198,4		0,899	3,9	AQ-1A
21		-1,8						230,6		0,852	4,8	AQ-1A
22		-1,7						237,2		0,841	2,9	AQ-1A
18		-1,6						222,6		0,859	2,7	AQ-1A
14a								361,7				AC-2A
17								382,4				AC-2A
20							7,0	333,5				AC-2A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,10 m

Fragmento: Gs1-III-2 Q7+Q8

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
6		-11,8						188,9		0,991	15,8	AQ-1A
5		-11,5						189,5		0,989	15,5	AQ-1A
4a		-9,7						195,2		0,972	13,6	AQ-1A
1		-7,7						197,3		0,955	11,3	AQ-1A
4		-7,5						190,7		0,959	11,1	AQ-1A
3		-4,8						174,8		0,948	7,6	AQ-1A
2		-1,4						247,3		0,820	2,4	AQ-1A
Fragmento: Gs1-III-1b QG1												
3		-8,3									12,1	AQ-1A
10		-7,7									11,3	AQ-1A
9		-7,5						282,5		0,866	11,1	AQ-1A
5		-7,5						278,4		0,871	11,1	AQ-1A
15		-4,8						345,3		0,716	7,6	AQ-1A
4		-4,5									7,2	AQ-1A
6		-3,6						318,5		0,740	5,9	AQ-1A
17								273,4				AQ-1A
18								326,7				AQ-1A
15a								318,9				AQ-1A
16				-75,4	-56,2				368,4			AC-2B
2				-71,4	-56,2				383,2			AC-2B
1				-71,0	-61,0							AC-2B
1a				-68,0	-46,3							C-3
13					-47,8							AC-2B
11							4,0					AC-2A
12							4,0					AC-2A
7								377,8				AC-2A
8									391,4			AC-2A
Fragmento: Gs1-III-1b QV2												
10	-19,2	-1,9						172,2		0,921	3,2	AQ-1A
11		-1,8						181,5		0,911	3,1	AQ-1A
2		-1,3						170,7		0,916	2,2	AQ-1A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27, 10 m

Fragmento: Gs1-III-1b QV2

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)						Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)			
4		-1,2						256,8		2,1	AQ-1A
5		-1,4						185,0	0,902	2,4	AQ-1A
3		-1,0						169,7	0,914	1,7	AQ-1A
7		-0,4						220,5		0,7	AQ-1A
6		-0,3						288,0		0,5	AQ-1A
Fragmento: Gs1-IV-2											
6c	-51,6	-13,1								17,0	AQ-1A
6a	-35,2	-7,4						310,1	0,827	11,0	AQ-1A
4	-33,1	-5,6						288,5	0,831	8,7	AQ-1A
3	-34,2	-4,5						223,0	0,899	7,2	AQ-1A
8	-62,4	-2,5						287,1	0,775	4,2	AQ-1A
9								322,3			AC-2B
6								312,9			AC-2B
11								344,2			AC-2B
7								370,4			AC-2B
Fragmento: Gs1-V-2											
16	-26,0	-9,4						187,4	0,976	13,3	AQ-1A
9	-23,0	-9,1						147,4	1,003	13,0	AQ-1A
8								186,3			AQ-1A
10								159,2			AQ-1A
12								172,2			AQ-1A
15								136,7			AQ-1A
18								197,8			AQ-1A
1					-72,6						C-3
2					-72,0						C-3
1a					-68,1						C-3
7					-67,7						C-3
11					-63,9	-36,5					C-3
13							7,0				AC-2A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,10 m

Fragmento: Gs1-VIII Área A

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade	Salinidade	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)	(g/cm3)	eq. % peso NaCl	
19		-8,5						-167,2		0,985	12,3	AQ-1A
18		-8,2									11,9	AQ-1A
17		-6,8									10,2	AQ-1A
16		-6,5									9,9	AQ-1A
17a		-6,2						202,6			9,5	AQ-1A
20				-83,5	-55,0							AC-2B
9a				-81,3	-62,3							C-3
13				-73,6	-59,6				341,5			AC-2B
6				-72,6	-65,0							AC-2B
12				-69,9	-58,8							AC-2B
10				-69,7	-54,9							AC-2B
3				-69,3	-54,2							AC-2B
8				-69,0	52,2							AC-2B
1				-68,4	-52,3							AC-2B
4				-68,3	-51,7							AC-2B
5				-67,6	-45,2							AC-2B
7				-67,4	-59,5							C-3
2				-66,5	-36,9				365,2			AC-2B
9							6,2					AC-2A
11							11,0					AC-2A
Fragmento: Gs1-VIII Área Map. Bel.												
16		-9,8									13,7	AQ-1A
3		-7,6									11,2	AQ-1A
1		-7,0									10,5	AQ-1A
6		-5,5									8,5	AQ-1A
8		-5,4									8,4	AQ-1A
15				-67,9	-36,5							AC-2B
17a					22,4							AC-2C

