



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

“A JAZIDA DE WOLFRAMITA DE PEDRA PRETA, GRANITO MUSA, AMAZÔNIA ORIENTAL (PA): ESTUDO DOS FLUIDOS MINERALIZANTES E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO EM VEIOS HIDROTERMAIS”.

TESE APRESENTADA POR

FRANCISCO JAVIER RIOS

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de GEOLOGIA

Data de Aprovação 14/ 11 / 95

Comitê de Tese:

.....
RAIMUNDO NETUNO NOBRE VILLAS (Orientador)

Raimundo Nobre Villas
.....
KAZUO FUZIKAWA

Kazu Fuzikawa
.....
AUGUSTO KISHIDA

Augusto Kishida
.....
BASILE KOTSCHUBEY

Basile Kotschubey
.....
ROBERTO DALL'AGNOL

.....
BELÉM

Nós continuamos querendo recompensas (e justificativas para o nosso comportamento), quando não existem as recompensas que queremos. A recompensa vem do fazer, mas sem esperar nada...desinteressadamente. Devemos compreender e sentir que ninguém é maior que ninguém. Praticar o auxílio ao outro. Remamos todos no mesmo barco. Se não nos esforçarmos juntos, ficaremos muito solitários.

Os Mestres

a Rosane, quien dia a dia, tal vez sin saberlo, me ayuda a encontrar el camino.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo fornecimento da bolsa de doutorado.

Ao orientador Prof. Dr. Raimundo Netuno Nobre Villas, pela amizade, colaboração, confiança e pelo apoio constante dado durante todas as etapas da pesquisa.

Ao co-orientador Prof. Dr. Kazuo Fuzikawa, pela amizade, colaboração e pelo importante incentivo dado ao aprofundamento do estudo de inclusões fluidas.

Ao Curso de Pós-Graduação em Geologia do CG-UFPA por apoiar o desenvolvimento de uma tese de doutorado na área específica de inclusões fluidas. Agradeço aos professores Jean Michel Lafón, Roberto Dall'Agnol, Evaldo P. da Silva, Basile Kotschoubey, Roberto Vizeu, Jacira F. Beltrão, Antonio Vaquera e Marcio Santos. Ao pessoal técnico-administrativo da Biblioteca de Geociências e do CPGG, em especial a Cleida Freitas, Regina Maranhão, Thereza Cristina, Maria Pinto, Gladis, Nilsa e Afonso Quaresma.

À Superintendência do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN-CNEN) de Belo Horizonte, que facilitou o acesso aos laboratórios de Inclusões Fluidas, Mineralogia, Raios-X, Laminação, Via úmida e Informática, fornecendo todo o apoio logístico necessário para desenvolver os estudos de inclusões fluidas e de separação de minerais. Aos pesquisadores e técnicos James V. Alves, Roberto Murta, Walter de Brito, Waldemar Macedo, Humberto Terrazas, Armindo Santos, Clecio C. Murta, Selma Soares, Denis Scaldaferry, Marilene Q. Pedron, Gino de Assis, João Batista, Luiz Garcia, Vanderley Vasconcellos, Lucio Pinto, Wellington Soares, Rogerio P. Mourão, Maria Aparecida C. Chaves, Ricardo A. Ferreira, Maria das Graças Pinho, e ao Santiago.

Um agradecimento especial ao Sr. Luiz Raphael Aun (in memoriam).

Ao Centro de Pesquisas Manoel Teixeira da Costa do Instituto de Geociências-UFMG pelo acesso aos Laboratórios de Inclusões Fluidas, Informática e Espectroscopia de Plasma. Aos professores e pesquisadores Vitoria Régia P. Marciano; Gilberto Costa, Carlos Noce, Jean. J. Quemeneur; Antonio Carlos P. Soares, Carlos A. Rosiere, Alberto Bidu Diniz, Friedrich Renger e Robson. C. Oliveira. Obrigado ao pessoal técnico-administrativo, em especial Maria Cristina, Wenceslau, Carlos, Adélia e Frederico.

A Docegeo-Distrito Amazônia que forneceu os testemunhos de sondagem da área Pedra Preta e o apoio logístico na primeira etapa de campo. Aos geólogos Ricardo Saueressig, Anselmo Vianna,

Carlos Augusto Medeiros Filho (Cacá), Eduardo Angelím, Joaquim Nascimento, Sergio B. Hunn, e aos técnicos do N-5 (Carajás).

Ao Departamento de Física (UFMG), por ter colocado a microsonda laser Raman à minha disposição inúmeras vezes, em nome especialmente do Prof. Marcos Assunção Pimenta.

Ao Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE-UFPE), representados pelos professores Alcides.N.Sial, Gorki Mariano e Valderes Ferreira, que proporcionaram toda a ajuda possível durante as análises de isótopos de oxigênio.

Ao Depto. de Geologia da UFOP na pessoa do Prof. Newton de Souza Gomes, pela colaboração durante o estudo de minerais por catodoluminescência.

Ao Msc. Henrile P. Meireles, pela amizade e apoio logístico fundamental para o desenvolvimento da tese.

Ao Msc. Juarez F. dos Santos pelas sugestões feitas.

A Beth e Têla Mazzeo, pela amizade e porque ajudaram no que foi possível.

Aos colegas Celso Scalabrini, Marília Magalhães, Alex Omobono, António, Carlos E. M. Barros, Cintia Gaia da Silva, Alaide Barbosa, Edielma Farias e Michel Saumá, pela amizade e colaboração.

Um último “agradecimento” é para o “filho da mãe” do dono da fazenda onde esta localizada a jazida Pedra Preta, quem, em sinal de boas vindas, ateou fogo na área do garimpo no momento em que estávamos realizando a coleta de amostras de superfície, obrigando-nos a abandoná-la rapidamente.

SUMÁRIO

Pag.

DEDICATORIA	i
AGRADECIMENTOS..	ii
RESUMO	1
ABSTRACT	4
1. INTRODUÇÃO	7
1.1 OBJETIVOS	8
1.2 METODOLOGIA	10
1.2.1 Microscopia	10
1.2.2 Separação de minerais	10
1.2.3 Difração de raios-X	11
1.2.4 Catodoluminescência	11
1.2.5 Espectrometria de plasma	11
1.2.6 Microtermometria	11
1.2.7 Espectroscopia micro-Raman	11
1.2.8 Espectroscopia de infravermelho	12
1.2.9 Espectrometria de massa	12
2. GEOLOGIA REGIONAL	14
2.1 ESTRATIGRAFIA E GEOCRONOLOGIA	14
2.2 CONTEXTO ESTRUTURAL	22
2.3 MINERALIZAÇÕES	23
3. GEOLOGIA LOCAL	25
3.1 ESTRATIGRAFIA	25
3.2 ESTRUTURAS	26
3.3 A JAZIDA PEDRA PRETA.	27
4. OS VEIOS MINERALIZADOS E AS ROCHAS ENCAIXANTES	31
4.1 PETROGRAFIA	31
4.1.1 Granito Musa	31
4.1.2 Rochas do Grupo Babaçu	33
4.1.3 Rochas do Grupo Lagoa Seca	36
4.1.4 Veios mineralizados	37
4.1.4.1 As diferentes gerações de quartzo	37
4.1.4.2 Veios hidrotermais precoces (VHP)	39
4.1.4.3 Veios hidrotermais tardios (VHT)	40
4.1.4.4 Veios hidrotermais finais (VHF)	43
4.2 ALTERAÇÕES PRODUZIDAS NAS ROCHAS ENCAIXANTES PELAS SOLUÇÕES QUE PRECIPITARAM OS VHT E VHF	44
4.2.1 Greisenização no Granito Musa	44
4.2.2 Greisenização nas rochas do Grupo Babaçu	46
4.2.3 Greisenização nas rochas do Grupo Lagoa Seca	46
4.3 SÍNTESE DOS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL.	48
5. OS FLUIDOS PRESENTES NA JAZIDA PEDRA PRETA.	52
5.1 OS DIFERENTES TIPOS DE INCLUSÕES FLUIDAS	52
5.2 O SISTEMA H ₂ O-CO ₂ -CH ₄ .	53
5.2.1 Mudanças de fase observadas	55
5.2.1.1 Presença de CH ₄ na fase carbônica das IF: conseqüências	56
5.2.1.2 Formação de gelo e clatratos nas IF: conseqüências	58
5.2.1.3 Mudanças na composição dos clatratos	60

5.3	O SISTEMA SALINO NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O.	63
5.4	MINERAIS ESTUDADOS NA JAZIDA PEDRA PRETA: QUARTZO, TOPÁZIO E FLUORITA	69
5.5	INCLUSÕES FLUIDAS NOS VEIOS HIDROTERMAIS FINAIS (VHF)	69
5.5.1	IF tipo 5.	69
5.5.1.1	Microscopia	71
5.5.1.2	Microtermometria	71
5.5.2	IF tipo 4	72
5.5.2.1	IF tipo 4 A	72
5.5.2.1.1.	Microscopia.	72
5.5.2.1.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	74
5.5.2.2	IF tipo 4 B	79
5.5.2.2.1	Microscopia	79
5.5.2.2.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	80
5.5.2.3	Discussão dos dados microtermométricos das IF dos VHF	80
5.6	VEIOS EXTERNOS À JAZIDA PEDRA PRETA	86
5.6.1	Microscopia	86
5.6.2	Microtermometria	86
5.7	INCLUSÕES FLUIDAS NOS VEIOS HIDROTERMAIS TARDIOS (VHT).	88
5.7.1	IF tipo 3	88
5.7.1.1	IF tipo 3 A.	88
5.7.1.1.1	Microscopia	88
5.7.1.1.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	90
5.7.1.2	IF tipo 3 B.	91
5.7.1.2.1	Microscopia	91
5.7.1.2.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	91
5.7.2	IF tipo 2	97
5.7.2.1	IF tipo 2A.	98
5.7.2.1.1	Microscopia	98
5.7.2.1.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	99
5.7.2.2	IF tipo 2B.	104
5.7.2.2.1	Microscopia	104
5.7.2.2.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	115
5.7.3	Discussão dos dados obtidos nas IF dos VHT	117
5.7.3.1	Origem das inclusões	125
5.7.3.2	Cálculo de pressões mínimas de formação	126
5.8	IF NO GRANITO MUSA.	129
5.9	IF EM ROCHAS DO METARENITO (GRUPO LAGOA SECA), E VHP	134
5.9.1	IF tipo 1	134
5.9.1.1	Microscopia	136
5.9.1.2	Microtermometria e espectroscopia micro-Raman	137
5.10	DISCUSSÃO GENERALIZADA DOS FLUIDOS PRESENTES NA JAZIDA PEDRA PRETA.	138
5.10.1	Primeiro estágio	138
5.10.2	Segundo estágio	141
5.10.3	Quadro final de evolução dos fluidos	142
6	ESTUDO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO..	147
6.1	AMOSTRAS ESTUDADAS.	150
6.2	COMPARAÇÃO DOS VALORES ISOTÓPICOS OBTIDOS NO GRANITO E NOS VEIOS.	152
6.3	GEOTERMOMETRIA.	153
6.3.1	Determinações de temperatura de formação dos minerais	155
6.4	COMPARAÇÃO ISOTÓPICA COM AMOSTRAS DO GRANITO SERRA DOS CARAJÁS.	156

7.	MODELO METALOGENÉTICO PARA A JAZIDA PEDRA PRETA	159
7.1	O COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO WOLFRÂMIO EM SISTEMAS HIDROTERMAIS	159
7.1.1	Introdução	159
7.1.2	A especiação do wolfrâmio: principais complexos	160
7.1.3	Transporte e precipitação do W	162
7.2	O CASO PEDRA PRETA.	163
7.2.1	Comparação entre os setores inferior e superior da jazida	163
7.2.2	Eventos deformacionais relacionados à formação dos VHT e VHF	166
7.2.3	Origem das fases carbônicas	167
7.2.4	Transporte de W na área de Pedra Preta	168
7.2.5	As condições iniciais de fugacidade de oxigênio do fluido modificador	169
7.2.6	Precipitação da wolframita (ferberita) em Pedra Preta	171
7.2.7	Considerações sobre a origem do metassomatismo de flúor	174
7.2.8	O metassomatismo de flúor e a alteração potássica em Pedra Preta	175
7.2.8.1	No setor inferior da jazida	175
7.2.8.2	No setor superior da jazida	177
7.2.9	Cloritização, sulfetação e carbonatação na área de Pedra Preta	177
7.3	SÍNTESE DO MODELO EVOLUTIVO DA JAZIDA PEDRA PRETA.	180
8.	CONCLUSÕES.	186
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	191
	ANEXO - JAZIDA DE PEDRA PRETA: AMOSTRAS DE TESTEMUNHOS DE SONDAGEM ESTUDADAS	213

RESUMO

A jazida de wolframita de Pedra Preta constitui a principal reserva de W da Amazônia Brasileira, estando localizada perto da borda oeste do granito Musa (1,88Ga), na região de Rio Maria, ao sul da Província Mineral de Carajás. A mineralização de wolframita ocorre num campo filoneano que corta, em profundidade, a cúpola da fácies heterogranular do corpo granítico e rochas do Supergrupo Andorinhas, cujos metarenitos são de idade arqueana (2,9Ga). Foram estudados quatro eventos hidrotermais relacionados à formação de veios hidrotermais precoces (VHP), tardios (VHT) e finais (VHF).

O primeiro evento está representado pelos VHP, de origem metamórfica, anteriores ao posicionamento do plúton, e compostos basicamente de quartzo 1. Os fluidos neles estudados são aquo-carbônicos, em que o CH₄ é o constituinte predominante da fase carbônica. Nos grãos de quartzo dos metarenitos foram estudadas inclusões fluidas (IF) formadas por H₂O, CH₄ (predominante) e CO₂.

O segundo evento, associado à intrusão do Granito Musa, envolveu fluidos aquosos pobres em flúor, que formaram, ao longo de juntas resultantes de fraturamento hidráulico, os primeiros estágios dos VHT, compostos de quartzo 3. Esses fluidos teriam sido de salinidade intermediária, essencialmente sem Ca⁺⁺ e, provavelmente, sem fases carbônicas. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$, entre 7,61 e 8,04‰, dos quartzos 2 (do granito) e 3 (dos VHT, do setor inferior da jazida) são muito próximos, indicando reequilíbrio com fluidos predominantemente magmáticos.

O próximo evento hidrotermal foi propiciado pela reabertura tectônica daquelas juntas, que serviram de zona de escape para fluidos aquo-carbônicos metamórficos formados por proporções variáveis de CH₄, CO₂ e H₂O. A fase aquosa teria sido de baixa salinidade e nela esteve presente o íon Ca⁺⁺. A pressão desses fluidos foi, talvez, maior de 2,5 Kb com f_{O_2} na faixa de 10⁻³⁸ a 10⁻³⁷ bar, indicando condições redutoras.

A seguir, o sistema foi submetido a um processo de oxidação que levou à precipitação da wolframita e hematita, a partir de soluções ácidas (pH \approx 4,0-5,0), sob condições termais entre

300 e 400°C e pressões superiores a 2,5Kb. Os resultados isotópicos para o quartzo 3 do setor superior da jazida (mais afetado pelas soluções redutoras) mostraram valores de $\delta^{18}\text{O}$ maiores (9,0 a 9,6‰) que os registrados no quartzo 2 e 3 do setor inferior, sugerindo processos ou intensidade de processos diferentes.

É dessa fase hidrotermal o processo de metassomatismo de flúor, que foi de pouca expressão e marcado pela precipitação de topázio e, em seguida, de fluorita. Os fluidos encontrados nas IF desses minerais são também aquo-carbônicos, mas a fase carbônica está formada exclusivamente por CO_2 e na fase aquosa estão presentes Ca^{++} e Na^+ . A fração molar do CO_2 foi decrescendo paulatinamente, até tornar-se inferior a 0,1 na fluorita. Os valores da temperatura, com pouca variação desde a precipitação do quartzo 3, sofreram uma queda de $\cong 100^\circ\text{C}$ quando da deposição da fluorita. Considera-se a possibilidade de o flúor provir de soluções originadas por um pulso magmático tardio, relativamente enriquecido neste volátil. Paralelamente à fluoração, desenvolveu-se um importante processo de sericitização que greisenizou moderadamente as paredes dos VHT originando rochas com quantidades variáveis de quartzo, sericita, topázio e fluorita.

Apesar de semelhantes, constatou-se, importantes diferenças entre os setores inferior e superior da jazida, a mais marcante sendo, sem dúvida, a abundante precipitação de wolframita no setor superior, comparada as ocasionais pontuações desse minério em maiores profundidades. Além do controle estrutural, a mineralização deve também ter sido controlada pelas mais freqüentes lentes de rochas metavulcânicas do Grupo Babaçu no setor superior, de onde as soluções aquo-carbônicas, transportando complexos de W, devem ter extraído o ferro necessário à precipitação da wolframita.

O último evento hidrotermal originou os VHF que formam uma rede de baixa densidade de vênulas, de espessura milimétrica compostas de quartzo 4, clorita, sulfetos, carbonatos e quartzo 5. Os fluidos foram inicialmente altamente salinos, com predominância de Na^+ e Ca^{++} formados a pressões inferiores a 1,5Kb e temperaturas abaixo de 250°C, provavelmente a partir de águas conatas ou subterrâneas de grande profundidade. O processo de cloritização, que foi bem abrangente, ocorreu durante essa etapa junto com a sulfetação, a qual deu origem às vênulas de

calcopirita e pirita encontradas em toda a jazida. O último estágio evolutivo dos VHF ocorreu a pressões superficiais (5 bares), com os fluidos apresentando características de águas meteóricas de baixas salinidades e temperaturas em torno de 100°C.

ABSTRACT

The Pedra Preta wolframite deposit contains the main known tungsten reserves of the Brazilian Amazon. It is located near the western border of the 1.88Ga old Musa granite, in the Rio Maria region, south of the Carajás Mineral Province. The mineralization occurs in a vein system that cuts at depth the cupola of the granitic body and above it rocks of the Andorinhas Supergroup whose meta-sandstones are of archaic age (2.9 Ga).

At least four hydrothermal events have been identified in the Pedra Preta area which are related to several quartz vein generations. The first event is represented by the early EHV veins that are basically made up of quartz 1 and have been generated, prior to the emplacement of the Musa granite, from metamorphic aquo-carbonic fluids. CH₄ was the dominant carbonic phase. Fluid inclusions from the quartzite quartz grains showed H₂O + CH₄ with lesser amounts of CO₂.

The second event was associated to the Musa intrusion and involved F-poor aqueous fluids exsolved from the crystallizing magma. Once the granite was broken by hydraulic fracturing, fluids that circulated around the pluton moved towards it, mixed with the magmatic aqueous solutions and flowed through the open spaces where quartz 3 was precipitated. The late hydrothermal veins (LHV) began then to be formed. These Ca-free fluids had moderate salinity and were virtually devoid of carbonic phases. $\delta^{18}\text{O}$ values for quartz 2 (present in the granite) and quartz 3 (present in the LHV at greater depths) are comparable (7.6‰) indicating reequilibration with dominantly magmatic fluids.

The third event was induced by the tectonic reopening of the fracture planes where the quartz 3 had been deposited. They served as escape zone for metamorphic fluids composed of different proportions of CH₄, CO₂ and H₂O. The aqueous phase might have been of low salinity although containing Ca⁺⁺. Temperatures varied from 230 to 400°C and pressures estimates fell in > 2,5 Kbar. Oxygen fugacity values of 10⁻³⁸ to 10⁻³⁷ bar indicated reducing conditions. As the metamorphic fluids entered the Pedra Preta system, they were oxidized, though, at least initially, the process had been less complete in the upper part of the deposit. Oxygen fugacities dropped to 10⁻²⁷ bar by the time the wolframite began to precipitate from acidic solutions (pH 4-5) under

thermal conditions of 300-400°C and pressures > 2.5Kbar. $\delta^{18}\text{O}$ values for quartz 3 of the LHV (9.0-9.6‰) at lower depths suggested reequilibration with fluids having more metamorphic components than those of greater depths.

Soon after or partially contemporaneous with the wolframite deposition, occurred a F-metasomatism brought about by a hypothetical magmatic pulse. Granitic rocks were then greisenized in the lower part of the deposit to a mineral assemblage in which topaz, fluorite and sericite are present, whereas in the upper part these minerals precipitated within the LHV as well as in the host walls. The fluids of this hydrothermal stage were aquo-carbonic, suggesting that mixing with the metamorphic solutions continued, but the carbonic phase was exclusively composed of CO_2 . X_{CO_2} dropped to values below 0.01 by the time fluorite was formed. Aqueous phase was enriched in Ca^{++} and Na^+ . Temperatures did not change much from the deposition of wolframite to the deposition of topaz (300-350°C), but fell to about 250°C when fluorite started precipitating.

Despite similar prevailing conditions both in the lower and higher parts of the deposit, important features are recorded that differentiate these two domains. The most striking difference is the much more abundant wolframite precipitation in the upper part. Besides the structural control, the mineralization might also have been controlled by the more frequent metavolcanic lens of the Babaçu Group in the upper part, from which the W-bearing aquo-carbonic solutions leached iron for the precipitation of wolframite.

The last hydrothermal event, that resulted from tectonic relaxation probably of Brasiliano age, gave origin to the so-called final veins (FHV) which constitute a net of microveinlets composed of quartz 4, chlorite, sulfides, carbonates and quartz 5. High salinity fluids ($\cong 30$ weight % NaCl) with high concentration of Ca^{++} and Na^+ acted upon the rocks at conditions of 1.5 Kbar and temperatures below 250°C, and may represent connate waters or even deep groundwaters. Chloritization and sulfidization were the most important processes related to this hydrothermal event which led to the precipitation of chlorite (that replaced feldspars and micas in the host rocks or filled intergranular spaces within the veins) as well as sulfides (mainly chalcopyrite and pyrite). As the system finally died out, drusy quartz 5 was formed trapping low

salinity fluids (<5 weigth % NaCl). Pressures were around 5 bar and temperatures reached no more than 100°C suggesting contribution of superficial meteoric waters.

1 INTRODUÇÃO

A área da jazida de wolframita de Pedra Preta está localizada no sul do Pará a 40 km a sudoeste de Rio Maria, às margens do rio Salobo. Ela integra a vasta região conhecida como Província Mineral de Carajás e tem como único meio de acesso terrestre uma estrada não pavimentada, em condições freqüentemente precárias, ligada à rodovia PA-150 (Figura 1-1).

O clima da região é tropical, com uma estação de chuvas (de novembro a maio) e uma estação seca (de junho a outubro). A vegetação original correspondia à floresta de cerrado e à floresta aberta, tendo sido o jatobá, a castanheira e o pau d'arco, há vinte anos, as árvores mais características. Hoje predominam os campos de pastagem e os babaçuais, os quais tomam conta, sobretudo, dos pontos topograficamente mais altos. O desmatamento descontrolado, que fez desaparecer grande parte da floresta original, se seguiu aos grandes fluxos migratórios ocorridos na região a partir da década de 1970. Queimadas periódicas são efetuadas nas áreas desmatadas na época mais seca, o que torna o clima ainda mais tórrido e o ar rarefeito. Há solos pouco férteis, de constituição predominantemente arenosa, mas outros possuem maior fertilidade, tendo, então, constituição mais argilosa e cor avermelhada.

Os primeiros fluxos migratórios fixaram-se à beira das estradas, originando núcleos urbanos que, em boa parte, cresceram sem nenhuma planificação. Algumas cidades assim surgidas assemelham-se, na verdade, a grandes favelas sem praticamente nenhuma infra-estrutura básica. Daí o aumento da incidência de várias doenças tropicais, particularmente nas áreas de atividade garimpeira em que os casos de malária e febre tifóide chegam, de quando em vez, a números alarmantes, levando-as a serem classificadas como áreas endêmicas pelas autoridades sanitárias. Foi o caso, até há poucos anos atrás, de Pedra Preta.

A região é também socialmente caracterizada como uma das mais violentas do Brasil. De acordo com as estatísticas da Comissão Parlamentar de Inquérito, instalada pela Assembléia Legislativa do Estado do Pará, em março de 1993, pelo menos 300 trabalhadores rurais e líderes sindicais foram assassinados, nos últimos 25 anos, em consequência de conflitos de terra.

Em contraste com esse quadro de pobreza social, a região guarda um imenso acervo de riquezas minerais em que constam importantes reservas de ferro, manganês, ouro, cobre, bauxita, níquel, wolfrâmio, etc, algumas já em fase de lavra. Não obstante, os benefícios econômicos delas decorrentes ainda estão por serem revertidos em favor das populações locais.

A jazida de Pedra Preta constitui a principal mineralização de wolfrâmio conhecida na Amazônia. Junto com os depósitos de scheelita de Seridó (RN), constituem as mais importantes reservas brasileiras deste metal (WILLING, 1986). O excesso de concentrado de minério produzido na China tem causado, contudo, uma queda constante de preço do wolfrâmio no mercado internacional, inviabilizando, no momento, a exploração da jazida de Pedra Preta, que se transformou em reserva estratégica para a promissora demanda de wolfrâmio na fabricação de ligas especiais pela indústria metalúrgica.

Essas particularidades motivaram a escolha da presente pesquisa, dirigindo-a ao entendimento da gênese da mineralização tungstênica de Pedra Preta e, ao mesmo tempo, tornando-a uma contribuição ao conhecimento metalogenético do segmento crustal representado hoje pelo sul do Estado do Pará.

1.1 OBJETIVOS

Na Amazônia Oriental ocorreu em tempos paleoproterozóicos uma gigantesca granitogênese, que deu origem, dentre outras intrusões, ao batólito Musa. De fato, até aqui, os trabalhos de pesquisa abrangeram o contexto geológico e os estágios evolutivos dessas intrusões, culminando com as transformações tardimagmáticas e hidrotermais. Pouca ou nenhuma atenção foi, contudo, dada à natureza dos fluidos que provocaram as alterações hidrotermais e mineralizações associadas.

O corpo granítico Musa e suas rochas encaixantes já foram petrologicamente bem estudados (GASTAL, 1987; SANTOS, 1987), garantindo a necessária base de apoio para investigações sobre as características dos fluidos, que possam vir a preencher as lacunas existentes com relação à origem da alteração hidrotermal e mineralizações de W e, ainda, enriquecer o conhecimento sobre aquele batólito .

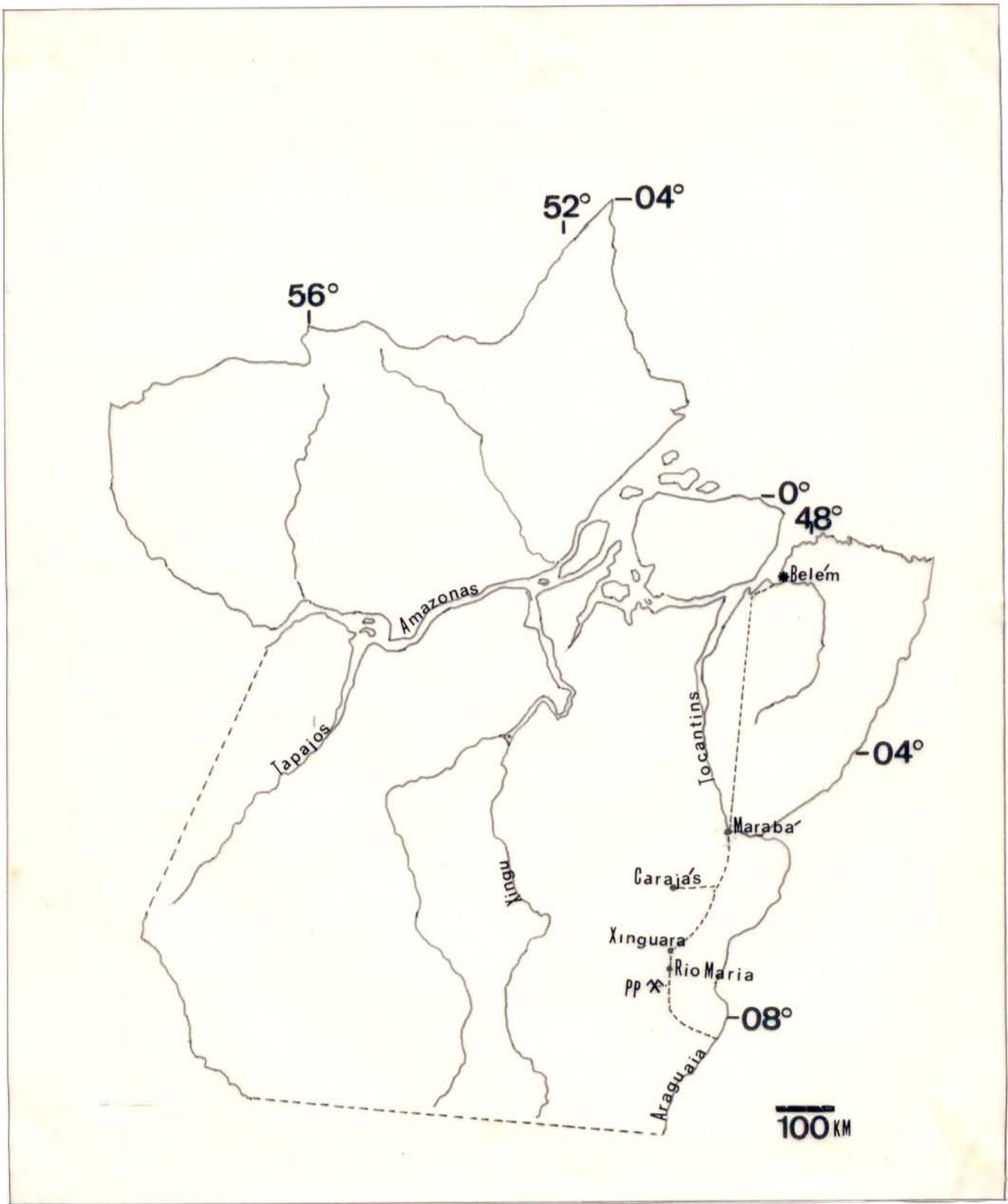


Figura 1.1 Mapa geográfico do Estado do Pará mostrando a localização de Rio Maria e a área de Pedra Preta (PP).

A presente pesquisa tem, como objetivo principal, estudar o paleossistema hidrotermal relacionado à jazida de Pedra Preta e a evolução dos fluidos responsáveis pela precipitação das assembléias de alteração e da wolframita. Dentro deste objetivo maior, dá-se ênfase à:

1. determinação tanto da seqüência paragenética dos veios, como das mudanças composicionais dos fluidos;
2. estimativas de temperatura, pressão e fugacidade de oxigênio prevalecentes quando da deposição da wolframita;
3. comparação isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) entre minerais de veios dos granitos Musa e Serra dos Carajás, ambos alojados à mesma época e em contextos geológicos semelhantes; e
4. formulação de um modelo metalogenético que contemple o transporte do wolfrâmio, bem como a precipitação da wolframita.

1.2 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos propostos, foram empregados vários métodos e técnicas analíticos (Figura 1-2), abaixo descritos, em amostras de rochas e minerais provenientes de testemunhos de 8 furos de sondagem que foram executados na área de Pedra Preta pela Rio Doce Mineração S.A.-DOCEGEO.

1.2.1 Microscopia: Foram confeccionadas lâminas delgadas e seções polidas e bipolidas para o estudo das associações minerais, relações texturais e seqüências paragenéticas, como também para mapeamento e descrição de diferentes tipos de inclusões fluidas presentes em cristais de quartzo, topázio e fluorita.

1.2.2 Separação de minerais: Como etapa preliminar das análises de isótopos de oxigênio, foram concentrados cerca de 30 mg de cada um dos minerais (quartzo, sericita, wolframita, calcita) com alto grau de pureza. Durante a separação de minerais, foram utilizados lupa binocular, microscópio petrográfico, ultrassom e separador magnético Frantz, pertencentes ao CDTN-CNEN e CPMTC-IGC-UFMG.

1.2.3 Difração de raios-X: Essa técnica foi utilizada para identificar algumas fases minerais para as quais os métodos ópticos convencionais se mostraram insuficientes, bem como para averiguar possíveis contaminações nas amostras de minerais que foram separados para análise de isótopos estáveis. O equipamento utilizado pertence ao CDTN-CNEN.

1.2.4 Catodoluminescência: Utilizada sem sucesso na identificação de planos de inclusões fluidas e zonas recristalizadas dos minerais, essa técnica permitiu, por outro lado, reconhecer feições impossíveis de serem identificadas com o microscópio convencional, a exemplo de zoneamentos no topázio e de inclusões sólidas. Ela consiste em bombardear a superfície dos minerais com um feixe de elétrons que são preferencialmente atraídos pelas imperfeições nela presentes. Com o subsequente retorno dos elétrons para as posições originais, fótons são emitidos, gerando a luminescência (GOMES & VORTISCH, 1990). Esses estudos foram desenvolvidos no Departamento de Geologia-UFOP.

1.2.5 Espectrometria de Plasma (ICP= induced coupled plasma): Amostras do granito Musa foram analisadas por espectrometria de plasma para determinação dos teores de W e Sn. O instrumental utilizado pertence ao CPMTIC-IGC-UFMG.

1.2.6 Microtermometria: Constitui a principal ferramenta no estudo das mudanças de fases e na definição dos sistemas salinos correspondentes aos fluidos encontrados nas inclusões. Utilizaram-se platinas Chaixmeca, acopladas a microscópios Ortholux e Zeiss (do CDTN-CNEN, CPMTIC-IGC-UFMG e CG-UFPA), realizando-se medições no intervalo de -180 até 600°C. O resfriamento é obtido pela circulação de N₂ líquido através da platina. Durante o estágio da criometria, é possível observar mudanças de fases nas inclusões e, com base nelas, determinar a composição, salinidade e densidade dos fluidos. O aquecimento, para obter as temperaturas de homogeneização de fases, é conseguido por meio de uma resistência elétrica, que é controlada eletronicamente.

1.2.7 Espectroscopia Micro-Raman: É um meio não destrutivo de análise qualitativa e quantitativa do conteúdo das IF, se bem que se restrinja a substâncias não-iônicas. Essa técnica foi aplicada no estudo dos gases e sólidos presentes nas inclusões, à exceção dos haletos. Com ela,

identificam-se e determinam-se, com precisão muito boa, as proporções de hidrocarbonetos, CO₂, N₂, H₂S, HS⁻ e H₂ e vapor d'água presentes na fase gasosa das inclusões. O equipamento utilizado, do Departamento de Física-UFMG, foi uma microsonda DILOR a laser que consiste 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 (ROSASCO et al., 1975; XAVIER, 1987; BURKE, 1994). 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 da 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).

1.2.8 Espectroscopia de infravermelho: O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química da UFMG e serviu apenas para identificar os tipos de voláteis presentes na wolframita.

1.2.9 Espectrometria de massa: Com os equipamentos instalados no Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE), do Departamento de Geologia-UFPE, foram analisadas amostras de quartzo, sericita, wolframita e calcita para determinação do conteúdo isotópico de oxigênio. As amostras dos três primeiros minerais passaram inicialmente pela linha de extração de O₂ em silicatos, tendo sido colocadas em bombas para reagir com flúor a 550-600°C e então liberar O₂ e SiF₄. O excesso de flúor reagiu em seguida com o KBr a 200°C a fim de formar KF e liberar Br₂ (TAYLOR & EPSTEIN, 1962; SIAL et al., 1992).

Na linha de carbonatos o CO₂ é extraído da calcita através da reação com H₃PO₄. Os valores de δ¹⁸O foram obtidos analisando-se o oxigênio extraído em um espectrômetro de massa SIRA II de dupla admissão.

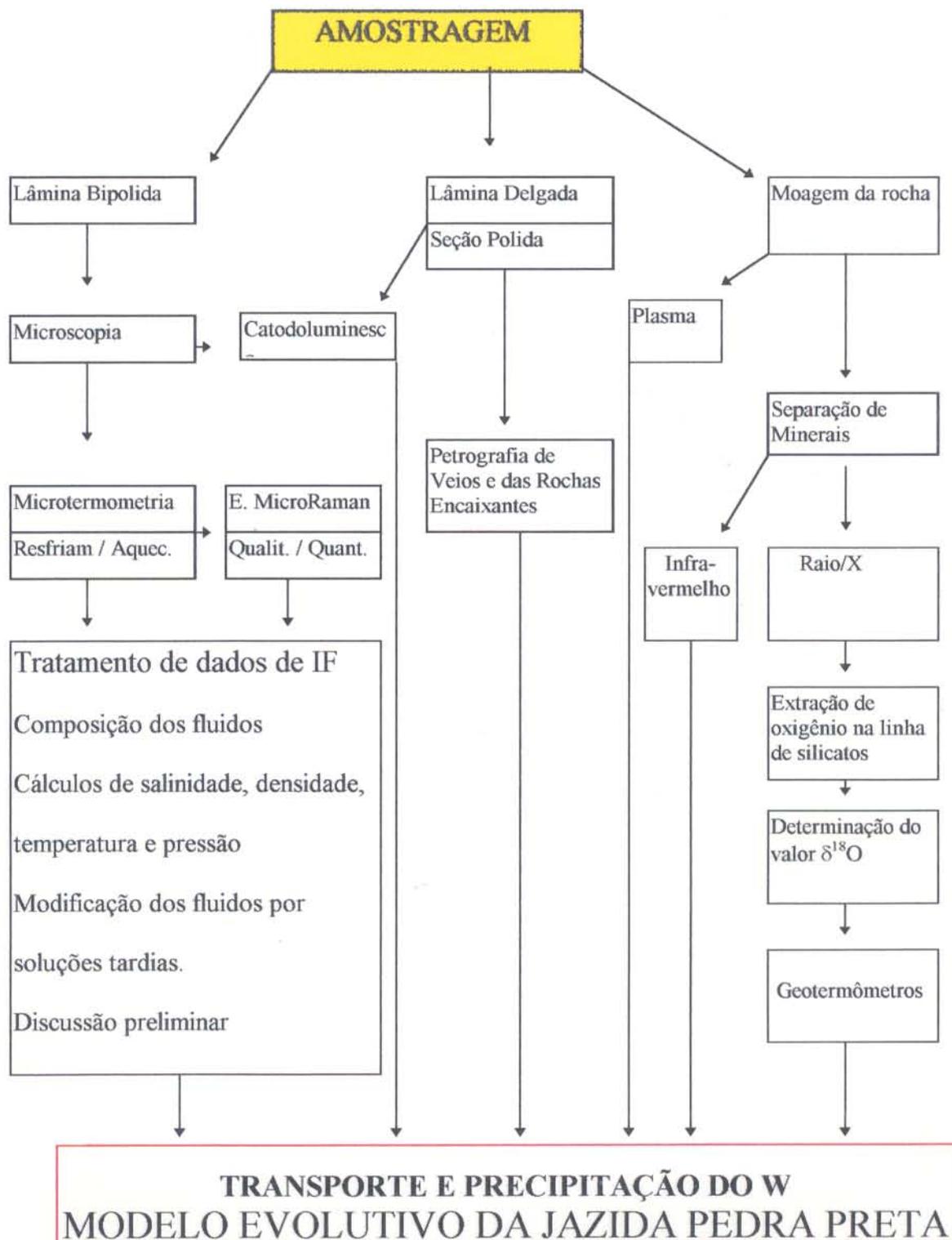


Figura 1-2 Fluxograma mostrando técnicas analíticas e etapas seguidas durante a pesquisa na jazida de Pedra Preta.

2 GEOLOGIA REGIONAL

A Província Mineral de Carajás (PMC) faz parte do Cráton Amazônico, cuja evolução se estende desde o Arqueano até o Proterozóico. Seus limites fazem-se a leste com o Cinturão Móvel Araguaia, a oeste com o rio Xingu, ao norte com a bacia sedimentar do Amazonas e ao sul com a Serra dos Gradaús. Esta vasta região foi palco de uma intensa granitogênese no final do Paleo-proterozóico, que propiciou a intrusão de vários corpos graníticos, a exemplo dos batólitos Serra dos Carajás, Cigano, Musa, Jamon e Bannach. Naquela província jazem grandes riquezas minerais de ferro, ouro, manganês, alumínio, cobre, wolfrâmio, cromo e níquel, as três primeiras hoje em fase de lavra no setor da Serra dos Carajás.

2.1 ESTRATIGRAFIA E GEOCRONOLOGIA

A região de Rio Maria (Figura 2-1A) está localizada ao sul da PMC. Alguns trabalhos, publicados nos últimos 15 anos e de caráter regional (HIRATA et al., 1982; DOCEGEO, 1988; ARAÚJO et al., 1994) referentes à PMC, abordam também a geologia daquela região. Outros trabalhos mais específicos os complementam e os atualizam, permitindo apresentar a seqüência estratigráfica apresentada abaixo para o contexto geológico de Rio Maria.

As rochas mais antigas da região, anteriormente denominadas de Complexo Xingu, são os Tonalitos Arco Verde e as rochas do Supergrupo Andorinhas. O primeiro foi estudado por ALTHOFF et al. (1991 e 1994) na região de Vila Marajoara e datado pelo método U/Pb em 2957 ± 16 Ma (MACAMBIRA & LANCELOT, 1991). São tonalitos homogêneos e equigranulares, com raras variações para quartzo-diorito e diorito. Associado a esses gnaisses, ocorre o Granito Guarantã, que anteriormente também estava incluído no Complexo Xingu. Essas rochas, deformadas e de composição monzogranítica, são provavelmente intrusivas no Tonalitos Arco Verde (ALTHOFF et al., 1991 e 1994). É de destacar que foram encontrados núcleos herdados de zircão no Granito Musa que mostraram idades próximas a 3200Ma, levando a suspeitar da existência de uma crosta mais antiga na região (MACHADO et al., 1991).

A posição temporal das rochas do Supergrupo Andorinhas é concordante com os Tonalitos Arco Verde (PIMENTEL & MACHADO, 1994). Esse supergrupo forma faixas metamórficas que contornam granitóides e guardam indícios de que foram extensos corpos compartimentados posteriormente por sucessivas intrusões graníticas. Está dividido nos grupos Babaçu e Lagoa Seca, e nele foram incluídos os *greenstone belts* anteriormente colocados por alguns autores no Complexo Xingu.

O Grupo Babaçu (unidade basal) é composto pelas formações Igarapé Encantado e Mamão. A primeira está representada por uma sucessão de derrames ultramáficos komatiíticos (dunitos, peridotitos e piroxenitos) com intercalações de formação ferrífera bandada. Já a Formação Mamão é constituída por derrames de metabasaltos intercalados com metassedimentos pelíticos (clorita xistos e quartzo-sericita xistos) e químicos (metacherts e formações ferríferas), metatufos e talco-xistos. Ocorrem, ainda, estruturas tipo lava almofadada e material *interpillow* (DOCEGEO, 1988).

O Grupo Lagoa Seca (topo) está dividido nas formações Fazenda dos Quincas e Recanto Azul. A primeira abrange um conjunto de metassedimentos clásticos (grauvacas-siltitos) que predominam sobre os químicos (formações ferríferas bandadas), intercalados com rochas básico-ultrabásicas e metavulcânicas intermediárias a ácidas. A Formação Recanto Azul é constituída por rochas metavulcânicas/subvulcânicas intermediárias a ácidas (andesitos, dacitos e riódacitos) intercaladas com metassedimentos clásticos (DOCEGEO, 1988).

Zircões dos metariódacitos de Lagoa Seca foram datados pelo método U-Pb, fornecendo idades de 2904 ± 22 Ma (MACAMBIRA & LANCELOT, 1992), que foram interpretadas como correspondentes à extrusão das lavas. Idades U-Pb em zircões de outras rochas vulcânicas do mesmo grupo foram recentemente obtidas em 2970 ± 7 Ma e interpretadas como a época de cristalização do magma original (PIMENTEL & MACHADO, 1994).

As rochas do Complexo Xingu ficaram restritas a uma faixa localizada perto da localidade de Xinguara, representada por gnaisses tonalíticos. Datações de titanitas pelo método

Pb/Pb forneceram valores de 2798 Ma, considerados como a idade do metamorfismo dessas rochas (PIMENTEL & MACHADO, 1994).

Formando parte dos terrenos granito-*greenstone* da região, também são encontrados granitóides arqueanos, alguns dos quais chegando a dimensões batolíticas como é o caso do Granodiorito Rio Maria, dos granitos Xinguara e Mata Surrão, do trondhjemitó Mogno e do Tonalito Parazônia. Xenólitos de gnaisses do Complexo Xingu observados no granito Xinguara (LEITE & DALL'AGNOL, 1994) indicam serem eles mais antigos que essa intrusão.

O Granodiorito Rio Maria revela quatro fácies: biotita-hornblenda granodiorito, hornblenda-biotita-granodiorito, biotita granodiorito e monzogranito. Tratam-se de rochas equigranulares maciças, a levemente orientadas (máficos) e com enclaves granodioríticos e dioríticos (MEDEIROS, 1987; ALTHOFF et al., 1991). Foram datadas por U/Pb, acusando idades de 2874 ± 10 Ma (MACAMBIRA & LANCELOT, 1991), 2860 Ma (MACAMBIRA & LANCELOT, 1992) e 2872 ± 5 Ma (PIMENTEL & MACHADO, 1994).

O Granito Xinguara apresenta variações faciológicas compreendendo granodioritos, monzo a sienogranitos, aplitos e pegmatitos. Já foi estudado petrográficamente e estruturalmente (LEITE & DALL'AGNOL, 1994), e datado pelo método U-Pb em 2876 ± 11 Ma (MACAMBIRA & LAFON, 1994).

O Granito Mata Surrão constitui uma maciço em que predominam as variedades monzograníticas, com gradações para granodioritos e tonalitos de distribuição aleatória. Foi datado por Rb/Sr, fornecendo idades de 2541 ± 74 Ma (DUARTE et al., 1991). Datações mais recentes, pelo método Pb/Pb, assinalaram idades de 2872 ± 10 Ma (RODRIGUES et al., 1992), em concordância com as idades do Granodiorito Rio Maria.

O Trondhjemitó Mogno é um extenso batólito composto basicamente por plagioclásio, quartzo e biotita, com hornblenda muito subordinada. Nele foram observados xenólitos de composição granodiorítica e metabasáltica comprovando sua natureza intrusiva no Supergrupo Andorinhas (DOCEGEO, 1988). Foi recentemente datado por U/Pb em titanita, fornecendo

idades de 2871 Ma, considerada, até o momento, como a melhor estimativa para a cristalização do corpo (PIMENTEL & MACHADO, 1994).

O Tonalito Parazônia é constituído por corpos compostos por plagioclásio, quartzo e biotita cloritizada (DOCEGEO, 1988). Foi datado pelo método Pb/Pb em titanita, fornecendo idades de 2858 Ma (PIMENTEL & MACHADO, 1994).

A posição estratigráfica do Grupo Rio Fresco ainda é controvertida, embora suas rochas sejam consideradas anteriores aos granitos proterozóicos. Trata-se de uma cobertura sedimentar de caráter transgressivo e de incipiente grau metamórfico. De modo geral, é constituído por metassedimentos clásticos grossos na base, passando para rochas pelíticas no topo, com contribuições químicas subordinadas (DOCEGEO, 1988). Não existem ainda datações confiáveis que precisem a idade da formação desse grupo.

Os granitos anorogênicos são corpos de dimensões variadas, que se alojaram durante o Paleo-proterozóico nas unidades lito-estratigráficas descritas. Uma revisão atualizada sobre as características desse magmatismo foi apresentada por DALL'AGNOL et al. (1994). Na região de Rio Maria, os granitos anorogênicos estão representados pelas intrusões Musa, Jamon, Marajoara, Bannach e, provavelmente, Barreiro Preto.

O Granito Musa foi estudado petrológica e petroquimicamente por GASTAL (1987). A fácies do granito que está relacionada à jazida Pedra Preta também foi estudada por SANTOS (1987). Constitui um plúton com diâmetro de 13 km aproximadamente e de caráter isotrópico. As fácies encontradas são representadas por biotita granitos leucocráticos a hololeucocráticos. Especificamente ocorrem fácies monzograníticas e sienograníticas com grande variação textural, as últimas sendo as mais expressivas. Dentro dos monzogranitos distinguiram-se quatro variedades petrográficas: biotita-anfibólio monzogranito, anfibólio-biotita monzogranito, biotita monzogranito e leuco monzogranitos. Nos sienogranitos identificaram-se as variedades anfibólio-biotita sienogranito, leucosienogranito e microsienogranito. No setor norte do maciço foram mapeados diques de dacito porfirítico, microdiorito e granito porfirítico, os quais não apresentam relações definidas com as rochas graníticas. Entretanto, o primeiro dique é claramente intrusivo no

batólito (GASTAL, 1987). Datações recentes pelo método U/Pb em zircões forneceram para esse corpo idades de 1883 ± 5 Ma (MACHADO et al, 1991).

O Granito Marajoara é um pequeno corpo intrusivo, aproximadamente circular, constituído de biotita monzogranitos porfiríticos (GASTAL, 1987). Foi datado pelo método Rb/Sr em 1724 ± 50 Ma (MACAMBIRA et al, 1990).

O Granito Jamon apresenta uma composição faciológica muito similar à estudada no Granito Musa por GASTAL (1987), o que indica que, talvez, os dois corpos tenham sido originados por procesos semelhantes. As variedades faciológicas encontradas no granito Jamon são granitos equigranulares, heterogranulares, microgranitos e granitos alásquíticos (DALL'AGNOL, 1980 e 1982). Como a única datação disponível (1601 ± 21 Ma) foi obtida pelo método Rb/Sr (DALL'AGNOL et al., 1984), a diferença de 280Ma em relação ao granito Musa, datado pelo método U/Pb, talvez não seja verdadeira, haja vista os valores Rb/Sr representarem normalmente idades mínimas e não as verdadeiras idades de cristalização.

O Granito Bannach ainda não foi bem estudado. No entanto, sabe-se que é um batólito homogêneo, de granulação grossa e textura rapakivi localizada. Não apresenta deformação e possui composição monzogranítica (DUARTE et al., 1991).

Por último, o Granito Barreiro Preto, anteriormente considerado parte do granito arqueano Xinguara, apresenta características texturais similares às dos granitos anorogênicos, tendo sido, então, com eles correlacionado (Ferreira Jr. citado por LEITE & DALL'AGNOL, 1994).

O Cinturão Araguaia ocupa o extremo sudeste da área da presente pesquisa. Possui um embasamento de ortognaisses (trondhjemitos, tonalitos e granodioritos) datados pelo método U/Pb em 2850Ma (MOURA, 1992). Também são encontradas faixas de ardósias, filitos, quartzitos e corpos de rochas máficas e ultramáficas (HASUI & COSTA, 1990).