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,10 m

Fragmento: Gs1-VI-2 Área B

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
3		-13,4									17,3	AQ-1A
6		-5,9									9,1	AQ-1A
5		-5,4									8,4	AQ-1A
8		-4,2									6,7	AQ-1A
7		-4,1									6,6	AQ-1A
9				-73,9	-62,9							AC-2B
11				-66,0	-44,0		11,0					AC-2B
10				-64,1			15,0					AC-2A
1							12,1					AC-2A
2							12,3					AC-2A
4							10,0					AC-2A
12							11,0					AC-2A
13							11,7					AC-2A
Fragmento: Gs1-VI-2 Área Map. Bel.												
17		-4,8						267,2		0,848	7,6	AQ-1A
16								256,8				AQ-1A
4								254,2				AQ-1A
5								288,1				AQ-1A
5a								215,8				AQ-1A
7								283,9				AQ-1A
8								284,9				AQ-1A
10								190,4				AQ-1A
11								178,2				AQ-1A
22				-71,5	-57,5		9,0					AC-2B
24				-69,2	-47,8							C-3
23				-64,8	-16,0							C-3
18							9,6	369,3				AC-2A
21							2,9	310,2				AC-2A
13							8,5					AC-2A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,10 m

Fragmento: Gs1-VI-2 Área A

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
13		-9,0									12,8	AQ-1A
12		-7,1									10,6	AQ-1A
10		-6,8									10,2	AQ-1A
11		-4,6						273,2		0,837	7,3	AQ-1A
4				-65,3	-21,0							C-3
1				-61,2	8,6							C-3
7				-60,6	11,4							C-3
3				-60,2	10,2							AC-2C
8				-58,2	23,3							C-3
9				-57,9	21,5				316,2	0,552		AC-2C
5							7,8	292,3				AC-2A
6							6,4	310,2				AC-2A
2					23,4		8,0	327,6				AC-2C
1a								313,1				AQ-1A
1b								313,2				AQ-1A
Fragmento: Gs1a-II												
17		-11,0						209,2		0,970	14,9	AQ-1A
10	-30,2	-9,4						253,2		0,919	13,3	AQ-1A
11		-9,4						258,2		0,914	13,3	AQ-1A
13	-40,3	-9,2						230,8		0,939	13,1	AQ-1A
19		-7,5						233,1		0,921	11,1	AQ-1A
14		-5,4						279,1		0,841	8,4	AQ-1A
16		-4,6						109,8			7,3	AQ-1A
7		-4,1						238,5		0,876	6,6	AQ-1A
4		-4,1						259,2		0,849	6,6	AQ-1A
3		-3,8						243,1		0,866	6,2	AQ-1A
1				-82,0	-70,4				362,5			AC-2B
18				-81,2	-71,0				347,6			AC-2B
21				-78,5	-62,5							C-3
6				-61,2	7,2				370,2	0,508		AC-2B
12					5,8							C-3
5							14,0	354,3				AC-2A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27, 10 m

Fragmento: Gs1a-II

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)						Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF	
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)				Tht ou Th (V)
8							10,0	284,6			AC-2A	
9							13,4	341,8			AC-2A	
15							14,0	367,8			AC-2A	
20										343,5	AC-2A	
Fragmento: Gs1a-I												
7		-2,9						228,3		0,871	4,8	AQ-1A
6		-2,9						203,2		0,901	4,8	AQ-1A
13		-2,5						227,8		0,866	4,2	AQ-1A
4		-2,1									3,6	AQ-1A
5		-2,1						271,4		0,794	3,6	AQ-1A
5a		-2,0						266,7		0,800	3,4	AQ-1A
1		-1,8						262,8		0,802	3,0	AQ-1A
11							13,0	301,2				AC-2A
2							13,0	269,7				AC-2A
3							13,0	278,9				AC-2A
14							15,0					AC-2A
9							12,0	304,2				AC-2A
8								231,9				AQ-1A
10								240,2				AQ-1A
12								247,8				AQ-1A
15								270,9				AQ-1A
16								233,5				AQ-1A
17								241,7				AQ-1A
18								243,0				AQ-1A
Fragmento: Gs1a-II												
10		-8,8						195,8		0,965	12,6	AQ-1A
3		-3,8						247,1		0,860	6,2	AQ-1A
8		-2,6						209,6		0,890	4,3	AQ-1A
1							14,0	387,2				AC-2A
5							15,0					AC-2A
2												AC-2A
6												AC-2A
												379,2
												374,8

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,10 m

Mineral: Topázio

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tflat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
9		-12,7						267,8		0,930	16,6	AQ-1A
6		-12,3						136,7		1,033	16,2	AQ-1A
10		-12,3						208,5		0,979	16,2	AQ-1A
7		-12,1						135,2		1,033	16,1	AQ-1A
1							14,0	307,8				AC-2A
2							13,0	310,7				AC-2A
3							14,0	349,5				AC-2A
4							8,0	209,7				AC-2A
8							9,0	312,3				AC-2A
5							13,0	248,2				AC-2A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em siderofilita