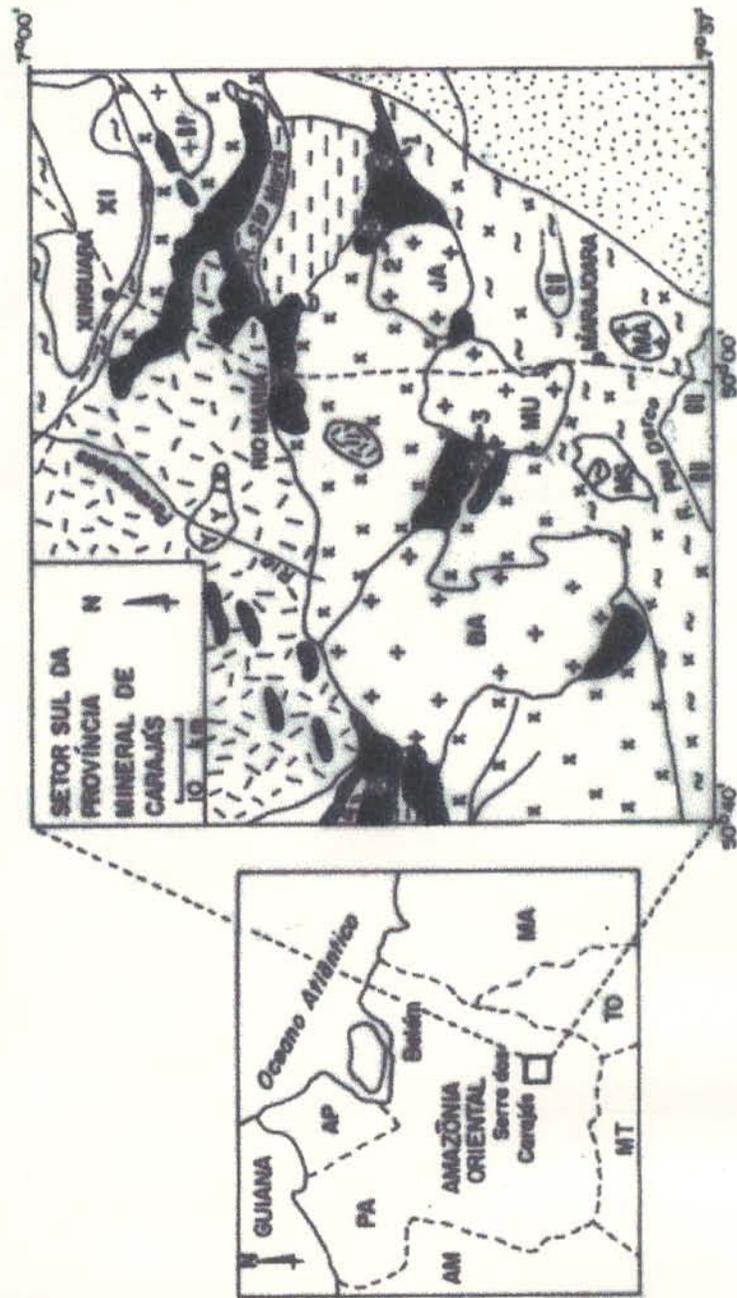


Figura 2-1A Mapa geológico regional, setor de Rio Maria

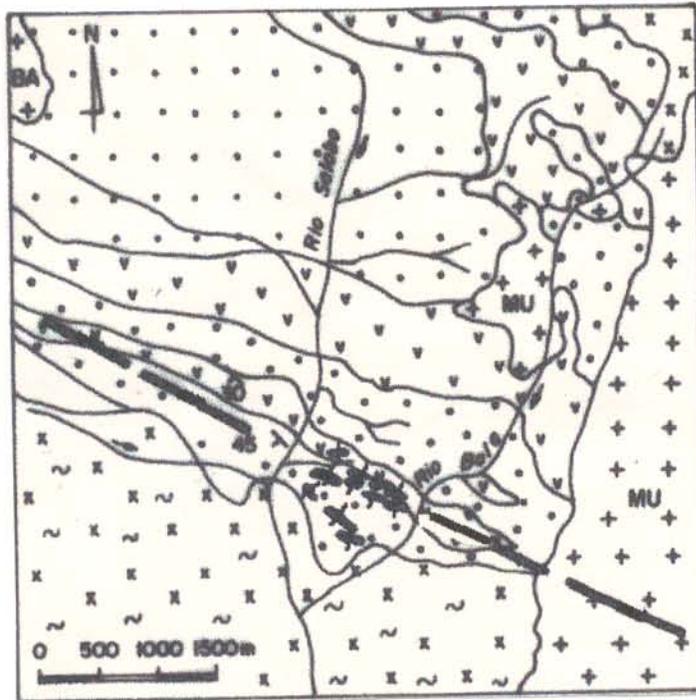


Figura 2-1B Mapa geológico do setor Pedra Preta

LEGENDA

+	GRANITOS ANOROGÊNICOS (MU: MUSA; JA: JAMON; BA: BANNACH; MA: MARAJOARA; BP: BARREIRO PRETO).	
-	GRUPO RIO FRESCO	
·	FAIXA DE DOBRAMENTOS ARAGUAIA	
Y	TONALITO PARAZÔNIA	
□	TRONDHJEMITO MOGNO	
□	GRANITOS ARQUEANOS (MS: MATA SURRÃO; XI: XINGUARA; GU: GUARANTÃ)	
X	GRANODIORITO RIO MARIA	
■	SUPERGRUPO ANDORINHAS	V
		●
		GRUPO BABAÇU
		GRUPO LAGOA SECA
~	COMPLEXO XINGU	
~X	TONALITO ARCO VERDE	

JAZIDAS MINERAIS

1. BABAÇU
2. LAGOA SECA
3. PEDRA PRETA
4. CACHOEIRINHA

OUTROS SÍMBOLOS

	VEIOS DE QUARTZO MINERALIZADOS (JAZIDA DE PEDRA PRETA)	
	RIO / CURSO D'AGUA	
	ESTRADA	FALHAMENTO

Figura 2-1 (A): Mapa da geologia regional do setor de Rio Maria, onde foram localizadas as principais jazidas minerais. (B): Mapa geológico do setor da jazida de Pedra Preta Modificado de CORDEIRO et al. (1984); SANTOS (1987); DOCEGEO (1988); ALTHOFF et al. (1991); ARAÚJO et al. (1994) e LEITE & DALL'AGNOL (1994).

2.2 CONTEXTO ESTRUTURAL

Os estudos referentes às feições estruturais de rochas da região de Rio Maria têm se concentrado principalmente no embasamento gnáissico arqueano e nos terrenos granito-*greenstone* (DALL'AGNOL et al, 1986; SOUZA et al., 1988; HUHN et al, 1988; DOCEGEO, 1988, SOUZA et al., 1990; HUHN, 1992; SOUZA et al., 1992; LEITE & DALL'AGNOL, 1994; SOUZA & DALL'AGNOL, 1994).

O embasamento gnáissico apresenta direções tectônicas orientadas segundo NW-SE e com mergulhos para SW (SOUZA et al, 1992). O terreno granito-*greenstone* abrange uma área de quase 8000 km², cuja configuração tectono-estrutural é controlada por um arranjo discreto conjugado de zonas de cisalhamento, com direções predominantes WNW e ENE. Essas zonas, caracterizadas por regime de deformação dúctil, delimitam blocos losangulares no interior dos quais as rochas aparecem pouco deformadas, e até mesmo com texturas e estruturas primárias preservadas (HUHN, 1992).

Entretanto, o relacionamento tectônico entre os conjuntos arqueanos ainda não foi claramente estabelecido. Assim, a presença dos granitóides influenciou profundamente a evolução estrutural do setor (SOUZA et al., 1988 e 1992). As feições deformacionais observadas são posteriores à colocação desses corpos. Essas deformações, de caráter regional, foram originadas por um encurtamento horizontal NNW-SSE que comprimiu os *greenstones* entre megablocos de granitóides competentes. O regime foi de transpressão dextrógira, resultando na formação de estruturas em flor positiva (SOUZA et al., 1992).

Um evento tectono-metamórfico mais tardio, ocorrido há 2.580 / 2.500 Ga (MACAMBIRA & LAFON, 1994), deve ter provocado a movimentação de blocos litosféricos, promovendo a deposição dos sedimentos Rio Fresco. Estes autores, junto a PIMENTEL & MACHADO (1994), colocam em dúvida ter sido a parte sul da Província de Carajás retrabalhada por eventos do ciclo Transamazônico.

Recentemente, COSTA et al. (1994) englobaram o setor estudado em dois compartimentos tectônicos, denominados Sul e Central. O compartimento Central corresponde à área estudada estruturalmente por HUHN (1992) e SOUZA et al. (1988 e 1992), apresentando as mesmas características descritas acima. O compartimento Sul compreende a área ao sul de Rio Maria, caracterizada pelo acamamento dos gnaisses que estão orientados preferencialmente na direção E-W. Trata-se de uma geometria resultante de forte deformação por milonitização, cuja movimentação se concentrou nas regiões de contato e gerou zonas de cisalhamento (COSTA et al, 1994). As estruturas dos granitóides arqueanos no setor de Marajoara relacionam-se a uma deformação por compressão, originando encurtamento horizontal homogêneo sub-meridiano e que não originou estruturas tangenciais (ALTHOFF et al., 1994). Os mesmos autores destacaram que essa é a deformação mais antiga reconhecida nessa parte do Cráton Amazônico, mostrando um comportamento reológico particular para esse segmento de crosta continental arqueana.

A geotectônica pós-arqueana ainda foi pouco estudada. Faltam propostas que relacionem a tectônica com os corpos intrusivos anorogênicos. A esse respeito, COSTA et al. (1990) supõem que o deslocamento de massas rochosas, acompanhado de transposição, após a formação da estrutura em flor positiva de Serra dos Carajás, teve como resultado a imbricação e a lenticularização das principais unidades litológicas.

No Fanerozóico, a região de Rio Maria funcionou como área fonte de parte dos sedimentos instalados nas bacias paleozóicas, mesozóicas e cenozóicas adjacentes (COSTA et al, 1994).

É de destacar que idades de zircão em granitos sintectônicos associados a rochas supracrustais do Cinturão Araguaia indicaram a ocorrência de um ciclo termo-tectônico de idade 700-450Ma, responsável pela evolução estrutural dessa faixa (MOURA, 1992).

2.3 MINERALIZAÇÕES

A Serra dos Carajás é bem conhecida pela diversidade de suas reservas minerais, algumas das quais já em fase de produção. As mais importantes são as jazidas de ferro das serras Norte e Sul, de ouro do Bahia (e mesmo de Serra Pelada, hoje praticamente exaurida) e de

manganês do Azul, e os depósitos de cobre e zinco do Corpo Quatro, Pojuca, de Cu(Au) do Salobo, da bauxita do platô N5 e de níquel do Vermelho.

No setor de Rio Maria, as mineralizações são menos abundantes, destacando-se a jazida de ouro de Lagoa Seca e Babaçu, e os depósitos de wolframita de Pedra Preta e Cachoeirinha. Mais a SW, está localizado o setor de Cumaru, mineralizado em Au.

A jazida de ouro de Lagoa Seca (NASCIMENTO & BIAGINI, 1988) dista 25 km em linha reta da cidade de Rio Maria. O depósito está hospedado no Grupo Lagoa Seca, estando os corpos de minério associados a um hidrotermalito composto por pirita, biotita, quartzo e plagioclásio com finas disseminações de ouro. Provavelmente a mineralização está relacionada a episódios de fraturamento e percolação de fluidos em rochas cisalhadas. O teor médio de Au é de 6,92-5,95 g/ton e as reservas foram calculadas em 1.782.520 g de ouro.

As ocorrências de ouro de Babaçu estão relacionadas a domínios transtensionais e à interseção de zonas de cisalhamento, tendo sido classificadas como do tipo lode arqueano (HUHN, 1992).

Os dados referentes ao depósito de wolframita/sulfetos de Pedra Preta serão apresentados nos próximos capítulos. A mineralização da área de Cachoeirinha situa-se a 60 km a noroeste de Pedra Preta e ocorre em estruturas filoneanas de quartzo com wolframita que recortam metassedimentos clásticos (metagrauvas, metassiltitos e metarenitos) com intercalações de rochas básicas metamorfisadas (Juarez Santos, informação verbal).

Em corpos ultramáficos, intrusivos nos sedimentos do Grupo Rio Fresco (a sudeste de Rio Maria), são também registradas mineralizações de cromita, amianto e níquel laterítico (CORDEIRO et al., 1984).

3 GEOLOGIA LOCAL

3.1 ESTRATIGRAFIA

As rochas do Supergrupo Andorinhas compõem, provavelmente junto com os gnaisses mapeados ao sul da área, os núcleos mais antigos encontrados no setor próximo a Pedra Preta (Figura 2-1).

O Grupo Babaçu , também conhecido como seqüência máfica basal, está composto localmente por derrames basálticos cobertos por “tufos básicos” (quartzo-clorita-xistos), intercalados com rochas metaultramáficas (talco-clorita/anfibólio xisto), formação ferrífera bandada e metacherts (CORDEIRO et al., 1984). Localmente foram observadas rochas escuras que composicionalmente são anfibólio-xistos de textura nematoblástica mas, macroscopicamente, é muito difícil identificar os minerais. Essas rochas seguem uma direção geral N40°W. Foram observadas, ainda, intercalações de formação ferrífera bandada compostas por 60% de magnetita, 30% de quartzo e 10% de limonita (CORDEIRO et al., 1984).

O Grupo Lagoa Seca está constituído por um pacote de arenitos e siltitos metamorfisados incipientemente. As rochas têm tonalidades claras e estão foliadas. A textura da rocha é granolepidoblástica e macroscopicamente se distinguem bandas de quartzo alternadas com filossilicatos e sulfetos, concordantes com a orientação da rocha. O quartzo chega a formar fenocristais recristalizados redondos de até 2 cm de diâmetro, com sombras de pressão bem definidas (CORDEIRO et al, 1984) e formadas por filossilicatos (mormente biotita). Localmente, os fenocristais são de plagioclásio. A direção predominante dos metarenitos é N50°SW.

Os gnaisses granodioríticos que ocorrem a SE da área representada na Figura 2-1B foram incluídos no Complexo Xingu (GASTAL,1987) e denominados embasamento granodiorítico por SANTOS (1987). Mais tarde, no mapa da DOCEGEO (1988), eles foram cunhados simplesmente de Granodiorito Rio Maria. Na área estudada praticamente não há afloramentos dos gnaisses granodioríticos. No entanto, GASTAL (1987) os definiu como biotita gnaisses, com importantes teores de microclínio.

O Granito Musa aflora em blocos localizados a leste, sudeste e nordeste da jazida (Figuras 2-1 e 3-1). A rocha foi definida por GASTAL (1987) como monzogranito, subdividindo-a nas fácies biotita-anfibólio monzogranito, anfibólio-biotita sienogranito, biotita monzogranito e leucomonzogranito, sem que fossem bem marcados os contatos entre elas. Na fácies localizada perto da Jazida Pedra Preta, o teor de biotita supera o do anfibólio, tratando-se pois de um anfibólio-biotita-monzogranito. É uma variedade de rocha não orientada, leucocrática, de tonalidade rósea a levemente cinzenta, heterogranular, em que se destacam cristais de feldspato potássico e plagioclásio, dominando sobre o quartzo, e fases máficas com baixo teor.

Perto das bordas do batólito, há registros de rochas do tipo hornfels, mas elas não foram estudadas petrograficamente (SANTOS, 1987). Essas rochas não foram encontradas durante as etapas de campo da presente pesquisa.

3.2 ESTRUTURAS

Na seqüência *greenstone* predominam faixas de direções N40°/50°W. Essas faixas estão limitadas por falhamentos de direção predominante NW, relacionados ao lineamento Seringa. Entretanto, o contato entre as rochas do *greenstone* e as rochas gnáissicas foi interpretado como resultado de falhamentos de direção WNW, também relacionados ao lineamento Seringa (GASTAL, 1987).

O Granito Musa localiza-se entre dois sistemas de fraturamentos principais, NNE e WNW-NW, os quais provavelmente estiveram ativos durante o posicionamento do plúton. A porção leste do corpo está seccionada pelo falhamento Seringa de direção WNW a NW e apresenta abundantes fraturas, preenchidas por epidoto, na fácies monzogranito (GASTAL, 1987). Também foram encontradas zonas silicificadas (e até blocos de diabásio) alinhados paralelamente ao fraturamento. Entretanto, a análise dos xenólitos nos monzogranitos sugere que o período de maior deformação antecedeu à colocação do plúton (GASTAL, 1987).

3.3 A JAZIDA DE PEDRA PRETA

A jazida de Pedra Preta possui uma superfície que não ultrapassa 1 km², estando localizada na interseção das coordenadas 7°35' de latitude sul e 50°10' de longitude oeste, perto da borda oeste do Granito Musa (Figura 2-1).

A mineralização de wolframita no setor de Pedra Preta ocorre em filões de quartzo e foi descoberta na alvorada dos anos 80, a que se seguiu a extração artesanal do minério por garimpeiros. Nessa etapa, a produção mensal média foi de 20 a 30 toneladas de concentrado de wolframita (SANTOS, 1987). Em 1982, a DOCEGEO realizou a primeira pesquisa preliminar para avaliação do depósito, e já em 1984 foram publicados os primeiros dados sobre a composição e qualidade do minério. O mesmo acusou uma baixa relação manganês-ferro, permitindo classificá-lo como ferberita. As reservas totais de minério (medidas + indicadas + inferidas) foram estimadas em 322.753t, com 3554t de WO₃ contido (teor médio é 1,10% de WO₃). A jazida foi dividida nos corpos norte e sul. O primeiro (sobre o qual foi desenvolvido o presente estudo) é o mais importante em termos de área (250 x 700m em superfície) e volume de minério (quase 90% das reservas totais). Impregnações de sulfetos (pirita, pirrotita, calcopirita, molibdenita e bismutinita) são comuns, apresentando valores econômicos de cobre (0,2%), além de ouro com prata associada (CORDEIRO et al., 1984).

No setor do garimpo afloram rochas do Supergrupo Andorinhas (Formação Lagoa Seca, Figura 3-1). Os afloramentos são escassos e as rochas dos metarenitos estão muito intemperizadas, constituindo saprólitos, que seguem direções WNW. A rocha é cortada por veios centimétricos de quartzo (Figura 3-1).

Toda a área da jazida é cortada por um fraturamento de direção NW, paralelo ao lineamento Seringa, cuja posição foi interpretada a partir de fotos aéreas (GASTAL, 1987).

A área garimpada constitui hoje um grande buraco inundado de mais de 20m de profundidade. Existe também uma importante acumulação de rejeitos. O setor está totalmente coberto por vegetação arbustiva, o que dificulta sobremaneira a localização dos afloramentos.

Deve-se destacar que o presente trabalho somente pôde ser desenvolvido graças aos testemunhos de furos de sondagem cedidos pela DOCEGEO.

Com base nesses testemunhos, constata-se que o Granito Musa está localizado a cerca de 290m de profundidade. Em superfície não foi observado o contato entre o granito e as rochas do Supergrupo Andorinhas. Porém, a mudança nas tonalidades do solo de cinzento para vermelho, nas imediações da jazida, permitiu inferir esse limite.

No perfil elaborado a partir dos tipos litológicos estudados nos furos, observam-se rochas (Figura 3-2):

- (a) do Granito Musa;
- (b) do “greisen” formado na cúpola do granito;
- (c) do metarenito do Grupo Lagoa Seca; e
- (d) metavulcânicas do Grupo Babaçu, as quais formam uma lente quase vertical.

Toda a seqüência está cortada por veios de quartzo centimétricos. Alguns atingem espessuras de até 4m, são subverticais e têm direção geral N80°W (SANTOS, 1987).

As rochas do granito e do greisen, bem como os veios de quartzo mineralizados, mapeados na jazida Pedra Preta a partir dos testemunhos de sondagem, serão descritos no próximo capítulo.

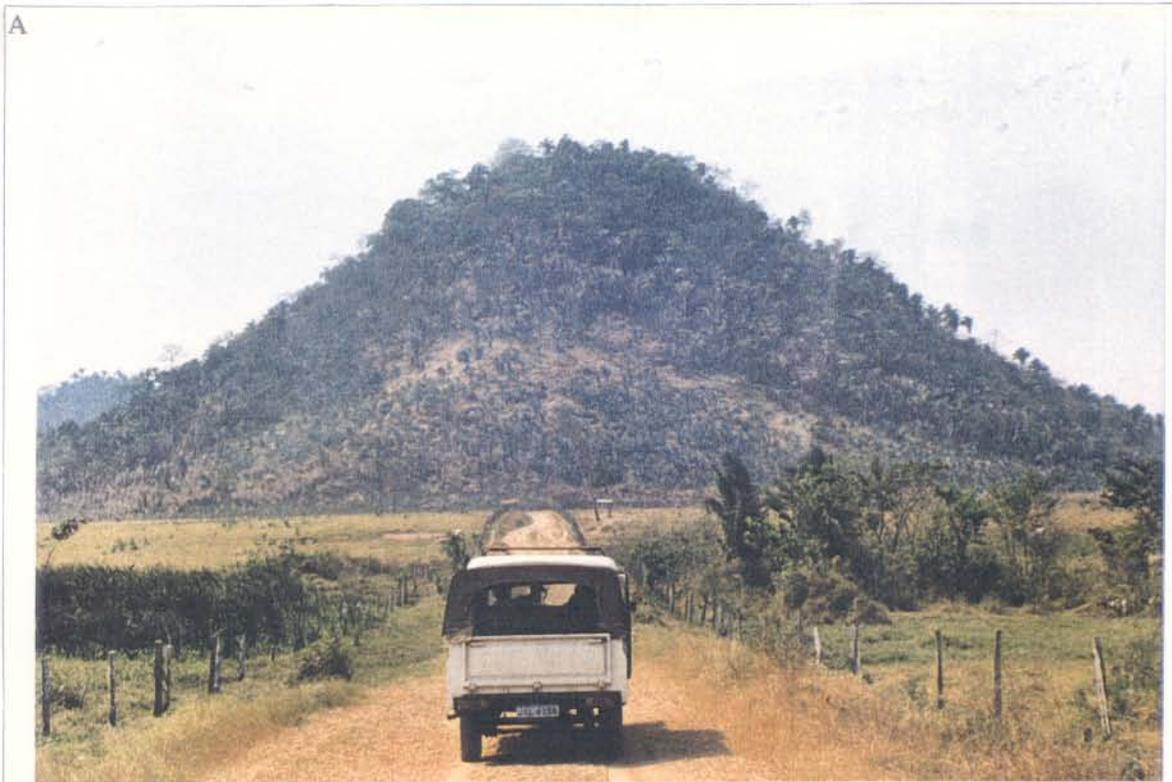


Figura 3-1 (A) Granito Musa formando morros a oeste da jazida de Pedra Preta
(B) Um dos melhores afloramentos de metarenitos (Grupo Lagoa Seca) no setor da jazida Pedra Preta (cava do garimpo). Veios de quartzo centimétricos cortam os metarenitos.

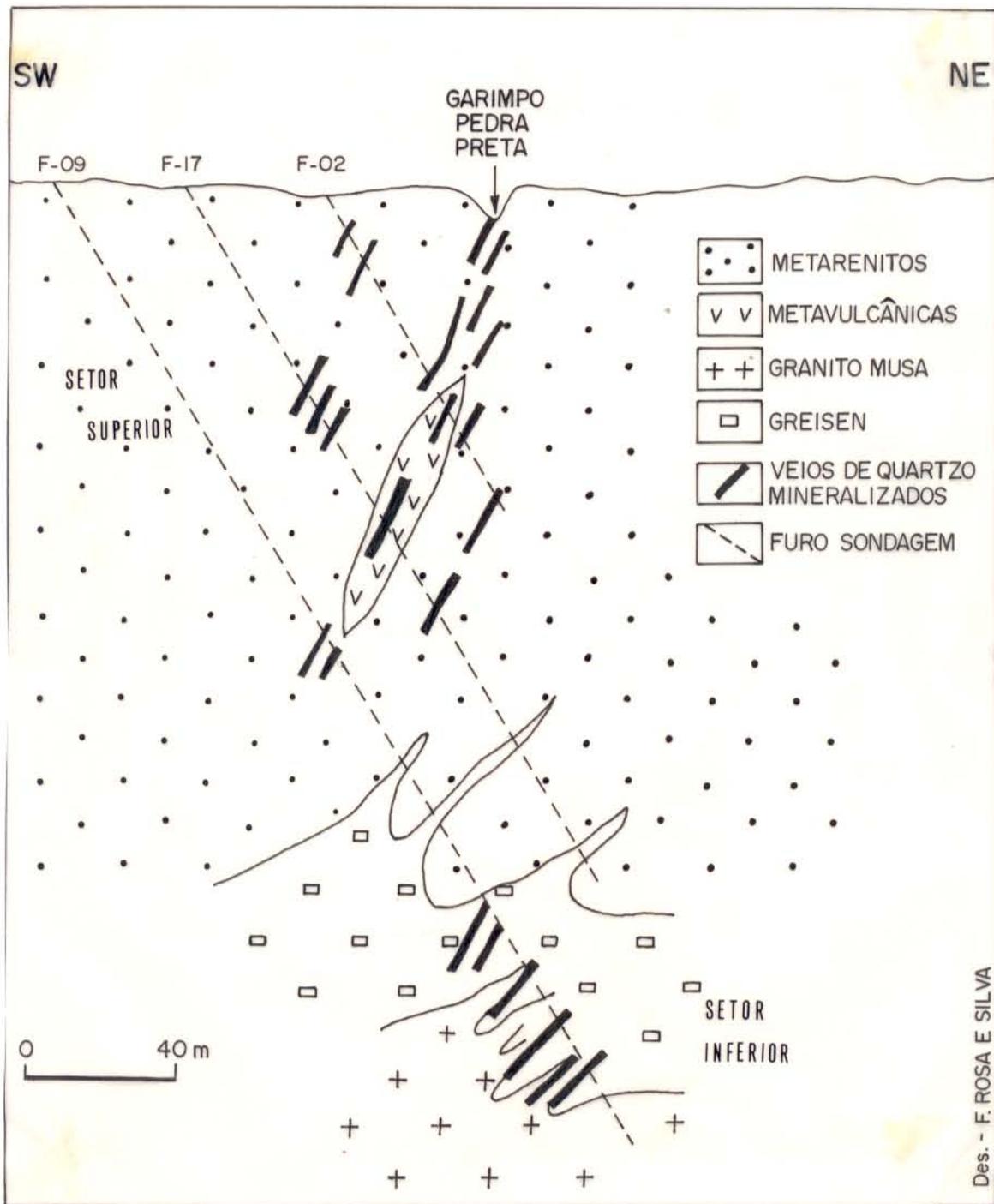


Figura 3-2 Perfil estratigráfico da Jazida Pedra Preta (elaborado a partir de furos de sondagem) apresentado por SANTOS (1987) e DOCEGEO (1988). Observe-se que a existência de um provável corpo de greisen foi inferida a partir dos dados de, praticamente, um único furo de sondagem. A existência de um greisen stricto sensu será contestada no próximo capítulo.

4. OS VEIOS MINERALIZADOS E AS ROCHAS ENCAIXANTES.

4.1 PETROGRAFIA

Os veios mineralizados que foram mapeados na jazida de Pedra Preta se encontram alojados:

- 1) no setor apical da fácies microgranito do batólito Musa;
- 2) nas rochas metavulcânicas do Grupo Babaçu; e
- 3) nos metassedimentos do Grupo Lagoa Seca;

As rochas encaixantes dos veios já foram estudadas anteriormente em trabalhos de escalas local (CORDEIRO et al., 1984; SANTOS, 1987 e GASTAL, 1987) e regional (CORDEIRO, 1982; DOCEGEO, 1988; HUHNS et al., 1988; SOUZA et al., 1988; e SOUZA & DALL'AGNOL, 1994), daí terem prescindido de maior aprofundamento, salvo aquelas localizadas próximas ou no contato com os veios hidrotermais. Estes, por constituírem o objetivo principal da tese, foram detalhados petrograficamente, o que permitiu separar distintas gerações de minerais e a seqüência paragenética dos veios. Além das características ópticas, utilizaram-se outras ferramentas para a correta identificação dos minerais como catodolumescência, difração de raio-X e inclusões fluidas (principalmente as primárias).

A seguir, apresenta-se uma síntese das características petrográficas das rochas do granito e do Supergrupo Andorinhas e, mais detalhadamente, as dos veios mineralizados.

4.1.1 Granito Musa

As amostras estudadas pertencem ao Furo 09, entre 290 e 320 m de profundidade. A rocha é um biotita-microgranito leucocrático de tonalidade rósea e textura heterogranular fina, composto principalmente por feldspato potássico, quartzo azulado, plagioclásio, biotita, clorita, opacos e acessórios como zircão, fluorita e muscovita. Não foram observados anfibólios, embora estes minerais figurem na composição modal média (Tabela 4-1) determinada por SANTOS (1987). Sua presença marca uma linha evolutiva do batólito Musa, tanto que cedem lugar

gradativamente à biotita nas fácies mais diferenciadas (GASTAL, 1987). Naquelas mais leucocráticas, o anfibólio desaparece e as proporções da própria biotita diminuem já, entretanto, como resultado da cloritização. Não foram observados indícios importantes de deformação dos minerais, daí a rocha não estar orientada. Por outro lado, foram registradas transformações tardi-magmáticas.

O feldspato potássico é o microclínio. Os cristais são subautomorfos, com dimensões inferiores a 5mm, e apresentam as características maclas em xadrez, além de eventuais inclusões de quartzo subautomorfo. Existem intercrescimentos peritíticos com albita em forma similar a "patch"-perititas. Os sinais de argilização são incipientes, mas nos locais onde se tornam mais intensos é comum desenvolver-se uma tonalidade avermelhada na rocha. O grau de argilização aumenta consideravelmente em direção ao endogreisen (Figura 4-1A). A coloração avermelhada do feldspato pode ser devida, igualmente, à oxidação e impregnação por óxido de ferro (R. Dall'Agnol, informação verbal). Foi observada a geração de albita secundária nas bordas dos cristais do feldspato potássico. As bordas dos cristais de plagioclásio, eventualmente, são substituídas por microclina, tal vez evidenciando um estágio de microclinização secundária (Figura 4-1B). Essa hipótese é reforçada pela ocorrência, pouco freqüente, de microfilonetes com microclínio (e albita?) com inclusões de quartzo, cortando cristais de quartzo. O microclínio aparece sericitizado e, menos freqüentemente, argilizado. A albita(?) não apresenta sinais claros de alteração.

O plagioclásio ocorre como cristais subautomorfos a automorfos, muito alterados à sericita, fluorita, argilominerais, clorita e carbonatos. A macla polissintética está comumente presente. Poucas vezes são nítidas as clivagens dos cristais. Esse fato, somado ao alto grau de alteração, dificultou os procedimentos ópticos para determinar o teor de anortita. Quando possível, mediram-se valores na faixa composicional do oligoclásio. Valores correspondentes à albita foram obtidos nas bordas dos cristais zonados, devido a evidentes processos de descalcificação. Foi possível, ainda, observar zoneamento normal oscilatório, em que o maior grau de alteração se observa no núcleo mais cálcico (BARD, 1985).

O quartzo forma cristais subautomorfos de dimensões que, às vezes, ultrapassam 0,5cm. Apresentam sinais de recristalização incipiente e tipo de extinção variável (paralela até ondulante) e freqüentes fraturas, cujos planos estão marcados por alinhamentos de inclusões fluidas secundárias. As bordas dos cristais aparecem freqüentemente corroídas e interdigitadas com pequenos cristais de microclina. É notável a presença de inclusões de micro-espículas birrefringentes que formam zoneamentos concêntricos e emprestam tonalidade azul-celeste aos cristais de quartzo. Sem terem sido identificadas opticamente, sabe-se, contudo, através de testes com catodoluminescência, não se tratar de rutilo, mineral encontrado normalmente em forma de espículas em quartzo.

A biotita ocorre como cristais subautomorfos, de dimensões inferiores a 1 mm. Uma incipiente cloritização altera os cristais nas bordas ou ao longo dos planos de clivagem. Observa-se, também, substituição por fluorita e, mais raramente, por sericita e titanita. Cristais de zircão e opacos (magnetita e, possivelmente, ilmenita) também aparecem associados à biotita.

A maior intensidade dos processos metassomáticos ocorre na região mais próxima aos veios mineralizados, quando então se constata uma greisenização incipiente no granito como bem demonstra a associação mineralógica presente.

4.1.2 Rochas do Grupo Babaçu

Nos furos de sondagem estudados, as rochas que compõem o Grupo Babaçu estão bastante transformadas pelos processos de greisenização. Elas são constituídas por diferentes proporções de anfibólios, plagioclásio, biotita, clorita, talco, quartzo e fases opacas. Os cristais de anfibólios são geralmente prismáticos, ocorrendo isoladamente ou em agregados com dimensões que raramente ultrapassam 1 mm. São do tipo tremolita-actinolita e hornblenda, confirmando-se estudos anteriores que os interpretaram como, em parte, resultado de processos de uralitização de piroxênios, notadamente diopsídio (SANTOS, 1987).

O plagioclásio apresenta cristais de dimensões muito variáveis (entre 0,1 mm até quase 1 cm) que mostram a macla polissintética deformada (as bandas aparecem estiradas ou quebradas).

Tabela 4-1 Composição modal média de rochas do Granito Musa

	(1)	(2)	(3)
QUARTZO	28,74	35,6	29,6
PLAGIOCLÁSIO	25,42	20,0	34,3
FELD.POTÁSSICO	45,62	37,2	26,9
MUSCOVITA	-	0,7	-
ANFIBÓLIO	0,28	-	2,0
BIOTITA		0,1	4,4
CLORITA	1,94	3,9	0,4
ACESSÓRIOS		2,4	2,4

(1) Granito Musa, valor modal médio das amostras estudadas na Jazida de Pedra Preta (SANTOS, 1987).

(2) Granito heterogranular, Jazida de Pedra Preta (GASTAL, 1987).

(3) Fácies anfibólio biotita monzogranito de GASTAL (1987). Trata-se da fácies dominante no setor oeste do batólito, nas proximidades da Jazida de Pedra Preta

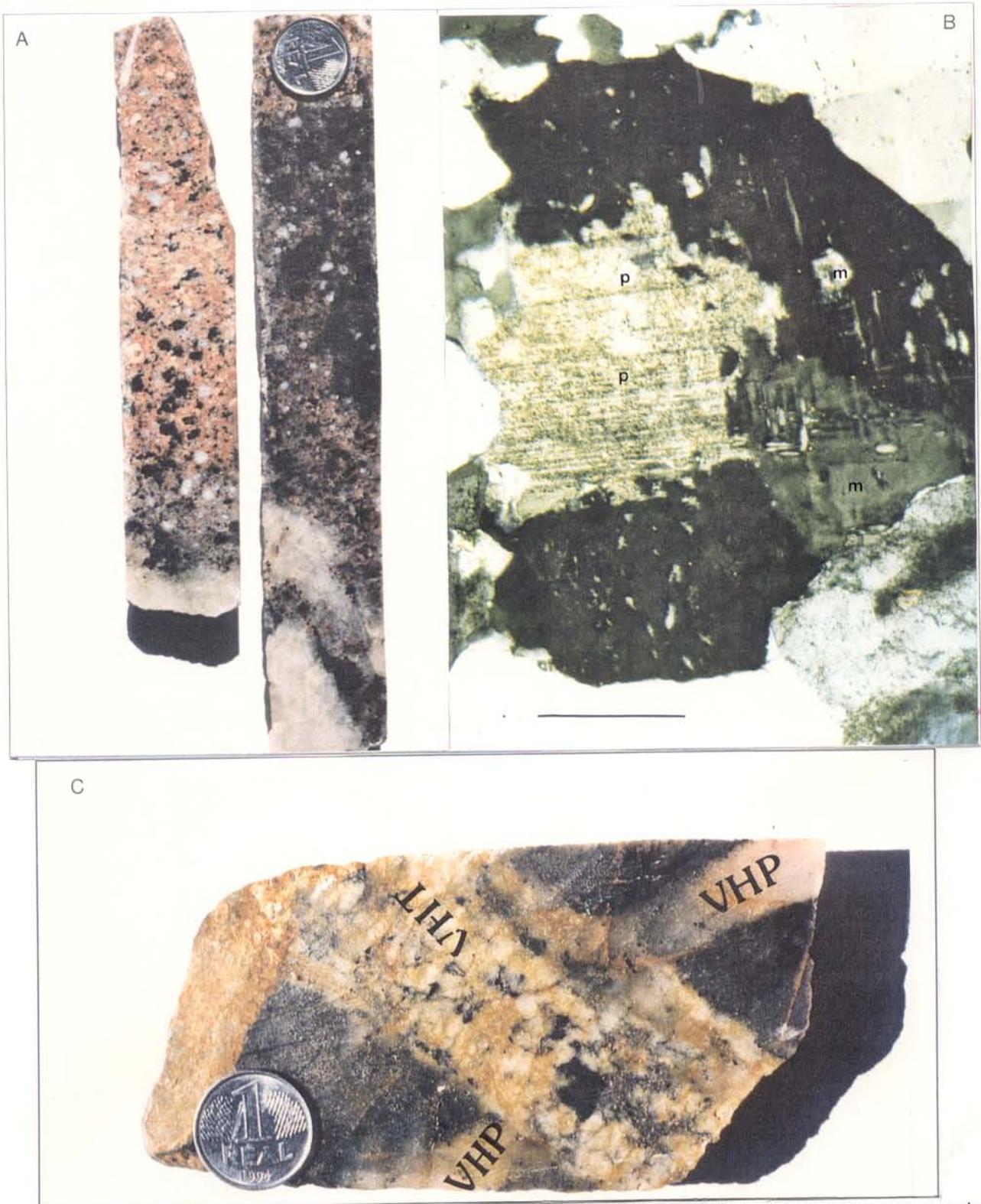


Figura. 4-1 (A) Testemunho de sondagem mostrando o granito avermelhado devido à argilização ou presença de óxidos de ferro no FK. A rocha aparece cinzenta nos setores greisenizados, onde se destacam os cristais de quartzo ígneo azul; (B) Fotomicrografia mostrando cristal de plagioclásio (p) do granito alterando para microclina (m); barra: 1 mm. (C) Testemunho de sondagem mostrando VHT cortando VHP. No VHT, os cristais pretos são de wolframita, os amarelos de topázio, e o branco de quartzo. Barra: 1 mm.

Observa-se com frequência uma íntima associação com quartzo em que os cristais de ambos minerais aparecem interdigitados. Foi observada sericitização incipiente em vários cristais e essa alteração aumenta com a proximidade dos veios hidrotermais. A composição é aproximadamente An₁₀ (limite albita-oligoclásio). Opticamente, devido à deformação, foi quase impossível observar a clivagem do plagioclásio.

A biotita chega a constituir um mineral essencial em várias lâminas. Formam palhetas superpostas umas às outras, de dimensões quase milimétricas.

Os minerais opacos encontrados são principalmente pirita e calcopirita, que chegam a formar microveios. CORDEIRO et al. (1984) e SANTOS (1987) também constataram nessas rochas a presença de talco (minessotaíta) e disseminações de magnetita, goethita e hematita.

4.1.3 Rochas do Grupo Lagoa Seca

Os metarenitos do Grupo Lagoa Seca aqui estudados mostram predominantemente tonalidades cinza-esbranquiçada, branco acinzentada até branco amarelada. A textura predominante observada é granoblástica e os minerais essenciais são quartzo, filossilicatos e sulfetos (e, em determinados setores, plagioclásio). Eventualmente, perto dos veios, encontram-se topázio, fluorita, clorita, turmalina e wolframita(?).

Todos os minerais estão orientados. O quartzo é o principal constituinte, mostrando cristais com extinção ondulante e dimensões inferiores a 100 µm que se acham totalmente recristalizados e não apresentam luminescência. Nos espaços intersticiais encontram-se eventualmente topázio e filossilicatos, cujas proporções aumentam com a proximidade dos veios hidrotermais. O quartzo forma também veios que serão detalhados na seção 4.1.4.

Os filossilicatos formam bandamentos quase paralelos, entre os quais se dispõem os cristais de quartzo. A biotita apresenta um forte pleocroísmo marrom-amarelo mostarda. Altera-se normalmente para clorita. As dimensões dos cristais de sericita e biotita nunca ultrapassam 1 mm e dispõem-se frequentemente em faixas quase monominerálicas. Nessas faixas foi constatada a

presença de ocasionais cristais de turmalina (schorlita?) que formam agregados colunares, sendo pleocróicos (verde oliva-amarelo) e fortemente birrefringentes.

O plagioclásio aparece imerso na matriz quartzo-filossilicática. Entretanto, freqüentemente são encontrados cristais (fortemente saussuritizados) formando “olhos” englobados por filonetes de micas. A composição média do plagioclásio é An₁₂ (oligoclásio).

Em locais muito fraturados, foram encontrados microveios de calcita, que atingem até 2mm de espessura. Esses filonetes são tardios e cortam o conjunto de quartzo + filossilicatos. O topázio e as fases opacas observados nessas rochas serão melhor detalhados no próximo ítem.

4.1.4 Veios mineralizados

Na jazida de Pedra Preta foram identificados três tipos de veios hidrotermais mineralizados. O primeiro, denominado veio hidrotermal precoce (VHP), de provável filiação metamórfica, é, pelas relações de campo, anterior ao posicionamento do batólito Musa. Portanto, os VHP não têm vinculação com o granito na sua denominação. Esses veios apresentam-se muito deformados e são compostos de quartzo (>90%) e subordinadamente de topázio, sulfetos e micas. O segundo tipo, veio hidrotermal tardio (VHT), é relacionado, em parte, à intrusão do granito, está pouco deformado e é composto principalmente de quartzo (mineral dominante), wolframita, topázio, micas + fluorita e sulfetos, ordem esta que indica, em linhas gerais, a seqüência paragenética (Figura 4-2). O terceiro e último tipo a se formar, veio hidrotermal final (VHF), corta os dois anteriores e é constituído principalmente de quartzo, clorita, sulfetos e carbonatos.

4.1.4.1 As diferentes gerações de quartzo

Para facilitar a descrição deste mineral nas distintas rochas existentes na jazida foram reconhecidas as seguintes gerações (Figura 4-2), listadas abaixo em escala temporal ascendente:

Quartzo 1: é o quartzo dos VHP relacionados aos metarenitos;

Quartzo 2: corresponde ao quartzo do granito Musa;

Quartzo 3: é aquele presente nos VHT;

VHP: Veios hidrotermais precoces. Relacionados aos metarenitos. Formaram-se antes do posicionamento do granito Musa

VHT: Veios hidrotermais tardios. Formaram-se logo após o posicionamento do granito Musa.

VHF: Veios hidrotermais finais. São os veios mais tardios. Posteriores aos VHT.

TEMPO →

	VHP	Granito MUSA	VHT	VHF
QUARTZO	xx(1)xx	xx(2)xx	xx(3)xx	xxx(4)xxxx ?xx(5)xxx
WOLFRAMITA			xxxxx	
HEMATITA			xxxxx	
TOPÁZIO			xxxxx....	
FLUORITA			..xxxxxxxx.	
SERICITA		xxxxxxxx	
CLORITA			?xxxx..
SULFETOS				?xxxx?.....
CARBONATOS				xxxxx ?

Figura 4-2 Seqüência Paragenética dos Veios Mineralizados da Jazida de Pedra Preta. (1 a 5): gerações de quartzo

Quartzo 4: corresponde à primeira geração de quartzo dos VHF; e
Quartzo 5: é a segunda geração de quartzo dos VHF.

4.1.4.2 Veios hidrotermais precoces (VHP)

Esses veios foram estudados em testemunhos das rochas do Grupo Lagoa Seca (Furos de sondagem 02, 05 e 09, vide anexo). Apresentam espessuras que variam de poucos milímetros até 10 cm e são constituídos apenas pela geração de quartzo 1, fato este confirmado pelo estudo de inclusões fluidas. Na interseção com os VHT é comum observar-se sinais de greisenização, haja vista a ocorrência de grandes quantidades de sericita e topázio.

O componente principal dos veios é quartzo (Figura 4-1C), cujos grãos estão recristalizados e arranjados em textura granoblástica com dimensões que raramente ultrapassam 1 mm. A extinção é ondulante (característica de quartzo metamórfico) e os contatos intercrystalinos são principalmente retos, embora também tenham sido observados contatos lobulados e de interpenetração.

A sericita constitui cristais tabulares ou escamosos com dimensões até de 1 mm. É comum formarem alinhamentos ou filonetes orientados longitudinalmente ao veio. A alteração para clorita (de cor de interferência cinza) é frequente. Associados à sericita encontram-se grãos de sulfetos (pirita e calcopirita) de evidente caráter tardio na seqüência paragenética.

O topázio, que ocorre somente nas imediações da interseção com os VHT, provavelmente relacionado geneticamente aos mesmos. Apresenta cristais de formas variadas, destacando-se as quase-ameboidais de dimensões sempre inferiores a 1mm. Mostra comumente alteração para material micáceo (biotita?, siderofilita?) e inclusões subarredondadas de quartzo. SANTOS (1987) descreve, associados ao topázio, minerais de "alto relevo e diafanidade variável", de cor esverdeada identificados como wolframita, a qual, entretanto, não foi observada no presente estudo.

Esses veios precoces talvez representem remobilizações de sílica em resposta a processos de deformação sofrido pelos arenitos. A forma de lentes alongadas que eles apresentam decorre possivelmente da deformação dúctil que atuou sobre essas rochas.

4.1.4.3 Veios hidrotermais tardios (VHT)

Os VHT resultaram originalmente do preenchimento de planos de fraturas abertas pelo alojamento e resfriamento da intrusão Musa, tendo sido, posteriormente, modificados por fluidos carbônicos como será descrito no capítulo 5. Os VHT foram originados em várias etapas, ao longo de fraturas, seguramente relacionadas a processos sucessivos de abertura e posterior preenchimento dos planos. Algumas feições observadas (quartzo deformado, redes de fraturas suturadas) correspondem a eventos de fraturamento transitorios (MC. CAIG, 1988).

A distribuição espacial dos VHT na jazida de Pedra Preta, com base nos furos de sondagem amostrados, revela duas concentrações distintas separadas por um hiato de cerca de 50m. A mais profunda (entre 260 e 210m) corta a cúpula do granito, greisenizando as paredes dessa rocha. A outra, observada desde a profundidade de 160m até a superfície, está inteiramente contida em rochas do Grupo Lagoa Seca e em eventuais lentes do Grupo Babaçu. Via de regra, constata-se a presença de halos de greisenização acompanhando as paredes dos veios que raramente ultrapassam 3cm de espessura. Os VHT são veios zonados, ora aproximadamente simétricos (Figura 4-1C), ora de disposição totalmente assimétrica. Em determinados filões observa-se que houve movimento relativo ao longo de planos de fratura dando origem a microfilonetes de textura granoblástica, que podem ocupar tanto as bordas como também as porções centrais dessas estruturas.

O quartzo (mineral predominante) ocorre em duas gerações. A primeira está representada por eventuais inclusões de dimensões inferiores a 0,5mm dentro de cristais de quartzo do próprio VHT. Essas inclusões foram encontradas em setores onde os veios cortam as rochas do Grupo Lagoa Seca, a profundidades entre 40 e 50 m, e provavelmente representem cristais “herdados” do metarenito ou mesmo dos VHP. Apresentam bordas arredondadas, contrapondo-se, assim, às inclusões de quartzo euédrico tardio que preenchem núcleos de

corrosão. Para diferenciá-lo das outras gerações, o quartzo dessas inclusões foi equiparado ao quartzo 1, que compõe os VHP.

A outra geração (quartzo 3) apresenta cristais interdigitados e com extinção ondulante, semelhantes aos que se observam no Granito Serra dos Carajás (RIOS & VILLAS, 1991). O grau de recristalização observado neste mineral é muito variável. Existem tanto faixas altamente recristalizadas, com grãos de dimensões inferiores a 1mm, como também setores onde a deformação foi bem menos intensa, nos quais os cristais estão mais bem preservados, têm extinção ondulante ou quase homogênea e as dimensões podem chegar até 5 mm. Normalmente esse tipo de quartzo ocupa a porção periférica dos veios mais ou menos simétricos. Em outros veios é possível encontrá-lo nos setores centrais, associado a topázio e wolframita. A característica petrograficamente distintiva desse quartzo (com relação às outras gerações) é o caráter altamente leitoso, embora em vários casos tenha sido a tipologia das IF que permitiram diferenciar quartzo 3 do 4.

Os cristais de wolframita são posteriores ao quartzo 3. Embora falte posicionar o momento exato em que ela começou a precipitar, sua formação coincide com a deposição da hematita (SANTOS, 1987). Na wolframita, observam-se microvenulações de topázio, fluorita e quartzo tardio (Figura 4-3A) que, às vezes, podem ser confundidas com inclusões. Essas feições são produto da existência de numerosas fraturas, agora suturadas, nos cristais de wolframita, por onde circularam as soluções que precipitaram aqueles minerais. É nos veios localizados entre 160m e a superfície que foram encontradas as ocorrências mais importantes de wolframita com cristais de forma prismática que podem atingir 2cm de comprimento. Na verdade, o teor deste mineral diminui com a profundidade, tanto que nos microveios que cortam rochas do granito greisenizado não são encontradas senão pontuações de wolframita (SANTOS, 1987). Alguns cristais em lâmina delgada apresentam forma hexagonal e outros, principalmente nos veios que atravessam rochas metavulcânicas, apresentam coronas de topázio (Figura. 4-3B) e estiramento incipiente que é extensivo aos outros minerais. Frequentemente é observada a alteração para scheelita e carbonatos, predominando a primeira que é reconhecida pelas características reflexões internas que apresenta quando estudada sob luz refletida. O estudo por raio-X permitiu quantificar a percentagem de minerais de alteração na wolframita, a qual não alcança 12% de seu volume.

O topázio é um mineral subordinado, mas localmente pode ser a fase mais abundante depois do quartzo. Os cristais apresentam formas muito variadas, sendo mais freqüente a quase-ameboidal e as anastomosadas, principalmente quando englobam cristais de quartzo 3 e wolframita. É comum observar-se alteração para micas ao longo dos fraturamentos dos cristais e, também, finas coronas micáceas nas bordas. O estudo por catodoluminescência mostrou que existem diferenças entre os cristais de topázio dos setores superior e inferior da jazida. No topázio desse último setor, encontrado no granito greisenizado, os cristais apresentam zoneamentos e tonalidades não observados no topázio estudado nos VHT que cortam as rochas do Supergrupo Andorinhas. A principal diferença tem a ver com teores distintos de determinados elementos traços, que são responsáveis pelas variações cromáticas observadas nos cristais das duas gerações ao serem expostos à catodoluminescência (N. Gomes, informação verbal).

Fluorita ocorre preenchendo espaços entre cristais de quartzo, wolframita e topázio como agregados subarredondados ou herdando a forma dos espaços preenchidos. Os cristais aparecem muito fraturados e apresentam inclusões de quartzo 3 e de topázio. Mostram cores azuladas e violáceas e não ofereceu boa resposta nos estudos por catodoluminescência. O posicionamento deste mineral na seqüência paragenética somente foi possível com o auxílio do estudo das inclusões fluidas

A sericitização começou pouco antes da precipitação de fluorita. Em determinados setores da jazida, principalmente naqueles mais afetados pelos processos de greisenização, a sericita chega a ser o segundo constituinte mais abundante dos veios. Suas palhetas são incolores, levemente pleocróicas e alteradas para clorita. O tamanho não ultrapassa 1 mm nos veios, embora em suas paredes (onde esta mica chega a formar verdadeiros envoltórios) sejam encontrados cristais de até 0,5 cm. Foi encontrada mica (flogopítica ou siderofilítica) que será detalhada na seção 4.2.1.