Amostra: F2/26,96 m

Fragmento: Gs1b-I: Áreas 1, 2 e 3

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
12		-8,4						177,6		0,976	12,2	AQ-1A
14		-8,4						192,5		0,965	12,2	AQ-1A
3		-8,1						139,2		1,001	11,8	AQ-1A
5		-7,3						177,6		0,968	10,9	AQ-1A
24		-6,5						230,7		0,914	9,9	AQ-1A
22		-5,8						170,8		0,961	8,9	AQ-1A
11		-5,6						147,8		0,976	8,7	AQ-1A
21		-5,5						219,5		0,914	8,6	AQ-1A
23		-5,4						171,7		0,956	8,4	AQ-1A
2		-4,2						226,4		0,892	6,7	AQ-1A
20		-4,2						232,1		0,885	6,7	AQ-1A
19		-4,1						201,2		0,917	6,6	AQ-1A
1							1,2	268,1				AC-2A
4							1,5	298,3				AC-2A
6							11,2	327,5				AC-2A
7							10,1	303,4				AC-2A
9							12,2					AC-2A
10							11,9	263,2				AC-2A
13							5,1	318,6				AC-2A
15							2,1	311,2				AC-2A
17							15,0	209,8				AC-2A
18							0,4	264,7				AC-2A
28							12,2	304,2				AC-2A
29							12,6	272,5				AC-2A
31							13,2	269,8				AC-2A
33				-64,2	-9,5			322				AC-2B
26				-63,6	-7,8							C-3
30				-62,8	-2,3				325,8			AC-2B
25				-61,1	4,2				324,4			AC-2B
Fragmento: Gs1b-V2: Área 1												
18	-44,0	-7,9						135,8		1,002	11,6	AQ-1A
17		-7,8						161,2		0,984	11,5	AQ-1A
12		-7,3						189,7		0,958	10,9	AQ-1A
20	-44,0	-6,4						134,2		0,991	9,7	AQ-1A

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em siderofilita

Amostra: F2/26,96 m

Fragmento: Gs1b-V2: Área 1

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm3)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
19	-44,0	-6,1						81,2			9,3	AQ-1A
7		-4,6						248,0		0,871	7,3	AQ-1A
16		-4,4						295,7		0,798	7,0	AQ-1A
8	-36,0	-4,3						242,4		0,873	6,9	AQ-1A
10	-32,0	-4,2						203,9		0,916	6,7	AQ-1A
9	-33,0	-4,1						222,7		0,894	6,6	AQ-1A
11	-33,0	-3,9						232,3		0,881	6,3	AQ-1A
15	-28,0	-2,0						168,7		0,926	3,4	AQ-1A
13		-1,8						173,4		0,919	3,1	AQ-1A
6				-71,6	-41,4			308,7				AC-2B
21				-57,0	26,7			240,0				AC-2B
1							14,0		344,2			AC-2A
2							13,9	286,8				AC-2A
3							13,7	345,0				AC-2A
4							14,1	360,0				AC-2A
5							14,3	318,2				AC-2A
22							13,8	330,0				AC-2A
Fragmento: Gs1b-V2: Área 2												
43		-11,2						177,5		0,996	15,2	AQ-1A
36		-8,2						305,0		0,846	11,9	AQ-1A
30	-36,0	-6,9						148,2		0,986	10,4	AQ-1A
35		-6,4						215,4		0,928	9,7	AQ-1A
41		-6,4						210,7		0,932	9,7	AQ-1A
44		-6,3						244,8		0,896	9,6	AQ-1A
37		-5,9						214,6		0,924	9,1	AQ-1A
29	-34,0	-4,9						245,7		0,878	7,7	AQ-1A
31	-36,0	-4,7						110,7			7,4	AQ-1A
32		-4,5						212,5		0,910	7,2	AQ-1A
40				-67,2	-7,3			241,1		0,710		AC-2B
26				-64,9	-13,4				394,2	0,714		AC-2A
33				-64,5	-14,4							C-3
39				-64,3	-7,2				231,0	0,683		AC-2B
25				-64,2	-16,4							C-3
38				-64,1	10,8			295,1		0,655		AC-2B

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em siderofilita

Amostra: F2/26,96 m

Fragmento: Gs1b-V2: Área 2

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)						Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm3)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF	
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)				Tht ou Th (V)
34				-63,4	-8,1		15,1	315,0		0,572	AC-2B	
28				-63,2	-4,6		12,9	294,2		0,639	AC-2B	
24				-62,2	4,6		13,4	292,5		0,557	AC-2B	
27				-60,8	-3,4			292,3		0,718	AC-2A	
42							11,2	269,3			AC-2A	
Fragmento: Gs1b-V1: Áreas 1 e 2												
7	-36,1	-10,6						169,1		0,998	14,6	AQ-1A
26	-42,2	-10,5						162,9		1,002	14,5	AQ-1A
11		-9,5						173,4		0,987	13,4	AQ-1A
35	-44,0	-9,3						164,7		0,992	13,2	AQ-1A
23		-8,9						158,7		0,994	12,7	AQ-1A
10	-37,2	-8,9						172,9		0,983	12,7	AQ-1A
24	-35,0	-8,6						137,8		1,005	12,4	AQ-1A
13		-8,5						181,9		0,974	12,3	AQ-1A
27	-42,1	-8,3						163,6		0,986	12,1	AQ-1A
25		-8,2						161,2		0,987	11,9	AQ-1A
12		-8,2						168,2		0,982	11,9	AQ-1A
15		-7,9						172,7		0,976	11,6	AQ-1A
5	-32,0	-7,2						185,4		0,961	10,7	AQ-1A
6		-7,2						179,3		0,966	10,7	AQ-1A
8		-7,1						168,1		0,973	10,6	AQ-1A
22	-34,2	-6,7						127,5		0,998	10,1	AQ-1A
9		-6,6						188,2		0,954	9,9	AQ-1A
14	-38,1	-6,6						179,8		0,960	9,9	AQ-1A
21	-32,0	-6,5						126,4		0,997	9,8	AQ-1A
1	-24,0	-6,1						167,2		0,966	9,3	AQ-1A
2	-30,2	-5,8						296,7			8,9	AQ-1A
4		-5,8						131,4		0,988	8,9	AQ-1A
3		-5,6						170,9		0,959	8,7	AQ-1A
16		-3,2						189,7		0,919	5,3	AQ-1A
37		-3,2						197,8			5,3	AQ-1A
40				-65,7	-25,6							AC-2B
20				-65,0	-14,3			265,2				AC-2B
28				-64,4	0,8				253,7			AC-2B

Litologia: Greisen 1 - Zona rica em siderofilita

Amostra: F2/26,96 m

Fragmento: Gs1b-V1: Áreas 1 e 2

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
32				-63,9	-11,6							C-3
17				-60,9	-0,2				207,8			AC-2B
29				-59,4	3,9							AC-2B
19							9,8	320,2				AC-2A
18							10,0					AC-2A
30							9,8	256,2				AC-2A
31							12,1	254,9				AC-2A
36							13,6	248,3				AC-2A
38							11,4	320,8				AC-2A
39							11,3	324,0				AC-2A

Litologia: Greisen 3
 Amostra: F21/86,37 m
 Fragmento: Gs2c-I

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
10		-6,8						271,2		0,871	10,2	AQ-1A
11		-6,5						247,8		0,895	9,9	AQ-1A
12		-6,2						249,6		0,890	9,5	AQ-1A
5		-6,2						181,4		0,956	9,5	AQ-1A
13		-5,7						229,8		0,906	8,8	AQ-1A
14		-5,5						226,7		0,907	8,6	AQ-1A
6		-5,5						192,7		0,940	8,6	AQ-1A
9		-5,4						250,4		0,879	8,4	AQ-1A
2	-16,0	-5,2						241,5		0,887	8,1	AQ-1A
1	-17,0	-4,6						228,7		0,894	7,3	AQ-1A
8		-4,6						225,1		0,898	7,3	AQ-1A
3	-18,0	-2,5						171,2		0,929	4,2	AQ-1A
4							6,3		345,0			AC-2A
15							6,2		355,0			AC-2A
7								285,3				AC-2A
Fragmento: Gs2c-II												
17		-2,5						248,5		0,838	4,2	AQ-1A
8		-2,2						169,3		0,927	3,7	AQ-1A
13		-2,2									3,7	AQ-1A
16		-2,0						157,8		0,935	3,4	AQ-1A
7		-2,0						200,2		0,893	3,4	AQ-1A
9		-2,0						159,2		0,934	3,4	AQ-1A
10		-2,0						174,7		0,920	3,4	AQ-1A
18		-1,9						158,1		0,934	3,2	AQ-1A
14		-1,6									2,7	AQ-1A
15		-1,3						282,1		0,757	2,2	AQ-1A
12		-1,2						297,0			2,1	AQ-1A
2		-1,0						176,5			1,7	AQ-1A
1		-0,9						188,3		0,892	1,6	AQ-1A
3		-0,9									1,6	AQ-1A
5		-0,9						162,8		0,919	1,6	AQ-1A
4		-0,8						175,7		0,905	1,4	AQ-1A
11		-0,8						194,5		0,884	1,4	AQ-1A
6		-0,6									1,1	AQ-1A

Litologia: Greisen 3
 Amostra: F21/86,37 m
 Fragmento: Gs2c-III

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm3)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tflat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
15		-5,8						208,7		0,928	8,9	AQ-1A
5		-5,7						249,5		0,884	8,8	AQ-1A
13		-5,6						151,2		0,973	8,7	AQ-1A
7		-5,4						191,2		0,940	8,4	AQ-1A
6		-4,5									7,2	AQ-1A
8		-4,2						184,3		0,934	6,7	AQ-1A
17		-4,2						203,2		0,917	6,7	AQ-1A
19		-4,1						169,1		0,947	6,6	AQ-1A
22		-4,0						171,2		0,944	6,5	AQ-1A
18		-3,8						169,8		0,943	6,2	AQ-1A
20		-3,3						204,7			5,4	AQ-1A
3		-2,8						163,8		0,938	4,6	AQ-1A
24		-2,4						147,4		0,948	4,0	AQ-1A
21		-2,1						160,6		0,934	3,6	AQ-1A
2	-19,0	-1,9									3,3	AQ-1A
1		-1,4						211,2		0,871	2,4	AQ-1A
12		-1,2						205,2		0,876	2,1	AQ-1A
9		-1,0						198,2		0,882	1,7	AQ-1A
4		-0,5						164,6		0,913	0,9	AQ-1A
23				-57,1	28,3		5,0	339,2		0,668		AC-2C
10				-57,0	29,5					0,724		AC-2C
11				-56,9	29,0				302,5	0,609		AC-2C
14				-56,8	29,3		6,0	282,0		0,908		AC-2C
16							13,0					AC-2A
Fragmento: Gs2c-III												
9	-32,0	-4,0						224,2		0,891	6,5	AQ-1A
1		-3,8									6,2	AQ-1A
10		-2,6						236,5		0,856	4,4	AQ-1A
7		-2,2						184,7		0,912	3,7	AQ-1A
3		-1,7									2,9	AQ-1A
6		-1,7						148,5		0,940	2,9	AQ-1A
2		-1,6									2,7	AQ-1A
4		-1,6						218,2		0,865	2,7	AQ-1A
8		-0,7									1,2	AQ-1A