Os sulfetos, minerais tardios também encontrados nesses veios, serão descritos junto aos VHF, por serem minerais de precipitação tardia.

4.1.4.4 Veios hidrotermais finais (VHF)

Esses veios representam os últimos estágios de precipitação hidrotermal na jazida Pedra Preta e, como apontam as estimativas de pressão (item 5-10), devem ter sido formados a profundidades bem menores que os VHT, portanto após longo período de erosão que se seguiu ao alojamento do Granito Musa. Eles também ocorrem ao longo de planos de fratura e são muito subordinados quando comparados com os VHT. Formam filonetes de espessura milimétrica, sendo o quartzo 4 e 5, clorita (será descrita na seção 4.2.1), sulfetos e carbonatos os principais minerais. A cloritização observada nas rochas da jazida Pedra Preta é, assim, ligada ao evento hidrotermal que gerou os VHF. Ao cortarem os halos greisenizados do granito, eles também mostram cristais de plagioclásio que provavelmente faziam parte das rochas encaixantes. A relação temporal entre a fluorita e o quartzo 4 aí presentes não é clara, mas os dados de inclusões fluidas indicaram ser esse haleto mais precoce.

O quartzo 4 é o principal constituinte dos veios. Também foi encontrado pontualmente como mineral tardio (em intertícios) no corpo dos VHT. Apresenta cristais quase-euédricos (poligonais) de extinção reta e dimensões de até 1 mm. Quando as bordas não são retas e há interdigitação com o quartzo 3, fica difícil discriminar os dois tipos. As feições distintivas do quartzo 4, com relação ao da terceira geração são: (a) caráter pouco leitoso; (b) inclusões, pouco freqüentes, de wolframita; e (c) ausência de inclusões fluidas com fases carbônicas. Mesmo com a técnica da catodoluminescência, não foi possível distinguir opticamente quartzo 3 de quartzo 4.

Os sulfetos, os carbonatos e o quartzo 5 representam os últimos estágios de precipitação mineral na jazida de Pedra Preta. Nessa fase, os minerais mais abundantes são calcopirita (Figura 4-3C) e pirita, que nos veios menos profundos originaram concentrações importantes. A minerografia revelou que a calcopirita costuma englobar cristais de pirita ou mantém contatos irregulares com ela. Nos veios do domínio metavulcânico foram observados cristais de molibdenita(?) que formam palhetas ou bastões na interface wolframita-quartzo. SANTOS (1987) ainda observou a substituição da pirita por calcopirita, marcassita, pirrotita, esfalerita e bismutinita. Também estudou cristais de magnetita preenchendo zonas de fratura, sem

manter relações de contato direto com os demais minerais de minério, sugerindo tratar-se de um produto de remobilização.

O quartzo 5 está representado por microcristais euédricos precipitados em espaços abertos formando drusas. São muito pouco freqüentes e não apresentaram inclusões fluidas. Ocorrências locais de carbonatos tardios também foram parte do estágio final da precipitação mineral.

4.2 ALTERAÇÕES PRODUZIDAS NAS ROCHAS ENCAIXANTES PELAS SOLUÇÕES QUE PRECIPITARAM OS VHT E VHF

Os fluidos que formaram os VHT e VHF originaram, nas paredes das rochas encaixantes, halos de alteração que modificaram parcialmente a paragênese mineral anteriormente existente. Nos halos dos VHT há evidências de processos de greisenização, cujos produtos são muito semelhantes, independentemente do tipo de rocha encaixante, figurando como minerais predominantes os filossilicatos, quartzo e minerais de flúor. A estreita relação espacial entre os VHT e os envelopes de greisenização, a falta de greisens típicos - o que se observa são rochas graníticas parcialmente alteradas - e a ocorrência da mesma assembléia metassomática em rochas de distintas composições indicam que os processos de greisenização estão vinculados estritamente à formação daqueles veios. O escape dos fluidos pelas fraturas devem ter impedido que eles ficassem represados na cúpola do granito por tempo suficientemente longo para gerar bolsões de greisen.

O termo greisenização, como aqui usado tem, assim, significado limitado e bem poderia ser substituído por alteração sericítica.

4.2.1 Greisenização no Granito Musa

Nas paredes dos VHT que cortam a cúpola do granito a greisenização foi favorecida pelos espaços abertos por fraturamento hidráulico. As soluções aquosas, que circularam por essas fendas, alteraram o granito originando uma rocha clara, levemente acinzentada, composta por

quartzo, filossilicatos, feldspatos e, muito subordinadamente, topázio, fluorita, sulfetos, titanita(?) e carbonatos.

Destacam-se, na massa do granito greisenizado, cristais de quartzo azulado bem fraturados que sobreviveram ao processo metassomático (Figura 4-1A). Apresentam extinção levemente ondulante e estão contornados por cristais de micas. A outra variedade de quartzo encontrada é o tipo 3, que formou os VHT.

Dados difratométricos sugerem a presença de uma mica com alta fração flogopítica, que ocorre associada à sericita e altera à clorita. Porém deve considerar-se a possibilidade de tratar-se de siderofilita. Essa mica forma cristais tabulares, levemente pleocróicos (amarelados até incolores), com extinção paralela. Suas cores são bem menos intensas que as da biotita. A presença de mica magnésiana em setores greisenizados já foi reportada anteriormente (AHMAD, 1989). Entretanto essas propriedades óticas também coincidem com as da siderofilita, mica muito comum em greisens.

A sericita ocorre em diferentes formas, predominando as palhetas, os cristais alotriomorfos e, subordinadamente, as rosetas. Já a clorita substitui a mica flogopítica (e/ou siderofilita) e a sericita, estando ligada ao evento hidrotermal superimposto que gerou os VHF. Nas paredes dos veios os processos de cloritização chegam a ser muito intensos localmente (Figura 4-4D). As características óticas indicam tratar-se, provavelmente, de penninita. Esses três filossilicatos formam verdadeiros “envoltórios” ao longo dos veios.

O plagioclásio é a albita com composição em torno de An_{09-10} . Os cristais apresentam a característica macla polissintética, que aparece deformada. Foram observados sinais muito freqüentes de alteração para sericita, topázio (Figura 4-3E), fluorita, clorita e, raramente, epidoto. A presença de cristais de microclínio é um tanto rara nas lâminas estudadas e, quando ocorre, este mineral ocorre muito sericitizado. A relação temporal entre microclínio e albita dá margem à ambigüidade. Foi observado um pequeno cristal de microclínio muito alterado, contornado por um anel de albita. Essa feição constitui a única evidência da provável precocidade do FK. No geral,

não foi possível determinar se os ocasionais cristais de microclínio presentes eram primários ou metassomáticos.

O topázio ocorre subordinadamente em cristais anedrais de até 0,5 cm de comprimento. Quando estudados por catodoluminescência, ficaram ressaltados zoneamentos cromáticos jamais vistos com o microscópio petrográfico convencional. Inclusões de quartzo tardio são comuns. O topázio apresenta alterações para sericita e fluorita. A fluorita também aparece ocupando espaços entre as micas e apresenta tonalidades que variam de violeta (predominante) a verde claro.

4.2.2 Greisenização nas rochas do Grupo Babaçu

Ao redor dos VHT, quando estes cortam as rochas metavulcânicas, originou-se uma delgada faixa de alteração. Ela é caracterizada pela presença maciça de sericita, mica flogopítica e clorita, que formam um envoltório ao longo do veio. Sericita e mica flogopítica (e/ou siderofilita) formam palhetas e microagregados, semelhantemente ao observado no setor do granito greisenizado. Estas micas também ocorrem nas rochas encaixantes distanciadas dos veios, onde precipitaram pela ação de fluidos que ocuparam microfraturas irradiando-se da estrutura principal. Junto com elas, e disposta intersticialmente entre seus cristais, pode-se encontrar fluorita em quantidades pouco maiores as observadas no granito greisenizado. O quartzo 3, encontrado nos envoltórios, está recristalizado e fraturado, aparecendo como cristais interdigitados de dimensões inferiores a 1 mm, que mostram extinção ondulante. Também foram encontrados cristais de quartzo 4 e, eventualmente cristais de plagioclásio em grande parte sericitizados.

4.2.3 Greisenização das rochas do Grupo Lagoa Seca

Os halos de greisenização dos VHT que cortam os metarenitos apresentam características muito similares aos das rochas anteriores. Foi observado um envoltório quase monominerálico de sericita (e mica flogopítica) em redor dos veios. Ocasionalmente observa-se alteração para clorita. O topázio é pouco freqüente, porém quando aparece forma cristais de até 0,5mm. Também foram observados cristais intersticiais de fluorita.

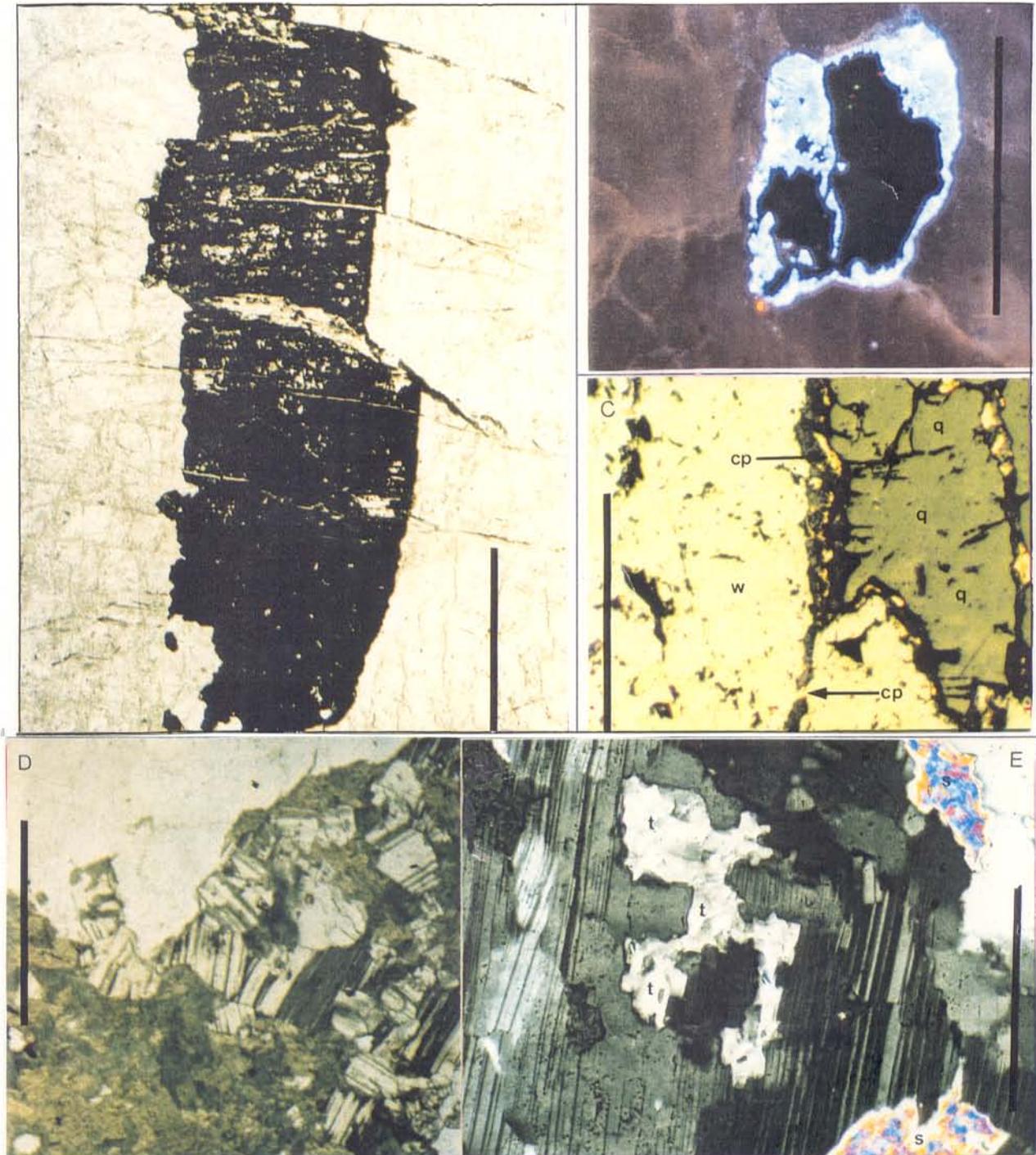


Figura 4-3 (A) Fotomicrografia mostrando cristal de wolframita em VHT deformado pelo fraturamento. Os planos de fratura foram preenchidos por quartzo 4 (VHF). A wolframita altera para scheelita.; (B) Fotomicrografia mostrando as coroas de topázio envolvendo cristais de wolframita. As cores do topázio (azuis) são devidas à luminescência originada no mineral durante o estudo por catodoluminescência; (C) Fotomicrografia mostrando seção polida do VHT onde estão presentes cristais de wolframita (W), calcopirita (cp) e quartzo (q); (D) Fotomicrografia mostrando a cloritização das micas do granito greisenizado, nas paredes dos VHT; (E) Fotomicrografia mostrando cristais de albita no granito greisenizado. Os mesmos alteram para topázio (t) e sericita (s). O quartzo foi identificado com a letra (q) Observar as maclas deformadas. Barra: (A): 1mm; (B, C, D, E): 0,5mm.

4.3 SÍNTESE DOS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL

Os processos metassomáticos de alteração tardi-magmática e pós-magmática serão analisados com maiores detalhes mais adiante. Os primeiros são de importância limitada na evolução do granito. Ainda assim, somente com base na petrografia, é possível fazer uma enumeração prévia dos estágios de alteração que acompanharam e sucederam o resfriamento do plúton. Esses processos são:

A) Tardi-magmáticos

- a) Saussuritização dos plagioclásios; na biotita deve ter ocorrido liberação de ferro e titânio(?) originando os óxidos correspondentes;
- b) Microclinização;
- c) Albitização; e
- d) Silicificação.

B) Pós-magmáticos

- d) Silicificação (precipitação de sílica ao longo das fraturas, tanto no granito greisenizado como nas rochas encaixantes);
- e) Metassomatismo de flúor, originando assembléias de topázio + fluorita;
- f) Sericitização;
- g) Cloritização;
- h) Sulfetação e carbonatação.

As seguintes observações levaram a contestar a formação de um greisen *stricto sensu* na cúpola do Granito Musa, a profundidades entre 240 e 300 m (Furo 09):

- (a) as amostras provêm de um único furo, o que impede ter uma clara noção espacial da abrangência do setor greisenizado e da abundância relativa dos veios no mesmo;

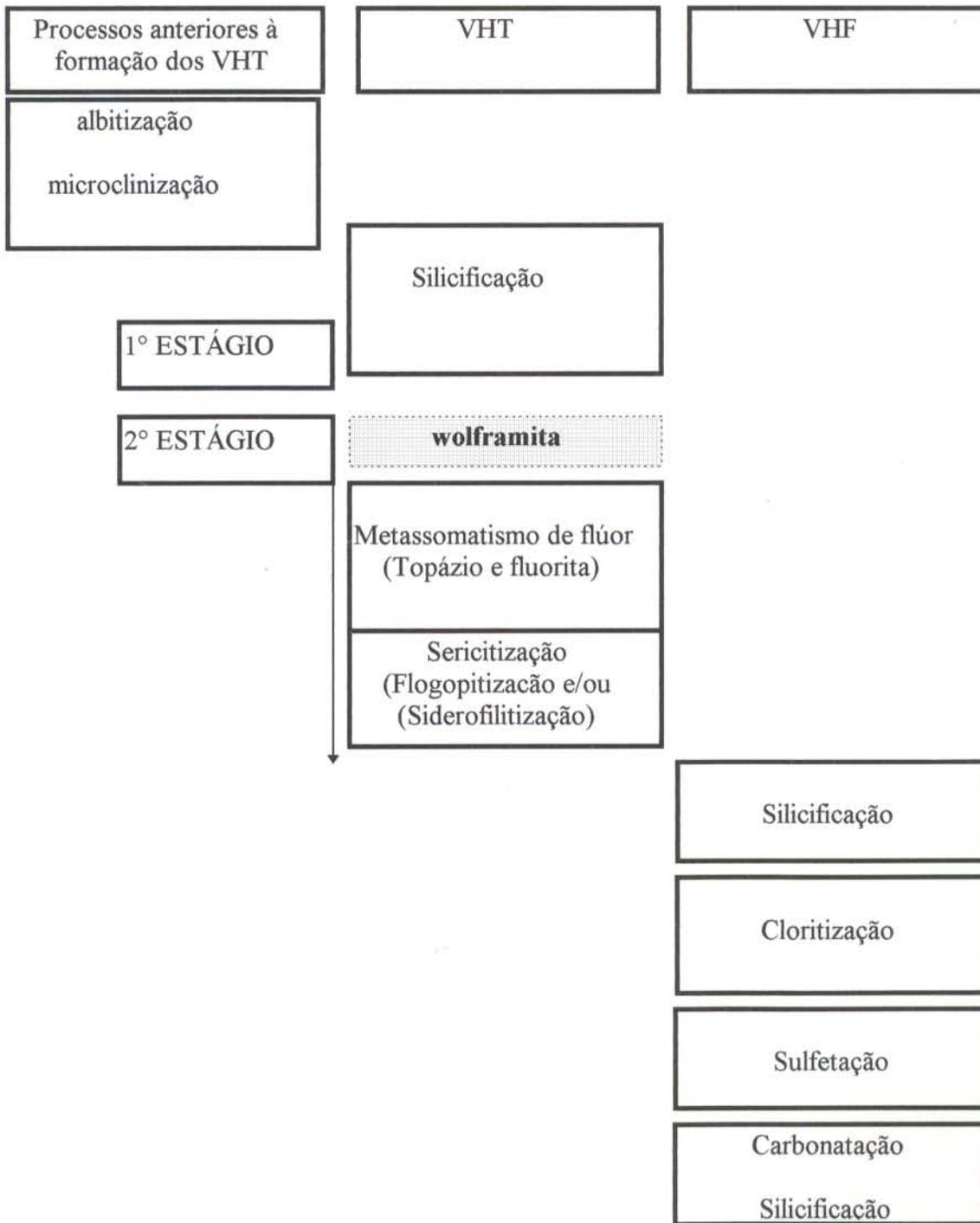


Figura 4-4 Quadro sinóptico mostrando os processos metamórficos ocorrentes após o posicionamento do granito Musa. Esta é uma seqüência geral, mas pode ter havido superposição de processos.

5 OS FLUIDOS PRESENTES NA JAZIDA PEDRA PRETA

Símbolos utilizados no capítulo

IF: Inclusões fluidas

L: Fase líquida

G: Fase gasosa

S: Fase sólida

T_e : Temperatura de ponto eutético

T_f : Temperatura de fusão

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

T_{fg} : Temperatura de fusão do gelo

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

T_h : Temperatura de homogeneização

$T_{h_{CO_2}}$: Temperatura de homogeneização do CO_2

T_{ht} : Temperatura de homogeneização total

X_{H_2O} : Fração molar de H_2O

X_{CH_4} : Fração molar de CH_4

X_{CO_2} : Fração molar de CO_2

V_t : Volume total da inclusão

V_b : Volume da bolha

V_c : Volume da fase carbônica

5.1 OS DIFERENTES TIPOS DE INCLUSÕES FLUIDAS (IF)

Um detalhado estudo de IF foi desenvolvido nos veios de quartzo da jazida Pedra Preta. Ele se estendeu, também, às rochas encaixantes graníticas e areníticas, ao monzogranito localizado a leste da área, e aos veios de quartzo mineralizados presentes no setor norte do Granito Musa. Foram estudadas IF em cristais de quartzo de várias gerações, de topázio e de fluorita. A scheelita e os feldspatos mostraram-se desfavoráveis para o estudo de IF. Inclusões em wolframita poderiam ter sido estudadas com a ajuda do microscópio de infravermelho (CAMPBELL et al., 1984a; CAMPBELL & ROBINSON COOK, 1987; CAMPBELL et al., 1988; CAMPBELL & PANTER, 1990; GIAMELLO et al., 1992), mas não foram analisadas neste trabalho pela não disponibilidade desse equipamento. As características do quartzo, topázio e fluorita serão descritas na seção 5.4. Ao todo foram estudadas petrograficamente mais de 3000 inclusões, das quais aproximadamente 800 foram analisadas microtermometricamente e cerca de 70 foram analisadas por espectroscopia micro-Raman.

IF são cavidades nos cristais preenchidas por fluidos que estiveram presentes durante seu crescimento (IF primárias, pseudosecundárias), ou por fluidos tardios que por elas circularam após completada a cristalização (IF secundárias). As IF podem sofrer mudanças pós-formacionais quando são atingidas por fraturamentos ou deformação dúctil. Nesse caso o fluido original da cavidade pode ser modificado ao se misturar com um outro fluido (fato freqüentemente observado em Pedra Preta) originando “inclusões modificadas”.

As interpretações dos dados de IF em sistemas arqueano-proterozóicos geralmente são muito mais complicadas que aquelas relacionadas a sistemas epitermais mais recentes. Isso se deve à uma história mais longa das IF mais antigas que, via de regra, podem ter sofrido modificações pós-formacionais. Para o estudo das IF, é essencial que haja um bom controle e visualização da seqüência paragenética dos minerais, a fim de se poder determinar com segurança o momento da aparição dos vários tipos de fluidos no decorrer do tempo geológico.

Os parâmetros físico-químicos que podem ser determinados (ou estimados) no estudo de IF são composição, salinidade, densidade, fração molar, proporções das fases, temperatura e pressão.

Como referencial teórico, apresenta-se, nos dois próximos sub-itens, as principais características físico-químicas dos sistemas $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, que foram identificados nos fluidos responsáveis pela alteração e mineralização da Jazida Pedra Preta. É apresentado um resumo da abordagem teórica a esses dois sistemas, pois há um importante acervo de dados publicados sobre eles na última década e, no Brasil, eles têm sido, até aqui, pouco difundidos. Os tipos de IF estudadas na jazida de Pedra Preta são apresentados na Figura 5-1.

5.2 O SISTEMA $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$

A ocorrência de fases carbônicas é comum em IF, sendo o CO_2 o composto mais freqüente. Ele é encontrado principalmente em inclusões em minerais de rochas metamórficas (TOURET, 1977 e 1981), porém também ocorre em ambientes hidrotermais e, mais raramente, em rochas ígneas (ROEDDER, 1984). O metano constitui um componente importante em fluidos

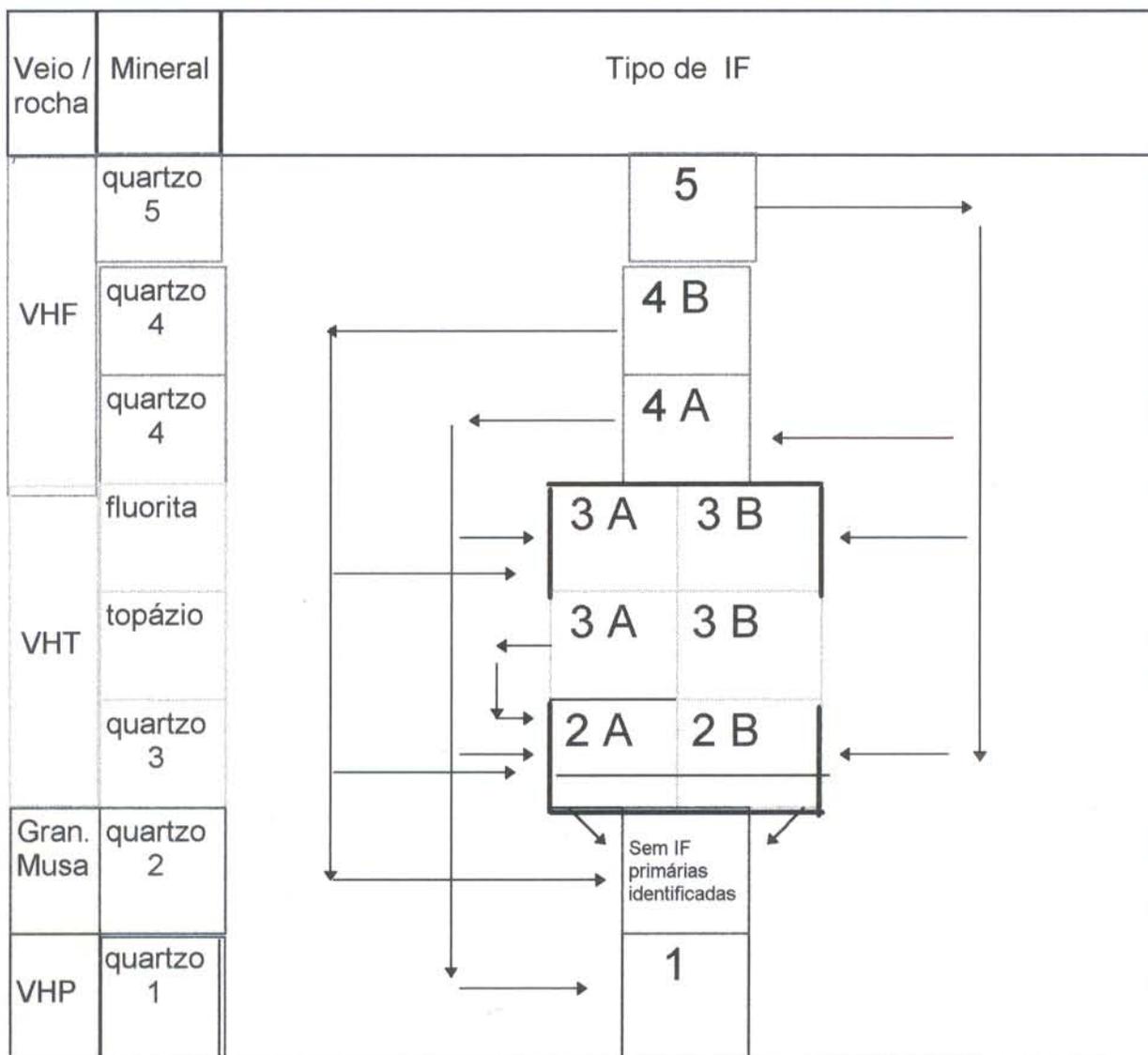


Figura 5-1 Tipos de IF encontradas na jazida de Pedra Preta. Ver texto para detalhes das composições determinadas.

IF tipo 5: compostas por $H_2O + NaCl$

IF tipo 4 B: compostas por $H_2O + CaCl_2 + NaCl + \text{quartzo}$

IF tipo 4 A: compostas por $H_2O + NaCl + CaCl_2 + \text{quartzo} + \text{carbonatos} + \text{halita} + K^+$

IF tipo 3 B: compostas por $H_2O + NaCl + CaCl_2 + \text{quartzo} + \text{carbonatos}$

IF tipo 3 A: compostas por $H_2O + CO_2 + NaCl + CaCl_2 + \text{quartzo} + \text{carbonatos}$

IF tipo 2 B: compostas por $H_2O + NaCl + FeCl_2$ e/ou $MgCl_2(?) + \text{quartzo} + \text{carbonatos (tardios)}$

IF tipo 2 A: compostas por $H_2O + CO_2 + CH_4 + NaCl + CaCl_2$ provável + $\text{quartzo} + \text{carbonatos}$

IF tipo 1 : compostas por $H_2O + CH_4 + CO_2 + NaCl + CaCl_2$ prováveis + carbonatos

As setas indicam os estágios nos quais as IF primárias (ou modificadas), de um estágio posterior, aparecem como IF secundárias no(s) estágio(s) anterior(es). As IF, no texto, serão apresentadas seguindo à ordem desta figura, ou seja, as IF tardias em primeiro lugar e, por último, as IF precoces. Essa sequência foi adotada por ser a mais didática para a compreensão da sucessão de eventos hidrotermais nos diversos minerais, conforme os princípios enunciados por WILKINS (1990)

encontrados principalmente em rochas de baixo grau metamórfico, de origem diagenética e naqueles relacionadas a zonas de cisalhamento (ROEDDER, 1972; HOLLISTER & BURRUSS, 1976; CRAWFORD et al., 1979; HOLLISTER et al., 1979; MULLIS, 1979; TOURET, 1981).

É freqüente a ocorrência conjunta de uma fase aquosa e uma fase carbônica nas IF, quando são elas, então, denominadas de aquo-carbônicas. Dentro desse tipo, as mais comuns são as constituídas por CO₂ e H₂O. Esses compostos são imiscíveis à temperatura ambiente, tornando-se miscíveis somente a temperaturas superiores ao do solvus do sistema H₂O-CO₂. Abaixo dessa curva, a imiscibilidade ocorre restringindo a fase de CO₂ à bolha da inclusão, enquanto a fase aquosa ocupa o restante da cavidade. Dentro da bolha, associado ao CO₂, pode também estar presente o CH₄ em proporções variáveis, o que adiciona complexidade ao sistema.

Boa parte dos estudos de IF com CO₂ e CH₄ foi desenvolvida em sistemas anidros sintéticos. Dentre esses trabalhos, destacam-se os de BURRUSS, 1981; HEYEN et al., 1982; HERSKOWITZ & KISCH, 1984, SHEPPERD et al., 1985; KERKHOFF, 1990; KERKHOFF & THIÉRY, 1994 e THIÉRY et al., 1994.

Muitas vezes os parâmetros físico-químicos medidos em inclusões naturais durante a microtermometria não coincidem com os valores determinados a partir das IF sintéticas. Isso ocorre porque nos fluidos naturais freqüentemente estão presentes outras espécies iônicas e moleculares em proporções muito baixas, difíceis de serem identificadas durante os testes de microtermometria.

5.2.1. Mudanças de fase observadas

O CH₄ e o CO₂ constituem espécies totalmente miscíveis entre si. Por causa de suas constantes físicas, o CH₄ é o componente mais volátil na faixa de temperatura dos estudos microtermométricos e, assim, se concentra na fase vapor. Por isso se considera que a fase sólida presente entre os pontos crítico (-82°C) e tríplice (-182°C) do CH₄ é composta exclusivamente de CO₂.

A Figura 5-2 é o diagrama do sistema CO₂-CH₄ a pressões e temperaturas inferiores ao do ponto crítico do CO₂ (31,1°C). Nesta figura é mostrado o trajeto percorrido por um fluido carbônico, com X_{CH₄} = 0,1, durante o resfriamento. De acordo com SEITZ et al. (1987), durante o resfriamento inicial da fase carbônica com teores de CH₄ baixos a moderados, o fluido da inclusão segue o caminho da isócara A até interceptar a curva da bolha. Nesse instante, ocorre a nucleação de uma fase vapor (Ponto 1). O sistema segue a isócara até o ponto 2, onde é formada a fase sólida carbônica e continua depois o trajeto ao longo da curva de saturação, até que a fase líquida seja totalmente consumida (ponto 3). Quando isso ocorre, a inclusão penetra o campo sólido + vapor (enriquecido em CH₄).

5.2.1.1 Presença de CH₄ na fase carbônica das IF: conseqüências

A presença de metano na fase carbônica tanto deprime o valor da T_{fCO₂} como modifica o ponto crítico do CO₂. Adição de pequenas quantidades de CH₄ numa mistura de H₂O-CO₂ afeta fortemente a atividade destes compostos, e também as relações de estabilidade das fases sólidas coexistentes a baixas temperaturas (JACOBS & KERRICH, 1981).

É possível determinar a fração molar de metano no sistema CO₂-CH₄ a partir dos diagramas de SWANNENBERG (1979) e HEYEN et al, (1982). Esses diagramas foram idealizados para IF anidras. Os teores máximos de metano, determináveis a partir dessas tabelas, não ultrapassam o valor de X_{CH₄} = 0,30. A densidade pode ser obtida plotando valores de X_{CH₄} e Th_{CO₂} nos diagramas de SWANNENBERG (1979).

Nas inclusões em que a fração molar de CH₄ é maior que 0,30, torna-se difícil a determinação da densidade da fase carbônica pela inexistência de estudos específicos no sistema H₂O-CO₂-CH₄ com esse teor de CH₄.

As determinações das proporções de CO₂ e CH₄ presentes em inclusões têm sido utilizadas por vários autores para interpretar a evolução dos fluidos (GIULIANI, 1984; RAMBOZ et al, 1985; MARIGNAC & ZOUHAIR, 1992).

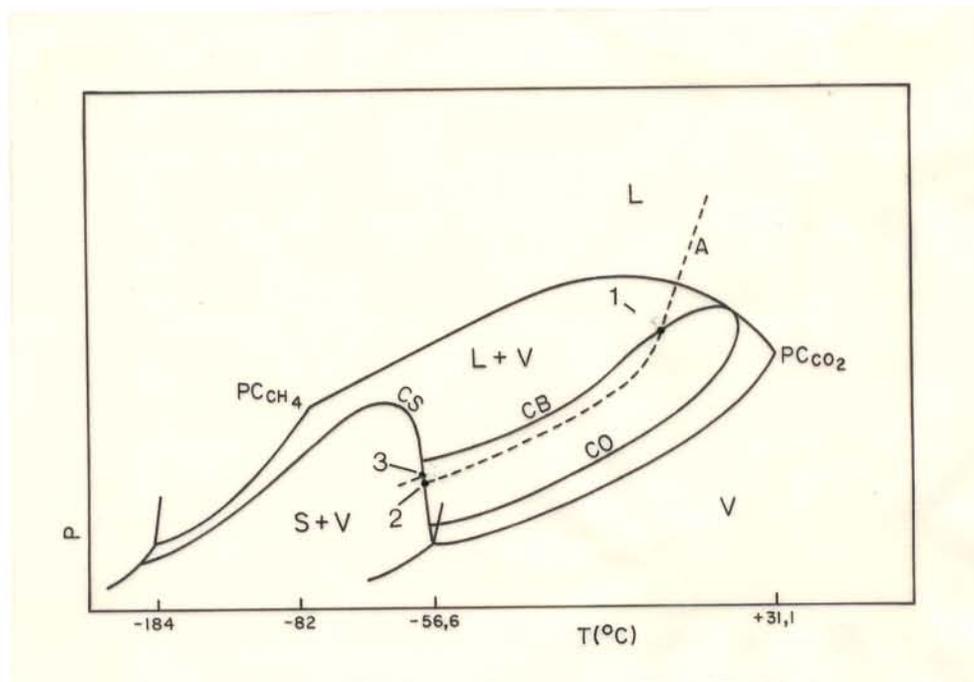


Figura 5-2 Diagrama de fase CO₂-CH₄, a pressões e temperaturas baixas em que é apresentada a trajetória (isócora) seguida por uma IF carbônica de composição $X_{CH_4} = 0,1$ durante a criometria (modificado de SEITZ et al., 1987). Símbolos do diagrama: (A): isócora; (CB): curva de bolha; (CO): curva de orvalho; (CS): curva de saturação; (PC_{CO₂}): ponto crítico do CO₂; (PC_{CH₄}): ponto crítico do CH₄; (P) pressão; (T) temperatura; (S): sólido; (V): vapor; (L): líquido; (1) , (2) e (3): vide texto.

5.2.1.2 Formação de gelo e clatratos nas IF: conseqüências

A presença de H₂O complica a análise das mudanças de fases observadas na bolha carbônica das IF durante a criometria, por causa da formação de gelo e de clatratos.

De acordo com THOMAS et al. (1990), SEITZ & PASTERIS (1990) e FUZIKAWA & ALVES (1995), a formação de gelo produz um aumento no volume molar original da fase aquosa. O gelo comprime a fase carbônica, aumentando a sua densidade e pressão. Esse efeito é função da quantidade de água presente na inclusão. Portanto, em fluidos desse tipo, a Th da fase carbônica será rebaixada, indicando densidades e pressões maiores que as registradas nas IF sem H₂O quando apresentarem as mesmas proporções de CO₂ e CH₄.

Os clatratos são fases sólidas (hidratos de gás) e podem se formar no contato bolha-fase aquosa durante o resfriamento da inclusão, pela combinação de compostos carbônicos com água. Na prática, a formação do clatrato ocorre quase sempre na interface gelo/bolha durante a fusão do gelo.

Quando nas IF houver mais de uma espécie gasosa, como CO₂ e CH₄, poderá ocorrer uma partição seletiva dos gases dentro dos clatratos. Não considerar esse fato, poderá levar a erros significativos de interpretação na composição da fase gasosa de tais IF (SEITZ et al, 1987; BURKE, 1994).

Os estudos clássicos sobre clatratos têm-se concentrado mormente sobre o sistema H₂O-CO₂ (BOZZO et al., 1975; COLLINS, 1979; DIAMOND, 1992; YEROKHIN, 1993). Recentemente, vários trabalhos têm estudado o comportamento de clatratos de IF em que mais de um componente volátil está presente na bolha (SEITZ et al., 1987; SEITZ & PASTERIS, 1990; BARTON & CHOU, 1993; DIAMOND, 1994b e BAKKER & THIÉRY, 1994).

As determinações das temperaturas de fusão final de gelo têm sido utilizadas para calcular a salinidade de IF aquosas diluídas pobres em voláteis (POTTER et al., 1978; ROEDDER, 1984; SHEPPERD et al., 1985; BODNAR & VITYK, 1994). Entretanto, em inclusões aquosas com concentrações maiores de voláteis, o método da fusão do gelo torna-se

inadequado devido à formação dos clatratos que incorporam parte das moléculas de água na sua estrutura. Portanto, a salinidade obtida pela fusão do gelo não é a verdadeira, pois os clatratos retiram seletivamente a água, enriquecendo o fluido aquoso remanescente nos eletrólitos, com o que aumentam artificialmente sua salinidade (Davidson citado por DIAMOND, 1994b).

A temperatura de fusão dos clatratos tem sido utilizada para a estimativa da salinidade da fase aquosa, em inclusões contendo CO_2 e H_2O (COLLINS, 1979; DIAMOND, 1992).

Para os cálculos da salinidade da fase aquosa em sistemas em que teor de metano é alto, THOMAS & SPOONER (1988) e THOMAS et al. (1990) apresentaram um diagrama pressão vs temperatura (Figura 5-3). O diagrama foi elaborado com a utilização de dados extraídos de IF compostas por $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ e traços de CO_2 . Representa uma alternativa para as determinações de salinidade em IF com $X_{\text{CH}_4} > 0,8$. Para tanto é necessário conhecer a pressão interna de cada inclusão e a T_{fclat} .

As determinações de pressão interna podem ser obtidas com base nas medições microtermométricas, ou com a microsonda Raman (THOMAS et al, 1990; DIAMOND, 1994a). Os valores obtidos com a segunda metodologia costumam ultrapassar os obtidos com a microtermometria. A diferença pode ser devida à presença de outros gases nas IF (o que afeta o cálculo de isócoras) ou a presença de H_2O na inclusão.

Na literatura internacional ainda não existem trabalhos específicos que abordem a determinação da salinidade em IF com X_{CH_4} entre 0,30 e 0,80.

Deve ser observado que THOMAS & SPOONER (1988) trabalharam com IF que apresentavam fase aquosa. Aparentemente não levaram em conta a pressão originada pela formação de gelo sobre a bolha, no momento da homogeneização da fase carbônica. A obtenção de salinidades de IF ricas em metano, utilizando como base o estudo de BOZZO et al.(1975) não é apropriada, pois é específica para fluidos do sistema $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Para determinar com precisão a T_{fclat} , GERSTNER et al., (1989) utilizaram um método de resfriamento-aquecimento que elimina os problemas potenciais de desequilíbrio, originados

durante a fusão dos clatratos. Ressalta-se que as IF utilizadas para esse tipo de medições devem ser maiores de 20 μm . Em IF menores é virtualmente impossível enxergar os clatratos (RAMBOZ et al., 1985).

A Figura 5-4 mostra os intervalos de temperatura nos quais ocorrem as principais mudanças de fase durante o resfriamento de IF com fases carbônicas.

5.2.1.3 Mudanças na composição dos clatratos

Os efeitos composicionais nos clatratos são complexos pelo fato de as espécies gasosas, presentes nas IF, estarem diferencialmente particionadas no clatrato e no fluido residual. Frequentemente as proporções das espécies gasosas dentro do clatrato diferem das proporções encontradas no fluido da inclusão.

Os estudos de SEITZ & PASTERIS (1990) mostram que a $T_{f_{\text{clat}}}$ é função da pressão e composição da IF, e que para dissociar um clatrato de CH_4 é necessária uma pressão muito menor que a utilizada para dissociar um clatrato formado majoritariamente por CO_2 (Figura 5-5). Clatratos formados por CO_2 puro a temperaturas inferiores a 10°C (Figura 5-6a) são estáveis a pressões menores quando comparados com clatratos formados por CH_4 puro na mesma temperatura. Se a temperatura ultrapassar 10°C , as pressões necessárias para manter estável um clatrato formado por CO_2 puro serão extremamente altas. Por outro lado, acima da mesma temperatura, é necessária uma pressão muito menor para manter estável um clatrato formado por CH_4 puro. Além disso, dependendo da $T_{f_{\text{clat}}}$, o X_{CH_4} do clatrato pode ser maior ou menor que o X_{CH_4} do fluido (SEITZ & PASTERIS, 1990) (Figura 5-6B).

Estudos anteriores (PARRISH & PRAUSNITZ, 1972) sugeriram que, no intervalo de temperaturas entre 0 e 20°C , o CO_2 era o composto carbônico que sempre se particionava preferencialmente no clatrato. Contudo, análises por espectroscopia micro-Raman demonstraram que em realidade, é o CH_4 o composto carbônico que tem maior participação na estrutura desse hidrato em inclusões com CO_2 e CH_4 (SEITZ et al., 1987). Daí ser recomendado nos cálculos de teores de CH_4 , levar-se em conta a presença dos clatratos. Do contrário, a quantidade de CH_4

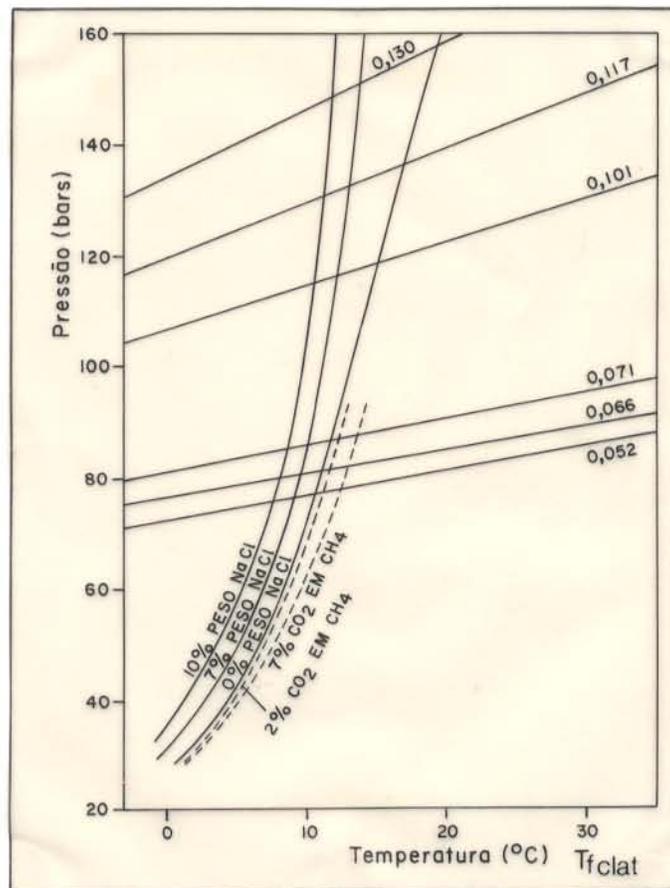


Figura 5-3 Diagrama utilizado para determinar salinidades em IF do sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ (modificado de THOMAS et al, 1990). Retas mais horizontais: isócoras de CH_4 ; curvas verticais cheias: curvas de isosalinidade; curvas verticais tracejadas: curvas de isoteor de CO_2 na fase CH_4 .

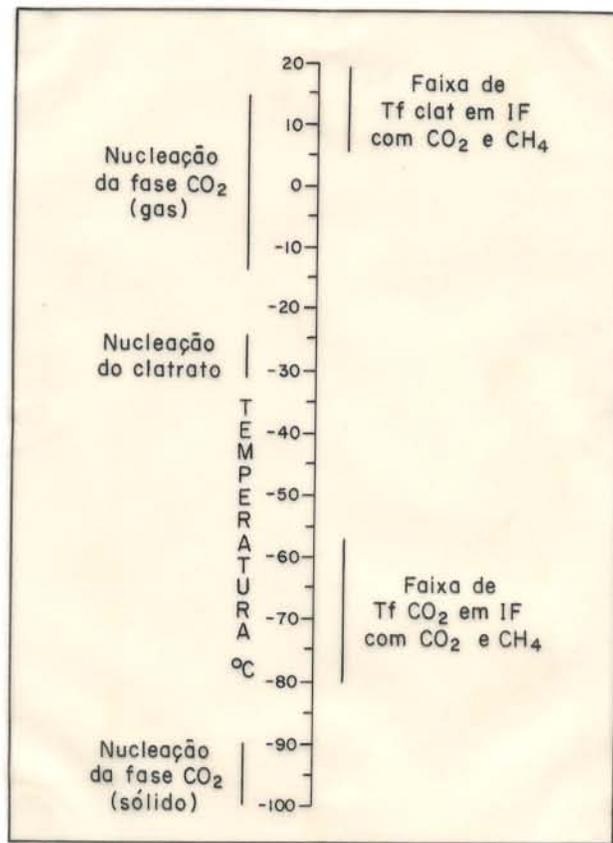


Figura 5-4 Intervalos de temperatura nos quais ocorrem as principais mudanças de fase durante a criometria de IF com fases carbônicas (modificado de SEITZ et al., 1987). A nucleação de CO₂ (vapor) pode ocorrer a qualquer temperatura abaixo de 31°C; entretanto foi assinalado o intervalo em que ela ocorre mais freqüentemente. Da mesma forma, está apenas mostrada a faixa mais comum para a temperatura de formação do clatrato, embora teoricamente ela se estenda de 0 a 30°C.

inferida a partir dos dados microtermométricos nos diagramas de HEYEN et al. (1982) (Figura 5-35) pode resultar em 5-8% mol menor que a real. Tem sido mostrado também, a partir de estudos com micro-Raman, que a incorporação de moléculas de CO₂ no clatrato pode originar uma depressão da temperatura de fusão do CO₂ sólido. Isso poderia levar a se superestimar o teor real de outras espécies voláteis a exemplo de CH₄, N₂ e H₂S (Murphy & Roberts citados em BURKE, 1994).

SEITZ & PASTERIS (1990) e FUZIKAWA & ALVES (1995) observaram que a presença de clatratos pode originar um aumento do valor real da Th_{CO2}. As temperaturas medidas em presença de clatratos são, portanto, diferentes das reais, pois parte dos compostos carbônicos está fazendo parte da estrutura desses hidratos. Assim, para evitar essa interferência FUZIKAWA & ALVES (1995) propõem resfriar a inclusão lentamente até o momento da nucleação da fase gasosa dentro da bolha. Depois deve-se aguardar o aquecimento natural da inclusão e medir a Th_{CO2}. Essa medição permite uma correta estimativa da densidade. No entanto, em inclusões com Th_{CO2} > Tf_{clat} esse cuidado torna-se, obviamente, desnecessário.

5.3 O SISTEMA SALINO NaCl-CaCl₂-H₂O

Embora o sistema NaCl-CaCl₂-H₂O tenha sido estudado há varias décadas (ROEDDER, 1962; LINKE, 1965; Yanatieva citado por DAVIS et al., 1990), somente nos últimos 15 anos adquiriu uma relevância maior pela constatação da freqüência com que se faz presente nos fluidos das inclusões.

Muitos desses estudos são experimentais (VANKO et al., 1988; OAKES et al., 1990; WILLIAM-JONES & SAMSON, 1990), e em alguns foram usadas IF sintéticas (ZANG & FRANTZ, 1987; DAVIS et al., 1990; SPENCER et al., 1990). Muitos dos trabalhos desenvolvidos são de exemplos naturais e são de fluidos em que o NaCl tende a apresentar-se em concentração maior que o CaCl₂ (KWAK & TAN, 1981; HAYNES, 1985; HAYNES & SCHRIJVER, 1989; SCHIFFRIES, 1990; BANKS & RUSSEL, 1992; LINNEN & WILLIAM-JONES, 1994 e ZWART & TOURET, 1994).

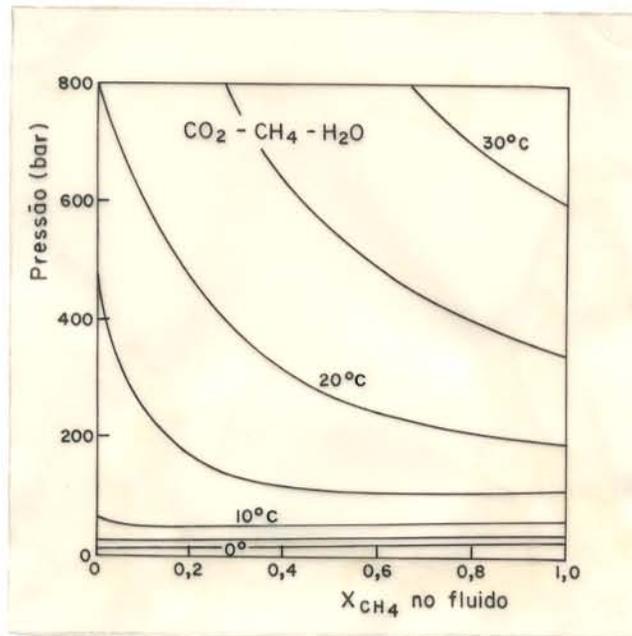


Figura 5-5 Isothermas de fusão de clatratos representando particionamento diferencial de CO_2 e CH_4 dentro do clatrato (extraído de SEITZ & PASTERIS, 1990). Vide mais detalhes no texto.

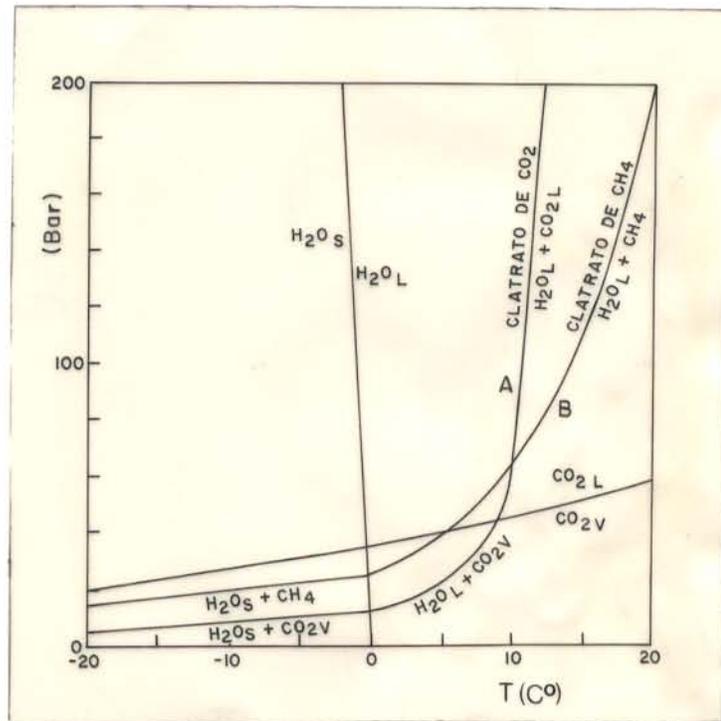


Figura 5-6A Curvas de dissociação de clatratos de CO_2 puro e CH_4 puro (extraído de SEITZ & PASTERIS, 1990). s : sólido; l : líquido; v: vapor. A e B representam as curvas de clatrato puro de CO_2 e CH_4 , respectivamente.

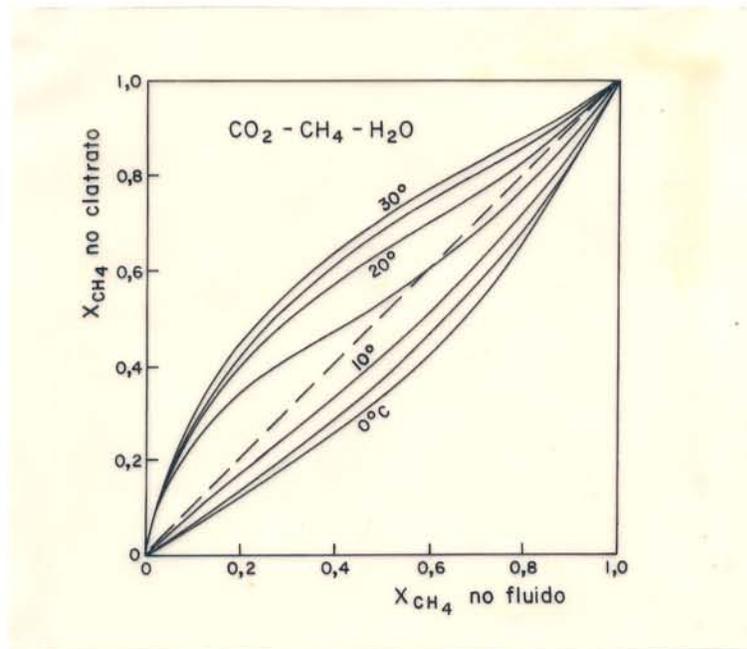


Fig. 5-6B Isothermas de fusão de clatratos formados por CO₂ e CH₄ (extraído de SEITZ & PASTERIS, 1990). Vide mais de talhes no texto.

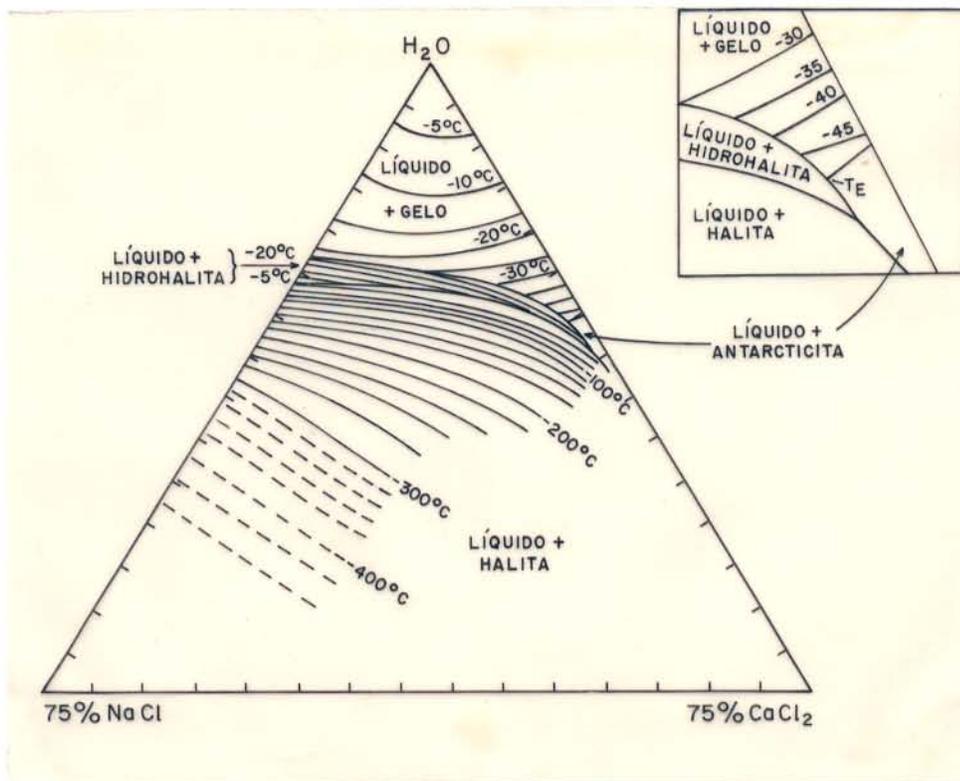


Fig. 5-7 Diagrama triangular do sistema NaCl-CaCl₂-H₂O (extraído de WILLIAM-JONES & SAMSON, 1990).

Os hidratos de sais deste sistema mais freqüentemente citados na literatura são $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (antarticita), $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hidrohalita). Na Figura 5-7 é apresentada parte desse sistema ternário com os campos de estabilidade de cada hidrato.

A presença desses compostos nas IF é determinada a partir de estudos microtermométricos. Congelamentos até temperaturas de -80°C são necessários para permitir nucleação desses hidratos. A presença de $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ também pode ser confirmada a partir de estudos por espectroscopia micro-Raman desenvolvidos durante a criometria (DUBESSY et al., 1992). Contudo, a posição da banda característica de hidrohalita (e a de antarticita) varia a temperaturas negativas (Buanam-Om-Danvirutai & Luck citados por DUBESSY et al., 1992), o que certamente dificulta as determinações corretas.

SCHIFFRIES (1990) também estudou os espectros Raman produzidos pela antarticita na etapa da criometria. Observou que os picos característicos desse hidrato sofrem um progressivo estiramento no sentido horizontal com a queda da temperatura.

O ponto eutético estável do sistema foi fixado a -52°C (0,51 m NaCl, 3,78 m CaCl_2) por Yanatieva citado por DAVIS et al. (1990). A mesma temperatura foi confirmada por CRAWFORD (1981). Porém, o valor de -55°C também tem sido reportado (Borisenko citado por SHEPPERD et al., 1985).

Trabalhos experimentais confirmaram que a temperatura de fusão do gelo e a da dissolução de hidratos de sais e cristais de saturação podem ser utilizadas para determinar com precisão a concentração de NaCl e CaCl_2 nas soluções (ROEDDER, 1984; HAYNES, 1985; VANKO et al., 1988; WILLIAM-JONES & SAMSON, 1990). Os dados obtidos pelos dois últimos autores permitem determinar ainda os coeficientes de atividade de íons aquosos nesse sistema a temperaturas acima de 350°C . VANKO et al. (1988) também determinaram a solubilidade da halita, mas em soluções com 25% em peso de CaCl_2 e a elevadas temperaturas (acima de 500°C). A posição das isotermas da curva do liquidus do gelo a temperaturas abaixo de 0°C e pressão de 1 atmosfera foi igualmente definida (OAKES et al., 1990).

O método de resfriamento sequencial apresentado por HAYNES (1985) facilita a identificação de hidratos em IF representadas por esse sistema. As proporções de NaCl, CaCl₂ e H₂O das IF podem ser determinadas com base na T_{fg}, T_f hidratos ou temperatura de dissolução da halita (SHEPPERD et al., 1985; HAYNES, 1985).

Atenção também tem merecido o comportamento das fases metaestáveis que ocorrem nesse sistema durante a etapa de criometria, com ênfase sendo dada à hidrohalita que funde incongruentemente acima de 0°C, originando halita (VANKO et al., 1988).

Mais recentemente, os estudos voltaram-se às mudanças de fase observadas a temperaturas inferiores a 25°C (DAVIS et al., 1990; SPENCER et al., 1990; ZWART & TOURET, 1994). Inclusões com proporções >3m CaCl₂ mostraram Te metaestáveis, nos estudos de DAVIS et al. (1990). Os mesmos autores notaram também que a temperatura de fusão inicial (após o congelamento abaixo de -80°C) muda em função da concentração relativa dos sais, podendo subir até -47°C quando a concentração de CaCl₂ for de 0,12m (Figura 5-8). As temperaturas de fusões iniciais (<-60°C) podem estar influenciadas pela presença ou ausência da hidrohalita; no entanto, esse hidrato não cristaliza em IF com 2,9m CaCl₂.

Como os experimentos limitaram-se a inclusões sintéticas com molalidade de CaCl₂ inferior a 3, foi impossível verificar a presença de antarticitita acima de 25°C.

Em soluções onde a proporção de CaCl₂ é muito maior do que a de NaCl, o primeiro hidrato de sais a precipitar é a hidrohalita, visto que a solubilidade do CaCl₂ é muito maior que a do NaCl (FUZIKAWA, 1982).

Os estudos anteriormente citados não analisam com detalhe o comportamento de inclusões no campo CaCl₂.6H₂O do diagrama triangular H₂O-NaCl-CaCl₂. Isso, talvez, seja devido ao fato de que é muito difícil observar a presença de antarticitita nas IF (VANKO et al., 1988; ZWART & TOURET, 1994). As determinações experimentais de isotermas, no diagrama triangular, foram desenvolvidas principalmente para o campo onde a halita está presente.

5.4 MINERAIS ESTUDADOS NA JAZIDA PEDRA PRETA: QUARTZO, TOPÁZIO E FLUORITA

Quartzo e topázio foram minerais amplamente empregados no estudo de IF no depósito hidrotermal de Pedra Preta. Foram identificados cinco tipos diferentes de quartzo (Figura 5-1). O quartzo 3 (Figura 5-9) e o 4 são muito leitosos, em função da grande quantidade de IF que apresentam. As outras gerações de quartzo estão representadas por cristais mais límpidos. Os cristais de topázio são límpidos e com baixa densidade de IF.

A fluorita é um mineral em que as IF devem ser estudadas com cuidado, pois nele são freqüentes os processos de vazamento como já foi alertado em pesquisas anteriores (STERNER & BODNAR, 1984). Em parte isso é devido à baixa dureza e à existência de quatro planos de clivagem de seus cristais. A ocorrência de populações de inclusões maiores que 10 μm (Figura 5-9) aumenta a possibilidade de vazamentos, pois quanto maior for a cavidade, mais exposta ela fica a microfraturamentos. Obviamente, esses vazamentos podem induzir erros nas interpretações da microscopia e da microtermometria. Por essas mesmas razões, durante a preparação das lâminas bipolidas, evitou-se o aquecimento acima de 60°C e o polimento foi produzido sem grandes pressões. A fluorita pode apresentar, ainda, o fenômeno da dilatação inelástica (BODNAR & BETHKE, 1984), daí serem confiáveis somente as medidas de homogeneização total obtidas durante o primeiro aquecimento de cada fragmento, ou onde não houve desaparecimento da bolha durante a criometria.

5.5 INCLUSÕES FLUIDAS NOS VEIOS HIDROTERMAIS FINAIS (VHF)

5.5.1 IF tipo 5

Foram estudadas como inclusões secundárias nos cristais de quartzo 3 e de fluorita dos VHT, e no quartzo 4 dos VHF, sempre associadas a planos de fratura, às vezes, formando nitidamente verdadeiros planos de IF. Representam fluidos que circularam pelos microfraturamentos e ficaram aprisionados durante o processo de cicatrização das fraturas.

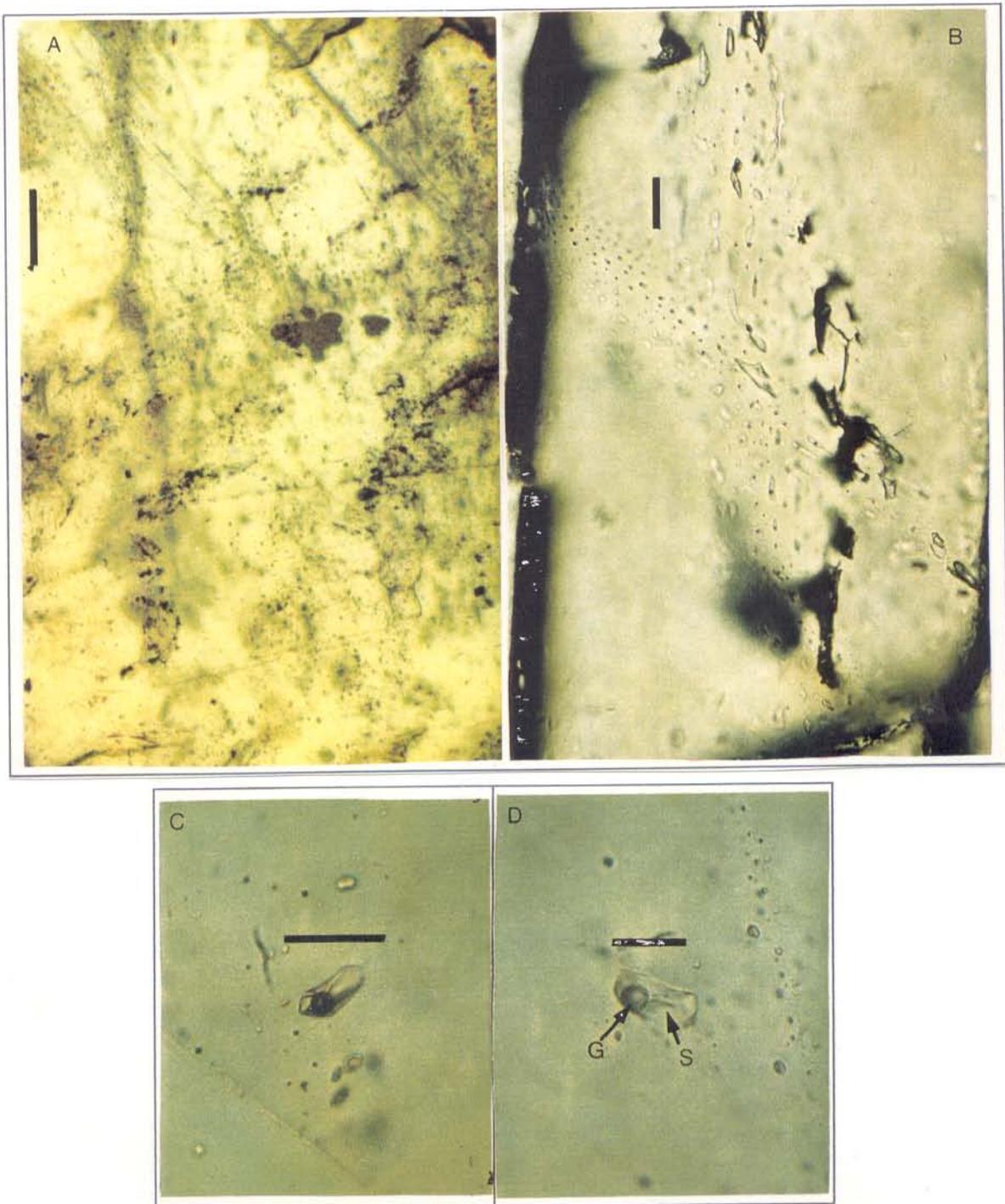


Figura 5-9 Fotomicrografias de IF, sob luz natural, presentes em cristais de veios da Jazida Pedra Preta. (A) distribuição de IF (maioria dos pontos escuros) no quartzo 3 dos VHT (barra 0,5 mm); (B) planos de IF encontrados em cristal de fluorita dos VHF (barra 20 μm); (C) e (D) inclusões primárias tipo 4A em cristal de quartzo dos VHF. A bolha (G) é constituída de vapor d'água, enquanto a fase sólida (S) é quartzo (barra 20 μm).

Como não foram encontradas IF primárias com esses fluidos, e como elas ocorrem como IF secundárias no quartzo 4, por exclusão suspeita-se que elas correspondam aos fluidos primários do quartzo 5, o último mineral a precipitar.

5.5.1.1 Microscopia

As IF desse grupo são minúsculas ($<5 \mu\text{m}$), amorfas (às vezes sub-arredondadas) e monofásicas líquidas. As bifásicas (L+G) são raras. Feições de estrangulamento também foram notadas. As fases sólidas, geralmente de quartzo, são pouco freqüentes.

5.5.1.2 Microtermometria

Em algumas IF monofásicas foi observada a nucleação de uma bolha gasosa, após o congelamento. Certamente poder-se-ia tratar de uma situação metaestável (ROEDDER, 1984), porém considerando que esse comportamento ocorre principalmente na fluorita a explicação pode ser outra. No congelamento, a água aumenta de volume causando uma dilatação inelástica, ou microfraturamentos por onde pode ocorrer então uma perda parcial do fluido quando da fusão subsequente, permitindo o aparecimento da fase gasosa. Inclusões que mostraram esse comportamento foram desconsideradas e, coincidentemente, como para confirmar a interpretação anterior, mostram Th discordantes do restante da população.

O ponto eutético registrado está em redor de -26°C . Esta temperatura pode ser um valor metaestável da T_e do sistema NaCl-H₂O que é de $-21,1^{\circ}\text{C}$, ou também do eutético do sistema NaCl-KCl-H₂O que é de $-22,9^{\circ}\text{C}$ (ROEDDER, 1984; HALL et al., 1988). Para este último sistema a posição do ponto eutético metaestável está em torno de -28°C (DAVIS et al., 1990). Portanto, os íons presentes na fase aquosa devem ser Na⁺ e, talvez, K⁺. O Ca⁺⁺ não estaria presente na solução. A fusão final dos cristais de gelo ocorreu na faixa de $-2,5$ até $-0,7^{\circ}\text{C}$, indicando baixas salinidades, equivalentes a 1,20 / 4,20 % em peso de NaCl. Não foram observados hidratos de sais. Durante o aquecimento, as inclusões bifásicas ocasionais homogeneizaram entre 100 e 120°C .

O estudo por espectroscopia micro-Raman confirmou que na fase gasosa o único composto presente era H₂O.

5.5.2 IF tipo 4

Essas IF foram encontradas no quartzo dos VHF (quartzo 4). Foram subdivididas nos tipos 4A e 4B em função da morfologia e pela presença ou ausência de halita e hidrohalita. As principais características são apresentadas na Tabela 5-1.

5.5.2.1 IF tipo 4A

5.5.2.1.1 Microscopia

Representam um tipo de IF primárias que comumente se apresentam como cristais negativos (Figura 5-9 C e D), com formas que se aproximam à de um losango ou retângulo. As inclusões dispõem-se aleatoriamente dentro do cristal. Algumas inclusões atingem dimensões de até 25 µm, embora predominem as de dimensões entre 4 e 8 µm.

Dentro do grupo 4A existem três variedades diferentes. As primeiras, monofásicas, são líquidas (predominantes) ou gasosas. Foram denominadas de 4A-1. A segunda variedade (4A-2) está composta por inclusões aquosas bifásicas (L+G), em que a fase gasosa representa de 5 a 20% do Vt. Algumas IF são trifásicas (ou multifásicas) e nelas foram observadas fases sólidas retangulares com birrefringência elevada. Outras fases sólidas são anédricas, muito raras e com birrefringência baixa. A última variedade, 4A-3, é caracterizada por IF aquosas trifásicas (L + G + cristais de saturação de halita).

Os três subtipos aparecem associados nos mesmos cristais. O primeiro é pouco freqüente, ocorrendo perto de fraturamentos. O segundo e terceiro tipos aparecem dispostos lado a lado.

Tabela 5-1 Diferenças observadas entre as IF dos tipos 4A-1, 4A-2, 4A-3 e 4B em cristais de quartzo dos VHF

Tipo de IF	4A-1	4A-2	4A-3	4B
Hidrohalita	Dissolve entre 0 e 20°C	Dissolve entre 0 e 20°C em forma metaestável. Em duas IF dissolveu a -23°C	Funde incongruentemente entre 0 e 15°C	
Tfg (°C)	perto de -5	-15,4 a -5		-28 a -24
Fusão da Halita (°C)			Entre 162 e 194	
Th (°C)		115 a 220	115 a 150	83 a 130
Carbonatos	Pouco freq.	Pouco freq.	Pouco freq.	
Nº de fases	Monofásicas	Bifásicas e trifásicas	Trifásicas	Monofásicas e bifásicas
Tamanho das IF (µm)	4 a 25	4 a 25	4 a 25	menos de 8

Algumas IF secundárias dispostas em alinhamentos presentes em cristais de quartzo 1, de quartzo 3 e da fluorita devem, provavelmente, corresponder ao tipo 4A.

5.5.2.1.2 Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

Durante a criometria foi utilizado repetidas vezes o método de resfriamentos sucessivos de HAYNES (1985), que mostrou ser um procedimento eficaz na confirmação da presença de hidratos. O resfriamento se estendeu até -120°C para confirmar a ausência de fases carbônicas. A -90°C as inclusões adquiriram aspecto granulado. Nessa temperatura foi detectada a presença de cristais levemente esverdeados imersos numa massa sólida de cor marrom (Figura 5-10A). O início da fusão ocorreu por volta de $-49/-52^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-11). O volume de líquido foi aumentando ao mesmo tempo em que ocorria a coalescência dos cristais de gelo (Figura 5-10B). A textura granular da fase sólida permaneceu até -25°C . Nesta temperatura percebeu-se a presença de numerosos cristais (de formas variadas) levemente esverdeados e de birrefringência baixa. A -11°C (antes da fusão final do gelo) foi feito, lentamente, novo resfriamento. Os cristais de gelo voltaram a crescer adquirindo formas levemente retangulares. O resfriamento se estendeu até -70°C . Entre -49 e -52°C foi novamente determinada a primeira fusão do sólido, confirmando assim a temperatura do ponto eutético, cujo valor é muito próximo da temperatura eutética do sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Com o posterior aquecimento observaram-se diferenças de comportamento entre as IF dos subtipos 4A-1, 2 e 3. Nas IF 4A-2, a -39°C , percebeu-se a presença de fases sólidas entre as paredes da inclusão e os cristais de gelo (Figura 5-10D). Esses pequenos cristais (de relevo diferente do gelo) fundiram-se perto de $-23,0^{\circ}\text{C}$, suspeitando-se tratar-se de hidrohalita. Os cristais de gelo continuaram decrescendo em volume até a fusão final que ocorreu entre $-15,4$ e -5°C (Figuras 5-10E e 5-11). Esse intervalo de T_f é comum aos subtipos 4A-1 e 4A-2.

Em algumas IF 4A-2 provindo de locais onde os VHF cortam o halo greisenizado do granito, os cristais de hidratos de sais fundiram-se entre 5 e 20°C (frequência maior em torno de 15°C , Figura 5-11). Provavelmente trata-se de fusão (dissociação) da hidrohalita. Nessas

inclusões não foi possível medir a Tfg, a exceção de uma IF em que a fusão ocorreu em torno de -25°C. A presença dos hidratos não permitiu distinguir o momento em que se deu a fusão de gelo.

Nas IF 4A-3, o comportamento dos hidratos de sais é mais complexo. A Figura 5-12A mostra um exemplo desse tipo de IF a temperatura ambiente. O cristal de saturação desapareceu durante o congelamento (Figura 5-12B). No seu lugar aparecem hidratos de sais (hidrohalita e antarcticita(?)). A hidrohalita permaneceu a temperaturas acima de 0°C metaestavelmente. Entre 2,0 e 14,0°C ocorreu a fusão incongruente da hidrohalita, formando halita (Figura 5-12D e E). A dissolução final da halita ocorreu entre 162 e 194°C. Este valor foi utilizado para determinar a verdadeira salinidade das IF (ROEDDER, 1984; BODNAR & VITYK, 1994), que é o equivalente a 30/32% peso de NaCl. Numa das inclusões estudadas, foi observado um cristal de saturação que se dissolveu a 60°C antes da dissolução da halita. Possivelmente trata-se de silvita (KCl) que, por ter uma solubilidade maior que o NaCl, dissolve-se a temperaturas mais baixas.

A espectroscopia micro-Raman não detectou a presença de CO₂ na fase gasosa dessas inclusões, confirmando assim os resultados da criometria quando, mesmo a -120°C, não foi notada a presença de compostos carbônicos. Essas análises também indicaram a ausência de outras fases moleculares como o CH₄, N₂ e H₂S. As fases sólidas de birrefringência baixa mostraram picos característicos do quartzo. Já os sólidos de alta birrefringência mostraram picos característicos de carbonatos (calcita ou aragonita).

Durante a etapa de aquecimento, a homogeneização total das IF 4A-2 e 4A-3 ocorreu entre 110 e 210°C (Figura 5-14), na fase líquida, sendo que uma inclusão homogeneizou a 300°C (vazamento?, estrangulamento?).

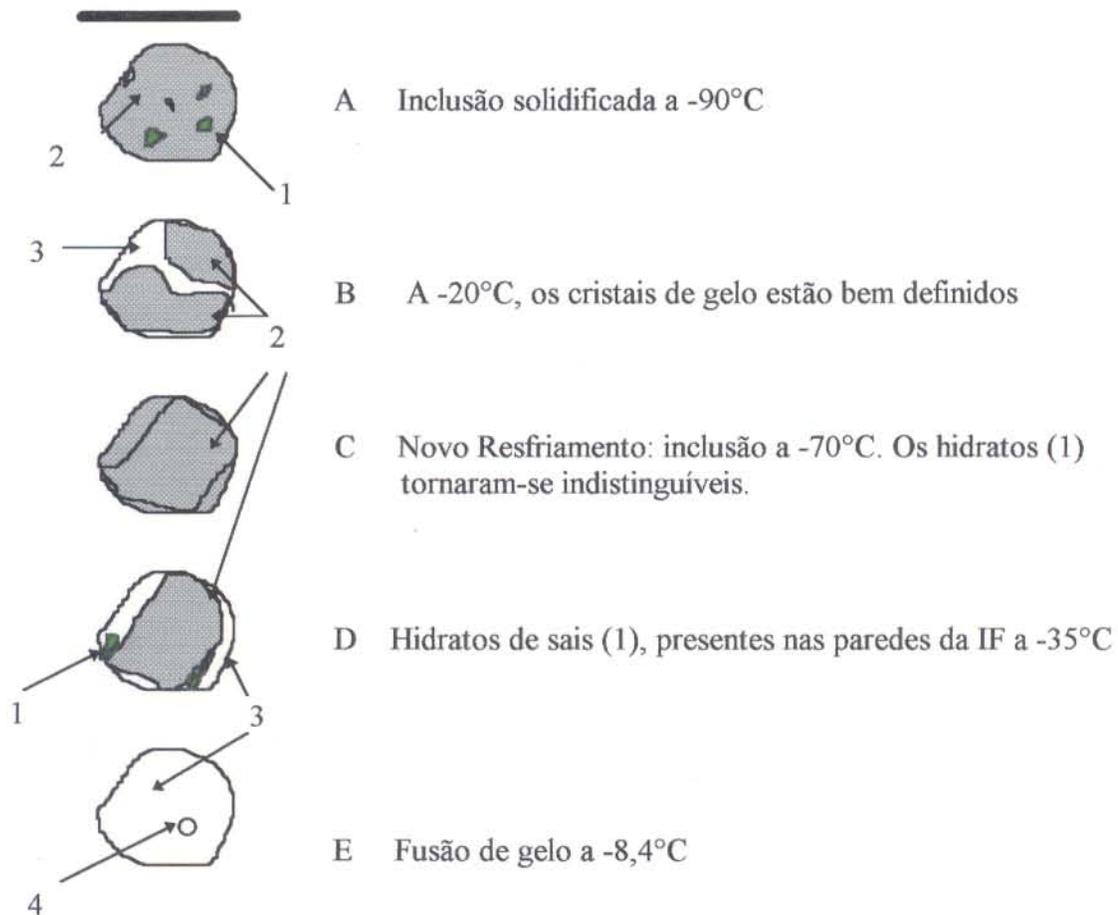


Figura 5-10 IF 31-1-1. Mudanças de fase observadas durante a volta à temperatura ambiente, após o congelamento, da IF 31-1-1 de quartzo 4 do VHF (tipo 4A). Símbolos: (1) hidratos de sais; (2) gelo; (3) solução aquosa; (4) bolha. Barra = $15\mu\text{m}$. Vide mais detalhes no texto.

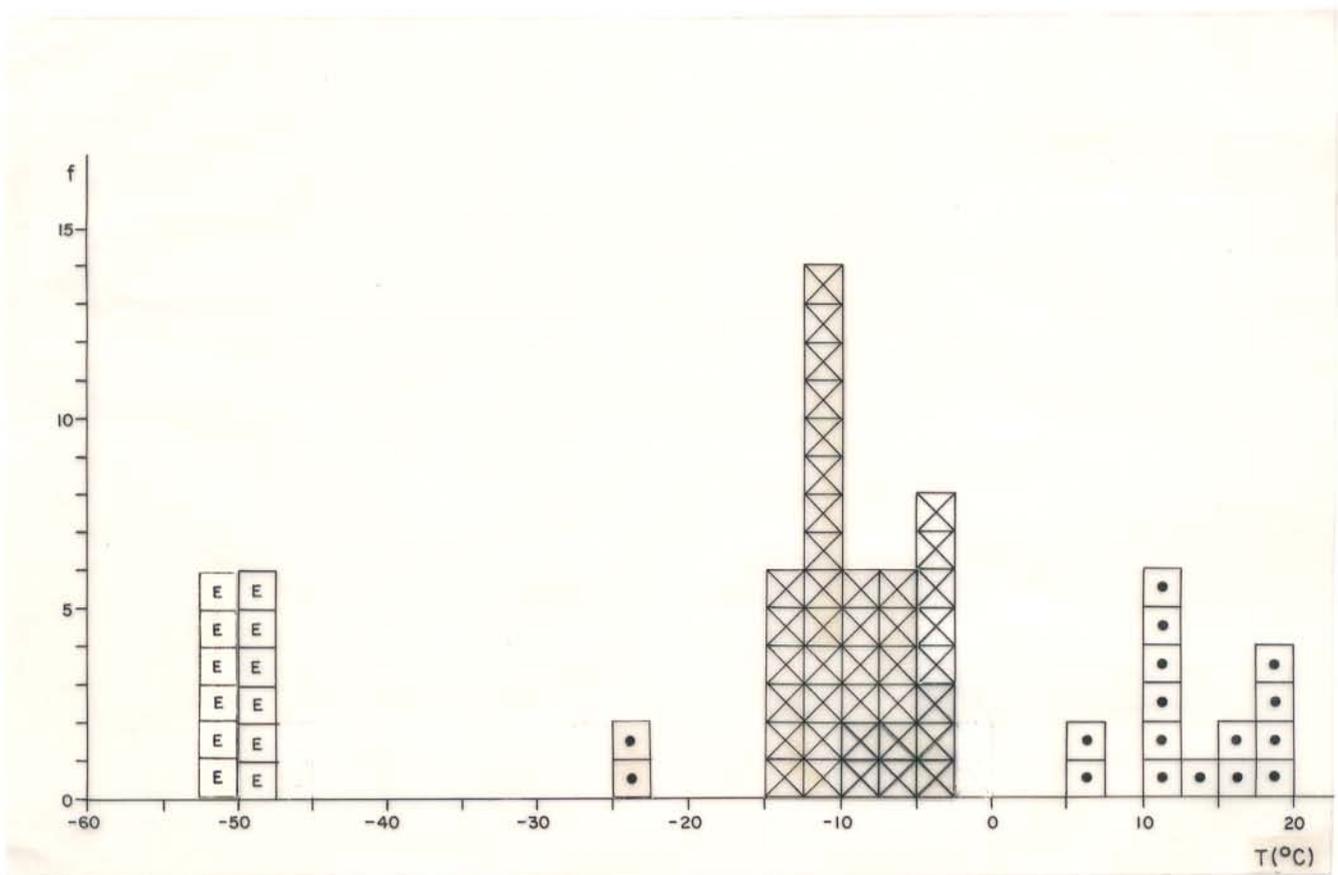


Figura 5-11 Histograma das medidas das temperaturas das diversas mudanças de fase registradas durante a criometria das IF tipo 4 A, no quartzo 4 (VHF). Os dados apresentados correspondem ao conjunto das IF 4A-1, 4A-2 e 4A-3. (F):freqüência; (E): fusão inicial , temperatura do ponto eutético; (X): Tfg ; (●): Tf da hidrohalita.

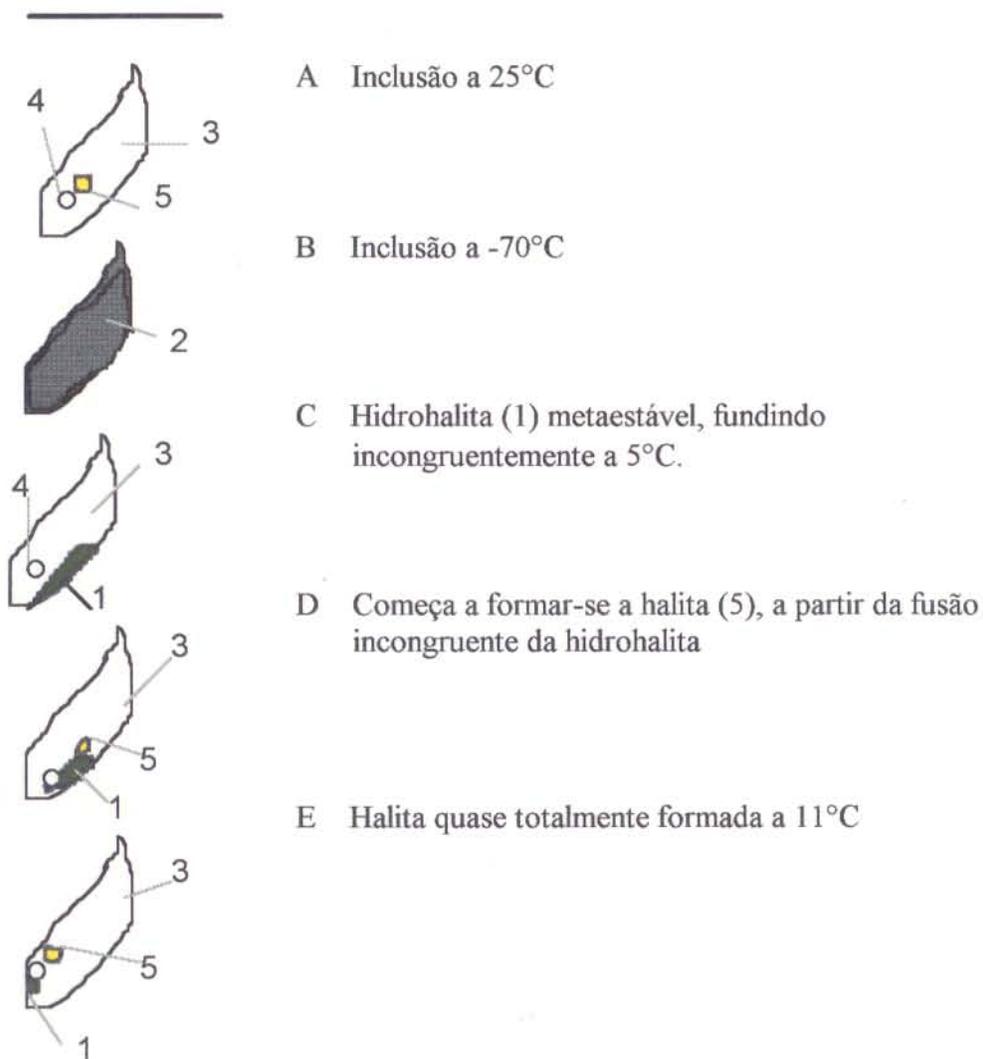


Figura 5-12 IF 31-2-1. Mudanças de fase observadas durante o congelamento e na volta à temperatura ambiente, da IF 31-2-1 do VHF (tipo 4A-3). Barra : 15 μ m. (1): hidrohalita; (2): gelo; (3): solução aquosa; (4): bolha de vapor d'água; (5): halita.

5.5.2.2 IF 4B

Essas IF (de caráter provavelmente primário) foram estudadas em alguns cristais de quartzo dos VHF amostrados entre 100 e 160m de profundidade. Foram encontradas também como inclusões secundárias em cristais de quartzo do Granito Musa, no quartzo 3 e na fluorita dos veios VHT.

5.5.2.2.1 Microscopia

As IF primárias possuem diferenças morfológicas com relação aos tipos 4A-1-2 e 3. Elas são normalmente inferiores a 8 μm e predominam as formas alongadas. Basicamente são monofásicas(L). Inclusões gasosas não foram observadas. Nas inclusões bifásicas (L+G), o volume da bolha nunca ultrapassa 5% do Vt. Não foram observadas fases sólidas birrefringentes e a presença de quartzo dentro das inclusões é rara.

Muitas das IF 4B secundárias estudadas em fluorita (VHT) apresentam uma aparência falsamente primária. Esse fato, já advertido por ROEDDER (1971 e 1984) deve-se à existência de inúmeras fraturas cicatrizadas, onde se formam inclusões alongadas. Frequentemente é impossível detectar a presença dessas microfraturas ao microscópio petrográfico. Elas podem, no entanto, ser evidenciadas com a utilização de irradiação por prótons, ou partículas alfa (WILKINS & BIRD, 1980), ou através de estudos de catodoluminescência num microscópio de varredura (BOIRON et al., 1992). Foi tentado, sem sucesso, o reconhecimento desses planos de microfratura, utilizando-se a catodoluminescência num microscópio petrográfico.

No quartzo 3 dos VHT, quando as IF 4B aparecem, em forma secundária, elas dispõem-se ao longo de planos de inclusões que seguem direções de fraturamentos cicatrizados. Frequentemente atingem dimensões de até 20 μm e não apresentam fases sólidas carbonáticas. Algumas IF monofásicas (L) mostraram a presença de uma fase gasosa após o congelamento, talvez originada a partir de vazamento do fluido.

5.5.2.2.2. Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

Para a criometria, foram selecionadas as IF de maiores dimensões. Mesmo nessas IF, o método de HAYNES (1985) não permitiu confirmar a presença de hidratos. O resfriamento inicial foi conduzido até -90°C . Nesta temperatura as IF apresentaram uma textura interna microgranular. Alguns cristais levemente esverdeados (não birrefringentes) destacaram no meio da massa sólida. Em algumas inclusões, a -73°C , foi observada uma fusão inicial, que foi considerada como sendo um ponto eutético metaestável. Em outras, a primeira fusão foi registrada entre -50 e -51°C . Essas temperaturas são concordantes com a do ponto eutético do sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Não foi observada fusão de hidrohalita, nem de antarcticita. Já a fusão final dos cristais de gelo ocorreu entre -24 e -28°C (Figura 5-13). Esses valores não permitem estimar salinidades em equivalentes % em peso de NaCl utilizando os diagramas apresentados em SHEPPERD et al. (1985) ou BODNAR & VITIK (1994). Essas IF, quando estudadas como inclusões secundárias no Granito Musa, indicaram Tfg pouco superiores àquelas.

Durante o aquecimento, as IF 4B mostraram que foram formadas a baixas temperaturas entre 83 e 130°C (Figura 5-14). Entretanto, algumas inclusões estudadas do Granito Musa homogeneizaram em até 145°C .

Análises da fase gasosa com espectroscopia micro-Raman indicaram a ausência total de fluidos carbônicos.

5.5.2.3. Discussão dos dados microtermométricos das IF dos VHF

As temperaturas da fusão inicial da fase sólida após o resfriamento, registradas nas IF tipo 4, coincidem com as da Te do sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$. A presença de carbonatos e halita como cristais de saturação, e de hidrohalita confirmam a presença dos ions Ca^{++} e Na^+ nos fluidos que compõem essas IF. Entretanto, como as Te dos sistemas $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, fixadas respectivamente em $-52,2$ e $-50,5^{\circ}\text{C}$ (Borisenko citado por SHEPPERD et al, 1985) estão muito próximos à Te do sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, é possível a presença nas soluções dos ions Mg^+ e K^+ em baixas proporções.

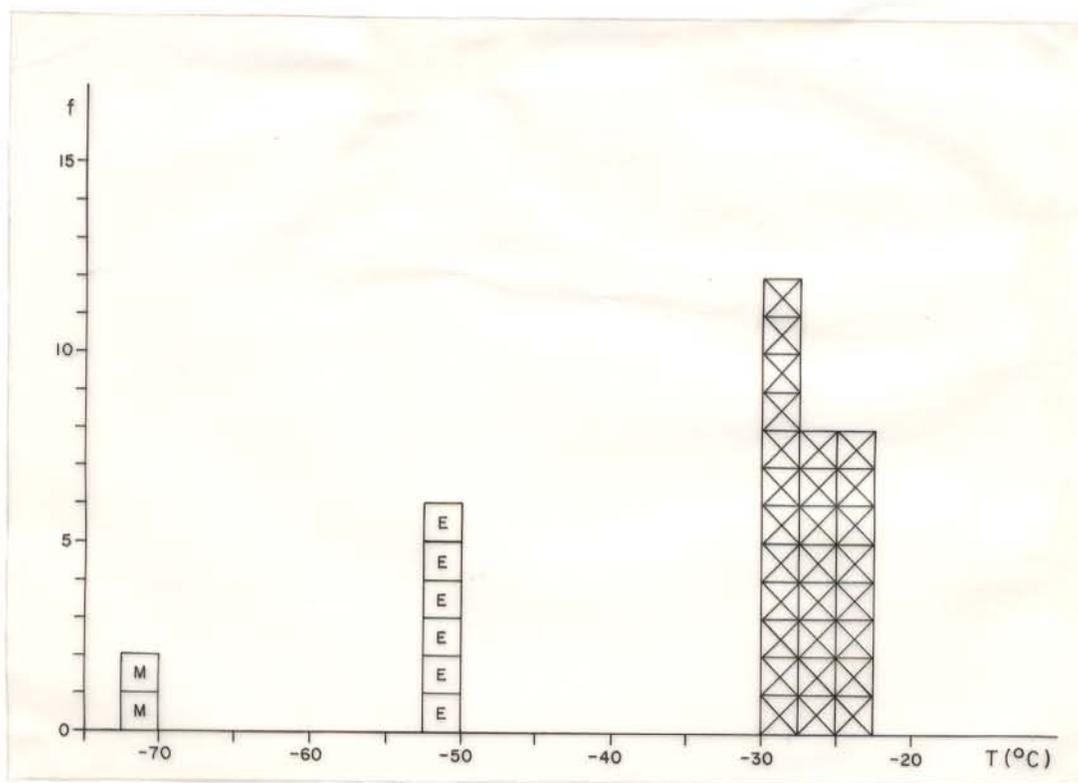


Figura 5-13 Histograma mostrando as temperaturas de mudanças de fase observadas durante a criometria das IF 4B. (M): Te metaestável; (E): Te; (X): Tfg; (f): frequência; ($T^{\circ}\text{C}$): temperatura.

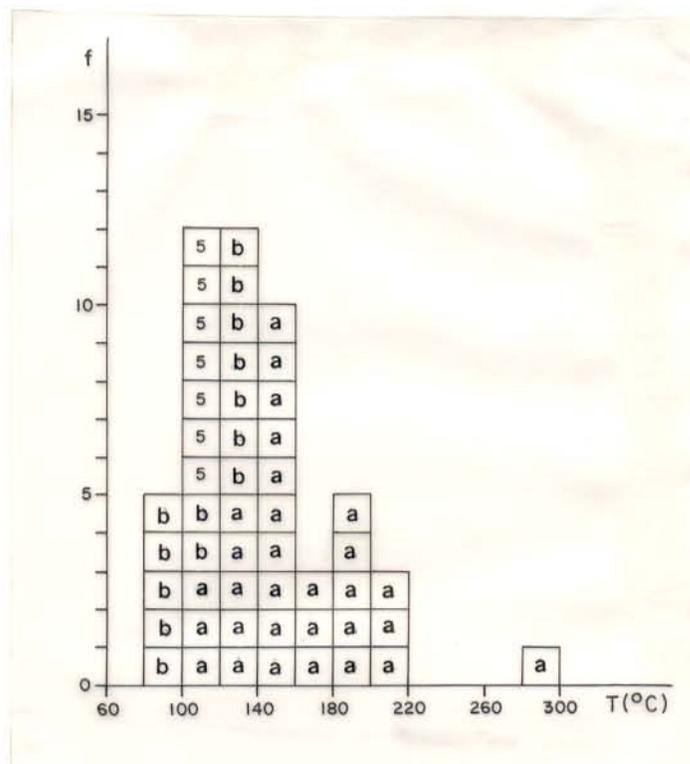


Figura 5-14 Histograma mostrando as Th das IF dos VHF (tipos 4A, 4B e 5). (a) Th em IF tipo 4 A; (b) Th em IF tipo 4 B; (5) Th em IF tipo 5; (f) frequência; T(°C): temperatura

A presença provável de KCl como cristal de saturação (numa das IF do tipo 4A-3) indica que o íon K^+ estaria presente no sistema, ainda que em pequenas proporções. Essa mesma inclusão mostrou primeira fusão a $-52,2^{\circ}\text{C}$, valor que está na faixa da temperatura do ponto eutético do sistema $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, mas também corresponde à Te do sistema $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ (LINKE, 1965). Os hidratos, de birrefringência média e que fundem entre -23 e 20°C , devem ser de hidrohalita. As temperaturas de fusão acima de 0°C correspondem a situações metaestáveis. Nas IF 4A-1 e 4A-2, as Tfg ocorreram entre $-15,4$ e $-5,0^{\circ}\text{C}$. A presença de antarcticita a temperaturas entre 20 e 40°C foi reportada por SCHIFFRIES (1990), no entanto em IF sem fase aquosa a temperatura ambiente.

A confirmação, ou não, da formação de antarcticita poderia ter sido feita por espectroscopia micro-Raman durante a etapa de criometria, o que não foi sequer tentado pela falta de aparelhos apropriados acoplados ao espectrógrafo em que as análises foram realizadas no decorrer da presente pesquisa.

Os cristais de halita estão presentes em poucas IF 4A. Talvez a concentração de NaCl não tenha sido suficientemente alta para precipitar esse cristal de saturação em todas as inclusões. Entretanto, a salinidade equivalente a 30/32% em peso de NaCl (correspondente à fusão de halita) foi considerada a mais representativa dos fluidos 4A. Por sinal, as temperaturas de fusão de halita registradas em Pedra Preta (relativamente baixas) não são frequentes na literatura internacional. Com base nos dados microtermométricos, pode-se concluir que os fluidos aprisionados nas inclusões tipo 4A-3 continham 7% de CaCl_2 , 26% de NaCl e 67% de H_2O , com a trajetória (estrelas, Figura 5-15) representando a evolução desde a Te até a fusão da halita.

As IF do tipo 4B mostraram temperaturas eutéticas perto de -70°C (metaestáveis) e -51°C , compatíveis como o sistema sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. A temperatura de fusão dos hidratos não foi determinada. Porém, se a mesma tiver ocorrido antes da fusão do gelo (que foi registrada entre -28 e -24°C , indicaria, de acordo com o diagrama triangular do sistema sob estudo, um aumento nos teores de CaCl_2 e uma diminuição nos valores de NaCl, com relação as IF 4A. O aumento de CaCl_2 seria compatível com o registro de Te metaestáveis perto de -70°C . Feições

semelhantes têm sido observadas em IF com altos teores de CaCl_2 (DAVIS et al., 1990). Entretanto, a ausência de cristais de saturação de halita levaram a utilizar a Tfg como parâmetro para determinar salinidades, as quais devem ser levemente inferiores às correspondentes das IF do tipo 4A-3.

As densidades dos fluidos das IF 4A, em que a halita está presente, acusaram valores em torno de $1,18 \text{ g/cm}^3$ (Figura 5-47), enquanto aquelas IF sem halita (considerando a frequência principal de Tfg de $-10/-12,5^\circ\text{C}$, que equivale a 13,9 / 16,4% NaCl) ficaram na faixa de 0,92 / $1,02 \text{ g/cm}^3$. Durante a formação das IF 4B, a densidade se manteve no patamar de 1,05 a $1,15 \text{ g/cm}^3$, embora a Th das IF houvesse sido um pouco inferior (Figura 5-47).

Não foram feitas determinações exatas de pressão mínima de formação para essas IF pelo fato de não existirem trabalhos específicos que mostrem a posição das isócoras em diagramas T vs P no sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Porém foram calculadas as pressões mínimas das IF com halita, sem considerar o teor de CaCl_2 presente nas soluções (em torno de 7%). Para a temperatura de dissolução da halita (190°C), a isócora é definida pela densidade de $1,18 \text{ g/cm}^3$ e a pressão correspondente é de 1472 bares. Para os cálculos foi utilizado o programa FLINCOR (BROWN & LAMB, 1989). Não foi feita a correção de pressão (POTTER, 1977) nas IF 4A pois as mesmas apresentam outros íons, além de NaCl, na fase aquosa.

As IF do tipo 5 representam fluidos posteriores aos do tipo 4. As temperaturas do ponto eutético registradas levam a supor a ausência de cálcio no fluido, que seria constituído fundamentalmente por H_2O e NaCl. Essas IF mostraram salinidades bastante inferiores às do tipo 4, entretanto as densidades e temperaturas não são muito diferentes ($0,95 / 0,99 \text{ g/cm}^3$ e $100-120^\circ\text{C}$). As pressões mínimas de formação estimadas para estas IF, com o uso do programa FLINCOR, são muito baixas, em torno de 5 bares, indicando condições de precipitação quase superficiais, e que os fluidos formadores devem ter sido águas meteóricas.