Mineral: Fluorita

Litologia: Vênula alojada no Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,34 m

Fragmento: Gs1c-I Áreas 1 e 2

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF	
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco ₂	Thco ₂ (L)	Thco ₂ (V)	Tfclat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)				
14	-44,0	-21,8						142,8		1,131	23,2	AQ-1A	
16	-41,0	-19,6						119,1		1,137	22,1	AQ-1A	
11		-6,3						273,5		0,862	9,6	AQ-1A	
22		-6,1						273,9		0,858	9,3	AQ-1A	
20		-6,0						254,3		0,882	9,2	AQ-1A	
21		-5,9						250,4		0,885	9,1	AQ-1A	
19		-5,6						248,9		0,883	8,7	AQ-1A	
7	-42,0	-4,9						236,8		0,888	7,7	AQ-1A	
5		-3,4						271,2		0,819	5,6	AQ-1A	
23		-3,1						295,3		0,773	5,1	AQ-1A	
15		-2,5						159,2		0,939	4,2	AQ-1A	
4		-1,6									2,7	AQ-1A	
1												C-3	
18					-0,4	-76,1							C-3
6							15,0		387,2				AC-2A
8							16,0						AC-2A
9							16,0	325,0					AC-2A
17							12,0	351,0					AC-2A
24							12,0	402,7					AC-2A
25							10,0	354,2					AC-2A
2									334,2				AC-2A
3								330,2					AC-2A
12									344,5				AC-2A
13								381,6					AC-2A
Fragmento: Gs1c-II													
14	-44,0	-10,8						178,9		0,992	14,8		AQ-1A
12	-44,0	-10,5						171,4		0,996	14,5		AQ-1A
13	-44,0	-10,3						161,4		1,001	14,3		AQ-1A
15		-2,2									3,7		AQ-1A
2		-1,8						170,6		0,922	3,1		AQ-1A
16		-1,7									2,9		AQ-1A
1		-1,7						216,8		0,869	2,9		AQ-1A
6		-1,4						206,6		0,877	2,4		AQ-1A

Litologia: Vênula alojada no Greisen 1 - Zona rica em topázio

Amostra: F2/27,34 m

Fragmento: Gs1c-II

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)						Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso NaCl	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tflat	Tht ou Th (L)			
5		-1,3						198,2	0,886	2,2	AQ-1A
17		-1,3								2,2	AQ-1A
20		-1,3						284,1	0,753	2,2	AQ-1A
24		-1,3								2,2	AQ-1A
4		-1,2						198,7	0,884	2,1	AQ-1A
7		-1,2						195,6	0,888	2,1	AQ-1A
8		-1,2						190,4	0,894	2,1	AQ-1A
18		-1,2								2,1	AQ-1A
22		-1,2						261,2	0,793	2,1	AQ-1A
3		-1,0						181,2	0,901	1,7	AQ-1A
9								311,5			AC-2A
10								368,0			AC-2A
11								305,6			AC-2A
23								322,7			AC-2A
19								371,2			AC-2A
Fragmento: Gs1c-III										eq. % peso CaCl ₂	
10	-42,0	-22,1						106,8	1,157	22,6	AQ-1A
6	-44,0	-22,0						119,5	1,148	22,5	AQ-1A
2	-37,0	-21,8						107,3	1,155	22,4	AQ-1A
3		-21,3						106,9	1,153	22,0	AQ-1A
										eq. % peso NaCl	
8		-5,9						153,4	0,974	9,1	AQ-1A
5		-5,8						168,7	0,962	8,9	AQ-1A
7		-5,4						151,9	0,971	8,4	AQ-1A
9	-42,0	-5,3						155,7	0,968	8,3	AQ-1A
1	-34,0	-5,0						155,9	0,965	7,9	AQ-1A
4								157,2			AQ-1A

Litologia: Epi-sienito potássico modificado

Amostra: F12/61,26 m

Fragmento: Rxs-I Cristal 1

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)				Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)			
19	-47,0	-23,0	-8,0					22,9	AQ-1A
17	-47,0	-23,1						22,8	AQ-1A
20	-52,0	-21,3						22,1	AQ-1A
6		-11,4						17,9	AQ-1A
15	-44,0	-10,7				155,4	1,047	16,9	AQ-1A
16	-42,0	-10,1				157,6	1,039	16,1	AQ-1A
5		-9,3						15,2	AQ-1A
14	-42,0	-9,2				164,9	1,025	15,0	AQ-1A
13	-38,0	-9,1				209,7	0,981	14,7	AQ-1A
11		-7,2				139,6	1,025	11,5	AQ-1A
7		-5,5				198,1	0,951	9,6	AQ-1A
21		-5,1				325,0		9,0	AQ-1A
1		-4,2				335,0		8,4	AQ-1A
2		-4,1						8,2	AQ-1A
4		-3,9						8,0	AQ-1B
10		-3,5				182,3	0,942	7,5	AQ-1A
18		-1,0				338,0		3,0	AQ-1A
3						329,0			AQ-1A
Fragmento: Rxs-I Cristal 2									
35	-53,0	-25,7						24,5	AQ-1A
31	-57,0	-23,7				139,6	1,142	23,6	AQ-1A
29	-57,0	-23,6				137,2	1,143	23,5	AQ-1A
37		-23,5				135,8	1,144	23,1	AQ-1A
22	-54,0	-22,3						22,6	AQ-1A
25	-55,0	-22,1				144,9	1,131	22,5	AQ-1A
40	-48,0	-22,1				130,3	1,142	22,5	AQ-1A
39	-56,0	-21,9				145,9	1,129	22,4	AQ-1A
34	-53,0	-21,7						22,3	AQ-1A
38	-56,0	-21,4				143,1	1,129	22,1	AQ-1A
24	-54,0	-20,9				263,2		21,9	AQ-1A
27	-56,0	-20,2						21,5	AQ-1A
23	-53,0	-20,2				138,1	1,127	21,5	AQ-1A
32	-58,0	-20,1				165,3	1,108	21,3	AQ-1A
28	-54,0	-20,0				147,8	1,118	21,1	AQ-1A

Litologia: Epi-sienito potássico modificado

Amostra: F12/61,26 m

Fragmento: Rxs-I Cristal 2

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)				Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF	
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)				Tht ou Th (L)
30	-52,0	-19,9					152,3	1,115	21,0	AQ-1A
33	-52,0	-19,0					154,5	1,108	20,3	AQ-1A
36	-50,0	-17,2					184,1	1,073	19,7	AQ-1A
26		-12,1					289,7		16,4	AQ-1A
Fragmento: Rxs-II Cristal 3										
7	-52,0	-23,1					148,6	1,133	22,9	AQ-1A
27	-47,0	-22,8							22,8	AQ-1A
6	-44,0	-21,9					141,3	1,133	22,4	AQ-1A
4	-52,0	-21,6					150,5	1,125	22,2	AQ-1A
23	-56,0	-19,9					131,5	1,130	21,0	AQ-1A
21	-45,0	-16,7							19,5	AQ-1B
5	-50,0	-14,8					171,6	1,067	18,0	AQ-1A
28	-48,0	-14,2							17,8	
29	-48,0	-13,7							17,5	
3	-35,0	-10,6							16,8	
2	-43,0	-10,5					173,3	1,030	16,5	
1	-35,0	-10,1					169,3	1,029	16,1	
11	-43,0	-8,1					182,5	0,997	12,9	
12	-42,0	-7,8					164,9	1,010	12,6	
10	-44,0	-7,8					164,1	1,011	12,6	
9	-37,0	-7,4					186,6	0,986	12,2	
13	-42,0	-7,3					320,0		11,9	
16	-37,0	-7,1					159,7	1,007	11,5	
8	-36,0	-7,1					151,5	1,014	11,5	
17	-43,0	-6,7					158,8	1,004	11,2	
18	-44,0	-6,5					183,3	0,979	10,9	
31	-39,0	-6,4					>350,0		10,8	
19	-41,0	-6,2					>350,0		10,6	
25	-44,0	-6,1					>350,0		10,5	
24		-4,9					>350,0		9,1	
22		-4,8					>350,0		8,9	
30		-4,6					>350,0		8,8	

Litologia: Greisen 2 - Zona rica em fengita

Amostra: F12/52,65 m

Fragmento: Gs2b-IVb Área 1

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)				Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF		
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)				Tfclat	Tht ou Th (L)
13	-51,9	-23,2	-8,6					190,4	1,100	23,0	AQ-1A
6a	-50,1	-23,0	-6,0							22,9	AQ-1A
3	-52,4	-22,8	-14,4					154,6	1,127	22,8	AQ-1A
8	-49,0	-22,9	-15,6					145,8	1,134	22,9	AQ-1A
10	-43,7	-22,8	-11,3							22,8	AQ-1A
7	-52,0	-22,7	-14,8					154,4	1,127	22,7	AQ-1A
14	-51,2	-22,6						149,8	1,130	22,7	AQ-1A
11	-52,7	-22,6	-12,6					96,7		22,7	AQ-1A
9	-47,7	-22,6	-15,1					151,5	1,129	22,7	AQ-1A
12		-22,4	-15,7					149,9	1,129	22,6	AQ-1A
2		-22,3	-15,8					150,2	1,128	22,6	AQ-1A
15	-50,6	-21,8						192,5	1,092	22,4	AQ-1A
6	-49,8	-21,7								22,3	AQ-1A
1	-54,0	-20,3						162,7	1,109	21,6	AQ-1A
4								145,0			AQ-1A
5								170,5			AQ-1A
7a								134,9			AQ-1A
Fragmento: Gs2b-IVb Área 2											
13	-47,0	-22,9						139,1	1,139	22,9	AQ-1A
11	-52,3							139,2	1,134	22,4	AQ-1A
10		-20,9						135,6	1,132	21,9	AQ-1A
18	-51,7	-19,9								21,0	AQ-1A
17b	-52,1	-13,9								18,0	AQ-1A
17		-5,8						249,6	0,896	10,3	AQ-1A
17a		-5,8								10,3	AQ-1A
15		-5,9								10,4	AQ-1A
15a		-5,2								9,9	AQ-1B
16		-4,6						170,3	0,968	8,8	AQ-1A
14		-2,5								5,3	AQ-1A
Fragmento: Gs2b-IVb Área 3											
7	-52,0	-23,8						135,5	1,145	23,6	AQ-1A
15	-47,0	-23,4	-11,4					141,8	1,139	23,0	AQ-1A
19		-21,4						141,2	1,130	22,1	AQ-1A
20	-45,0	-21,1						129,3	1,137	22,0	AQ-1A