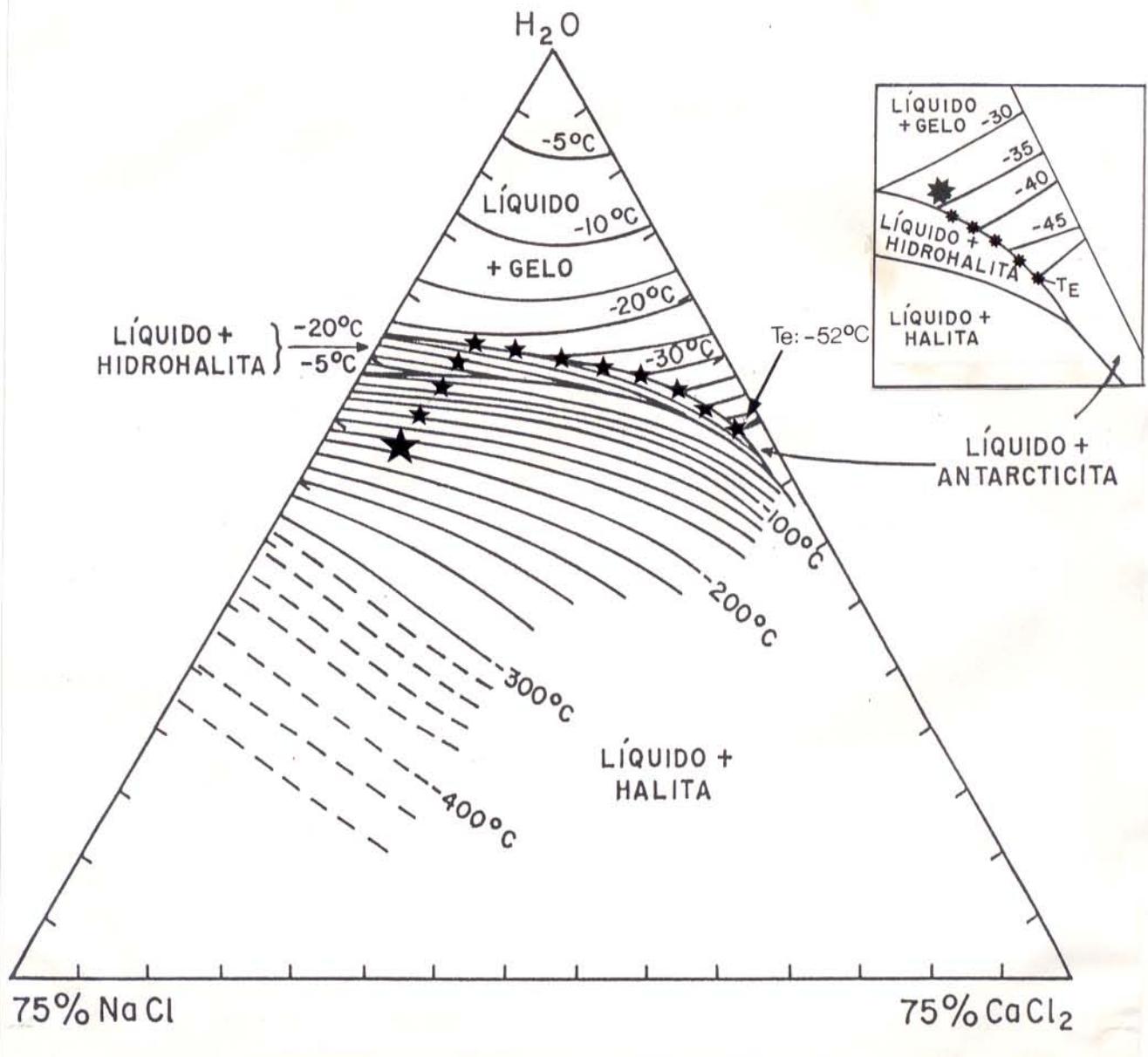


Figura 5-15 Diagrama ternario do sistema NaCl-CaCl₂-H₂O (modificado de WILLIAM JONES & SAMSON, 1990). O trajeto (★) corresponde às IF 4A-3. O trajeto (*) corresponde as IF estudadas nos veios externos à jazida Pedra Preta. A estrela e o asterisco maiores representam o ponto final da fusão da halita e do gelo, respectivamente.

5.6 VEIOS EXTERNOS À JAZIDA PEDRA PRETA

Foram desenvolvidos estudos de IF em alguns veios de quartzo com hematita e wolframita(?) amostrados por GASTAL(1987) no setor norte do batólito Musa, visando a comparar os fluidos neles presentes com os estudados na jazida Pedra Preta. Esses veios estão localizados perto do contato com a rocha encaixante do granito.

5.6.1 Microscopia

É difícil caracterizar como primárias as inclusões estudadas no quartzo, pois elas aparecem orientadas como produto da deformação. Morfologicamente essas IF são subarredondadas e levemente alongadas, tendo dimensões variáveis (entre 10 e 25 μm). São monofásicas (L), bifásicas (L+G ou L+S) e trifásicas (L+G+S). Inclusões monofásicas gasosas são pouco freqüentes. A fase gasosa não ultrapassa 20% do Vt e a fase sólida (pouco birrefringente) é possivelmente quartzo. Não foram observados cristais de carbonatos.

5.6.2 Microtermometria

O resfriamento inicial se estendeu até -120°C , porém não foi observada nenhuma nucleação de vapor ou condensação de CO_2 , nem formação de clatratos, descartando-se assim a presença de fases carbônicas na inclusão. As IF adquiriram um aspecto granular (levemente marrom) por volta de -90°C . A primeira fusão do sólido ocorreu entre -66 e -68°C . Talvez esses valores correspondam à temperatura do ponto eutético metaestável do sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ para concentrações intermediárias de CaCl_2 (DAVIS et al., 1990). Acima dessas temperaturas o volume do líquido aumentou progressivamente, inferindo-se que o sólido seja composto por gelo e hidratos de sais. Foi impossível distinguir ópticamente os hidratos imersos na massa de gelo. A $-36,2^{\circ}\text{C}$ fundiu-se uma fase (hidrohalita?) e a fusão final de gelo ocorreu logo depois, entre -34 e $-33,7^{\circ}\text{C}$, revelando que o fluido tem composição estimada em 24% CaCl_2 , 4% de NaCl e 72% de H_2O (Figura 5-15).

O aquecimento mostrou que as soluções que formaram esses veios de quartzo possuíam baixa temperatura (Th entre 85 e 102°C). Comparadas com os fluidos presentes na jazida de Pedra Preta, as inclusões estudadas nos veios externos são semelhantes às do tipo 4B. Inclusões secundárias, de características parecidas às do tipo 5, também foram constatadas nos veios externos.

5.7 INCLUSÕES FLUIDAS NOS VEIOS HIDROTERMAIS TARDIOS (VHT)

Nesses veios foram estudadas IF em cristais do quartzo 3, topázio e fluorita. Elas foram agrupadas nos tipos 2A, 2B, 3A e 3B. As características distintivas de cada tipo de inclusão são apresentadas na Tabela 5-2.

5.7.1 IF tipo 3

As inclusões do tipo 3 foram consideradas primárias, e ocorrem tanto em cristais de topázio como em cristais de fluorita dos veios VHT. Existem dois tipos de IF primárias, ambas intimamente associadas. Uma são de composição aquo-carbônica (IF Tipo 3A). Outras são aquosas, aparentemente sem fases carbônicas (IF Tipo 3B). A principal diferença relativamente às IF tipo 2, é a ausência de metano na composição do fluido.

5.7.1.1 IF tipo 3A

5.7.1.1.1 Microscopia

São inclusões que freqüentemente atingem grandes dimensões (até 50 μm no maior comprimento), porém tamanhos superiores a 20 μm não são comuns. O volume da fase carbônica varia entre 20 e 70% do V_t (Figura 5-16A). À temperatura ambiente, o caráter bifásico (fase aquosa líquida + fase carbônica gasosa) predomina, embora não deixem de ser freqüentes as inclusões trifásicas (líquido aquoso, gás e líquido carbônicos). Inclusões multifásicas, pouco comuns, são aquelas em que está presente, além das fases anteriores, uma fase sólida carbonática. Em geral, as IF aparecem orientadas em resposta a processos de deformação. Também foram observadas feições de estrangulamento ou inclusões esvaziadas.

Inclusões 3A também aparecem em alinhamentos pseudosecundários e secundários. Os primeiros ocorrem em cristais de topázio, enquanto inclusões secundárias foram raramente encontradas em fraturas que atravessam cristais de quartzo 3.

Tabela 5-2 Principais características das diferentes IF encontradas em minerais dos VHT

Mineral	Quartzo 3	Quartzo 3	Quartzo 3	Topázio Fluorita	Topázio Fluorita
Tipo de IF	2A	2A	2B	3A	3B
Profund. de ocorrência	160 a 270m	25 a 160m	25 a 270m	25 a 100m	25 a 100m
Compos. das IF	H ₂ O+CO ₂ + CH ₄ (traço)+ NaCl + CaCl ₂	H ₂ O+CH ₄ +CO ₂ +NaCl + CaCl ₂	H ₂ O+ NaCl + Fe Cl ₂ ?	H ₂ O+CO ₂ + NaCl + CaCl ₂	idem anterior
Vc	0,05 a 1,0 Vt	0,1 a 1,0 Vt		0,2 a 0,7 Vt	
Dimensões	4-10µm	4-30µm	<4-8µm	4-50µm	4-50µm
Fases sólidas	Carbonatos e quartzo	Carbonatos e quartzo	Carbonatos e quartzo	Carbonatos	Carbonatos
Tf CO₂ (°C)	-61,5 a -56,6	-78 a -61		-56,6	
Th fase gasosa carbônica (°C)	-8 a 30	-82 a -3		17,5 a 31,1	
Salinidade (equiv.% em peso de NaCl)	6,5 a 9,5	≅ anterior	7,6 a 12,0	5 a 8,2	9,9 a 13,7
Th_t (°C)	232 a 370	180 a 440	170 a 280	240 a 390	192 a 380

Na fluorita as IF 3-A mostram bolhas que dificilmente ultrapassam 10% Vt. Via de regra são bifásicas e ocasionalmente trifásicas. As inclusões não têm formas bem definidas como no topázio e apresentam dimensões um pouco inferiores (raramente ultrapassando 20 μm)

5.7.1.1.2 Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

O resfriamento até 15°C causou condensação de CO_2 . A seguir, foi determinada a T_{HCO_2} a qual se estendeu numa faixa de temperaturas que vai de 17,5 até 31,1°C (Figura 5-17). Todas as IF homogeneizaram na fase gasosa ou num fluido supercrítico. As que mostram T_{HCO_2} em torno de 31°C homogeneizaram com o desaparecimento repentino do menisco (homogeneização crítica), indicando que o fluido carbônico é CO_2 puro.

Posteriormente as amostras foram congeladas até -120°C. As mudanças de fase observadas foram o congelamento da fase aquosa (entre -40 e -50°C), e a solidificação da fase CO_2 a partir de -85°C (Figura 5-18B). A fusão do CO_2 sólido ocorreu, invariavelmente, a -56,6°C (Figura 5-17 e 5-18C). Fusões de CO_2 a temperaturas inferiores não foram observadas. Portanto, o único composto molecular presente na bolha deve ser o CO_2 confirmando o resultado da homogeneização crítica. Por fim a espectroscopia micro-Raman trouxe a confirmação cabal dessa interpretação mostrando, para a fase gasosa das IF, somente o espectro característico do CO_2 (Figura 5-19). Destaca-se que algumas IF 2A mostraram luminescência, o que impediu serem analisadas por essa metodologia.

Com a continuidade do aquecimento, observou-se que a temperaturas entre -20 e 0°C a bolha apresentava uma leve deformação devido à presença de clatratos (Figura 5-18D). Esses hidratos carbônicos fundiram-se entre 6 e 7,5°C (Figura 5-17 e 5-18E), permitindo determinar a salinidade da fase aquosa equivalente a 5 - 8,2% peso NaCl.

Os dados de homogeneização total (Figura 5-20) mostraram que essas IF formaram-se a altas temperaturas, variando de 240 a 390°C. Crepitações foram pouco frequentes, mas ocorreram a 280 e 390°C.

Os estudos de criometria na fluorita foram dificultados pelo grande volume de água presente nas IF. Durante o congelamento, quando a temperatura atingiu -50°C , o gelo contraiu e deformou totalmente a fase carbônica, tornando-se impraticável a observação do congelamento (e a fusão) do CO_2 . Nas poucas IF em que foi determinada a $T_{f_{\text{CO}_2}}$, registrou-se o valor de $-56,6^{\circ}\text{C}$.

As inclusões 3A no topázio apresentaram valores de $X_{\text{H}_2\text{O}}$ em torno de 0,85, enquanto que as frações molares de CO_2 oscilaram entre 0,12 e 0,19, evidenciando a predominância da fase aquosa.

Na fluorita essa supremacia é ainda mais evidente, já que o $X_{\text{H}_2\text{O}}$ nunca é inferior a 0,93. Com a microsonda Raman não foi possível detectar os picos de CO_2 devido à forte luminescência da fluorita.

5.7.1.2 IF Tipo 3B

5.7.1.2.1 Microscopia

IF desse tipo, no topázio, apresentam formas variadas (alongadas, estreladas, quase-triangulares e reniformes, Figura.5-16B). Possuem as mesmas dimensões que as do tipo 3A. São inclusões bifásicas, embora tenham sido observadas IF trifásicas com uma fase sólida carbonática presente. O volume da fase gasosa varia entre 5% e 40% do V_t . Na fluorita essas IF são extremamente raras. Quando presentes, atingem até $30\ \mu\text{m}$ e são monofásicas líquidas.

5.7.1.2.2 Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

A presença de fases gasosas de grande volume fez suspeitar da possível ocorrência de CO_2 na inclusão. Durante o congelamento, entretanto, não foi verificada a formação de sólido carbônico nem de clatratos, portanto essa hipótese foi inicialmente descartada. A espectroscopia micro-Raman de duas IF 3B que não apresentaram luminescência confirmou esta interpretação, pois não indicou nenhum pico de CO_2 nem de CH_4 .

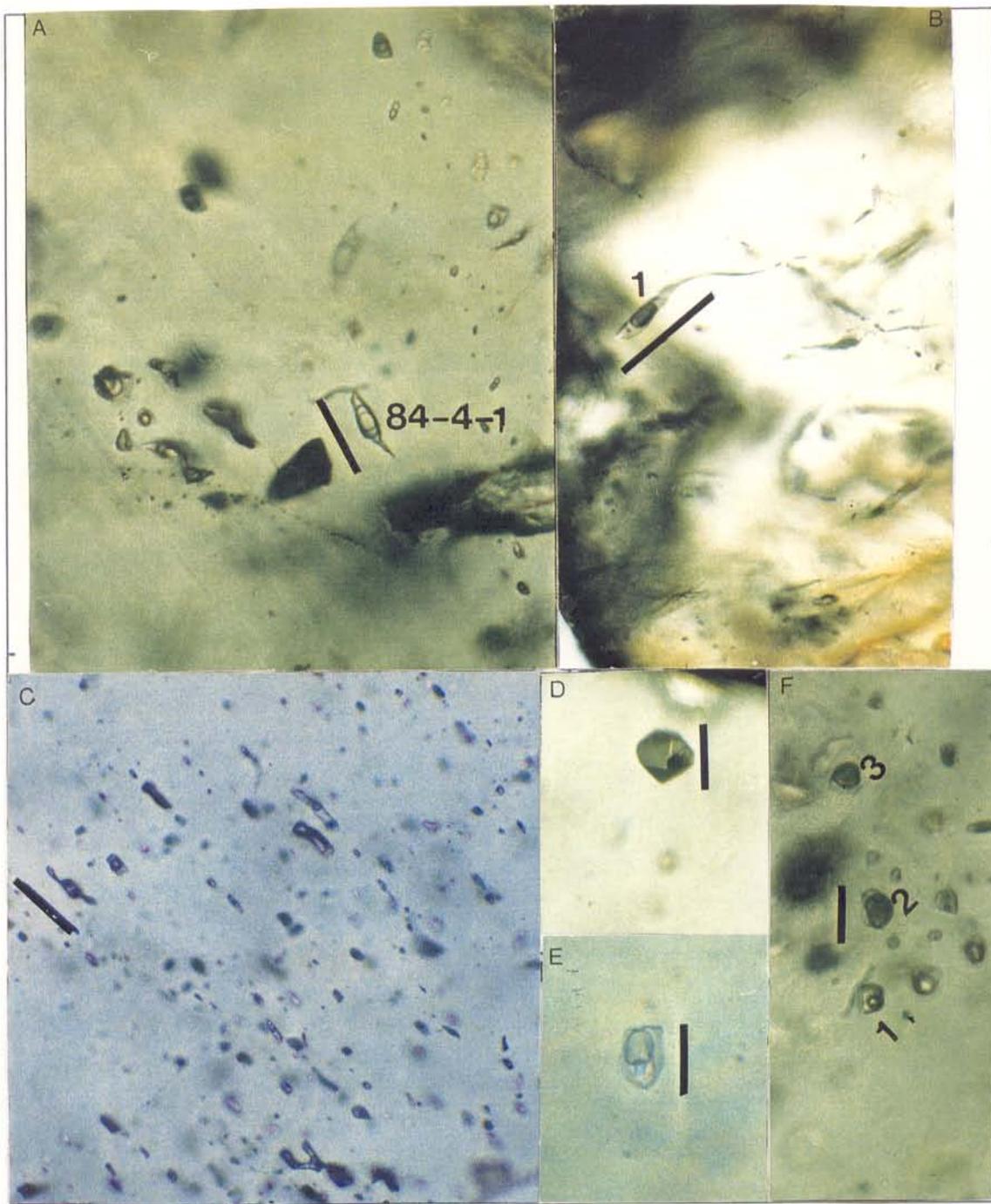


Figura 5-16 Fotomicrografias de IF em cristais de minerais dos VHT: (A) IF 3 A, em topázio (84-4-1) ; (B) IF 3 B[1] em topázio; (C) IF 2 A em quartzo 3, orientadas em resposta a processo de deformação que abrangeu todo o cristal; (D) IF 2 A, em quartzo 3, originalmente monofásica gasosa. A incidência dos raios laser originou uma fase sólida preta; (E) IF 2 A multifásica em quartzo 3, com duas fases sólidas: a menor é altamente birrefringente (carbonato) e a outra, pouco birrefringente, trata-se de quartzo; (F) IF 2 A, setor 25/160m de profundidade. As IF 1, 2 e 3 apresentam T_{fCO_2} entre -68 e $-78^{\circ}C$. Vide mais detalhes no texto. Barra:20 μm .

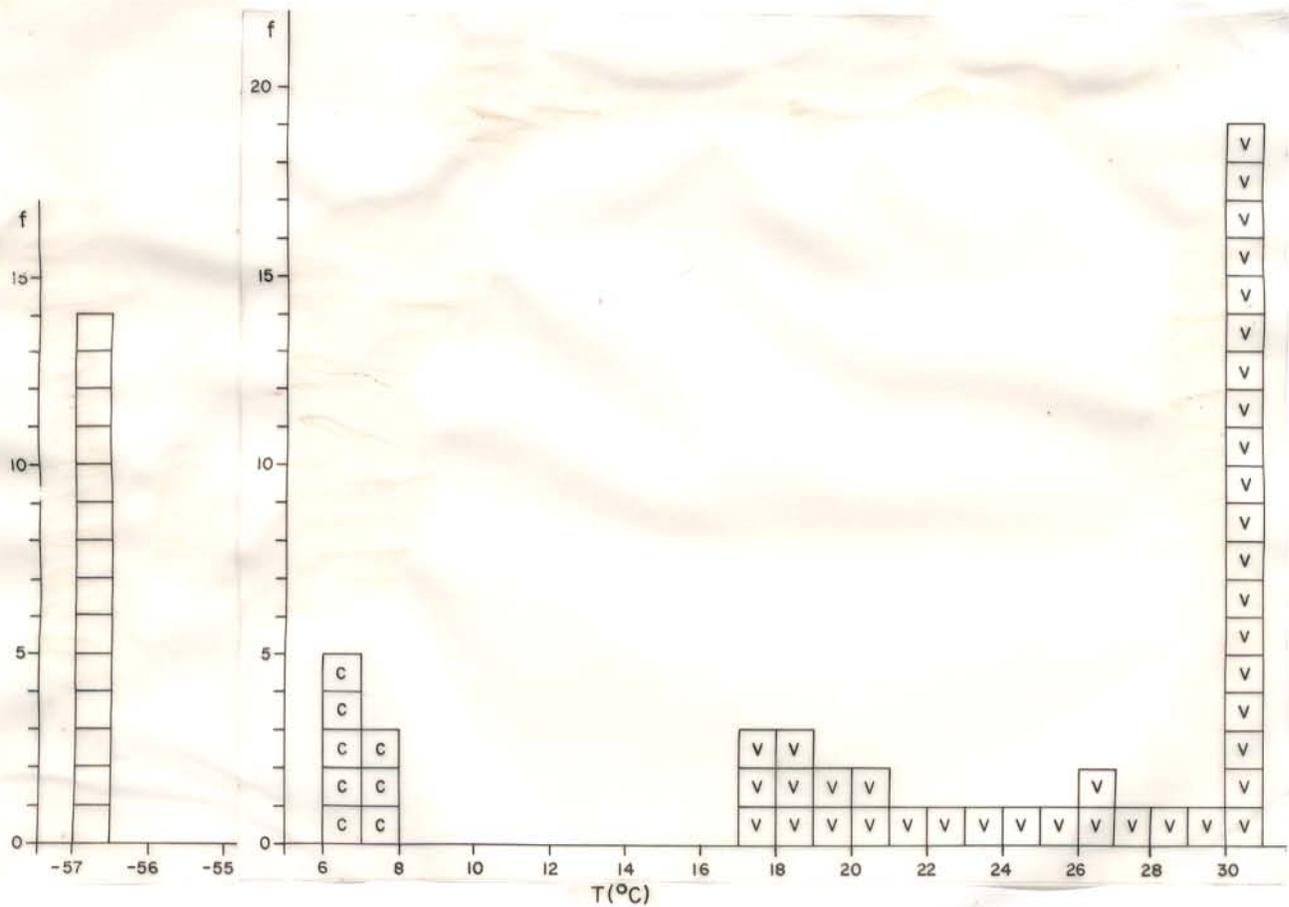


Figura 5-17 Histograma mostrando as temperaturas de mudança de fase observadas durante a criometria e o aquecimento de IF 3A (topázio de VHT). (\square): $T_{f_{CO_2}}$; (C): $T_{f_{clat}}$; (V): $T_{h_{CO_2}}$; (f): frequência.

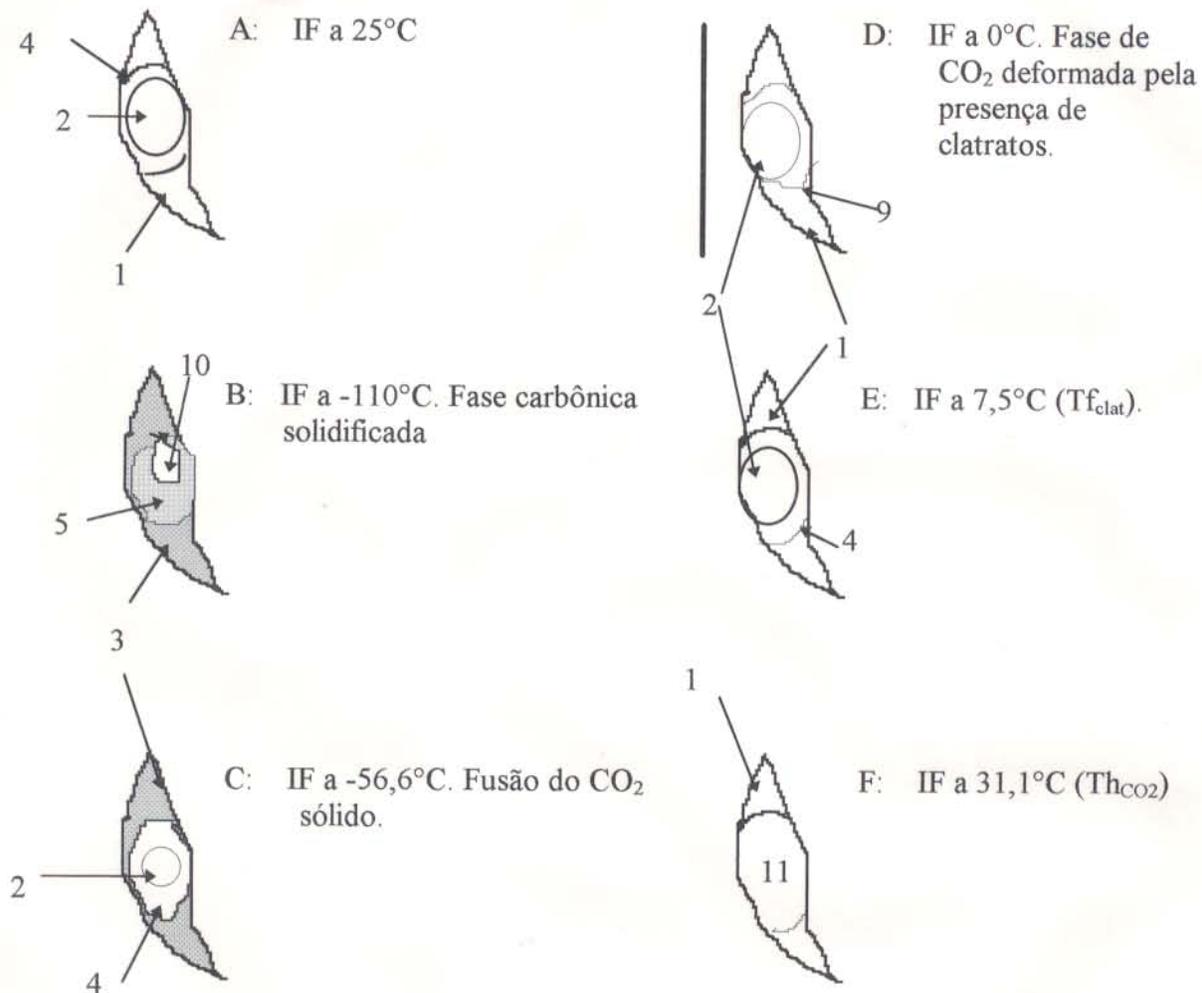


Figura 5-18 IF 84-4-1. Mudanças de fase observadas durante a criometria e posterior aquecimento até 35°C, numa IF tipo 3 A (IF 84-4-1 da Figura 5-19A, topázio de VHT). Símbolos: (1) fase aquosa líquida; (2) CO₂ gás; (3) gelo; (4) CO₂ líquido; (5) CO₂ sólido; (9) clatrato; (10) vácuo; (11) CO₂ supercrítico. Barra: 20μm. Vide mais detalhes no texto.

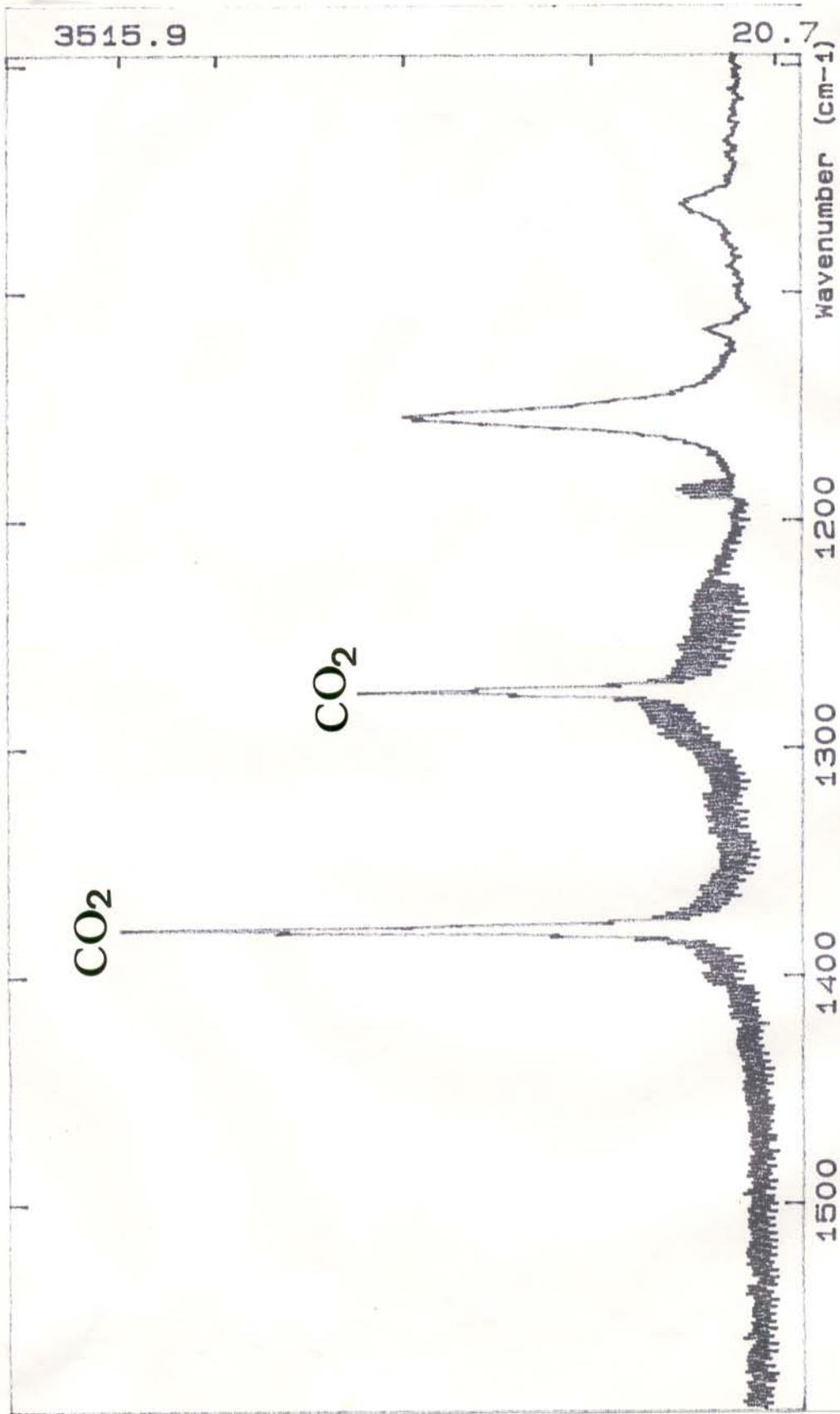


Figura 5-19 Espectro micro-Raman mostrando picos de CO₂ em IF 3A (topázio dos VHT)

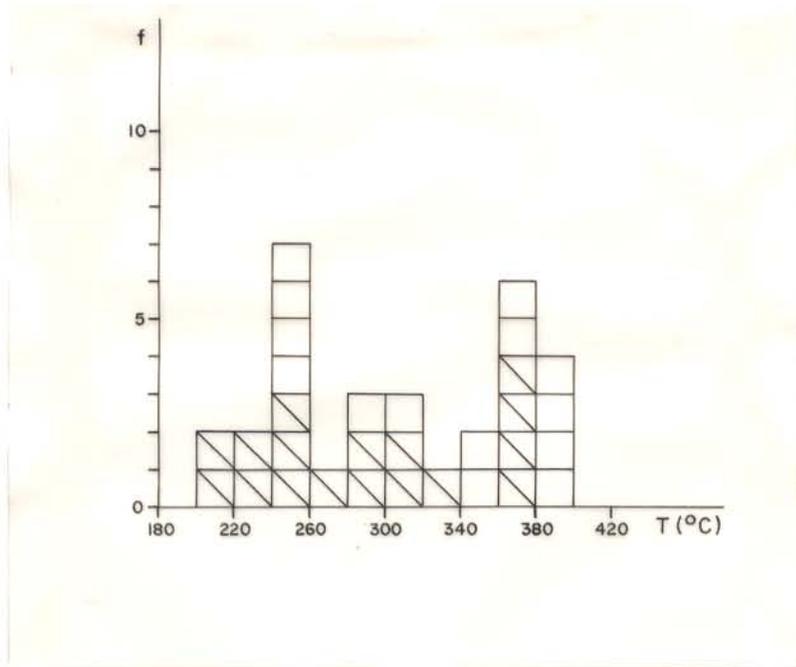


Figura 5-20 Histograma mostrando as Th das IF 3A (□) e 3B (▨) em topázio de VHT. (f): frequência

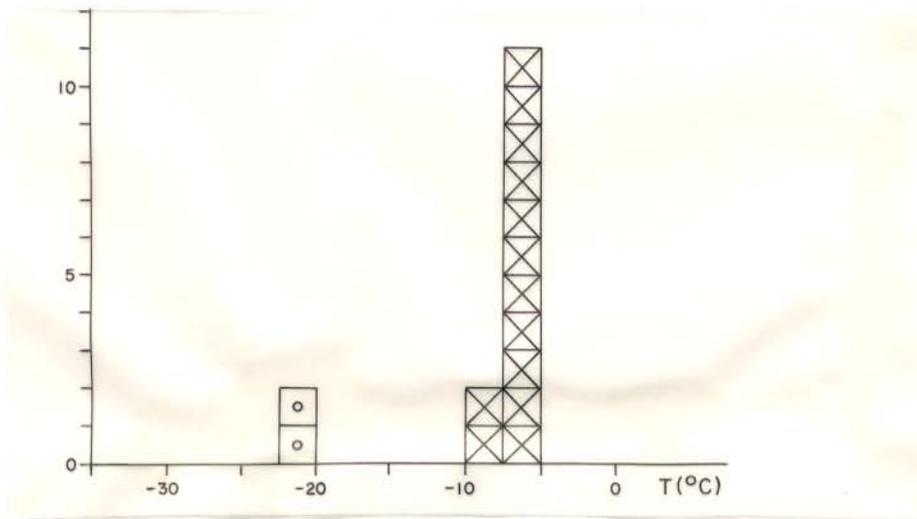


Figura 5-21 Histograma mostrando as temperaturas de mudanças de fases observadas durante a criometria de IF 3B (topázio, VHT). (O): Tf hidratos de sais; (X): Tfg. Vide mais detalhes no texto.

A -70°C , as IF apresentaram uma coloração marrom. A primeira fusão ocorreu perto de -47°C . No aquecimento posterior, a fase sólida adquiriu um aspecto granular (composta por gelo e cristais reniformes de hidratos de sais). A -32°C ocorreu uma recristalização na massa de sólido. Os cristais de gelo ficaram bem definidos a -20°C e a -11°C estavam próximos à fusão final. Nesse instante, foi feito um novo resfriamento até -60°C . Os cristais de gelo voltaram a crescer, adotando dessa vez formas levemente subedrais. A primeira fusão ocorreu entre -47 e -49°C no topázio e a -51°C na fluorita. Essas Te correspondem ao sistema salino $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$.

O aquecimento posterior não permitiu identificar os hidratos de sais, nem verificar as temperaturas de fusão dos mesmos (à exceção de duas inclusões, nas quais foi observada a fusão de cristais reniformes a $-22,0^{\circ}\text{C}$, talvez hidrohalita). A temperatura de fusão final do gelo foi registrada entre $-9,8$ e $-6,5^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-21), indicando salinidades equivalentes a 9,9 - 13,7% peso NaCl. Durante o aquecimento, acima de 40°C , essas IF homogeneizaram (sempre na fase líquida) entre 192 e 380°C (Figura 5.20).

5.7.2 IF tipo 2

Vários tipos de IF puderam ser estudados no quartzo 3. Foi difícil, contudo, determinar a existência de inclusões primárias. Esta constatação baseia-se nas seguintes observações:

- (a) os cristais de quartzo dos VHT foram submetidos a processos de deformação dúctil e a fraturamento;
- (b) como consequência, as IF primárias foram comprimidas, estiradas e fraturadas,
- (c) pelos inúmeros planos de fratura abertos circularam fluidos tardios que se misturaram com os fluidos primários ; e
- (d) essas condições levaram à formação de inclusões modificadas, que constituem a maioria das IF do tipo 2 estudadas.

Análises petrográficas e microtermométricas indicaram que nas IF do tipo 2 existem duas variedades distintas. A primeira se caracteriza por possuir bolha de fase carbônica $>0,40\% \text{ Vt}$ e dimensões muito variáveis. Foram denominadas inclusões tipo 2A.

A segunda apresenta fases gasosas de tamanho inferior, e nelas não foi observada a presença de componentes carbônicos. Elas foram classificadas como IF tipo 2B. O processo que as originou será abordado na discussão dos VHT.

As outras variedades de IF presentes no quartzo 3 são de caráter secundário e de composição diferente as do tipo 2A e 2B, sendo relacionadas a fluidos primários dos VHF.

5.7.2.1 IF Tipo 2A

5.7.2.1.1 Microscopia

Essas IF estão freqüentemente orientadas (Figura 5.16C) em resposta a processos de deformação que abrangeram todo o cristal. São inclusões monofásicas, bifásicas e trifásicas (às vezes também multifásicas). O tipo bifásico é o mais comum. As IF estão formadas por uma fase líquida aquosa e uma fase carbônica. Esta última apresenta proporções muito variáveis, representando de 5 a 80% do V_t da inclusão. A fase carbônica pode ocupar toda a cavidade, constituindo então as IF monofásicas gasosas (Figura 5.16D). O mapeamento permitiu diferenciar as situações em que ocorrem com maior freqüência essas grandes oscilações na proporção entre as fases. Assim, inclusões nas microfraturas cicatrizadas apresentam as fases carbônicas de maior volume (normalmente entre 40 e 80% do V_t). Nesses setores também estão localizadas as IF monofásicas gasosas. Já nas inclusões mais afastadas dos grandes fraturamentos, o V_c oscila entre 20 e 40%. Às vezes, IF com fase carbônica >40% V_t chegam a concentrar-se em verdadeiros "bolsões" originados, provavelmente, por alguma deficiência estrutural no quartzo. As inclusões de menor V_c apresentam formas semi-esféricas e levemente tubulares (produtos do estiramento). As dimensões das IF 2A variam entre 4 e 30 μ m. Inclusões maiores que 20 μ m são eventuais.

As IF trifásicas apresentam as mesmas características morfológicas que as bifásicas. A diferença está na presença de uma ou mais fases sólidas que ocorrem irregularmente (Figura 5-16E). Em determinadas fraturas, é notável a concentração de sólidos altamente birrefringentes presentes nas inclusões. Esses cristais apresentam formas retangulares, quase romboédricas, e também anedrais. Outro tipo de inclusões sólidas, de menor birrefringência, apresentam formas

anedrais. Descartou-se a possibilidade de se estar na presença de cristais de saturação de NaCl ou KCl. De acordo com o estudo por catodoluminescência, estas últimas fases devem ser compostas de quartzo.

5.7.2.1.2 Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

No conjunto, boa parte das inclusões 2A estudadas no quartzo dos VHT (amostrados entre 160 e 270m de profundidade, setor inferior da jazida) apresentou comportamento diferente daquelas examinadas no quartzo amostrado entre 25 e 160m de profundidade.

Nas primeiras, num processo de resfriamento lento, entre 15 e -13°C , constatou-se a nucleação de uma bolha, tornando a inclusão trifásica: fase líquida aquosa, fase líquida carbônica e uma fase gasosa carbônica (Fig.5-22B e B'). Com a continuidade do resfriamento, observou-se uma leve deformação das fases carbônicas, em consequência da mudança no volume que ocorreu quando a fase aquosa se congelou a $\cong -30^{\circ}\text{C}$.

A baixas temperaturas, entre -85 e -115°C , ocorreu a solidificação da fase carbônica. Nesse instante, foram observados gelo + CO_2 sólido + vácuo (Figura 5-22C e C'). A partir desse momento, iniciou-se o aquecimento gradual da amostra. Não foi observada nenhuma mudança de fases na inclusão até $\approx -65^{\circ}\text{C}$. A essa temperatura, em algumas delas observou-se o início da fusão do CO_2 sólido. A fusão final ocorreu entre -63 e $-60,8^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-22D').

No restante das inclusões (localizadas nas fraturas ou delas afastadas), a fusão do CO_2 sólido começou a $-60/-59^{\circ}\text{C}$ e terminou entre -59 e $-56,9^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-22-D₁, D₂. e Figura. 5-23A).

Dando continuidade ao aquecimento, entre -40 e -25°C , notou-se uma leve deformação da bolha, talvez provocada pela presença de clatratos. Ao mesmo tempo, a fase gasosa carbônica começou a se movimentar e a diminuir de volume, dando início ao processo de homogeneização. A T_{HCO_2} ocorreu entre $-3,2$ e $30,0^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-22G e E', e Figura 5-23B), com poucas excessões.

A fusão de clatratos ocorreu entre 6,5 e 10,0°C, com a maior frequência se dando de 6,5 a 8°C (Figura 5-22F e F'). Foi feito, a seguir, um novo resfriamento até -15°C. Posteriormente mediram-se, novamente, os valores de T_{hCO_2} , desta feita sem estar sob a influência dos clatratos. Ficou comprovada a validade da tese de FUZIKAWA & ALVES (1995), já que a T_{hCO_2} decresce em até 5°C nas IF em que a homogeneização é menor que $T_{f_{clat}}$ (Figura 5-22I e H')

As inclusões que apresentaram os menores valores das T_{hCO_2} são as mesmas que mostraram as menores $T_{f_{CO_2}}$. O rebaixamento da $T_{f_{CO_2}}$ em relação ao ponto triplo de CO_2 é devido à presença (na fase carbônica) de outros compostos moleculares, além do CO_2 . Na maior parte das IF, a T_{ht} ocorreu na fase carbônica, ou seja por expansão da mesma, até ocupar o volume total da cavidade. Os valores dessas temperaturas variaram de 232 a 370°C (Figura 5-31). A frequência principal de valores ficou entre 240 e 300°C.

A espectroscopia micro-Raman permitiu diferenciar entre IF contidas nas fraturas e inclusões delas afastadas. Estas últimas (de fase carbônica relativamente menor), mostraram grandes picos de CO_2 (Figura 5-24A). Entretanto, para verificar a presença de traços de CH_4 nas mesmas inclusões, foi necessário recorrer a medições com tempos de integração entre 4 e 10s (Figura 5-24B). Nas IF localizadas nas fraturas, os picos de CO_2 estavam também presentes (Figura 5-25A), porém desta feita os picos de CH_4 são bem mais proeminentes (Figura 5-25B). A tentativa para testar a presença de H_2S , HS e N_2 foi infrutífera (Figura 5-26A), indicando que as inclusões não continham esses compostos.

Além de CH_4 , nas fases carbônicas das IF localizadas em fraturamentos devem estar presentes outros hidrocarbonetos. A análise por espectroscopia micro-Raman em algumas IF (com $T_{f_{CO_2}}$ perto de -60°C) levou a levantar essa hipótese. Nessas inclusões não foram encontrados os picos característicos de metano os quais, junto a outros, aparecem mascarados por uma forte luminescência (Figura 5-26B). Esse fenômeno foi observado somente em algumas IF e não foi devido ao mineral hospedeiro. Provavelmente as fases carbônicas sofreram craqueamento resultante da incidência dos raios laser, ficando totalmente alteradas pela formação de novos compostos.

Os cálculos de fração molar foram realizados em inclusões monofásicas carbônicas e bifásicas aquo-carbônicas (métodos de Swanbnerberg e Heyen). Nas primeiras o X_{CH_4} variou entre 0,0 e 0,16 (Figura 5-33), enquanto o X_{CO_2} variou de 0,84 a 1,0. As densidades dessas inclusões ficaram entre 0,55 e 0,87 g/cm³ (Figura 5-37). As IF com maiores teores de metano mostraram os mais baixos valores de densidades. A inclusão que apresentou o maior valor de X_{CH_4} (0,16) registrou T_{fCO_2} a -59,3°C e T_{hCO_2} a 16,1°C. Esta inclusão está localizada no centro de uma fratura.

Nas IF aquo-carbônicas, a fração molar de H₂O foi estimada entre 0,54 e 0,95 e o X_{CO_2} apresentou valores máximos de 0,44. As proporções de metano e NaCl foram inexpressivas. Para esses cálculos foi utilizado o programa FLINCOR (BROWN & LAMB, 1989), e um diagrama sintetizando esses resultados é apresentado na discussão dos VHT.

As poucas inclusões que não possuem metano ($T_{fCO_2} = -56,6^\circ\text{C}$, dado confirmado por micro-Raman) mostraram fusão de clatratos entre 5 e 7°C. No entanto, a homogeneização de CO₂ ocorreu entre 17 e 30°C (Figura 5-23B). A salinidade da fase aquosa, determinada com a ajuda dos diagramas de COLLINS (1979) acusou valores equivalentes a 6,5 a 9,5% em peso NaCl.

Em contraposição a esses resultados, a maior parte das IF estudadas no quartzo amostrado entre 25 e 160m apresentou um comportamento diferente durante o congelamento. Com efeito, as mudanças têm a ver com o aumento do teor de metano nos fluidos. Em cristais pouco deformados, foram freqüentemente encontradas IF de até 25 µm (Figura 5-16F), algumas apresentando forma de cristal negativo. Nessas inclusões, a fase carbônica ocupa 10 a 100% do Vt. Nas IF compostas somente por uma fase carbônica não foi observada, durante o resfriamento inicial até -30°C, nenhuma condensação de fases carbônicas líquidas. Porém essa mudança de fase ocorreu entre -30 e -50°C, e a homogeneização correspondente aconteceu entre -46 e -23°C (na fase gasosa).

Outras inclusões (monofásicas, fase carbônica gasosa) e bifásicas (líquido aquoso e fase carbônica gasosa) mostraram condensação de uma fase líquida a temperaturas muito baixas, a

partir de -60°C (Figura 5-27B). Em algumas IF, a -130°C , foi observada a presença da fase carbônica sólida (Figura 5-27C). Essa fase assumiu cores levemente esverdeadas, quando observadas com diafragma semiaberto. Também estava presente uma fase gasosa e, às vezes, outra líquida, que eram de metano (Figura 5-28A). Com o aquecimento, as fases sólidas começaram a diminuir de tamanho (Figura 5-28B) até desaparecer a $T_{f_{\text{CO}_2}}$ entre $-64,0$ e $-78,0^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-27D e Figura 5-28C). A homogeneização da fase gasosa ocorreu entre -75 e -44°C (Figura 5-27E e 5-28D). Estes valores são função do teor de metano presente na inclusão, os maiores teores registrando as mais baixas temperaturas.

A análise por microsonda Raman da fase gasosa da IF 22-6-1, registrou presença de grandes picos de CH_4 (Figura 5-29A). Por outro lado, os picos de CO_2 registrados, indicaram que este composto está presente em quantidades subordinadas (Figura 5-29B).

Em algumas IF, localizadas em fraturas, a formação da fase sólida carbônica não foi observada. Entretanto, foi observada a nucleação de uma fase gasosa que homogeneizou entre -85 e -82°C . Nessas inclusões, foi confirmado, por espectroscopia micro-Raman, que a fase carbônica era formada por metano puro. Normalmente a homogeneização ocorreu na fase líquida.

Na fase aquosa de inclusões localizadas em (ou perto) das fraturas foram medidas T_e entre -50 e -52°C , indicando a presença de Ca^{++} . Verificou-se, também, a formação de hidratos de sais. Os mesmos são levemente birrefringentes e fundem-se entre $4,6$ e $9,8^{\circ}\text{C}$. Quando apareceram em inclusões nas quais a bolha é $>70\%$ V_t , ficou a impressão de que eles estavam dentro da bolha (Figura 5-30B). Provavelmente, o hidrato observado era hidrohalita. Em algumas dessas IF, foi medida a fusão de gelo entre $-2,0$ e $-5,0^{\circ}\text{C}$. Esses dados permitiram supor que as salinidades fossem inferiores a $<10\%$ em peso de NaCl (a presença de clatratos fornece dados superestimados de salinidade). Outra característica dessas inclusões é a alta temperatura de fusão de clatratos (consequência da alta concentração de metano). A $T_{f_{\text{clat}}}$ ocorreu entre 10 e 16°C (Figuras 5-30 e 5-36). Estes valores são coerentes com temperaturas de clatratos obtidas em outros trabalhos que indicaram ser o CH_4 o volátil predominante (SEITZ et al., 1987; THOMAS et al., 1990, KAMILLI et al, 1993).

partir de -60°C (Figura 5-27B). Em algumas IF, a -130°C , foi observada a presença da fase carbônica sólida (Figura 5-27C). Essa fase assumiu cores levemente esverdeadas, quando observadas com diafragma semiaberto. Também estava presente uma fase gasosa e, às vezes, outra líquida, que eram de metano (Figura 5-28A). Com o aquecimento, as fases sólidas começaram a diminuir de tamanho (Figura 5-28B) até desaparecer a $T_{f_{\text{CO}_2}}$ entre $-64,0$ e $-78,0^{\circ}\text{C}$ (Figura 5-27D e Figura 5-28C). A homogeneização da fase gasosa ocorreu entre -75 e -44°C (Figura 5-27E e 5-28D). Estes valores são função do teor de metano presente na inclusão, os maiores teores registrando as mais baixas temperaturas.

A análise por microsonda Raman da fase gasosa da IF 22-6-1, registrou presença de grandes picos de CH_4 (Figura 5-29A). Por outro lado, os picos de CO_2 registrados, indicaram que este composto está presente em quantidades subordinadas (Figura 5-29B).

Em algumas IF, localizadas em fraturas, a formação da fase sólida carbônica não foi observada. Entretanto, foi observada a nucleação de uma fase gasosa que homogeneizou entre -85 e -82°C . Nessas inclusões, foi confirmado, por espectroscopia micro-Raman, que a fase carbônica era formada por metano puro. Normalmente a homogeneização ocorreu na fase líquida.

Na fase aquosa de inclusões localizadas em (ou perto) das fraturas foram medidas T_e entre -50 e -52°C , indicando a presença de Ca^{++} . Verificou-se, também, a formação de hidratos de sais. Os mesmos são levemente birrefringentes e fundem-se entre $4,6$ e $9,8^{\circ}\text{C}$. Quando apareceram em inclusões nas quais a bolha é $>70\%$ V_t , ficou a impressão de que eles estavam dentro da bolha (Figura 5-30B). Provavelmente, o hidrato observado era hidrohalita. Em algumas dessas IF, foi medida a fusão de gelo entre $-2,0$ e $-5,0^{\circ}\text{C}$. Esses dados permitiram supor que as salinidades fossem inferiores a $<10\%$ em peso de NaCl (a presença de clatratos fornece dados superestimados de salinidade). Outra característica dessas inclusões é a alta temperatura de fusão de clatratos (conseqüência da alta concentração de metano). A $T_{f_{\text{clat}}}$ ocorreu entre 10 e 16°C (Figuras 5-30 e 5-36). Estes valores são coerentes com temperaturas de clatratos obtidas em outros trabalhos que indicaram ser o CH_4 o volátil predominante (SEITZ et al., 1987; THOMAS et al., 1990, KAMILLI et al, 1993).

Entretanto, destaca-se que em alguns setores mais superficiais da jazida as inclusões seguiram um comportamento semelhante ao das IF estudadas entre 160 e 270m de profundidade. A diferença está no teor de metano que é maior quanto mais próximo da superfície, daí também os menores valores de T_{fCO_2} e T_{hCO_2} . A fusão de CO_2 ocorreu entre $-59,0$ e $-63,0^\circ C$. No entanto, a homogeneização de CO_2 ficou restrita a valores entre 0 e $11^\circ C$. A fusão dos clatratos ocorreu entre $7,5$ e $11^\circ C$. A proporção de CH_4 não ultrapassou 45% e, assim, é superada pelo teor de CO_2 . Algumas IF monofásicas carbônicas estudadas neste setor foram representadas no diagrama da Figura 5-33. Novamente o estudo por espectroscopia micro-Raman descartou a presença de N_2 , H_2S e HS na fase gasosa.

As T_{ht} obtidas em IF do tipo 2A dos VHT não mostraram diferenças significativas no regime termal dos veios superficiais e dos mais profundos (Figura 5-31).

Em algumas inclusões foi observado o aparecimento de uma segunda bolha na fase aquosa a temperaturas entre -3 e $0^\circ C$. A mesma homogeneizou entre $-1,4$ e $14^\circ C$. Também foi registrada a ocorrência de pequenas fases sólidas, semelhantes a um ponto preto. Essas fases apareceram a $-5 / -3^\circ C$ e desapareceram entre 5 e $20^\circ C$. Não foi encontrada uma explicação para esse comportamento.

5.7.2.2 IF Tipo 2 B

5.7.2.2.1 Microscopia

São inclusões majoritariamente bifásicas e de composição aquosa. Em vários setores estão orientadas em resposta à deformação incipiente dos cristais de quartzo. O volume da fase gasosa oscila entre 5 e 20% do V_t e suas dimensões variam entre <4 e $8 \mu m$. Ocorrem sob formas quase quadrangulares e constituem até mesmo cristais negativos. As morfologias subarredondadas também são freqüentes. Inclusões monofásicas líquidas, eventualmente presentes, podem ter sido originadas por processos de estrangulamento, durante a deformação. Já as inclusões monofásicas gasosas são pouco comuns e podem resultar de vazamento.