Litologia: Greisen 2 - Zona rica em fengita

Amostra: F12/52,65 m

Fragmento: Gs2b-IVb Área 3

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)					Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco ₂	Thco ₂ (L)	Thco ₂ (V)	Tfclat			
22	-47,0	-20,6							21,9	AQ-1A
17		-20,0							21,1	AQ-1A
18		-20,0							21,1	AQ-1A
23		-19,9					108,2	1,145	21,0	AQ-1A
24	-40,0	18,9							20,3	AQ-1A
25		-14,9							18,1	AQ-1A
12	-50,0	-14,6							17,9	AQ-1A
5	-42,7	-13,9					201,8	1,033	17,7	AQ-1A
16		-12,8					162,2	1,059	17,0	AQ-1A
6		-12,5					154,1	1,063	16,8	AQ-1A
21		-11,7					151,2	1,059	16,0	AQ-1A
14	-40,0	-7,5					261,0	0,903	12,4	AQ-1A
9	-45,0	-7,1					197,3	0,972	11,5	AQ-1A
8		-6,6					201,6	0,962	11,0	AQ-1A
4		-6,4					159,5	1,000	10,9	AQ-1A
2		-4,8					165,7	0,975	8,9	AQ-1A
3		-4,6					212,1	0,925	8,8	AQ-1A
10		-2,8					227,7	0,882	6,0	AQ-1A
11		-1,5					237,2	0,850	5,0	AQ-1A
13		-1,5					232,1	0,857	5,0	AQ-1A
14a		-1,0					296,1	0,756	3,0	AQ-1A
Fragmento: Gs2b-VIII Área 1										
3a	-53,0	-24,8					137,2	1,148	24,0	AQ-1A
8	-53,8	-24,4					150,2	1,137	23,8	AQ-1A
2	-58,5	-23,8							23,6	AQ-1A
13	-62,9	-23,4	-9,8				141,0	1,140	23,1	AQ-1A
12	-55,0	-23,2	-10,8				125,4	1,150	23,0	AQ-1A
1	-46,0	-23,2	-19,1				147,3	1,134	23,0	AQ-1A
9	-60,0	-23,0	-9,5				143,5	1,136	22,9	AQ-1A
11	-43,0	-23,0	-17,7						22,9	AQ-1A
14	-50,2	-22,9	-18,4				149,1	1,132	22,8	AQ-1A
12a	-52,1	-22,9	-11,5				135,6	1,141	22,8	AQ-1A
7	-50,0	-22,9					152,9	1,129	22,8	AQ-1A
10		-23,2	-19,6				144,3	1,137	23,0	AQ-1A

Litologia: Greisen 2 - Zona rica em fengita

Amostra: F12/52,65 m

Fragmento: Gs2b-VIII Área 1

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)						Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF	
	Te	Tfg	Tfhid	TfCO ₂	ThCO ₂ (L)	ThCO ₂ (V)	Tfclat	Th ou Th (L)				Th ou Th (V)
3	-54,9	-19,3						143,2		1,118	20,5	AQ-1A
5	-49,3	-18,9						150,9		1,110	20,3	AQ-1A
11a	-15,9										19,0	AQ-1B
15		-14,3									18,0	AQ-1B
6								141,1				AQ-1A
Fragmento: Gs2b-VIII Área 2												
7	-54,0	-26,0									24,8	AQ-1A
21a	-55,0	-24,8									23,9	AQ-1A
15	-52,0	-24,7									23,6	AQ-1A
12	-62,0	-24,5									23,5	AQ-1A
6	-60,0	-24,5						142,3		1,143	23,5	AQ-1A
8	-46,0	-23,0						133,5		1,143	22,9	AQ-1A
4	-55,0	-22,1									22,5	AQ-1A
2		-22,1									22,5	AQ-1A
7a		-21,8									22,4	AQ-1A
19	-59,0	-21,2									22,0	AQ-1A
10	-52,7	-21,0						149,6		1,122	21,9	AQ-1A
5	-53,0	-20,9						143,4		1,126	21,9	AQ-1A
13		-20,7									21,8	AQ-1A
20		-20,4									21,7	AQ-1A
11	-61,6	-19,6						140,6		1,122	20,6	AQ-1A
3								96,6				AQ-1A
18								131,3				AQ-1A

Litologia: Greisen 2 - Zona rica em clorita

Amostra: F9/33,73 m

Fragmento: Gs2a-II-1a

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)				Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF	
	Te	Tfg	Tfhd	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)				Tht ou Th (L)
17	-53,4	-23,7	-7,1					23,6	AQ-1A	
21	-51,6	-23,6	-3,8					23,5	AQ-1A	
20	-52,2	-23,4	-13,0				125,6	23,0	AQ-1A	
15	-57,7	-23,1	-13,9					22,8	AQ-1A	
18	-53,1	-22,0						22,5	AQ-1A	
19	-65,0	-21,7						22,3	AQ-1A	
4	-55,2	-20,6					148,3	21,9	AQ-1A	
5	-52,9	-20,5					147,4	21,7	AQ-1A	
22b	-58,0	-19,9						21,0	AQ-1A	
22a	-57,0	-19,7					139,8	20,9	AQ-1A	
22	-59,0	-19,7					142,1	20,9	AQ-1A	
1	-57,2	-19,6					145,9	20,7	AQ-1A	
8	-59,8	-19,4						20,6	AQ-1A	
7	-58,9	-19,1						20,4	AQ-1A	
6	-57,4	-18,6					138,1	20,2	AQ-1A	
2		-17,6					156,9	19,8	AQ-1A	
3							154,2		AQ-1A	
10							123,1		AQ-1A	
14							139,2		AQ-1A	
Fragmento: Gs2a-II-1b										
3	-53,0	-22,6					145,2	1,133	22,7	AQ-1A
5	-54,7	-22,3					131,6	1,142	22,6	AQ-1A
2		-22,3							22,6	AQ-1A
1a	-65,2	-22,0					119,8	1,148	22,5	AQ-1A
6	-51,2	-21,6					155,0	1,121	22,2	AQ-1A
4	-56,3	-21,2					144,9	1,127	22,0	AQ-1A
7	-51,9	-20,6					138,2	1,129	21,9	AQ-1A
1	-53,6	-20,3					146,7	1,121	21,6	AQ-1A
2a	-61,4	-20,1					143,2	1,122	21,3	AQ-1A
13	-55,2	-20,0					149,8	1,117	21,1	AQ-1A
9	-40,4	-19,8					122,3	1,136	20,9	AQ-1A
2b	-60,2	-19,6							20,7	AQ-1A
11		-18,0							20,0	AQ-1A
8	-44,6	-16,7					148,0	1,099	19,5	AQ-1A

Litologia: Greisen 2 - Zona rica em clorita

Amostra: F9/33,73 m

Fragmento: Gs2a-IX-l

Mineral: Quartzo

Nº IF	Resfriamento (°C)						Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm3)	Salinidade eq. % peso CaCl2	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco2	Thco2 (L)	Thco2 (V)	Tflat	Tht ou Th (L)			
10	-54,8	-24,8								24,0	AQ-1A
15a	-35,8	-23,8								23,6	AQ-1A
11	-67,9	-23,0						113,4		22,9	AQ-1A
3	-59,7	-23,0						136,9		22,9	AQ-1A
2		-22,9						142,8		22,8	AQ-1A
15	-58,9	-22,6						108,6		22,7	AQ-1A
13		-22,4								22,6	AQ-1A
7		-21,2						142,0		22,0	AQ-1A
16a	-61,1	-20,7								21,9	AQ-1A
5	-61,6	-20,6						142,5		21,8	AQ-1A
1a		-20,7								21,9	AQ-1A
8	-58,0	-20,5						143,3		21,7	AQ-1A
9	-53,0	-20,0						150,2		21,1	AQ-1A
16	-62,8	-19,6						121,0		20,7	AQ-1A
14		-19,5								20,6	AQ-1A
12	-64,8	-19,3								20,5	AQ-1A
4	-66,2	-16,7						117,5		19,5	AQ-1A
7a	-65,2	-15,0								18,5	AQ-1B
6								119,2			AQ-1A
16b								132,1			AQ-1A
Fragmento: Gs2a-II-2a e 2b											
16	-55,2	-24,8						138,7		24,0	AQ-1A
1	-53,1	-24,3						134,1	1,148	23,9	AQ-1A
5	-55,2	-23,1						109,8	1,160	22,8	AQ-1A
9	-54,8	-23,1						150,4		22,8	AQ-1A
13	-57,5	-22,3						175,2	1,109	22,6	AQ-1A
6		-21,8						119,6		22,4	AQ-1A
10	-65,0	-19,5						105,7	1,145	20,6	AQ-1A
12	-68,2	-19,2						126,7	1,129	20,5	AQ-1A
3	-54,8	-6,0						161,1	0,994	10,5	AQ-1A
4	-52,7	-5,9						149,0	1,003	10,4	AQ-1A
4a	-51,7	-4,7						150,1	0,988	8,9	AQ-1A
7	-55,4	-1,1						129,9	0,957	3,5	AQ-1A
17	-51,4							152,9			AQ-1A

Litologia: Greisen 2 - Zona rica em clorita

Amostra: F9/33,73 m

Fragmento: Gs2a-II-5

Mineral: Quartzo

N° IF	Resfriamento (°C)							Aquecimento (°C)		Densidade (g/cm ³)	Salinidade eq. % peso CaCl ₂	Tipo IF
	Te	Tfg	Tfhid	Tfco ₂	Thco ₂ (L)	Thco ₂ (V)	Tflat	Tht ou Th (L)	Tht ou Th (V)			
4	-74,7	-21,5						143,5		1,129	22,2	AQ-1A
10	-60,8	-20,9						149,3		1,122	21,9	AQ-1A
1	-67,2	-20,7						139,6		1,128	21,9	AQ-1A
9	-73,7							142,3				AQ-1A
13a								151,6				AQ-1A
13								160,3				AQ-1A
7								163,1				AQ-1A
8								169,5				AQ-1A