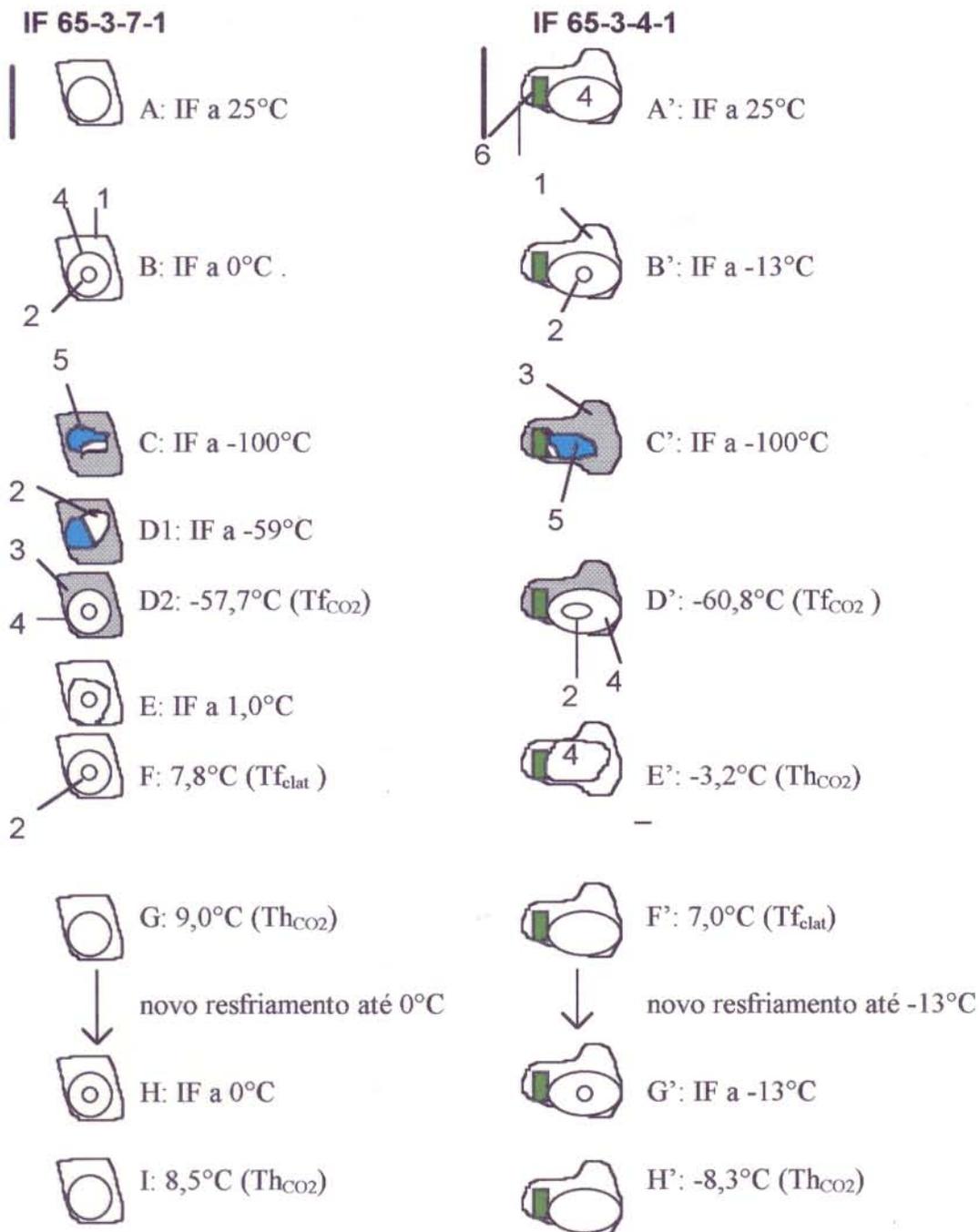


Figura 5-22 Mudanças de fase observadas durante a criometria das IF tipo 2 A em quartzo 3 dos VHT, amostrado entre 160 e 270m de profundidade da jazida Pedra Preta. Símbolos: (1) fase aquosa líquida; (2) CO_2 gas; (3) gelo; (4) CO_2 líquido; (5) CO_2 sólido; (6) carbonato. Barra: 15 μ m. Vide mais detalhes no texto.

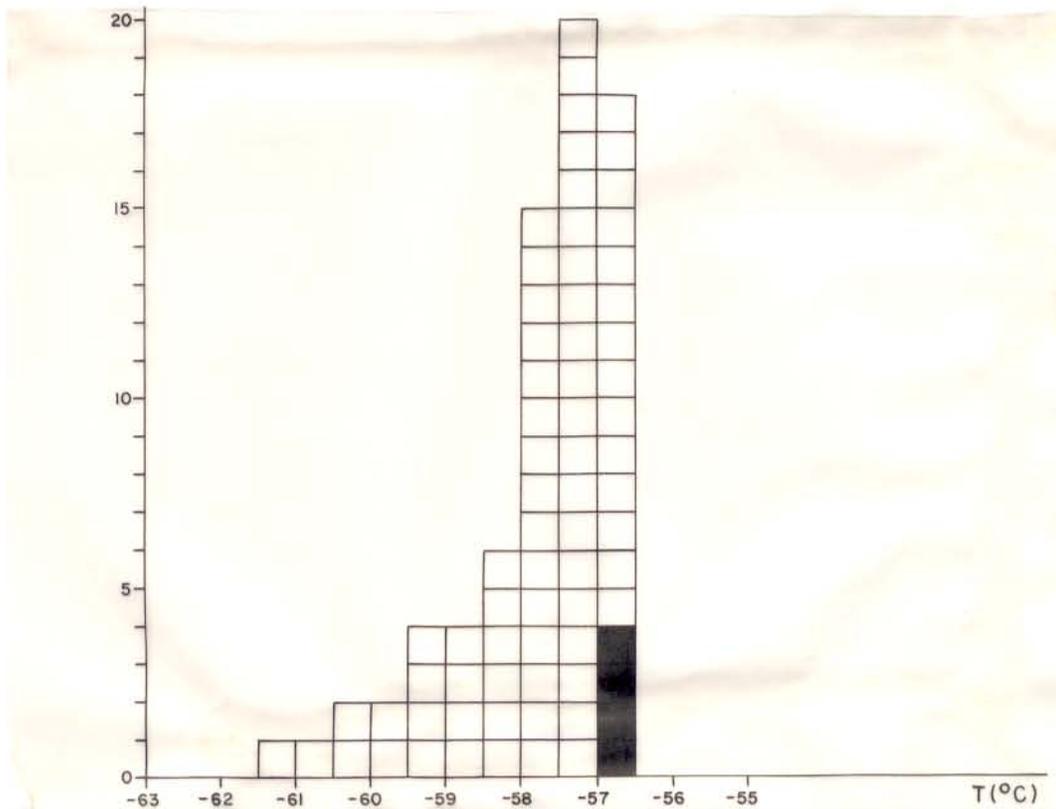


Figura 5-23A Histograma mostrando as T_{fCO_2} registradas em IF 2A (quartzo VHT coletado entre 160 e 270m de profundidade). (□): IF com CO_2 e CH_4 ; (■): IF com CO_2 , sem CH_4 ; (f) frequência; T (°C): temperatura.

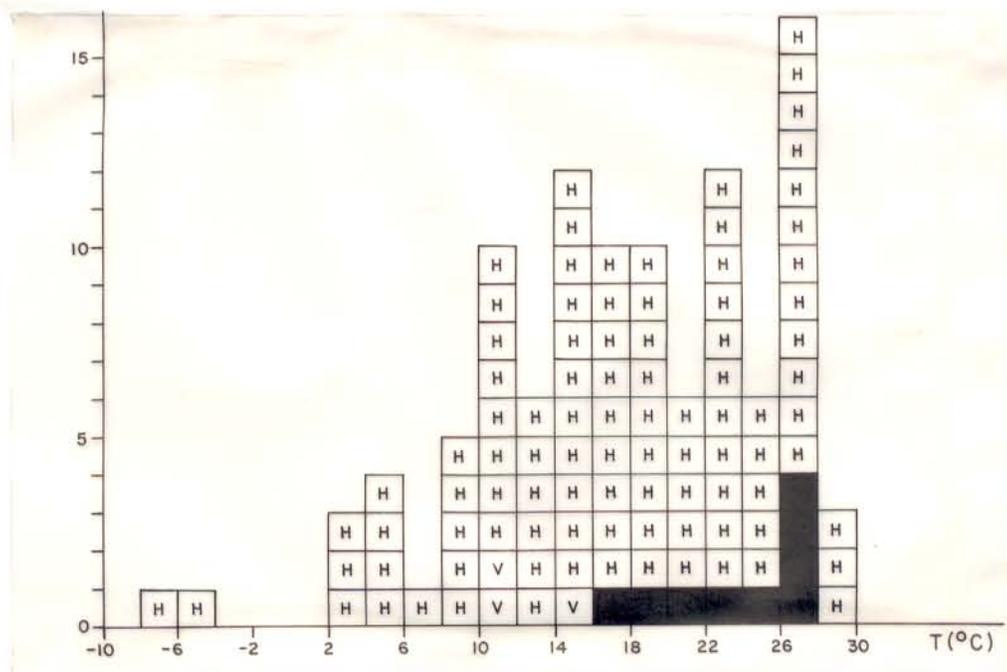


Figura 5-23B Histograma mostrando as Th_{CO_2} medidas em IF de quartzo de VHT (coletado entre 160 e 270m de profundidade). (H) Th_{CO_2} na fase líquida; (V): Th_{CO_2} na fase vapor; (■): Th_{CO_2} na fase líquida em IF sem metano; (f) frequência; T(°C): temperatura.

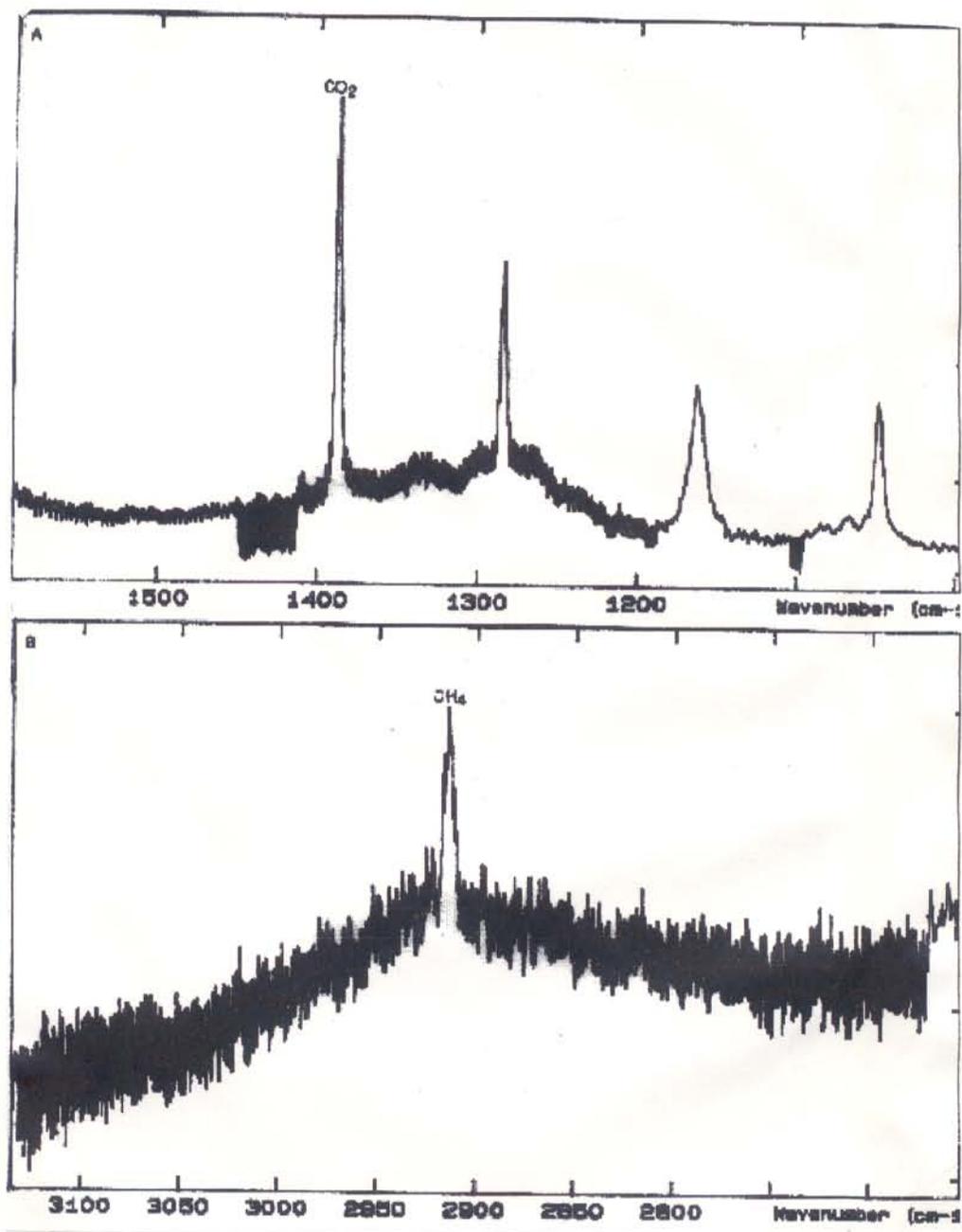


Figura 5-24 Espectros micro-Raman em cristal de quartzo 3 dos VHT, mostrando: (A) picos de CO₂ em IF 2A afastadas das fraturas; e (B) picos de CH₄ nas mesmas IF.

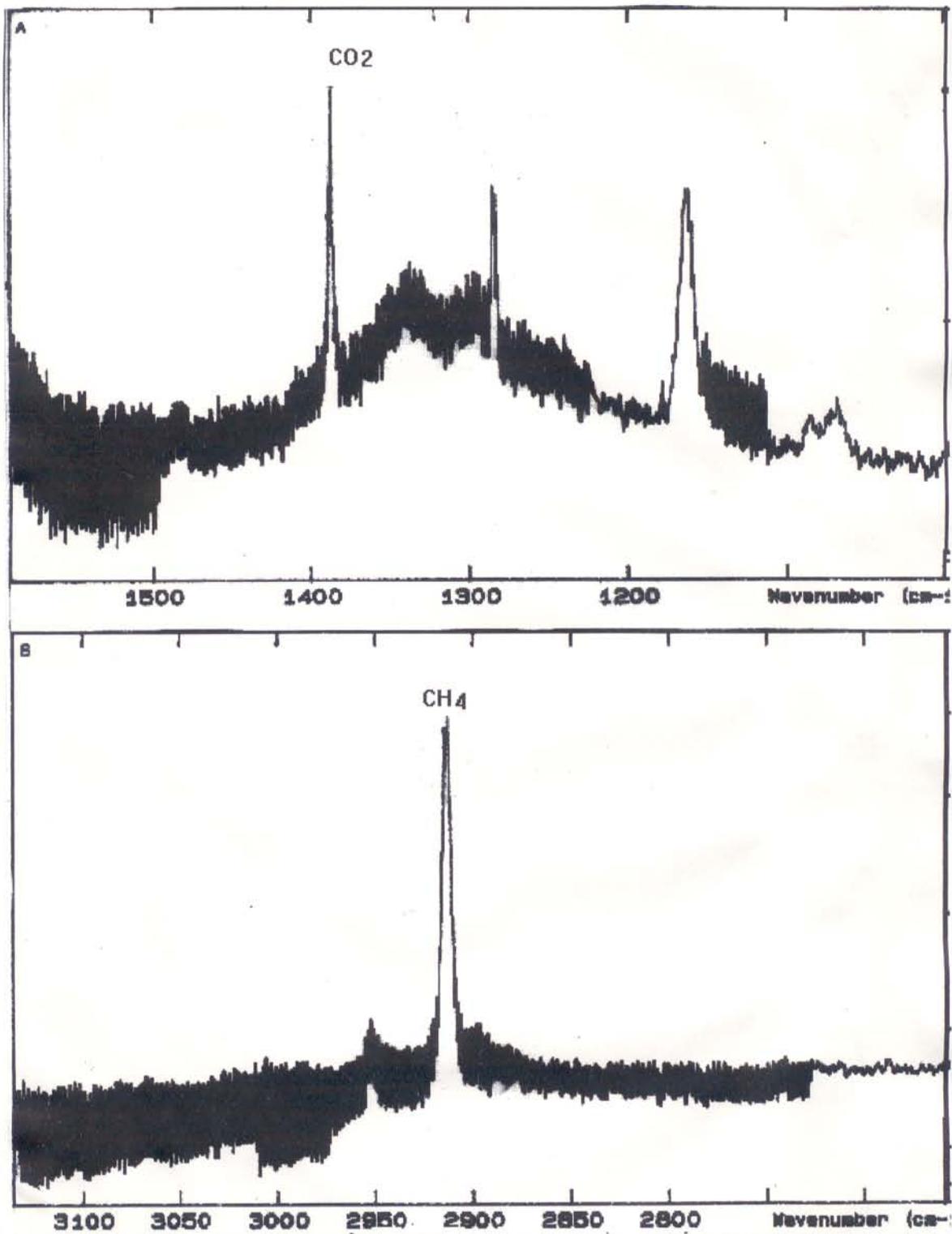


Figura 5-25 Espectros micro-Raman em cristal de quartzo 3 dos VHT, mostrando: (A) picos de CO₂ em IF 2A localizadas em fraturas; e (B) picos de CH₄ nas mesmas IF.

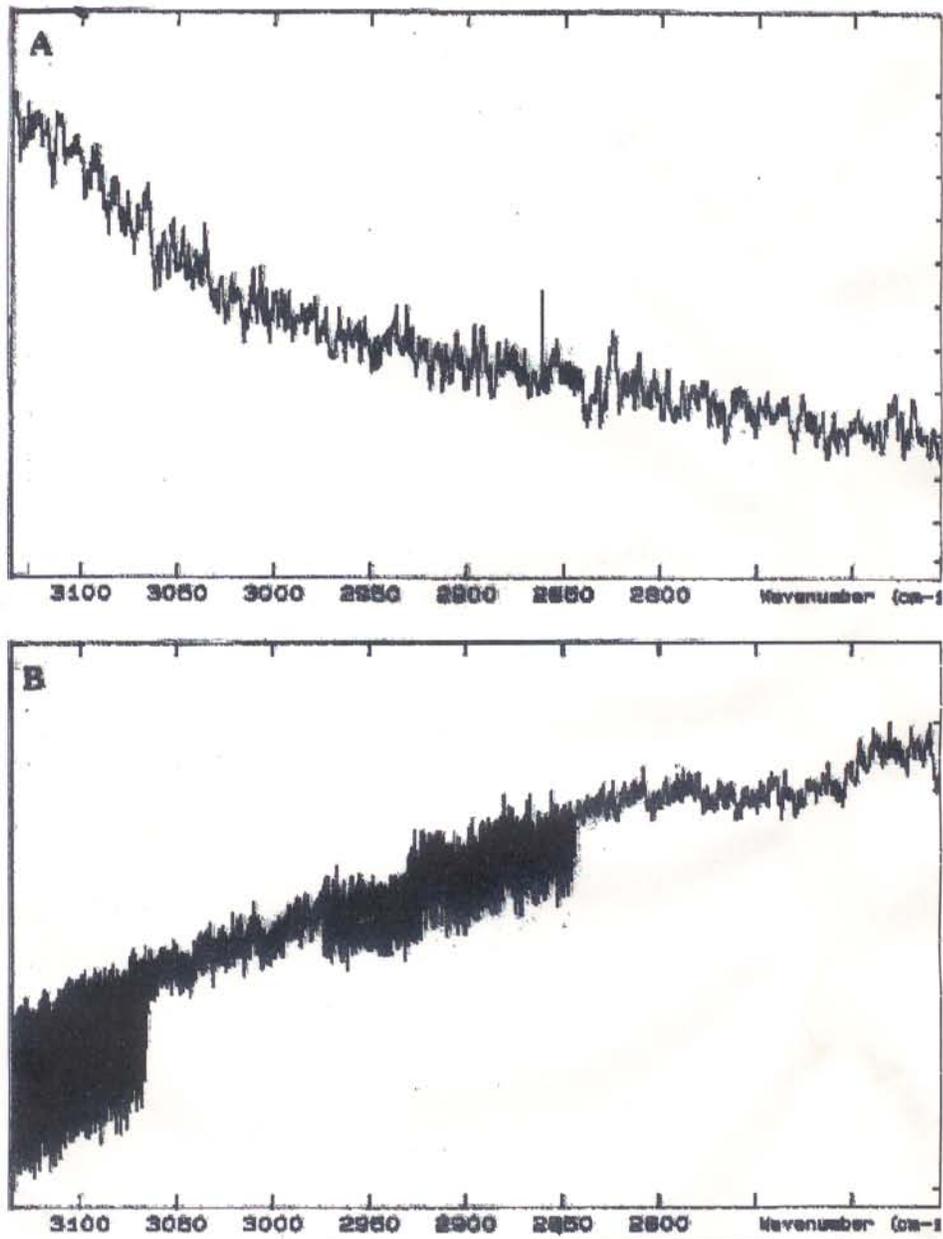


Figura 5-26 Espectros micro-Raman em cristais de quartzo 3 dos VHT, mostrando: (A) ausência de H_2S , HS e N_2 nas inclusões; e (B) luminescência provavelmente originada pela presença de outros hidrocarbonetos diferentes do CH_4 .

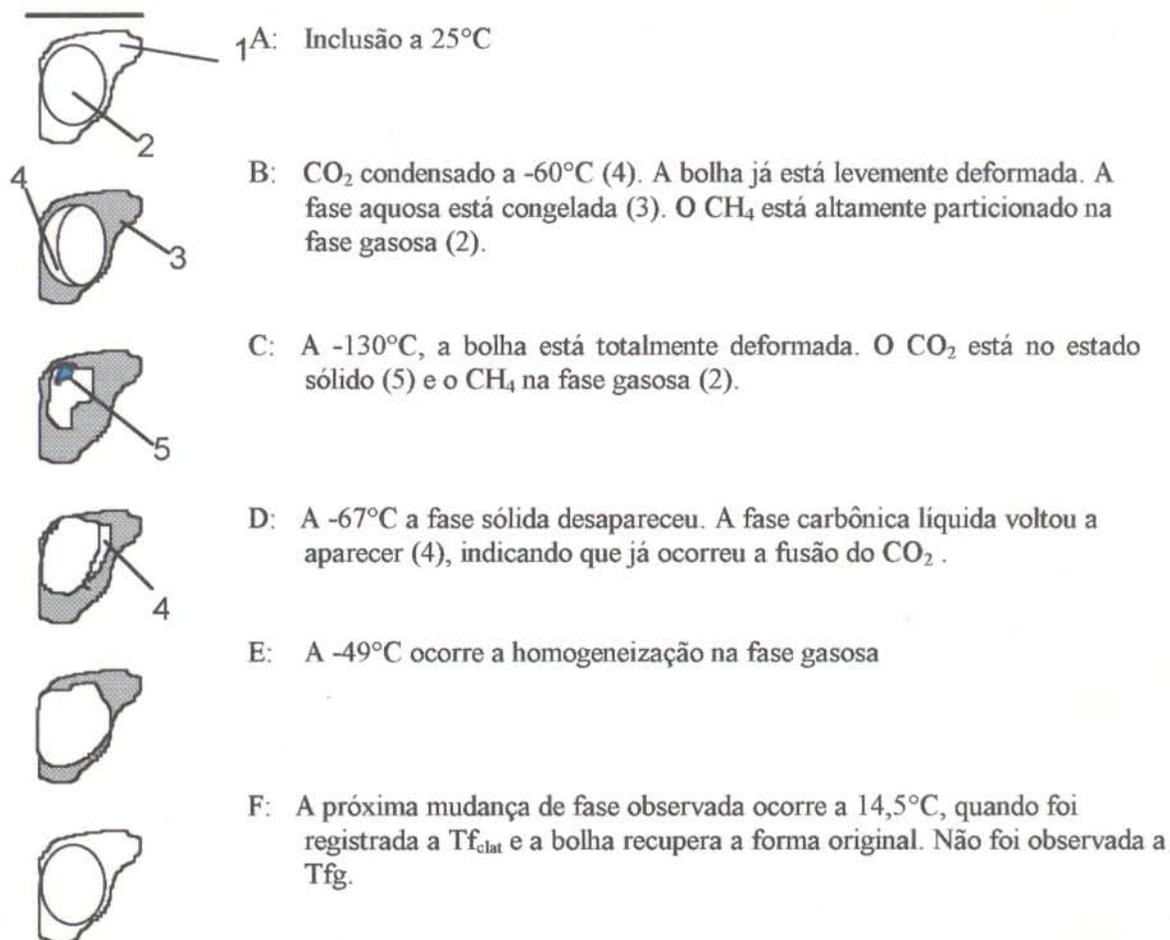


Figura 5-27 IF 22-6-1, tipo 2 A (quartzo VHT, amostrado a 50m de profundidade). Mudanças de fase observadas durante a criometria. Símbolos: (1) fase aquosa líquida; (2) fase carbônica gasosa; (3) gelo; (4) fase carbônica líquida; (5) fase carbônica sólida. Barra : 15µm. Vide mais detalhes no texto.

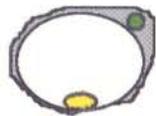
IF 22-7-1



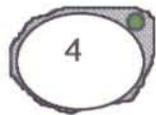
A: IF a -120°C



B: IF a -85°C . O CO_2 sólido está fundindo.



C: IF a $-72,4^{\circ}\text{C}$. Término da fusão do CO_2 sólido.



D: IF a -58°C . A fase carbônica se homogeneiza na fase líquida

Figura 5-28 IF tipo 2 A (quartzo 3 do VHT, amostrado a 50m de profundidade). Mudanças de fase observadas durante a criometria. Símbolos: (3) gelo; (4) fase carbônica líquida compostas por $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$; (5) CO_2 sólido; (6) carbonato; (7) metano líquido; (8) metano gasoso. Barra: $5\mu\text{m}$. Vide mais detalhes no texto.

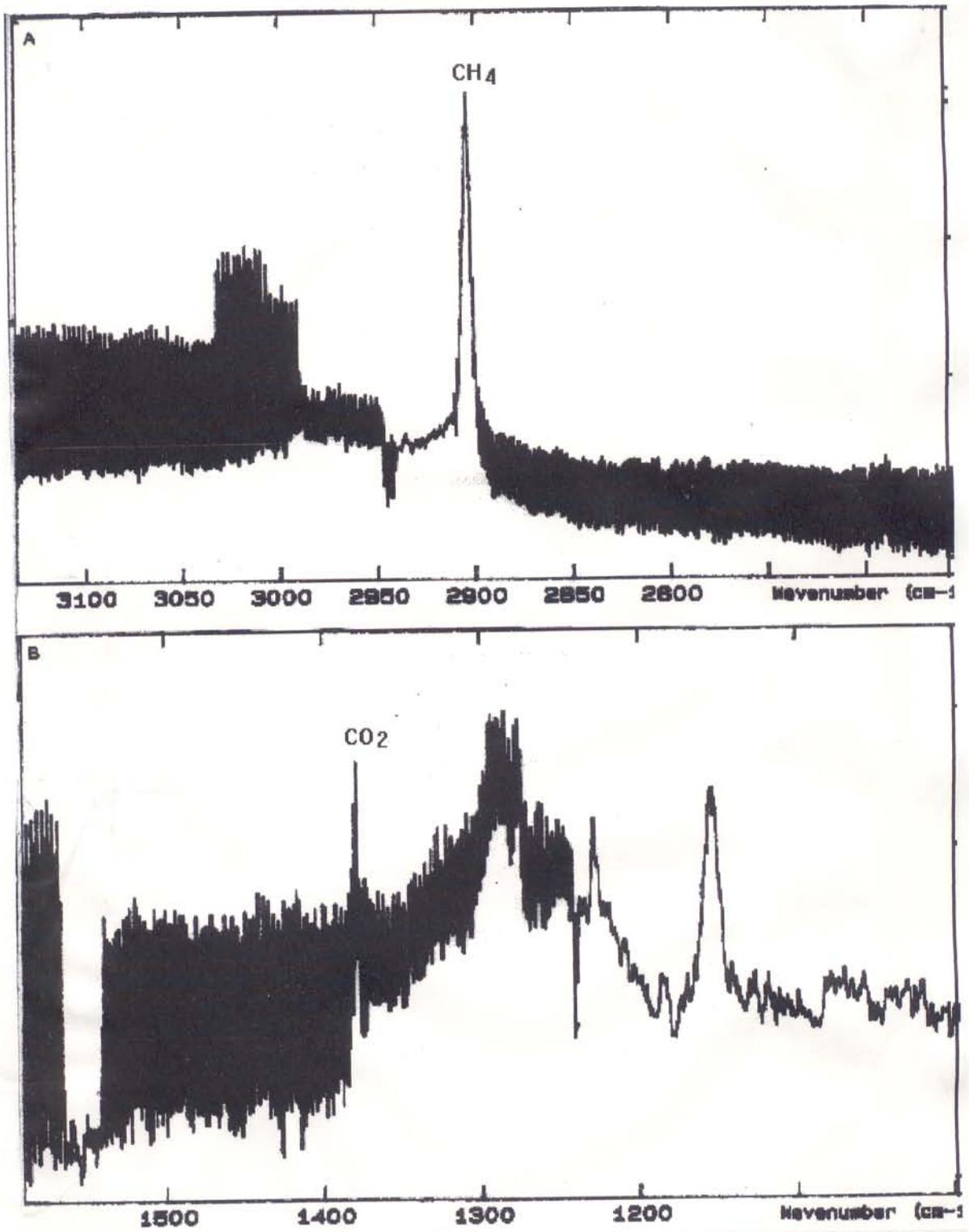
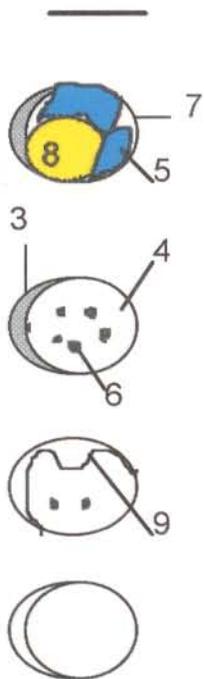


Figura 5-29 Espectros micro-Raman em cristais de quartzo 3 dos VHT do setor superior da jazida Pedra Preta, mostrando : (A) picos de CH₄ em IF 2A; e (B) picos de CO₂ nas mesmas IF.



- A: IF a -120°C
 A fusão do CO_2 sólido ocorre perto de -70°C . A
 homogeneização da fase gasosa carbônica ocorre a -50°C
- B: A -30°C observa-se a presença de hidratos acima da bolha
- C: A $-4,7^{\circ}\text{C}$, a bolha está deformada pela presença de clatratos
- D: Os os hidratos fundem a $9,8^{\circ}\text{C}$, e os clatratos a $10,8^{\circ}\text{C}$.

Figura 5-30 IF 22-6-4; tipo 2 A (quartzo de VHT, amostrado a 50m de profundidade). Mudanças de fase observadas durante a criometria. Símbolos : (1) fase aquosa líquida ; (3) gelo; (4) fase carbônica líquida, composta de CH_4 e CO_2 ; (5) CO_2 sólido; (6) hidratos de sais; (7) metano líquido; (8) metano gasoso; (9) clatratos. Barra: $15\mu\text{m}$. Vide mais detalhes no texto.

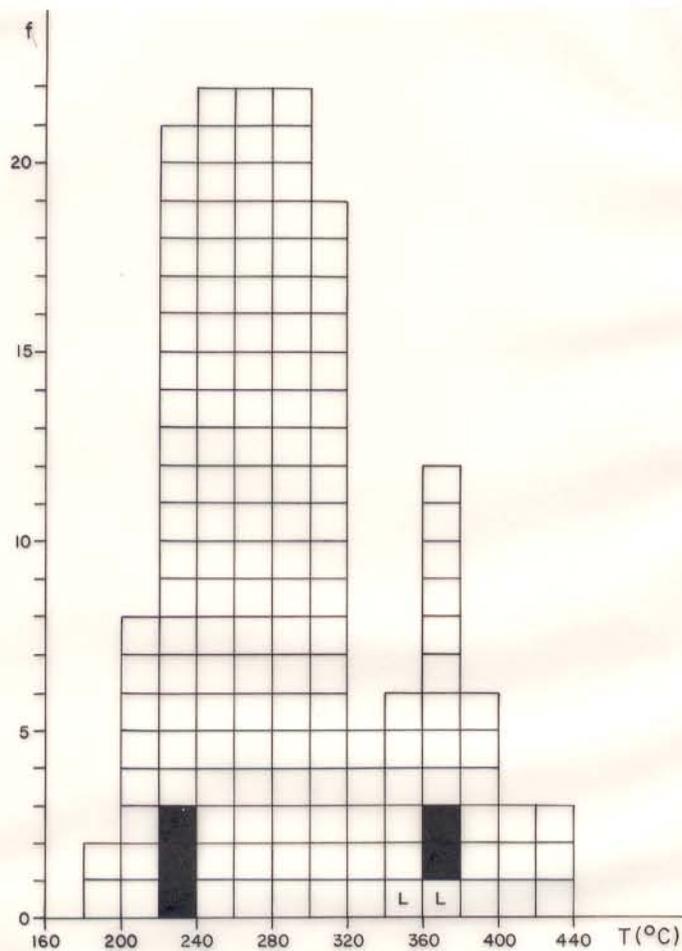


Figura 5-31 Histograma mostrando as temperaturas de homogeneização total, obtidas em IF 2 A de quartzo (VHT) nas várias profundidades da jazida Pedra Preta. (□): Tht na fase CO₂; (■): IF que crepitaram; (L): Tht na fase líquida H₂O.; (f): frequência; (T°C): temperatura.

Algumas fases sólidas (carbonatos e quartzo) foram observadas formando parte das inclusões. Apresentam formas variadas, predominando as subarredondadas e quase-retangulares. Os carbonatos somente ocorrem naquelas IF localizadas perto das fraturas.

5.7.2.2.2 Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

Os estudos de resfriamento foram prejudicados pelas pequenas dimensões das inclusões. Em consequência, fusão de hidratos de sais tornou-se, na maior parte das IF, opticamente irreconhecível. Por outro lado, foi possível medir a T_{fg} em várias IF bem como o ponto eutético em algumas outras.

Durante a etapa de criometria não foi observada nenhuma nucleação de CO_2 gás na bolha nem fusão de fases carbônicas sólidas, ou mesmo formação de clatratos. Portanto, descartou-se a presença de fases carbônicas nas IF. O estudo por espectroscopia micro-Raman confirmou esta observação. Outras fases moleculares (N_2 , H_2S) também estão ausentes na fase gasosa das inclusões. Após o congelamento, a primeira fusão de fases sólidas foi medida entre -35 e $-30^\circ C$ (Figura 5-34A). Essa faixa de temperaturas coincide aproximadamente com as T_e dos sistemas $NaCl-FeCl_2-H_2O$, $H_2O-FeCl_2$, $H_2O-NaCl-MgCl_2$ e $H_2O-MgCl_2$ (Borisenko citado em SHEPPERD et al., 1985). Tendo em vista que a assembleia dos veios, no momento da formação dessas IF, era constituída somente por quartzo, é difícil determinar a composição mais precisa do sistema. Assim é possível que os íons Cl^- , Na^+ e Fe^{++} ou Mg^{++} , formassem parte do sistema salino das inclusões, mas certamente o Ca^{++} não esteve presente.

Os valores de temperatura de fusão de gelo ficaram restritos a uma faixa de temperaturas entre $-12,3$ e $-4,0^\circ C$ (Figura 5-32A), indicando salinidades equivalentes a 12,0 - 7,6% peso $NaCl$. A homogeneização ocorreu invariavelmente na fase líquida, a temperaturas que variaram de 170 a $280^\circ C$ (Figura 5-32B). Inclusões 2B localizadas perto de alinhamentos secundários mostraram T_{fg} entre -5 e $-7^\circ C$. Nelas não foi possível determinar a T_e .

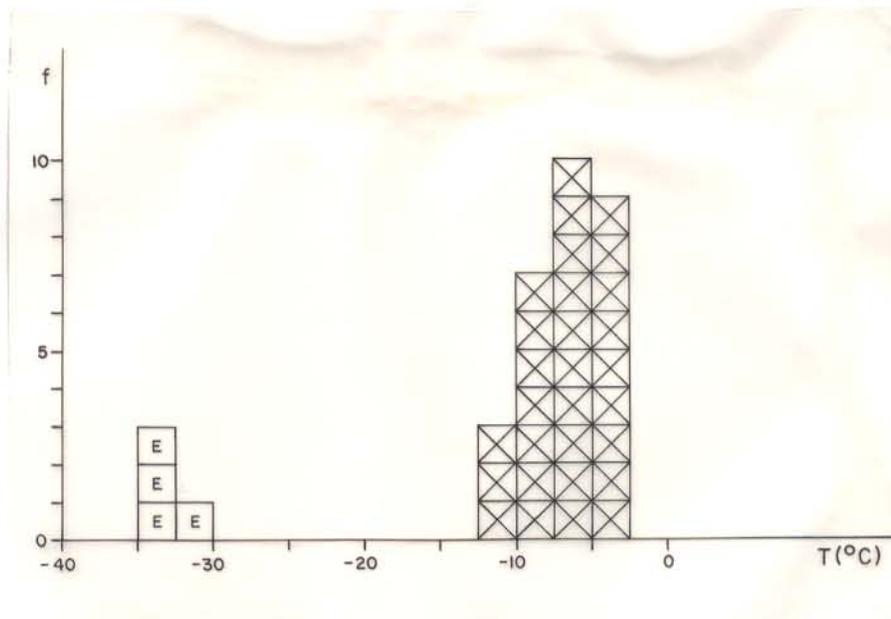


Figura 5-32A Histograma mostrando as temperaturas de mudanças de fase observadas durante a criometria de IF 2 B (quartzo de VHT). Símbolos: (E): T_e ; (X): T_{fg} ; (f): frequência; ($T^{\circ}\text{C}$): temperatura. Vide mais detalhes no texto.

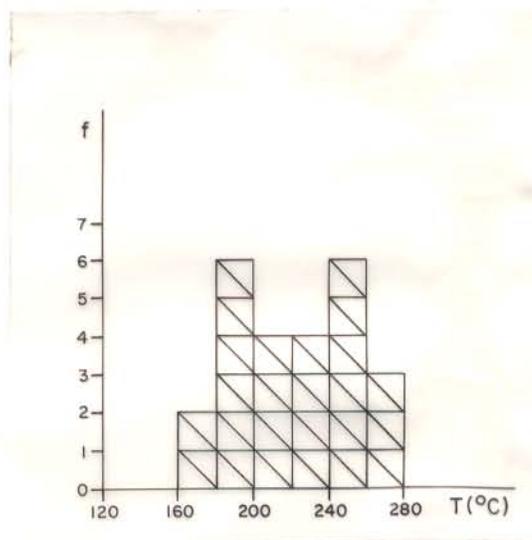


Figura 5-32B Histograma mostrando a T_h de IF 2B (quartzo de VHT). (f): frequência; ($T^{\circ}\text{C}$): temperatura.

5.7.3 Discussão dos dados obtidos nas IF dos VHT

As IF 2A localizadas no setor inferior da jazida Pedra Preta (160-270 m de profundidade) estão formadas por uma fase aquosa de baixa a média salinidade, e por uma fase carbônica constituída de CO_2 e traços de metano. Algumas inclusões, não possuem CH_4 . Ainda outras, localizadas em setores submetidos a fraturamento, são monofásicas carbônicas e apresentam frações molares de CH_4 que podem chegar até 0,16 (Figura 5-33). Isso significa que nelas o X_{CO_2} nunca é inferior a 0,84. A distribuição espacial e a composição variável das inclusões 2A permitem supor que elas, após terem sido inicialmente alinhadas por deformação dúctil (Figura 5-34A), foram modificadas por fluidos carbônicos que circularam por fraturas que se abriram no cristal de quartzo hospedeiro (Figura 5-34B). As IF modificadas são de natureza aquo-carbônica, sendo a fase carbônica constituída de CO_2 e de traços de CH_4 . Nos planos das fraturas, formaram-se IF aquo-carbônicas com teores mais elevados de CH_4 como também IF monofásicas carbônicas em que a razão $X_{\text{CH}_4} / X_{\text{CO}_2}$ chega até 0,19 (Figura 5-34C). Essa interpretação é corroborada pelo aumento da Th_{CO_2} das inclusões à medida que elas se afastam dos eixos das fraturas (Figuras 5-35, 5-43A e 5-43B). O aumento gradativo de Th_{CO_2} coincide com a diminuição de CH_4 nos fluidos, entretanto isso não pode ser estabelecido como regra válida para IF de outros ambientes.

Já nas IF 2A do setor superior da jazida (entre 25 e 160m de profundidade), as frações molares de metano são bem maiores (chegando em determinados casos a 1,0). Novamente, inclusões vinculadas a fraturas mostraram os maiores teores de metano, enquanto as que estão afastadas apresentaram teores crescentes de CO_2 (o X_{CO_2} de algumas IF monofásicas carbônicas chega até 0,82).

A presença de metano na fase carbônica das IF originou uma dispersão das $T_{f,\text{clat}}$. Essas temperaturas concentraram-se no intervalo entre 5 e 16°C (Figuras 5-36). Os menores valores (entre 5 e 10°C) correspondem a IF sem ou com traços de CH_4 . Já os clatratos que fundiriam entre 10 e 16°C correspondem a IF com $X_{\text{CH}_4} > 0,16$.

Os valores de T_{hCO_2} e T_{fCO_2} medidos nas IF tipo 1 e 2 mostram uma grande dispersão (Figura 5-37), que é função da presença variável de metano nas IF2A nos distintos setores da jazida. As densidades das IF 2A do setor inferior são relativamente constantes (o valor médio está em torno de $0,75 \text{ g/cm}^3$). Os menores valores ($0,65 \text{ g/cm}^3$) correspondem às IF com $X_{CH_4} = 0,16$ (Figura 5-38). Por falta de dados teóricos, não foram calculadas as densidades de IF com $X_{CH_4} > 0,30$.

Deve-se considerar a possibilidade de que as IF localizadas nas fraturas suturadas representem a composição original do fluido tardio modificador. Algumas Te (em torno de -52°C), somadas à presença de carbonatos como minerais de saturação, bem como a formação de hidratos que se fundiram metaestavelmente a temperaturas $< 10^\circ\text{C}$ (hidrohalita), indicam a presença dos íons Ca^{++} e Na^+ na fase aquosa de algumas das IF 2A localizadas perto ou nas fraturas.

As IF 2B estão compostas por um fluido aquoso de baixa a média salinidade. As Te registradas durante a criometria sugerem que os cloretos de Na, e tal vez de Fe e Mg, formem parte do sistema salino dessas IF. Nelas, não foram observadas fusões de hidratos e as Te registradas descartam a presença de Ca^{++} nas soluções.

O fluido aquoso das IF 3 possui salinidades semelhantes às registradas nas IF tipo 2. As Te medidas durante a criometria sugerem, contudo, a presença dos íons Ca^{++} e Na^+ na fase aquosa. As densidades das fases carbônicas das IF 3 A são menores que as das IF tipo 2 A. Os valores obtidos caem na faixa de $0,20$ a $0,35 \text{ g/cm}^3$ (Figura 5-39). A homogeneização na fase gasosa, ou o desaparecimento súbito do CO_2 (g) a 31°C , indicam esses baixos valores.

As fases aquosas das IF 2B e 3B apresentam densidades semelhantes. Os valores ficam entre $0,65$ e $0,90 \text{ g/cm}^3$ (Figura 5-47).

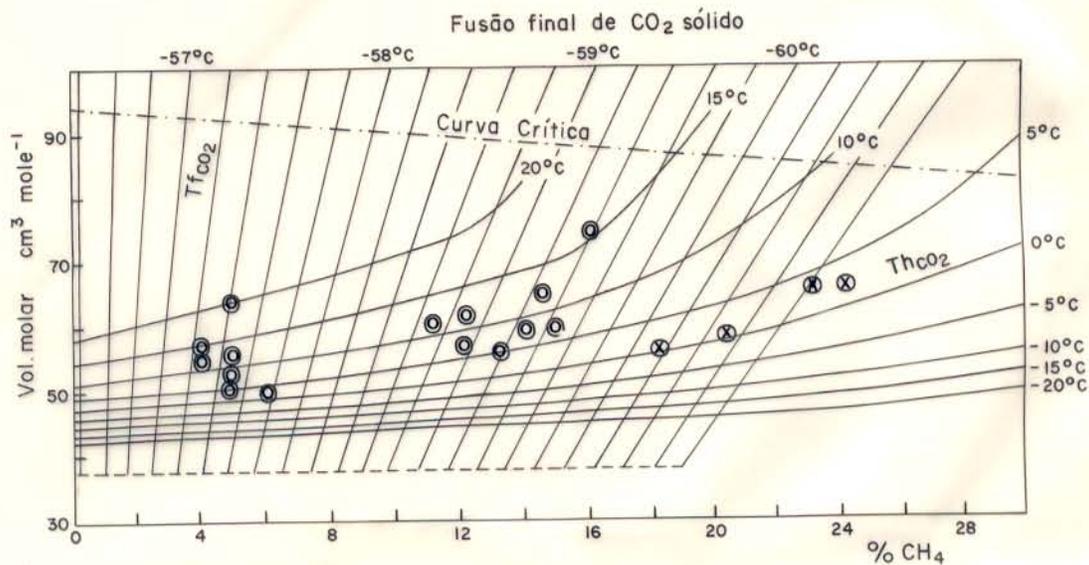


Figura 5-33 Diagrama de Heyen et al. (1982) utilizado para determinar X_{CH_4} em IF 2A compostas por CO₂ e CH₄.

(O): IF monofásicas (CO₂ + CH₄) do setor inferior da jazida Pedra Preta (160-270m de profundidade).

(X): IF monofásicas carbônicas (CO₂ + CH₄) do setor superior da jazida Pedra Preta (25-160m de profundidade). IF com $X_{CH_4} > 0,30$ não podem ser plotadas no diagrama.

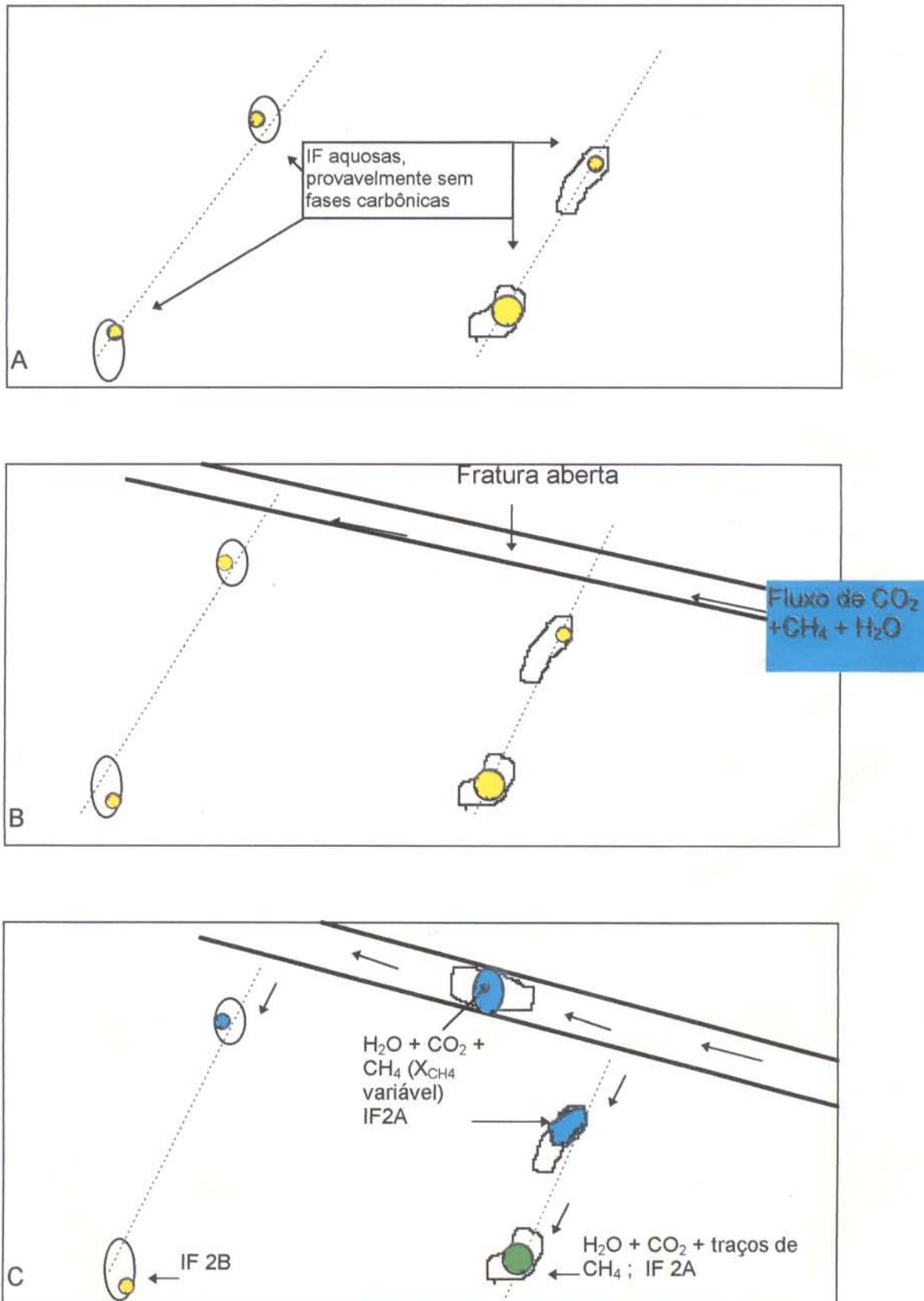


Figura 5-34 Mudanças produzidas em IF precoces (quartzo de VHT, setor inferior da jazida), pela entrada, através de fraturas, de fluidos modificadores ricos em CH_4 , CO_2 e H_2O . Vide mais detalhes no texto. Sem escala. Simbologia das cores: amarelo: vapor d'água; azul: fase carbônica $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$; verde: fase carbônica $\text{CH}_4 \ll \text{CO}_2$

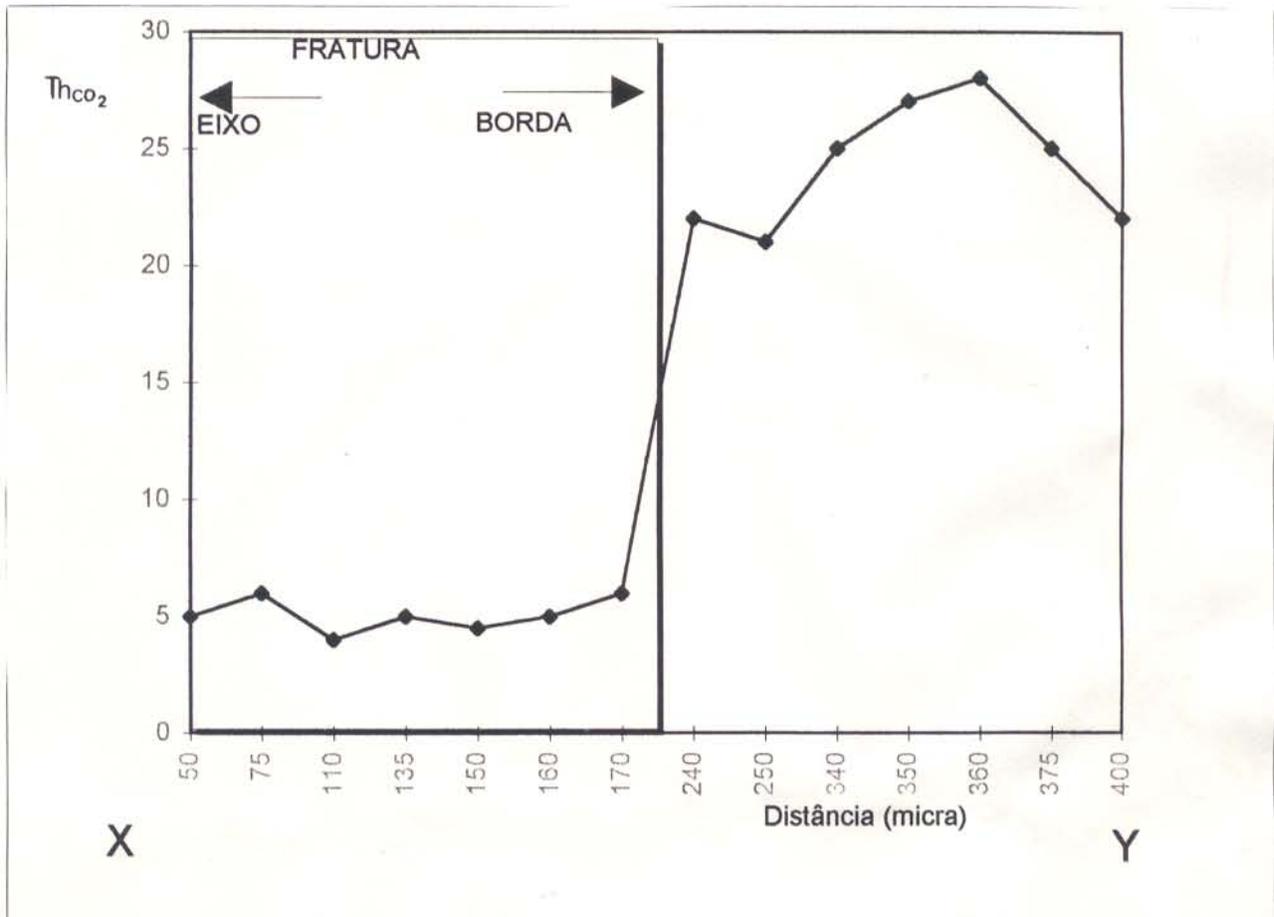


Figura 5-35 Diagrama Th_{CO_2} vs distância mostrando a variação de Th_{CO_2} observadas nas IF 2A, em função do afastamento do eixo da fratura. O perfil XY corresponde ao da fotomicrografia da Figura 5-43-B.

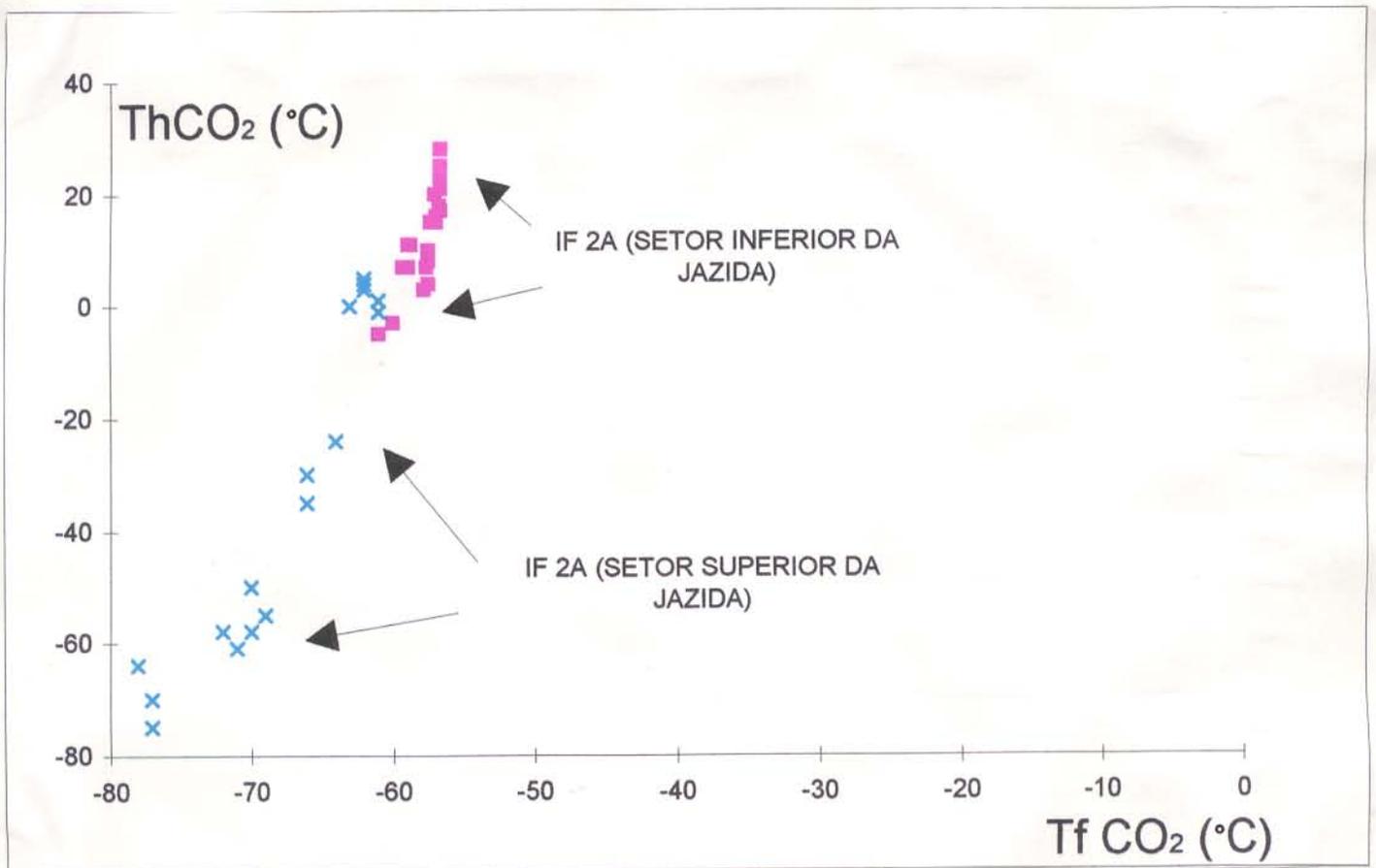


Figura 5-37 Diagrama Th (fase gasosa carbônica) vs Tf_{CO_2} . Foram plotados valores correspondentes às IF tipo 2. Vide mais detalhes no texto. Símbolos: (■) IF 2A setor inferior da jazida; (x) IF 2A do setor superior da jazida. O diagrama mostra claramente que no setor mais superficial o metano é o composto predominante na fase carbônica das IF. Em contrapartida, no setor inferior da jazida, os processos de oxidação de metano, originando CO_2 , foram mais importantes que no setor mais superficial.

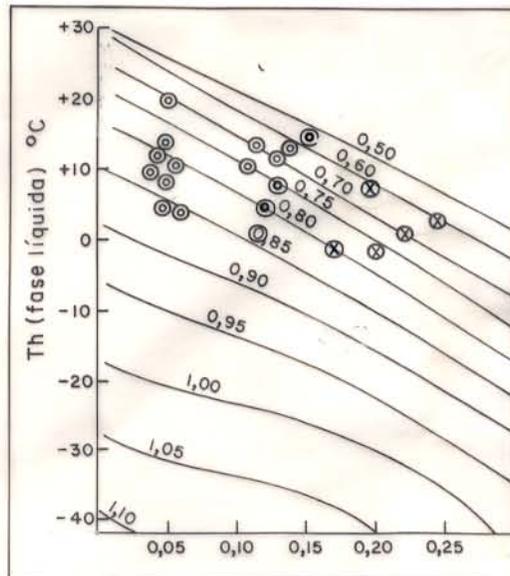


Figura 5-38 Diagrama de SWANENBERG (1979) utilizado para determinar densidades de IF com CO_2 e CH_4 . Símbolos (O): IF monofásicas ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) do setor inferior da jazida Pedra Preta; (X): IF monofásicas ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) do setor superior da jazida com $X_{\text{CH}_4} < 30$.

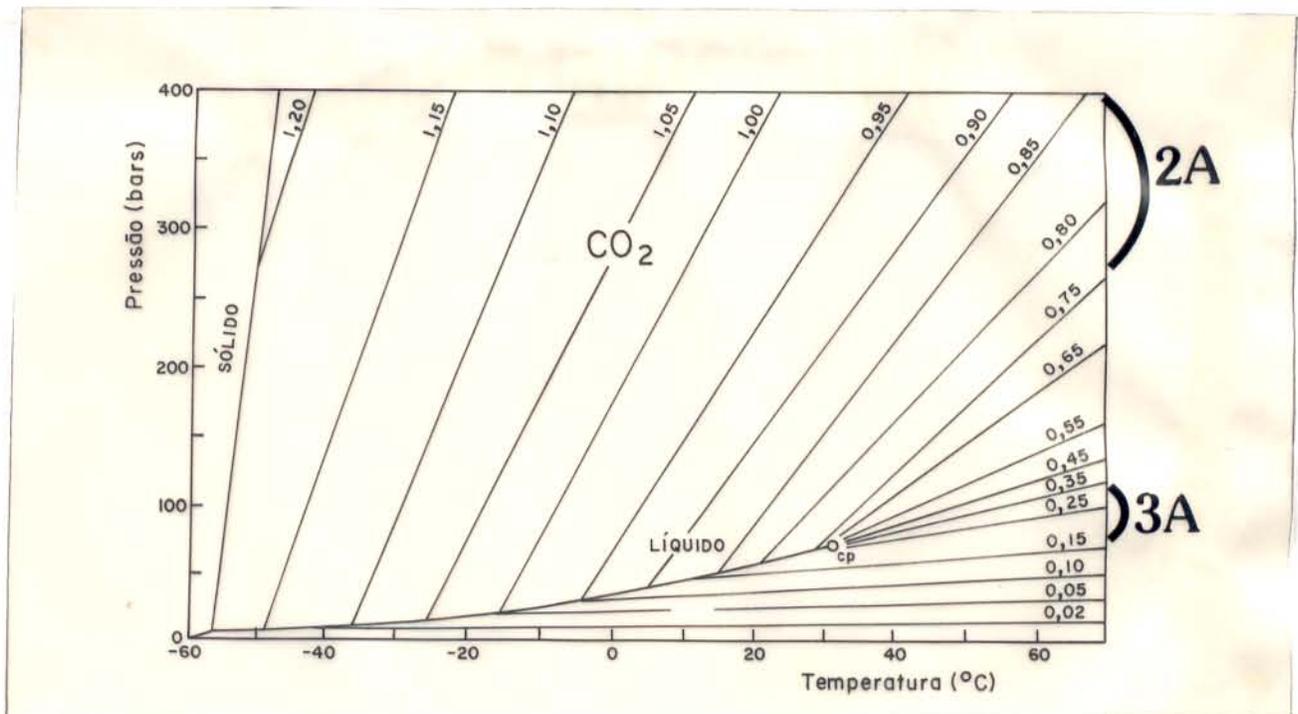


Figura 5-39 Diagrama de ROEDDER (1984) utilizado para determinar a densidade das fases de IF 2A carbônicas sem CH_4 (quartzo 3) e IF 3A (topázio).

5.7.3.1 Origem das inclusões

As IF 3A e 3B presentes no topázio, embora apresentem proporções variáveis para o volume da bolha, tem salinidades e Th relativamente próximas. Essas duas variedades de IF aparecem dispostas lado a lado nos mesmos cristais. Suas características físico-químicas sugerem que elas são amostras de um mesmo fluido aquo-carbônico ocorrendo num estado heterogêneo. O principal processo que originou o estado heterogêneo deve ter sido o simples resfriamento de um fluido supercrítico homogêneo. Com a queda da temperatura abaixo da curva do solvus do sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Figura 5-40A), pode haver aprisionamento heterogêneo na região de imiscibilidade (ROEDDER, 1984; DIAMOND, 1994a), dando origem a populações de IF com proporções variáveis de água e de fase carbônica (Figura 5-40B).

Outros processos que também podem ter causado feições semelhantes à heterogeneização são o estrangulamento das cavidades (DARIMONT & COIPEL, 1982; ROEDDER, 1984, DIAMOND, 1994a) e até hipotéticas quedas de pressão. Como as inclusões 3A e 3B observadas na fluorita não são estatisticamente representativas, seria imprudente levantar qualquer hipótese sobre os fluidos dos quais provieram.

A origem das IF tipo 2 é bem mais complexa. Houve um processo de deformação que não só orientou as IF primárias como também microfraturou os cristais hospedeiros. Pelas fendas abertas circularam fluidos aquo-carbônicos modificadores.

As IF resultantes foram de três tipos diferentes:

O primeiro tipo é constituído por IF em que houve mistura do fluido primário (que originou o quartzo 3 dos VHT) com o fluido modificador (aquo-carbônico), gerando as IF 2A, aquo-carbônicas, que apresentam um estado heterogêneo de fases.

O segundo tipo agrupa IF formadas unicamente pelo fluido modificador (aquo-carbônico), portanto aprisionando amostras representativas desse fluido. Elas estavam localizadas nas fraturas. O estado heterogêneo que apresentam seria resultado do resfriamento de um fluido homogêneo aquo-carbônico (Figura 5-40C). Para fins práticos, também foram denominadas IF

2A. As IF monofásicas carbônicas, estudadas nas mesmas fraturas, devem ser resultado de processos de vazamento.

O terceiro tipo corresponde a IF aquosas (2B) que foram pouco (ou muito pouco) alteradas pelo fluido modificador. Elas estão localizadas no setor da elipse da Figura 5-41, nas partes mais centrais das áreas confinadas por pares de fraturas e, na sua composição não foi encontrado o íon Ca^{++} (diferença com a fase aquosa das IF 2A das fraturas). As IF 2B devem ser as que mais se aproximam composicionalmente das soluções que geraram o quartzo 3 dos VHT, portanto com contribuição magmática.

Resumindo, as IF 2A localizadas nas fraturas (ou nas adjacências) devem representar a composição do fluido modificador (Figura 5-41), e a pressão estimada a partir delas representaria a pressão mínima desse fluido. Obviamente que as IF com suspeita de vazamento (maior parte das IF 2 A), foram descartadas para efeitos de cálculos de pressão.

As IF 2B poderiam fornecer uma estimativa da pressão de formação do fluido que gerou o quartzo 3. No entanto, não foram encontrados estudos específicos para determinar pressões no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$ (provável sistema aquoso dessas IF).

5.7.3.2 Cálculo de pressões mínimas de formação

Na Tabela 5-3 são apresentados os valores de V_c , T_{HCO_2} , T_{fCO_2} , T_{ht} , frações molares, densidade e pressão das IF carbônicas mais representativas estudadas em cristais de quartzo 3, topázio e fluorita dos VHT. Nas IF com X_{CH_4} maiores que 0,20 (2A₃) não foram determinados os valores de $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Existem equações para calcular as proporções de H_2O em sistemas com baixos teores de metano e nitrogênio (RAMBOZ et al., 1985). Entretanto, elas não foram utilizadas, pois além das IF 2A₃ possuírem altos teores de metano, é necessário o conhecimento da densidade de H_2O . A obtenção deste parâmetro requer dados de salinidade da fase aquosa a qual, nessas IF, deve ser calculada a partir da fusão dos clatratos. Contudo, os diagramas disponíveis para essas determinações foram elaborados somente para fluidos compostos de CO_2 e H_2O , sem metano (COLLINS, 1979; DIAMOND, 1992).

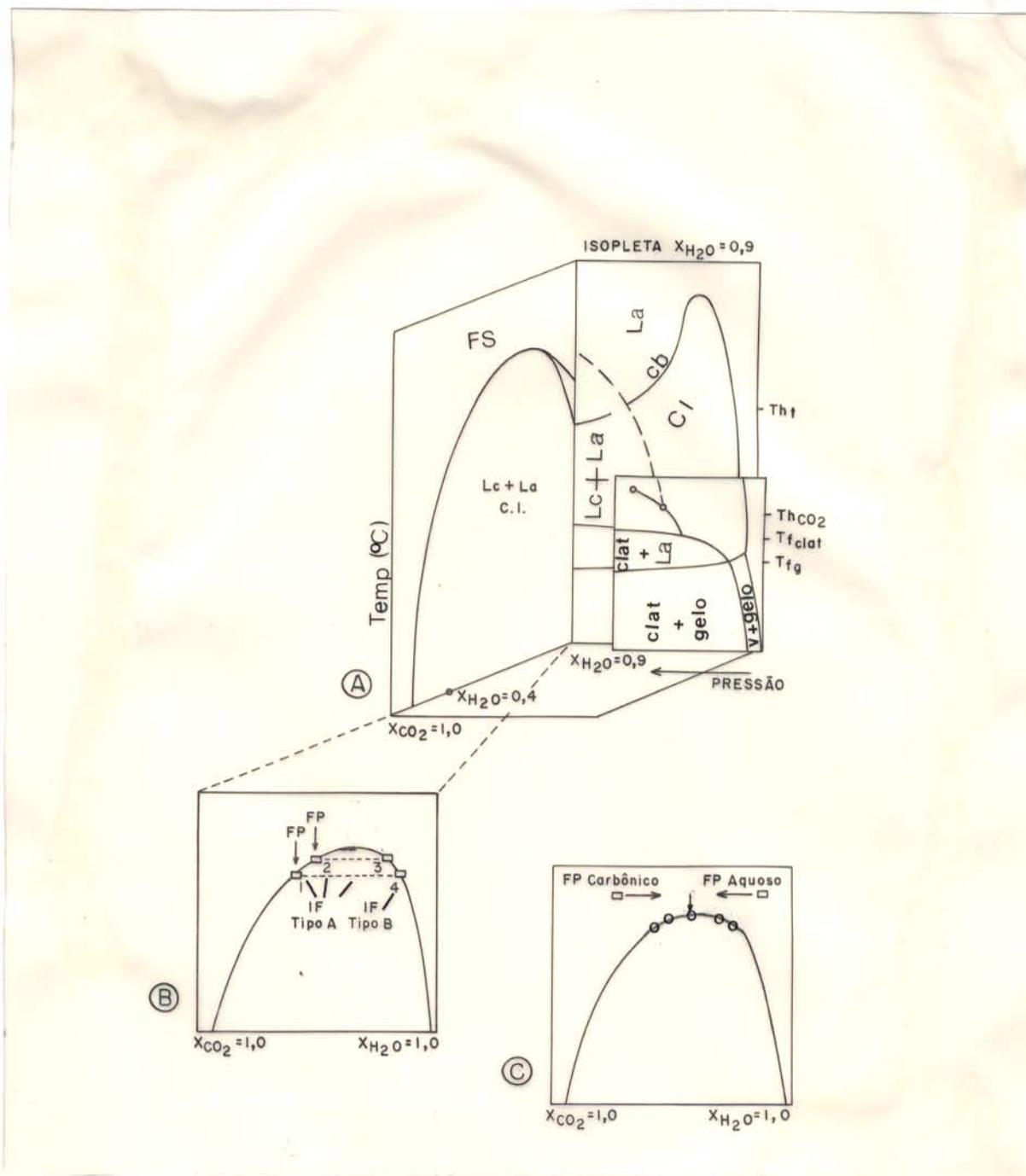


Figura 5-40 Diagramas de Temperatura vs Pressão do sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (modificado de **DIAMOND**, 1994b), utilizados para mostrar a origem do estado heterogêneo das IF tipo 3 e de algumas inclusões do tipo 2A. O esquema (B) mostra o resfriamento de um fluido supercrítico aquo-carbônico que originaria, no topázio, IF aquo-carbônicas (1), (2) e (3) tipo 3A, e aquosas (4) sem, ou com quantidades ínfimas de CO_2 (IF 3B). O esquema (C) mostra o resfriamento abaixo do solvus do fluido aquo-carbônico modificador que originou, ao longo das fraturas, IF 2A com fases carbônicas de proporções variáveis. Na isopleta $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9$, foram detalhados os campos de estabilidade de fases observadas durante a criometria das IF. Símbolos: (Lc) líquido carbônico; (La) líquido aquoso; (C/) campo de imiscibilidade; (cb) curva da bolha; (clat) clatrato; (FP) fluido primordial; (FS) fluido supercrítico; (V) vapor.

Para a determinação das pressões dos fluidos, a partir dos dados microtermométricos obtidos em IF presentes em cristais de diferentes minerais da jazida Pedra Preta, foram levados em conta as seguintes observações:

- a) As IF encontradas no quartzo 3 foram, em maior ou menor grau, modificadas por fluidos aquo-carbônicos, sendo as menos modificadas aquelas mais afastadas das fraturas;
- b) Nos domínios pouco afetados por microfraturamentos predominam IF aquosas (2B) sobre as aquo-carbônicas (2A), numa relação que é, em geral, > 4:1 (Figura 5-41);
- (c) Em muitas dessas IF 2B não são encontrados cristais de carbonatos que foram precipitados a partir do fluido aquo-carbônico modificador. Elas podem representar, como foi expressado anteriormente, amostras dos fluidos que mais se aproximam da composição daquelas relacionadas ao granito Musa (pré-fraturamento), os quais seriam essencialmente destituídos de CO₂, e
- d) As fases carbônicas presentes nas IF modificadas são fundamentalmente oriundas do fluido modificador, não havendo em algumas delas, qualquer evidência de que tenham sido, após a cicatrização, abertas ou re-equilibradas por fluidos posteriores.

Levando em conta esses fatos, algumas IF 2A foram utilizadas para estimar as pressões prevalentes no momento em que o fluido rico em CH₄ e CO₂ entrou no sistema Pedra Preta. Primeiramente foram calculadas pressões em IF 2A que não apresentaram metano na fase carbônica. Elas estão presentes em cristais de quartzo 3 do setor inferior da jazida, nas imediações dos planos de microfraturas.

O cálculo foi feito com a ajuda do programa FLINCOR, tendo por base o sistema CO₂-NaCl-H₂O. De acordo as equações de BROWN & LAMB (1986), as pressões registradas ficaram na faixa de 3,9 a 3,6 Kbar (Tabela 5-3). Quando o cálculo de pressões foi feito com base nas equações de BOWERS & HELGESON (1983), os valores obtidos são inferiores, mostrando diferenças em torno de 1Kbar. Essa grande discrepância deve-se ao fato de que aqueles autores utilizaram equações de estado diferentes para reproduzir matematicamente os dados experimentais. Nas determinações das frações molares e densidades de CO₂ nas IF (que são necessárias para calcular a pressão), BROWN & LAMB (1986) utilizaram a equação de estado MRK (Modified Riedlich-Kwong), enquanto que BOWERS & HELGESON (1983) utilizaram a equação de estado de Holloway. Esta última não reproduz com exatidão os dados experimentais

para H₂O com altas densidades (BROWN & LAMB, 1986). Entretanto, na literatura internacional, são usados indistintamente os dois trabalhos como base para cálculo de pressões. Nas próximas determinações de pressão serão apresentados os resultados baseados nas equações de BROWN & LAMB (1986).

Para as IF 2A com $X_{CH_4} < 0,16$ na fase carbônica (equivalente a valores de $0 < X_{CH_4} < 0,01$ com relação à inclusão total), os teores de CH₄ foram desprezados e, como base de cálculo das pressões foi também adotado o sistema H₂O-CO₂-NaCl, procedimento freqüentemente utilizado na literatura internacional. As pressões obtidas (Tabela 5-3 e Figura 5-42) estão entre 1,6 e 3,9Kbar. Essas IF estão localizadas perto ou nos fraturamentos. Em síntese, considerando o fato de ter trabalhando acima de IF em maior ou menor grau modificadas, considera-se que o valor real de pressão mínima de formação não deve ser muito maior de 2,5 Kbar.

O cálculo de pressões em IF 2A do setor superior da jazida, onde na fase carbônica o X_{CH_4} é maior que 0,2 (Tabela 5-3), não foi possível, pois os diagramas para determinação de pressão no sistema CO₂-CH₄-H₂O (ZANG & FRANTZ, 1992) foram desenvolvidos para fluidos com baixas frações molares de CH₄ e CO₂ (5,5 mol% de CO₂ e 11,0 mol% CH₄).

As pressões estimadas para as IF 3A do topázio (Tabela 5-3, IF com Th_{CO2} perto de 31°C) estão entre 1,6 e 2,3 Kb e podem ser consideradas confiáveis. As pressões correspondentes às IF 3A em fluorita devem ser aceitas com reserva haja vista as características particulares desse mineral como já discutido.

5.8 I F NO GRANITO MUSA

Foram estudadas IF em cristais de quartzo do granito amostrado entre as profundidades de 270 e 320 m. Também foi estudado o quartzo da fácies monzogranito que aflora a oeste da jazida Pedra Preta.

Não foram encontradas inclusões com características claramente primárias. Esse fato dificultou determinar a composição dos fluidos hidrotermais relacionados ao granito e

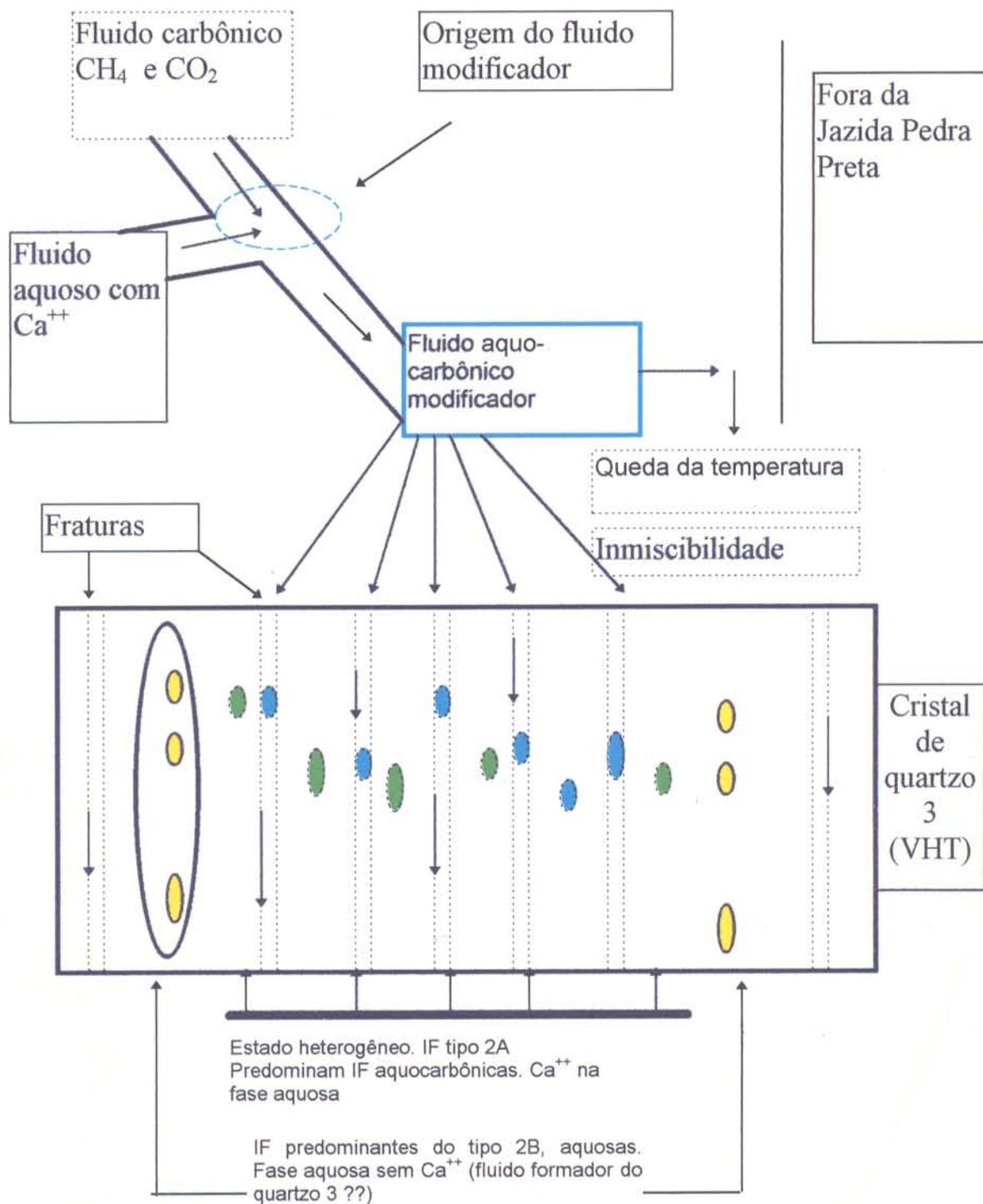


Figura. 5-41 Representação esquemática da origem do estado heterogêneo observado nas IF 2A em cristais de quartzo 3 (VHT). O cristal de quartzo 3 foi atravessado por uma rede de microfraturas pelas quais circularam fluidos aquo-carbônicos. As setas indicam o fluxo do fluido nos planos de microfraturas. Na área limitada pela elipse predominam as IF 2B (aquosas) sobre as IF 2A carbônicas, na proporção de > 4:1. As IF azuis (2A) representariam a composição original do fluido modificador. As IF verdes são 2A modificadas compostas pela mistura do fluido modificador com o fluido primário do quartzo 3.

Tabela 5-3 Volume da fase carbônica, temperatura de mudança de fases, frações molares, densidades e pressões calculadas em IF com fases carbônicas.

Obs:(2A₁): IF 2A em que o metano não está presente. As frações molares, densidades e pressões foram calculadas com o programa FLINCOR (BROWN & LAMB, 1989); (2A₂): IF 2A monofásicas carbônicas, com frações molares de metano inferiores a 0,16. Para os cálculos de X_{H₂O}, X_{CO₂}, densidade e pressão não foram levados em conta os baixos teores de metano. Dessa forma foi utilizado o sistema CO₂-NaCl-H₂O dentro do programa FLINCOR ; (2A₃): Inclusões aquo-carbônicas com altos teores de metano, correspondentes a quartzo de VHT do setor superior da jazida. A determinação de densidades reais foi impedida pela presença de gelo durante os testes de homogeneização da fase carbônica. As frações molares de H₂O e as pressões mínimas de formação não foram determinadas pelas razões explicadas no texto. As frações molares calculadas para CO₂ e CH₄ são relativas unicamente à fase carbônica. Para os calculos dessas frações molares foi utilizado o diagrama de Donnelly & Katz citado por THOMAS & SPOONER (1988); (T3A): IF 3A em topázio; (F3A): IF 3A em fluorita. Para as determinações de pressões, frações molares e densidades, nessas duas últimas variedades, foi utilizado o programa FLINCOR. (A) pressões de acordo com BROWN & LAMB (1986). (continua)

IF	Vol. fase carb. %	Tf _{CO₂} (°C)	Tb _{CO₂} (°C)	Tf _{clat} (°C)	Tht (°C)	X _{H₂}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{NaCl}	dens. g/cm ³	Pres (A) bares
2A ₁	30	-56,6	16(L)	6,5	320	0,85	0,12		0,01	0,96	3633
2A ₁	30	-56,6	22(L)	7,0	340	0,86	0,11		0,01	0,94	3718
2A ₁	30	-56,6	26(L)	7,0	370	0,87	0,11		0,01	0,93	3943
2A ₂	10	-57,0	15(L)	9,0	220	0,95	0,036	<0,01	0,006	0,98	2957
2A ₂	15	-57,1	15(L)	9,0	300	0,95	0,036	<0,01	0,006	0,97	3328
2A ₂	20	-57,3	15,5(L)	9,2	305	0,91	0,070	<0,01	0,005	0,96	3750
2A ₂	50	-57,6	15(L)	9,1	320	0,74	0,250	<0,01	0,005	0,89	2950
2A ₂	50	-57,2	16,2(L)	9,5	290	0,74	0,240	<0,01	0,005	0,89	2494
2A ₂	70	-57,5	14(L)	8,5	235	0,54	0,440	<0,01	0,005	0,88	1613
2A ₂	100	-59,2	8(L)				0,85	0,15		0,55	
2A ₂	100	-58,9	7(L)				0,87	0,13		0,68	

Tabela 5-3 Volume da fase carbônica...(conclusão).

IF	Vol. fase carb. %	Tf _{CO₂} (°C)	Th _{CO₂} (°C)	Tf _{clat} (°C)	Tht (°C)	X _{H₂O}	X _{CO₂}	X _{CH₄}	X _{NaC}	dens. g/cm ³	Pres (A) bares
2A ₃	20		-80(L)		340		0,01	0,99			
2A ₃	20		-82(L)		300		0,00	1,00			
2A ₃	30		-55(L)		220		0,15	0,83			
2A ₃	40		-50(L)	13,0	220		0,20	0,80			
2A ₃	60		-44(L)	12,0	220		0,22	0,78			
2A ₃	60		-50(L)	12,0	285		0,20	0,80			
2A ₃	60		-69(L)	14,0	370		0,08	0,92			
2A ₃	70		-66(L)	13,0	310		0,10	0,90			
2A ₃	70		-45(L)	12,0	355		0,22	0,78			
2A ₃	70		-80(L)	15,0	370		0,01	0,99			
2A ₃	70		-65(L)		230		0,10	0,90			
2A ₃	70		-52(L)		240		0,18	0,82			
2A ₃	70		-66(L)	14,0	270		0,10	0,90			
2A ₃	80		-44(L)	12,5	220		0,22	0,78			
2A ₃	100	-60,8	3(L)				0,77	0,23		0,60	
2A ₃	100	-60,4	1(L)				0,80	0,20		0,74	
2A ₃	100	-60,0	1(L)				0,82	0,18		0,76	
2A ₃	100	-64,0	-24(V)				0,45	0,55			
2A ₃	100	-66,0	-35(V)				0,32	0,68			
2A ₃	100	-70,0	-50(L)				0,20	0,80			
2A ₃	100	-78,0	-54(L)				0,15	0,85			
2A ₃	100	-72,0	-58(L)				0,11	0,89			
2A ₃	100		-55(L)				0,15	0,85			
2A ₃	100		-77(L)				0,05	0,95			
T3A	50	-56,6	31(V)	7,5	330	0,80	0,17		0,01	0,61	1654
T3A	50	-56,6	31(V)	7,3	365	0,85	0,12		0,01	0,68	2282
T3A	50	-56,6	31(V)	7,2	370	0,85	0,12		0,01	0,68	2317
T3A	60	-56,6	26(V)	6,9	290	0,80	0,17		0,02	0,62	1368
T3A	70	-56,6	26(V)	7,4	310	0,78	0,19		0,01	0,54	1136
T3A	70	-56,6	20(V)	7,0	340	0,82	0,15		0,01	0,44	1197
T3A	70	-56,6	30(V)	6,9	300	0,86	0,12		0,01	0,68	1836
T3A	70	-56,6	30(V)		320						
T3A	70	-56,6	31(V)	6,0	350	0,82	0,13		0,02	0,44	1243
F3A	5	-56,6	28(L)	7,5	248	0,96	0,01		0,01	1,01	3536
F3A	5	-56,6	28(L)		252	0,96	0,01		0,01	1,01	
F3A	10	-56,6	27(L)	7,5	251	0,95	0,02		0,01	0,99	3237
F3A	10	-56,6	26(L)	7,5	260	0,93	0,04		0,01	0,97	2980

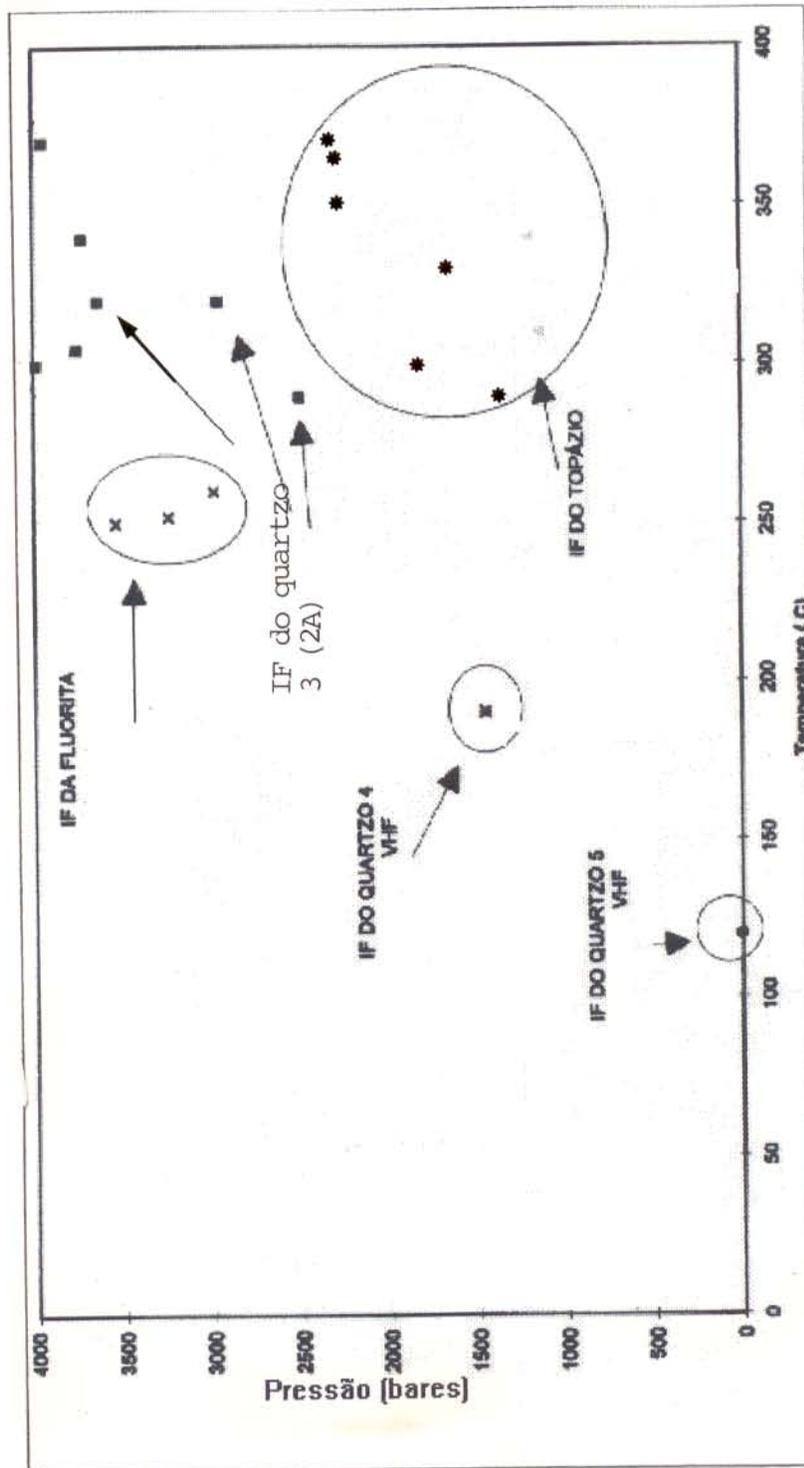


Figura 5-42 Diagrama Pressão vs. Temperatura onde estão representadas IF 2A, 3A, 4A e 5. Vide mais detalhes no texto.

responsáveis pela formação inicial dos VHT (precipitação do quartzo 3). As únicas inclusões certamente primárias são sólidas, representadas por espículas escuras e por cristais alongados marrons (Figura 5-43C). Para chegar à conclusão da inexistência de IF primárias foram estudados os planos onde as inclusões fluidas aparecem. Esses planos, formados por fraturas cicatrizadas, podem ocorrer isolados ou interconectados, compondo uma rede de fraturas.

A densidade de microfraturas observada em alguns cristais de quartzo do granito é levemente inferior àquela presente no quartzo dos VHT. A probabilidade de ocorrência de IF primárias nas áreas afastadas dos alinhamentos era relativamente grande. No entanto, as observações mostraram-se infrutíferas.

As inclusões observadas nos fraturamentos correspondem aos tipos 2A e 2B. Elas apresentaram as mesmas características observadas nos VHT amostrados entre 160 e 270m com composição aquo-carbônica, sendo o CO₂ a fase carbônica dominante, enquanto que metano e outros hidrocarbonetos(?) aparecem como traços. Foram também encontradas grupos de inclusões, formadas a partir do rompimento de uma única inclusão maior.

No quartzo do monzogranito, a não ser pelas dimensões pouco inferiores, as IF apresentaram basicamente as mesmas características examinadas nos cristais de quartzo da fácies granítica da jazida Pedra Preta. Foram também encontradas IF aquosas secundárias, de composição semelhante as do tipo 4 B.

5.9 IF EM METARENITOS (GRUPO LAGOA SECA) E VEIOS HIDROTERMAIS PRECOSES (VHP)

5.9.1 IF tipo 1

O estudo das IF presentes no metarenito e nos VHP foi decisivo para o reconhecimento dos fluidos presentes antes da intrusão do Granito Musa, no setor da Jazida Pedra Preta. No quartzo leitoso dessas rochas foram observadas muitas populações de inclusões sólidas e fluidas.

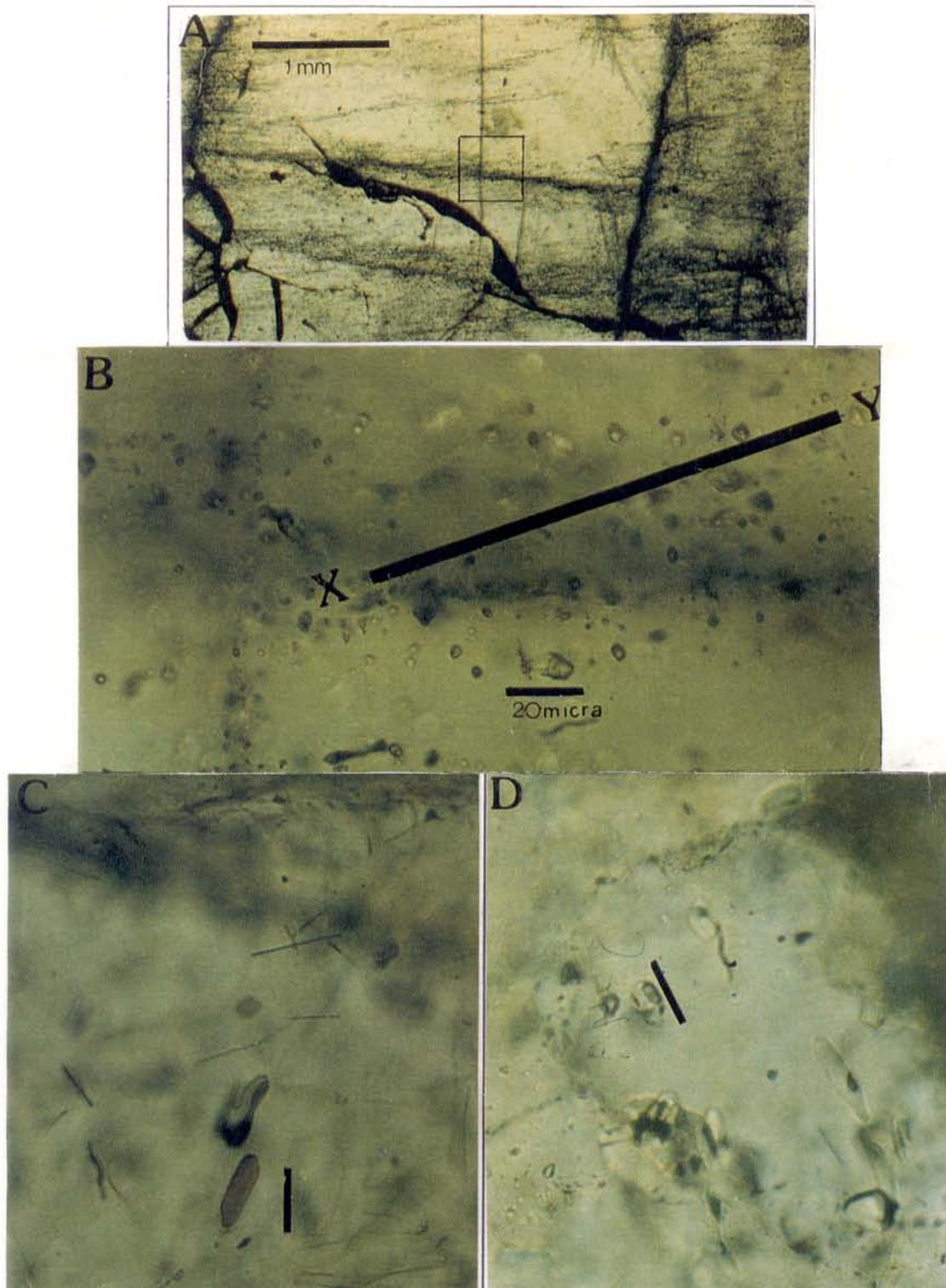


Figura 5-43 (A) e (B): Fotomicrografias mostrando IF2A em fraturas e fora delas. O perfil X-Y foi representado na Figura 5-37; (C) Fotomicrografia mostrando fases sólidas (de composição desconhecida) no quartzo do granito Musa; (D) Fotomicrografia mostrando IF tipo 1 em quartzo do metarenito. As barras das fotomicrografias (C) e (D) correspondem a 20 μ m.

Embora algumas IF apresentem características primárias, em rochas submetidas a processos metamórficos não se deve utilizar a denominação “inclusões primárias” *sensu stricto*, visto que é muito difícil encontrar de IF verdadeiramente primárias. WILKINS (1990) adverte que, em rochas maciças, em que a textura final foi alcançada após ajustes de limite de grãos, não é possível reconhecer IF primárias. Seguindo essa proposta, as IF aqui encontradas e que parecem ser primárias, serão denominadas de “inclusões precoces”.

No conjunto, as inclusões estudadas no quartzo dos metarenitos são de composição similar às pesquisadas nos veios VHP. Elas têm composição aquo-carbônica e foram denominadas IF tipo 1.

As inclusões originadas posteriormente são numerosas. Estão associadas a fraturamentos cicatrizados, têm composição aquosa (de alta salinidade) e são comparáveis às do tipo 4A. Além disso, os cristais de quartzo estão contornados por IF intercristalinas de dimensões inferiores a 4 μm , que não foram estudadas pela limitação do tamanho.

5.9.1.1 Microscopia

As inclusões tipo 1 (Figura 5.43D) são alongadas ou subarredondadas. Quando estão relacionadas a alinhamentos podem assumir formas estreladas. São geralmente bifásicas ($L_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{CARBÔNICO}}$), embora ocorram as trifásicas e multifásicas. Nestas últimas estão presentes uma ou mais fases sólidas, cujas composições são de carbonatos e, talvez, quartzo. Algumas IF apresentam cristais de saturação de composição carbonática na fase aquosa.

A proporção da fase carbônica varia de 30 a 70% do Vt. Valores inferiores a 30% são pouco frequentes. Nos metarenitos, as IF atingem dimensões de até 20 μm . Nos VHP raramente ultrapassam a metade deste valor.

5.9.1.2 Microtermometria e espectroscopia micro-Raman

No **quartzo dos metarenitos**, as dimensões reduzidas foram a principal causa da dificuldade para a observação das mudanças de fase nas IF estudadas. Em muitas delas, a única mudança observável durante a criometria foi uma pequena alteração na forma da bolha, talvez como produto da formação de clatratos. Nas IF maiores, nas quais as temperaturas das mudanças de fase foram registradas, o resfriamento foi conduzido de modo lento e gradual.

A partir de -30°C , observou-se na bolha a primeira condensação de uma fase líquida carbônica. Quando o resfriamento atingiu -150°C , a bolha deformou-se adquirindo tonalidades escuras (as fases carbônicas presentes a esta temperatura são de sólido e gás). O CO_2 sólido, a -85°C , ocupou menos de 20% do V_t da bolha e fundiu-se entre -67 e -68°C . Estas temperaturas, tão afastadas do ponto tríplice do CO_2 puro ($-56,6^{\circ}\text{C}$), indicam geralmente a presença de CH_4 e/ou N_2 na fase carbônica. A espectroscopia micro-Raman de fato apresentou um intenso pico de CH_4 , além de picos característicos de CO_2 . Confirmado o sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, a $T_{f\text{CO}_2}$ de -67 e -68°C , indicam, na fase carbônica, uma proporção de $X_{\text{CH}_4} > 0,5$.

Com o posterior aumento da temperatura, foi determinada a T_h entre -49 e -26°C no momento do desaparecimento da fase carbônica líquida. Em seguida houve a recuperação da forma da bolha, refletindo a fusão dos clatratos que ocorreu na faixa $13,7$ a $14,5^{\circ}\text{C}$. Essas IF, durante o aquecimento, homogeneizaram totalmente (na fase carbônica) a temperaturas entre 350 e 450°C .

Nas inclusões em quartzo dos VHP não se observou nucleação da fase gasosa carbônica, mesmo resfriando-se até -182°C . Se o metano fosse o único componente presente, deveria ocorrer a nucleação de uma bolha ou a condensação do líquido entre -85 e -180°C . Contudo, esse fenômeno não foi observado. No entanto, a espectroscopia micro-Raman detectou picos característicos de metano de intensidade média, como único componente da fase gasosa dessas IF (Figura 5.44). Isso sugere a presença de CH_4 em fluidos com densidades baixas, de modo que a condensação da fase líquida não foi percebida. Na continuidade do aquecimento não

foi possível determinar com precisão a $T_{f_{clat}}$, porém foi percebida uma recuperação da forma da bolha a $\cong 2,6^{\circ}\text{C}$.

Na fase aquosa das inclusões, foram observadas fases sólidas fortemente birrefringentes que devem ser carbonatos. Não foi observada a presença de halita. Apenas numa das IF, assim mesmo de modo duvidoso, foi percebida a presença de hidratos de sais.

Os minerais birrefringentes foram analisados por espectroscopia micro-Raman, indicando como mais provável composição a aragonita ou calcita (o pico 1082 v cm^{-1} , característico do carbonato de cálcio, foi nitidamente detectado).

5.10 DISCUSSÃO GENERALIZADA DOS FLUIDOS PRESENTES NA JAZIDA PEDRA PRETA

Na evolução dos fluidos investigados na jazida de Pedra Preta foram identificados dois estágios principais. O primeiro (oxidante/redutor) está caracterizado pelas IF estudadas em cristais de quartzo 1 (VHP), 2 (granito Musa) e 3 (VHT), as quais contêm quantidades variáveis de metano e CO_2 .

No segundo estágio (oxidante), não foi detectada a presença de metano, ao mesmo tempo em que o teor de CO_2 , inicialmente alto, cai gradualmente até desaparecer. A precipitação da wolframita concomitantemente com a hematita, indica o início do estágio oxidante, que se prolongou até o fim da precipitação mineral na jazida representada pelas assembleias dos veios VHF.

5.10.1 Primeiro estágio

As IF tipo 1 devem ser as mais antigas do sistema Pedra Preta, tendo sido encontradas no quartzo dos metarenitos e no quartzo 1 dos VHP. São IF anteriores à intrusão do granito Musa. O fluido aquo-carbônico que compõe essas IF apresentou uma densidade baixa. O teor de metano é geralmente superior ao de CO_2 , chegando-se ao extremo de ocorrer inclusões sem CO_2 .

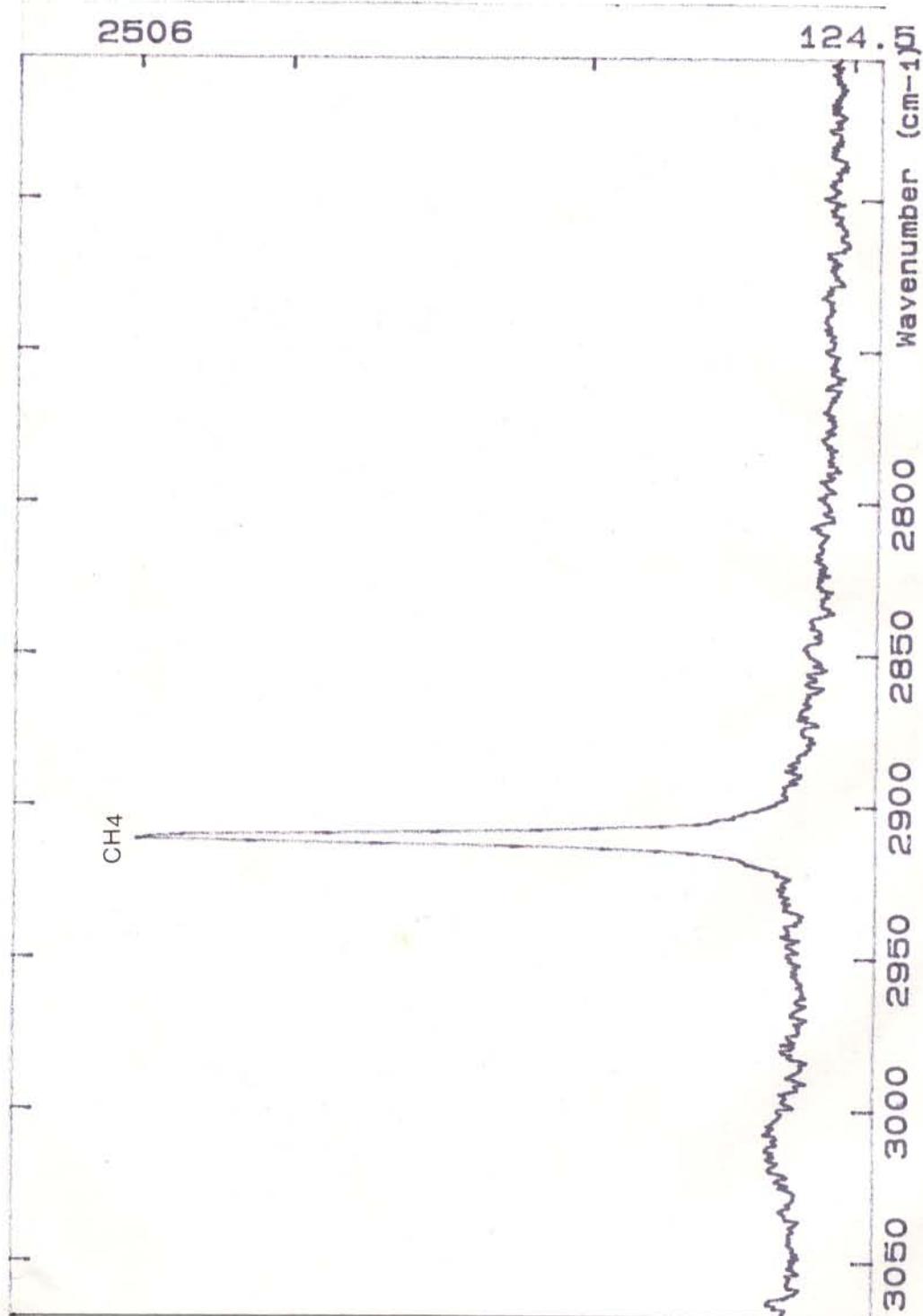


Figura 5-44 Espectro micro-Raman em cristais de quartzo 1 dos VHP, mostrando picos de CH₄ detetados na fase gasosa de IF tipo 1.

A fonte do CH₄ é desconhecida. As fases carbônicas encontradas em Pedra Preta podem ser de origem mantélica, mas também podem vir de reservatórios de carbono presentes nas rochas que compõem as seqüências supracrustais da região de Rio Maria. Embora não encontradas na área estudada, a ocorrência de filitos carbonosos não é incomum em *greenstone belts* (PULZ, 1995).

O estudo sistemático de IF, desenvolvido no quartzo 2 do granito, não permitiu identificar fluidos primários. À semelhante constatação chegou-se com o quartzo 3 dos VHT que compõe os primeiros veios a se formar após o alojamento do corpo granítico. Certamente os processos de deformação e recristalização, a que foram submetidos o quartzo 2 e 3, acabaram por destruir, ou modificar, os registros primários de inclusões. Através de fraturas, circulou um fluido aquo-carbônico homogêneo, com quantidades variáveis de CH₄, CO₂ e H₂O. Esse fluido alterou a composição das IF primárias ou precoces que estavam nos VHT, nos VHP e nas rochas encaixantes. Sustenta essa hipótese a similaridade composicional observada entre as IF 2A modificadas (do setor superior da jazida) e as IF estudadas nos VHP e metarenitos. As IF 2A, resultantes desse processo de mistura aparecem num estado heterogêneo, como já foi discutido anteriormente.

Os cristais de carbonato encontrados nas IF ricas em metano, do quartzo 1 e das fraturas do quartzo 3, são minerais precipitados a partir do fluido redutor. É bem provável que o Ca⁺⁺ tenha entrado no sistema com a fase aquosa que acompanhou os fluidos com metano.

Inferiu-se, a partir dos dados microtermométricos obtidos nas IF tipo 2B, que o fluido granítico residual deveria ter sido aquoso e de salinidade intermediária já que não foi confirmada a presença de halita nas IF do quartzo 2 e 3. As espécies iônicas dominantes na fase aquosa teriam sido Cl⁻, Na⁺, e tal vez Fe⁺⁺ ou Mg⁺⁺. Existe a remota possibilidade de o CO₂ (em proporções muito baixas) ter tomado parte desse fluido.

Os dados de IF indicam que durante a formação dos VHP os fluidos devem ter apresentado características redutoras. Entretanto, durante a evolução magmática do granito Musa predominaram condições oxidantes (MAGALHÃES & DALL'AGNOL, 1992). A entrada de

fluidos ricos em metano após o resfriamento do batólito indicam que as condições tornaram-se novamente redutoras antes da precipitação da wolframita..

5.10.2 Segundo estágio

Após a precipitação do quartzo 3, os VHT foram fraturados. Fluidos ricos em metano circularam pelos espaços então abertos, os quais marcam a última entrada desse hidrocarboneto no sistema Pedra Preta. As condições eram tais que, nas profundidades em que os fluidos foram aprisionados, as concentrações de oxigênio deveriam ser relativamente altas, levando à transformação do metano em gas carbônico. É dessa fase a precipitação da wolframita e da hematita, tanto que naquelas as análises espectroscópicas de infravermelho constataram a presença de CO₂ e a ausência de CH₄ (Figura 5-45). Esses dois minerais assinalam o início do estágio oxidante. Uma possível reação de oxidação do metano pode ter sido:



a qual conduziria a um aumento nas proporções de CO₂, e sobretudo de H₂O no fluido.

O metassomatismo de flúor que ocorreu após a precipitação da wolframita, está representado pela cristalização de topázio e fluorita, constituintes finais dos VHT. Durante esse processo, o teor de CO₂ foi decrescendo paulatinamente, a ponto de as IF 3A da fluorita apresentarem X_{CO2} inferiores a 0,04.

A heterogeneidade observada em inclusões 3A e 3B provavelmente decorre do resfriamento de um fluido aquo-carbônico em estado supercrítico.

A presença dos íons Ca⁺⁺ e Na⁺ foi confirmada na fase aquosa das IF tipo 3. A ocorrência de fluorita, embora em pequenas quantidades, é mais uma evidência da presença do Ca⁺⁺. Os cristais de fluorita estudados apresentaram poucas inclusões primárias. Já a ocorrência de CO₂ em fluorita de origem hidrotermal é uma feição que foi observada em vários estudos anteriores, a exemplo de LIRA & RIPLEY (1987) e FAIZIEV et al. (1990).

O próximo mineral a precipitar foi o quartzo 4, durante o que não se constatou a presença de CO₂ no sistema. Os veios externos à jazida, localizados na borda norte do batólito Musa, apresentaram fluidos aquosos salinos, ricos em Ca. Esses filões formaram-se a temperaturas inferiores a 150°C e suas inclusões não possuem fases carbônicas nem cristais de carbonatos. Os fluidos formadores desses devem ter sido os mesmos, ou semelhantes, aos que formaram as IF tipo 4B dos VHF.

5.10.3 Quadro final de evolução dos fluidos

Uma síntese da evolução dos fluidos identificados na jazida Pedra Preta (Figuras 5-46A,B e 5-47) aponta pelo menos quatro eventos hidrotermais. O mais antigo estaria representado pelos veios VHP, cujos fluidos, resultantes da superposição de diversos processos, relacionar-se-iam à longa história metamórfica do Supergrupo Andorinhas. A seguir, teve lugar o evento associado à intrusão do granito Musa, no qual fluidos aquosos predominantemente magmáticos foram responsáveis pelos primeiros estágios de formação dos VHT (precipitação do quartzo 3) ao preencherem planos abertos provavelmente por fraturamento hidráulico. O próximo evento foi marcado por reabertura tectônica desses planos que serviram de zona de escape para fluidos aquo-carbônicos, possivelmente oriundos da desidratação e degasificação das rochas supracrustais. É dessa fase a formação final dos VHT com precipitação de wolframita, topázio e fluorita. O hidrotermalismo na área da jazida Pedra Preta encerrou-se com a formação dos VHF que ocuparam, sob forma de vênulas de pequena espessura, planos de fratura desenvolvidos durante um período de distensão de fraca intensidade. Para eles foram canalizados fluidos aquosos responsáveis pela deposição do quartzo 4, clorita, sulfetos, carbonatos e quartzo 5, este último já com importante contribuição de águas meteóricas.

Os fluidos aquo-carbônicos estudados no quartzo dos VHT indicaram temperaturas de formação inferiores a 450°C e pressões mínimas talvez maiores de 2,5 Kbar.

A temperatura não variou significativamente até a precipitação do topázio. Portanto, a precipitação da wolframita deve ter acontecido entre 300 e 400°C. As densidades das fases aquosas das IF tipo 2 e 3 nunca ultrapassaram 0,90 g/cm³ (Figura 5-47), enquanto que a

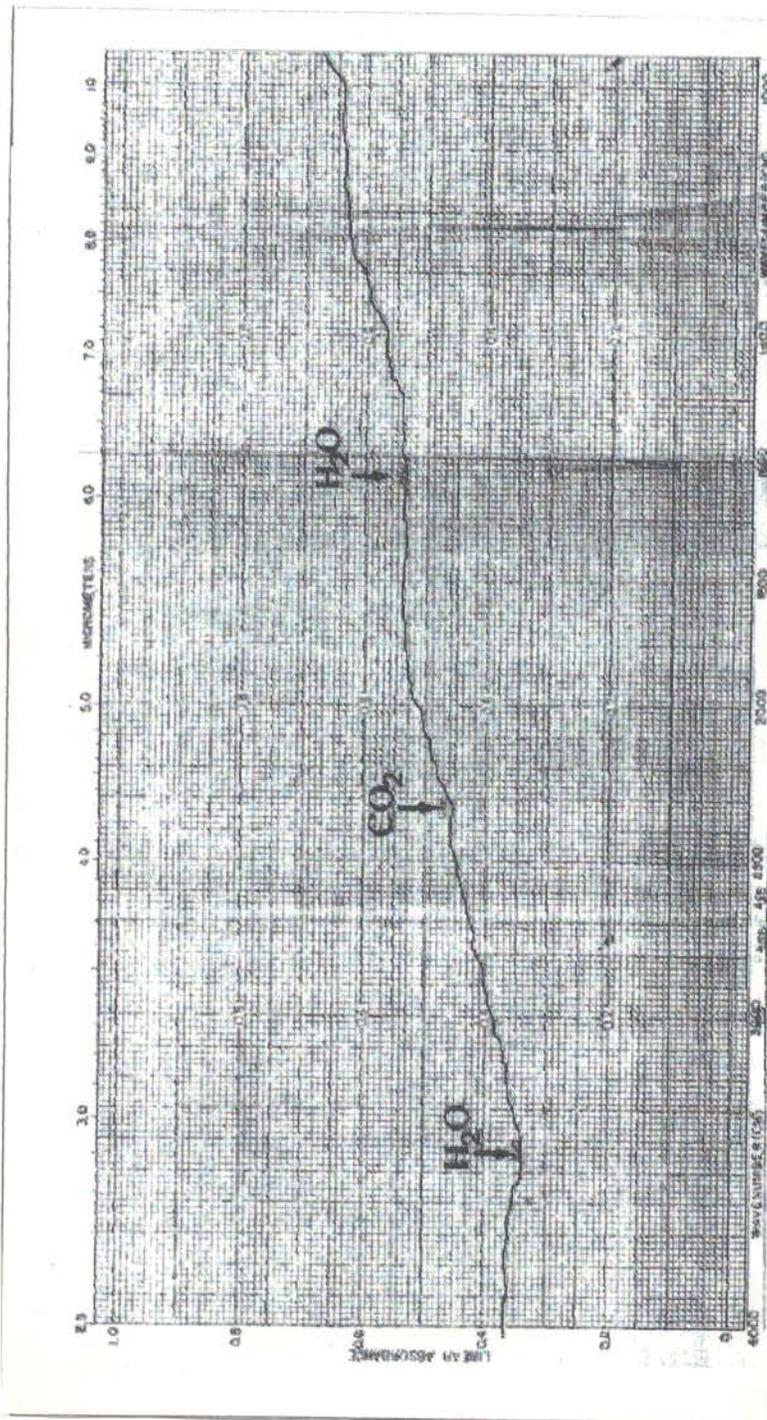


Figura 5-45 Espectro de infravermelho em amostra de wolframita de VHT

salinidade (em % peso de NaCl), durante o estágio redutor, foi baixa a intermediária (Figura 5-46A). Os íons Fe^{++} e Na^+ provavelmente estavam presentes nas fases aquosas das IF precoces do quartzo 3. Já a aparição de Ca^{++} coincide com a entrada de fluidos modificadores, como testemunha a formação de fluorita e scheelita.

Os VHF foram originados a temperaturas inferiores a 300°C (Figura 5-46) e pressões inferiores a 1,5 Kbar. Os últimos estágios de precipitação de sílica ocorreram a temperaturas inferiores a 150°C e pressões hidrostáticas. A densidade das IF do quartzo 4 chega a atingir valores de $1,15\text{g}/\text{cm}^3$ (Figura 5-47). Observou-se um claro decréscimo da salinidade nas IF tipo 5 em relação a dos fluidos que precipitaram o quartzo 4, que foi bastante alta (Figura 5-46A). Ao mesmo tempo, a percentagem de CaCl_2 nas soluções chegou a atingir valores maiores que 7% (Figura 5-46A). O Ca^{++} já não esteve presente durante a precipitação do quartzo 5.

As diferenças observadas em termos de composição da fase fluida, salinidade e densidade, entre as IF 4 e 5, são seguramente devidas às origens distintas para cada tipo. As IF 4 devem representar águas conatas, ou águas subterrâneas profundas, a exemplo de aquíferos no Escudo Canadense onde foram estudadas salmoras de Ca^{++} e Na^+ a grandes profundidades (FRAPE & FRITZ, 1987; GUHA & KANWAR, 1987). Entretanto, na formação das IF 5 deve ter havido evidente participação de águas mais superficiais.

A origem das concentrações de Na^+ e Ca^{++} nos fluidos dos VHF devem ser procuradas nas imediações da jazida. O plagioclásio das rochas metavulcânicas e metareníticas, em torno dos veios hidrotermais, é de composição albita/oligoclásio e pode ter colocado esses íons em solução durante os processos de alteração. A desestabilização de anfibólios podem também ter suprido Ca^{++} , Mg^+ e Fe^{++} , favorecendo a precipitação de clorita e sulfetos de ferro.

A comum presença de H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{--} em águas pouco profundas, somada à presença do íon Ca^{++} nos fluidos, deve ter favorecido a precipitação dos microfilonetes de calcita aleatoriamente encontrados na jazida Pedra Preta.

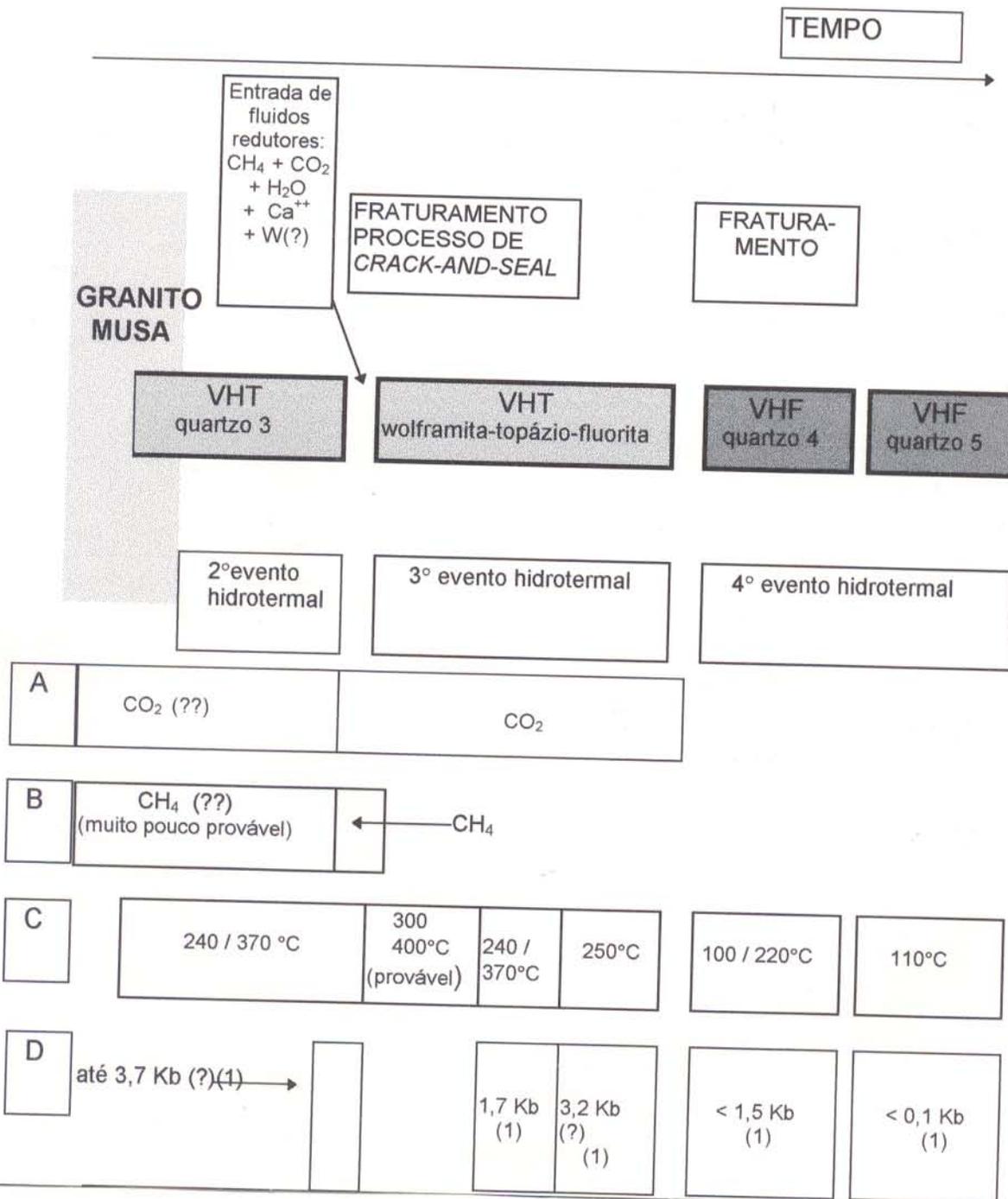


Figura 5-46A Evolução dos fluidos na jazida Pedra Preta, I: Esquema mostrando os estágios de formação dos VHT e VHF, e os processos de fraturamento que modificaram as IF pre-existent, em função do tempo. (A): presença de CO_2 ; (B) presença de CH_4 ; (C) frequência principal de Th; (D) pressões mínimas. As pressões estimadas em fluorita provavelmente não correspondem a valores reais. (1) de acordo com BROWN & LAMB (1986).

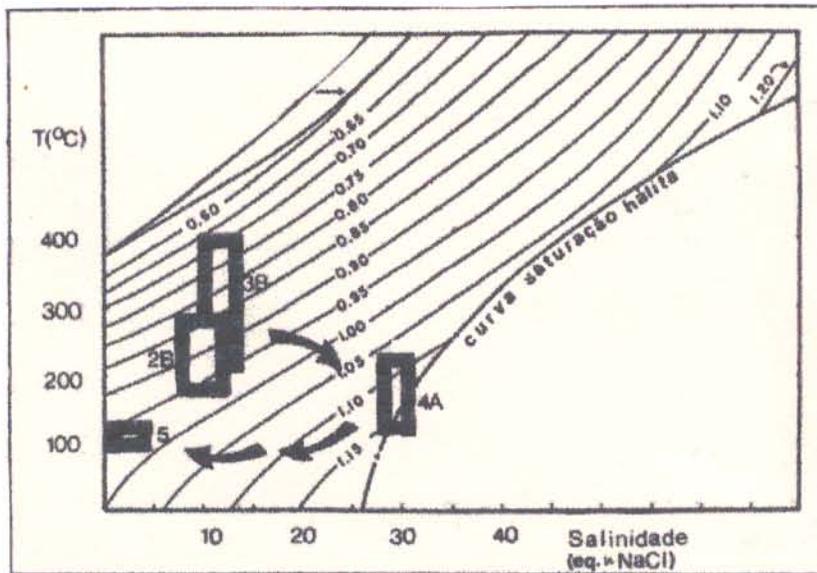


Figura 5-47 Diagrama Th (T°C) vs salinidade das IF aquosas do sistema H₂O-NaCl mostrando as respectivas isócoras (modificado de ROEDDER, 1984). Nele foram plotados os dados correspondentes as IF 2B, 3B, 4A e 5. As setas indicam o *trend* evolutivo observado nesses fluidos aquosos. As densidades dos fluidos 2 e 3 (VHT) são contrastantes quando comparadas com as do tipo 4 (VHF). O diagrama mostra claramente a diferença composicional observada entre as IF 2B, 3B, 4A e 5.

6 ESTUDO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO

Os isótopos estáveis mais utilizados em geologia são os de oxigênio, hidrogênio, carbono e enxofre. Os isótopos de oxigênio não conseguem sozinhos diferenciar fluidos magmáticos daqueles de origem meteórica que foram equilibrados, a altas temperaturas, por exemplo com um granito (TAYLOR, 1974). Para se conhecer a natureza dos fluidos é necessária a combinação dos dados de fracionamento de, pelo menos, dois isótopos estáveis diferentes. Em ambientes hidrotermais, a combinação oxigênio-deutério têm sido usada para distinguir fluidos magmáticos, metamórficos, conatos e meteóricos (TAYLOR, 1974; KELLY & RYE, 1979; LIU & CHANG, 1989; HAN et al., 1990; HIGGINS, 1990; SHIEH & ZHANG, 1991; dentre outros).

Com base na composição isotópica do fluido aquoso relacionado com a deposição do minério e no tipo de alteração da rocha encaixante, pode-se conhecer a origem dos fluidos e a temperatura de formação dos minerais que deles foram precipitados (TAYLOR, 1974; FAURE, 1977). Para tanto, lança-se mão de métodos diretos (análise dos fluidos extraídos das IF) e indiretos (análise isotópica de pares minerais).

Os dados isotópicos são, em geral, representados pela variável δ (desvio per mil) que é calculada pela equação

$$\delta = \frac{R_a - R_p}{R_p} \times 10^3 \quad (\text{equação 6-1})$$

onde R_a e R_p são, respectivamente, as razões isotópicas de um dado átomo na amostra de interesse e no padrão escolhido. Rearranjando os termos, a equação pode ser escrita como

$$\delta = \left[\frac{R_a}{R_p} - 1 \right] \times 10^3 \quad (\text{equação 6.2})$$

Para o oxigênio, cujo padrão internacionalmente adotado é o SMOW (Standar Mean Ocean Water), a equação torna-se

$$\delta = \left[\frac{(^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_a}{(^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (\text{equação 6.3})$$

ou então

$$\delta = \left[\frac{(^{18}\text{O})_a / (^{18}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{16}\text{O})_a / (^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (\text{equação 6.4})$$

ou simplesmente

$$\delta = \left[\frac{(^{18}\text{O})_a / \text{SMOW}}{(^{16}\text{O})_a / \text{SMOW}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (\text{equação 6.5})$$

Valores positivos e negativos de $\delta^{18}\text{O}$ significam, respectivamente, enriquecimento e empobrecimento em oxigênio pesado com relação ao padrão.

O coeficiente de fracionamento isotópico (α) entre duas substâncias, M e N, é definido como

$$\alpha_{\text{M-N}} = \frac{R_{\text{M}}}{R_{\text{N}}} \quad (\text{equação 6.7})$$

que, em termos de δ , torna-se

$$\alpha_{M-N} = \frac{1 + \delta_M/1000}{1 + \delta_N/1000} \cong \frac{1000 + \delta_M}{1000 + \delta_N} \quad (\text{equação 6.8})$$

Como matematicamente a expressão abaixo é, para todos os efeitos práticos, válida,

$$10^3 \ln(1,00x) \cong x \quad (\text{equação 6.9})$$

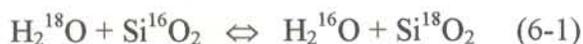
pode-se escrever, como exemplo, que um valor de 1,0024 para α é equivalente a

$$10^3 \ln \alpha = 2,4 \quad (\text{equação 6.10})$$

ou, de uma maneira geral, que

$$\delta_M - \delta_N = \Delta_{M-N} \cong 10^3 \ln \alpha \quad (\text{equação 6.11}) \quad (\text{FAURE, 1977})$$

Desde que os isótopos sejam aleatoriamente distribuídos por todas as possíveis posições atômicas nas espécies M e N, o coeficiente de fracionamento α corresponde à constante de equilíbrio (K) da reação de interesse, como abaixo exemplificado, e que é dependente da temperatura (O'NEIL, 1979):



Essa dependência assinala para a possibilidade de usar pares minerais isotopicamente equilibrados para se determinar as condições termais sob os quais eles foram formados (TAYLOR, 1974; OHMOTO, 1986)

Para determinar por meios isotópicos a temperatura de equilíbrio de dois minerais, é necessário conhecer o coeficiente de fracionamento entre eles, o qual se obtém calculando-se, inicialmente, os fracionamentos entre cada mineral individual e a água. A seguir calibram-se os

fracionamentos entre os minerais (SIAL & MC REATH, 1984). De acordo com os mesmos autores, as calibrações relacionam o fator de fracionamento α com a temperatura, que é expressa pela equação:

$$1000 \ln \alpha_{M-N} = A (10^6/T^2) + B \quad (\text{equação 6.12})$$

onde A e B são constantes, e T é a temperatura em graus Kelvin (FAURE, 1977; SIAL & MC REATH, 1984)

Combinando-se as equações 6.11 e 6.12, obtém-se

$$\delta_M - \delta_N = A(10^6 / T^2) + B \quad (\text{equação 6.13})$$

A microtermometria fornece temperaturas mínimas de formação dos minerais (ROEDDER, 1984), enquanto a geotermometria com base em isótopos estáveis fornece valores mais próximos das reais temperaturas, com erros de 15% em torno de 400°C e de apenas 3% para 100°C (OHMOTO, 1986). Para que as temperaturas obtidas com este geotermômetro sejam confiáveis, reque-se que:

- (1) ambos os minerais estejam em equilíbrio;
- (2) não devam existir intercâmbios isotópicos entre as duas fases minerais, ou entre fases minerais e fases fluidas, após a formação dos minerais; e
- (3) Devam ser separadas fases minerais puras para análises isotópicas (OHMOTO, 1986).

6.1 AMOSTRAS ESTUDADAS

A inexistência no Brasil de laboratórios aptos para analisar isótopos de hidrogênio em substâncias minerais restringiu o presente estudo a dados de $\delta^{18}\text{O}$ com o que foi possível, pelo menos, determinar a assinatura isotópica característica de diferentes minerais encontrados na jazida de Pedra Preta.

Apenas 14 amostras foram analisadas isotopicamente. Apesar de ter sido preparado um maior número de amostras, várias tiveram de ser descartadas na etapa final do demorado processo

de separação mineral por 1) não se ter conseguido frações suficientemente puras, 2) por terem sido contaminadas por partículas estranhas (advindas da estufa) e 3) por terem gerado frações em quantidades inferiores a 10 mg.

Não houve perdas durante o processo de extração de O_2 . Entretanto, por motivos que fogem à responsabilidade do LABISE, algumas cápsulas contendo O_2 , que já havia sido extraído das amostras, foram extraviadas no laboratório da PETROBRÁS para onde elas haviam sido enviadas com vista à leitura no espectrômetro de massa.

No presente estudo as assinaturas isotópicas dos fluidos foram determinadas indiretamente através da medição de $\delta^{18}O$ em quartzo, micas e wolframita.

O quartzo coletado pertence aos veios VHT e VHF. Na lupa foi virtualmente impossível distinguir entre as gerações 3 e 4. Portanto, as amostras de quartzo 3 (dos VHT setor superior) devem ter apresentado alguma contaminação de quartzo 4. A wolframita analisada apresentou contaminação de scheelita (variável entre 5 e 10%). A separação total desses dois minerais tornou-se impraticável, já que a scheelita se forma como produto de alteração da wolframita, ao longo de algumas microfraturas. As micas estudadas correspondem à associação mica flogopítica-sericita em proporções equivalentes. Devido à proporção molecular de oxigênio nos dois minerais ser a mesma (e igual à de muscovita), o valor $\delta^{18}O$, nas equações de fracionamento, foi considerado como proveniente da muscovita.

Os *yields* obtidos na extração de quartzo foram excelentes (100% em todas as amostras), indicando que não houve contaminação de nenhum outro mineral durante o processo de separação. Entretanto, os *yields* de micas e wolframita foram considerados apenas satisfatórios, levando em conta as características que esses minerais apresentaram.

6.2 COMPARAÇÃO DOS VALORES ISOTÓPICOS OBTIDOS NO GRANITO E NOS VEIOS.

Observa-se uma similaridade entre os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{QTZ}}$ obtidos no granito e nos VHT do setor inferior da jazida (Figura 6-1). Provavelmente essas amostras reflitam re(equilíbrio) com o mesmo fluido, relacionado ao granito. Os valores isotópicos obtidos em quartzo do monzogranito aflorante a 2Km da jazida (amostra CREMU 25-A), são muito similares aos obtidos no granito da jazida Pedra Preta. Nas amostras de quartzo de VHT não houve contaminação de quartzo dos VHF.

Por outro lado, o quartzo do setor superior da jazida mostrou um padrão isotópico diferente (Figura 6-1). Nessas amostras pode existir uma mistura de quartzo 3 e 4, mas com ampla preponderância do primeiro. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos estão na faixa de 9,04 a 9,67 per mil.

Como foi visto no capítulo 5, os cristais de quartzo 3 dos VHT desse setor foram muito afetados pela circulação dos fluidos redutores aquo-carbônicos tardios, o que os diferenciava dos quartzos 3 e 2 do setor inferior da jazida, que foram bem menos afetados. Os resultados isotópicos mostram que, novamente, o quartzo 3 do setor superior volta a diferenciar-se do quartzo amostrado a 160 - 270 m de profundidade.

A constatação de que o CO_2 do fluido hidrotermal modifica a composição isotópica de oxigênio da água do fluido, tornando-a enriquecida em $\delta^{18}\text{O}$, tem sido feita em outros trabalhos (HIGGINS, 1985; SO & YUN, 1994). É possível, pois, que o aumento no valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{QUARTZO VHT (SETOR SUPERIOR)}}$ possa ter decorrido da ação do CO_2 nos fluidos que precipitaram esse mineral. Comparativamente aos veios do setor inferior, o quartzo 3 dos VHT menos profundos mostraram uma assinatura isotópica que os afasta dos fluidos mais diretamente relacionados ao granito.

O valor de $\delta^{18}\text{O}$ obtido para os veios amostrados nos veios externos da porção norte do batólito deve se aproximar muito mais do verdadeiro valor isotópico dos VHF, já que aquela porção mostra evidências de intensa interação com fluidos semelhantes aos do tipo 4.

6.3 GEOTERMOMETRIA

Os minerais selecionados na jazida de Pedra Preta para estudos de termometria isotópica foram quartzo, micas e wolframita.

São muitos os trabalhos, na literatura internacional, que estudaram as curvas de fracionamento isotópico quartzo- H_2O e muscovita- H_2O . As curvas desse par mineral têm sido calibradas em laboratório, em função da temperatura (O'NEIL & TAYLOR, 1969; CLAYTON et al., 1972; BOTTINGA & JAVOY, 1973). Entretanto, devido ao pequeno fracionamento isotópico entre quartzo e muscovita, o grau de erro nas temperaturas obtidas a partir de estudos experimentais, pode ser significativo (SHIEH & ZHANG, 1991). A curva de fracionamento wolframita- H_2O e o geotermômetro do par quartzo-wolframita foram experimentalmente pouco estudados até o presente (LANDIS & RYE 1974; JIAQUI, 1987; SHIEH & ZHANG, 1991 e ZHANG et al., 1994). Porém o fracionamento isotópico entre quartzo e wolframita é grande, constituindo um geotermômetro mais sensível que quartzo-muscovita (SHIEH & ZHANG, 1991). As equações de ZHANG et al. (1994) determinam o fracionamento wolframita- H_2O para duas faixas de temperatura diferentes:

$$(250-370^\circ\text{C}) \quad 1000 \ln \alpha_{\text{wolf-agua}} = 1,03 \times 10^6 / T^2 - 4,96 \text{ (equação 6-14)}$$

$$(370-420^\circ\text{C}) \quad 1000 \ln \alpha_{\text{wolf-agua}} = 0,21 \times 10^6 / T^2 - 2,91 \text{ (equação 6-15)}$$

Quando estas curvas são combinadas com as curvas de fracionamento quartzo-água de CLAYTON et al. (1972), obtêm-se as seguintes equações:

$$(250-370^\circ\text{C}) \quad 1000 \ln \alpha_{\text{qtz-wolf}} = 2,35 \times 10^6 / T^2 + 1,56 \text{ (equação 6-16)}$$

Granito Musa (310m)	
Amostra	$\delta^{18}\text{O}_{\text{QTZ}}$ (per mil)
PP72 (320m)	7,61
CREMU25-A	7,16

Granito Serra Dos Carajás	
Amostra	$\delta^{18}\text{O}_{\text{QTZ}}$
GC-27	7,06

VHT (270-160m)	
Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ (per mil)
PP76(Qtz 3)	7,67
PP67(Qtz 3)	8,04
PP31(Wolf)	0,85

Veios Hidrotermais	
Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ (per mil)
GC93(Qtz)	8,3
GC93(Calc)	8,4
GJ28(Qtz)	8,7

VHT (160-25m)	
Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ (per mil)
PP03(Qtz 3,4)	9,67
PP31(Qtz 3,4)	9,04
PP56(Mica)	5,44

Veios Externos	
Amostra	$\delta^{18}\text{O}_{\text{QTZ}}$
KM-28	7,67

Figura. 6-1 Resultados dos estudos isotópicos obtidos em amostras de quartzo do granito Musa; quartzo, wolframita e micas de VHT e VHF da Jazida de Pedra Preta. Comparação com valores isotópicos obtidos no granito Serra dos Carajás.

$$(370-420^{\circ}\text{C}) \quad 1000 \ln \alpha_{\text{qtz-wolf}} = 3,17 \times 10^6 / T^2 - 0,49$$

(equação 6-17)

Blattner citado por FUZIKAWA (1982) combinou as curvas de fracionamento de muscovita-água e quartzo-água, obtendo a seguinte equação para o par quartzo-muscovita:

$$1000 \ln \alpha_{\text{qtz-musc}} = 1,27 (10^6/T^2) + 1,30 \text{ (equação 6-18)}$$

6.3.1 Determinações de temperaturas de formação dos minerais

Há poucos trabalhos isotópicos sobre wolframita na literatura internacional. Dentre aqueles disponíveis há os que reportam valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{wolf}}$ de 0,6 a 5 per mil (CAMPBELL et al., 1984b; HIGGINS, 1985; ZHANG et al, 1994; SO & YUN, 1994). Os valores obtidos para hubnerita e scheelita de Newfoulund foram inferiores a 2,5 per mil (HIGGINS, 1985), no entanto, a contaminação de scheelita (< 10%) tal vez não seja totalmente responsável pelos baixos valores isotópicos da wolframita de Pedra Preta.

As curvas de fracionamento isotópico para wolframita-água e quartzo-wolframita não são consensuais (LANDIS & RYE, 1974; SHIEH & ZHANG, 1991; ZHANG et al., 1994). Pode-se, contudo, perceber que aquelas propostas por LANDIS & RYE (1974) são menos confiáveis (Figura 6-2A).

A wolframita precipitou após a entrada de fluidos redutores, seguramente no início da etapa de oxidação. A wolframita PP31 e o quartzo PP31 correspondem à mesma amostra. O quartzo é composto basicamente pela variedade 3, porém contém partículas do tipo 4. Ainda assim foi considerada a mais apropriada para ser utilizada no par isotópico quartzo-wolframita. Os valores de $1000 \ln \alpha$ (Figura 6-2B), da curva do par quartzo-wolframita, foram plotados na Figura 6-2A, utilizando-se como referência a curva de SHIEH & ZHANG (1991). A temperatura obtida com esse geotermômetro (para valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{QTZ}} = 9,04$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{wolf}} = 0,85$ per mil) é de 321°C . Esse valor devido à contaminação de scheelita, deve ser considerado como mínimo para a

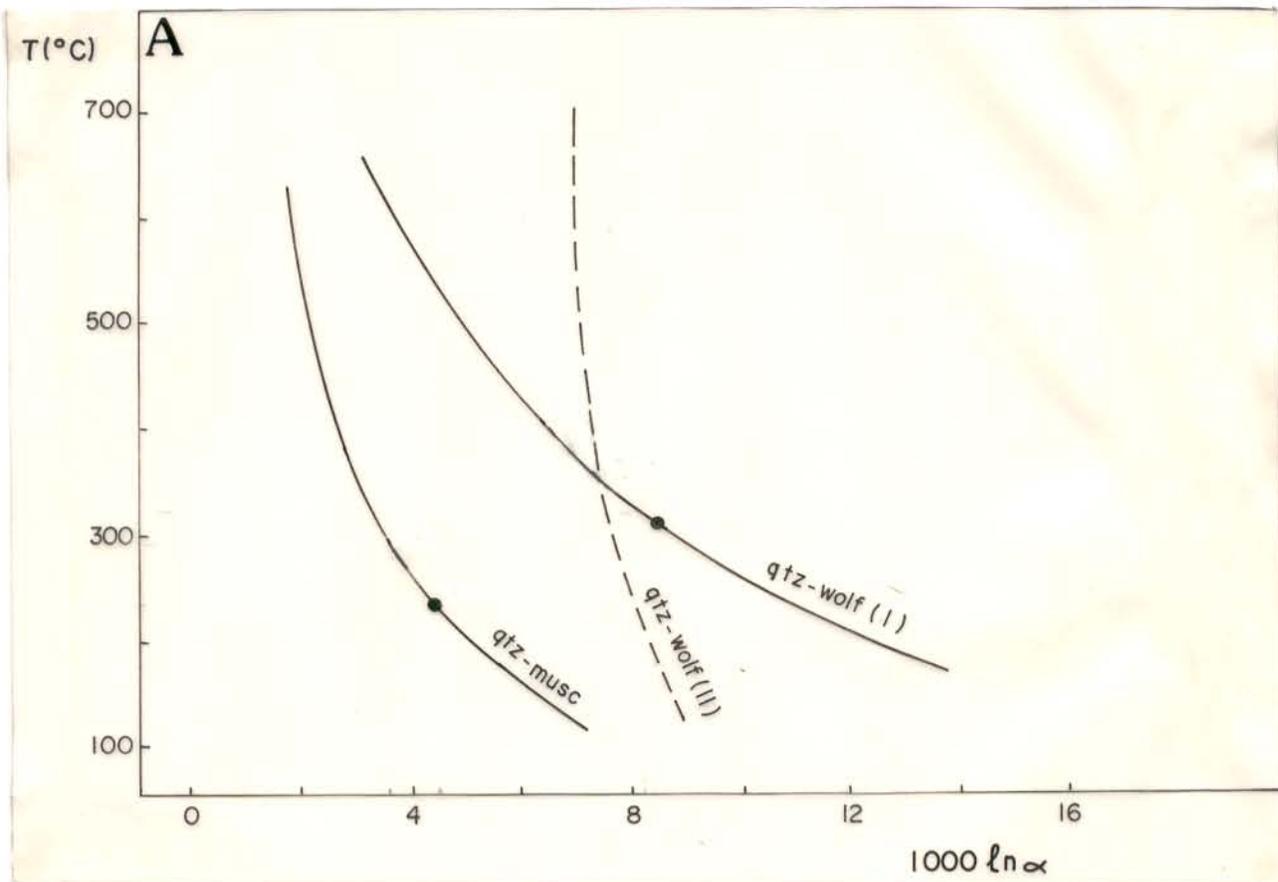
precipitação de wolframita, e coincide com a frequência principal de Tht obtidas em IF 2A e 3A do quartzo 3 e topázio.

Seguiu-se um procedimento semelhante com o par isotópico quartzo-muscovita. Desta feita, a referência foi a curva quartzo-muscovita da Figura 6-2A, onde foram plotados os valores de $1000 \ln \alpha$. Foram utilizados os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{QTZ}} = 9,67$ e $9,04$ per mil e $\delta^{18}\text{O} = 5,44$ per mil. As temperaturas obtidas estão na faixa de 235-290°C. Elas são, em parte, tanto coincidentes com as Th das IF 4A dos VHF, como com as Tht das IF 3 e 2 dos VHT. Entretanto essas temperaturas de formação da sericita devem ser utilizadas com cuidado em função do baixo fracionamento isotópico quartzo-sericita.

6.4 COMPARAÇÃO ISOTÓPICA COM AMOSTRAS DO GRANITO SERRA DOS CARAJÁS

Amostras do Granito Serra dos Carajás (GSC) e de veios hidrotermais a ele associados foram também analisadas isotopicamente visando compará-las com amostras do granito e dos VHT da jazida de Pedra Preta. O GSC foi escolhido em função de fazer parte da mesma granitogênese que originou o Granito Musa. Outras características em comum são as idades, o contexto geológico, as texturas, as fácies principais e a composição químico-mineralógica (GASTAL, 1987, RIOS & VILLAS, 1991).

O quartzo do GSC (amostra GC93) apresentou fluidos muito semelhantes aos estudados no quartzo dos veios denominados T1 (RIOS & VILLAS, 1991), sendo constituídos por uma fase aquosa primária de alta salinidade, cujos cristais de saturação de halita se fundem a temperaturas superiores a 500°C. A calcita (GC93) dos mesmos veios apresentou fluidos de salinidade intermediária, enquanto o quartzo de veios localizados perto da borda oeste do GSC (amostra CJ28) revelou fluidos aquosos de alta salinidade, embora inferior à do quartzo dos T1 (RIOS & VILLAS, 1994). Não foi observada a presença de fases carbônicas em nenhum desses fluidos.



MINERAL 1	$\delta^{18}\text{O}$	MINERAL 2	$\delta^{18}\text{O}$	[1000 ln α]	TEMPERATURA
QTZ	9,04	WOLFRAM.	0,85	8,19	314°C (1)
QTZ	9,04	MUSCOV.	5,44	3,60	290°C (2)
QTZ	9,67	MUSCOV	5,44	4,23	235°C (3)

B GEOTERMÔMETROS

Figura 6-2 A: Diagrama 1000 ln α vs Temperatura (modificado de SHIEH & ZHANG, 1991), utilizado para determinar temperaturas a partir de dados de isótopos de oxigênio. Nele estão representadas as curvas de quartzo-muscovita (O'NEIL & TAYLOR, 1969; e CLAYTON et al., 1972), quartzo-wolframita (II) de LANDIS & RYE (1974) e quartzo-wolframita (I) de SHIEH & ZHANG (1991).

B: Temperaturas obtidas plotando na Figura 6-2A, os valores (1000 ln α) dos pares minerais 1, 2 e 3. Vide mais detalhes no texto.

A assinatura isotópica do quartzo do GSC é relativamente similar à do quartzo e calcita dos veios a ele associados. A diferença é de aproximadamente 1,5 per mil. Observa-se, além disso, similaridade entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ de quartzo do granito Musa e do GSC, e entre os do quartzo dos VHT (setor inferior) e o quartzo e calcita dos veios hidrotermais do GSC. Esse conjunto de valores isotópicos coincidem com o campo das rochas ígneas e metamórficas (TAYLOR, 1979), daí não ser surpreendente essa coincidência. É bom observar que o quartzo dos veios apresenta valores mais altos, como que refletindo fluidos com longo período de residência nas rochas encaixantes, portanto, havendo tempo suficiente para reequilíbrio com os fluidos presentes nessas rochas.

Por último deve-se observar que, tanto no granito Musa como no GSC, os cristais de quartzo dos veios hidrotermais poderiam estar em equilíbrio isotópico com os líquidos que geraram o granito, ou, alternativamente, ter sido re-equilibrados com fluidos tardios.

7 MODELO METALOGENÉTICO PARA A JAZIDA PEDRA PRETA

7.1 O COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO WOLFRÂMIO EM SISTEMAS HIDROTERMAIS

7.1.1 Introdução

Conhecer a origem do wolfrâmio encontrado nos veios hidrotermais da jazida Pedra Preta é um exercício especulativo, embora os estudos dos fluidos tenham gerado dados significativos que permitem elaborar um modelo de evolução genética do minério de wolframita. Para muitas jazidas conhecidas desse minério, apontam-se como fontes de W, em geral, os corpos graníticos localizados perto ou em plenos sítios mineralizados. No entanto, as rochas encaixantes dos granitos não devem ser descartadas como fontes potenciais.

A fusão parcial de rochas sedimentares e vulcânicas pode gerar líquidos com quantidades anômalas de wolfrâmio (KRAUSKOPF, 1967), e esses podem ser ainda mais ricos se a anatexia envolver seqüências em que este metal tenha sido previamente concentrado, como em ambientes vulcânicos exalativos (Plimer citado por MONTEIRO, 1986). A partição do W favoreceria a fusão, e este metal tenderia a concentrar-se nos líquidos dos estágios finais de cristalização de granitóides diferenciados, em setores apicais.

No estágio magmático, a baixas f_{O_2} , o tungstênio existe na forma de W^{+4} , facilitando sua entrada em minerais com Ca^{+2} , Mg^{+2} e Fe^{+2} (SOBOLEV, 1991). Com o decréscimo da temperatura, já nos estágios tardi e pós-magmático, a f_{O_2} mais altas, o W^{+4} passa a W^{+6} e manifesta propriedades litofílicas diferentes, o que define sua afinidade com a sílica. Daí acumular-se em diferenciados ácidos do magma granítico, em greisens e em veios de quartzo (SOBOLEV, 1991). Na cúpola de plútons especializados, o W está presente como wolframita ou na estrutura de certos minerais. A muscovita pode conter até 500 ppm de W. Outros minerais que poderiam conter este metal na sua estrutura são a magnetita e ilmenita com teores de até 10 ppm, bem como o FK com menos de 2 ppm (WEDEPOHL, 1976; EUGSTER, 1985). Nos granitos especializados, o conteúdo de W abrange um amplo intervalo que vai desde <15 até 800 ppm (GROVES & TAYLOR, 1973; IMEKOPARIA, 1983; MARIGNAC & CUNEY, 1991).

As rochas metamórficas, em geral, apresentam baixos teores de W (em torno de 3 ppm), entretanto filitos, principalmente os tipos grafitosos, podem apresentar até 400 ppm (WEDEPOHL, 1976). Os basaltos apresentam teores de W que podem atingir 14 ppm (Jeffrey, citado em WEDEPOHL, 1976). Já nos metassedimentos, o W pode aparecer hospedado nas micas e em acessórios tais como óxidos de Ti (MARIGNAC & CUNEY, 1991).

7.1.2 A especiação de W: principais complexos

Durante muito tempo acreditou-se que os íons complexos de W continham flúor na sua estrutura, formando WF_6 , mas essa hipótese foi colocada sob dúvida por WEDEPOHL (1976). Estudos desenvolvidos nos últimos 25 anos propõem ser o W transportado, em soluções mineralizantes, como íon tungstato, tungstato de sódio, ácido túngstico (H_2WO_4), ou ácido heteronuclear (KRAUSKOPF, 1967; BERNARD et al., 1990). O ácido túngstico seria a espécie dominante a temperaturas acima de $400^\circ C$. A temperaturas inferiores, predominariam o HWO_4^- (restrito a condições de baixos pH) e o WO_4^{2-} (Krumhansl citado por WOOD & VLASSOPOULOS, 1989; Halley & Wesolowsky, citados por HIGGINS, 1985).

Pesquisas sobre a solubilidade de scheelita em soluções diluídas de KCl indicaram que é possível mobilizar tungstênio em soluções hidrotermais com cloretos, como resultado da formação das espécies $H_2WO_4^0$ e $CaCl_2^0$ (FOSTER, 1977). Já estudos sobre a partição de W entre fluidos aquosos com NaCl e fusões silicáticas mostraram que a partição de W na fase aquosa aumenta com o aumento da concentração de NaCl, sendo os complexos $H(WO_3)_2Cl^{-2}$ e WCl_6 os mais importantes (MANNING & HENDERSON, 1984).

Posteriormente outros autores estudaram os tungstatos a temperaturas entre 25 e $300^\circ C$, em soluções de NaCl a diferentes pH. Trabalharam sobre especiação envolvendo $H_2WO_4^0$ e seus produtos de polimerização. Concluíram que em soluções ácidas (em concentrações de tungstênio 10^{-2} molal), as espécies poliméricas de isopolitungstatos, a exemplo de $H_7(WO_4)_6^{5-}$ e HWO_4^- e $H_{10}(WO_4)_6^{2-}$, persistem a $290^\circ C$, em concentrações 0,01 molal e em soluções ácidas a quase neutras. Também afirmaram que os complexos de Na com WO_4^{2-} não são importantes,

sendo que o maior efeito do NaCl é o de inibir a polimerização (Wesolowski et al. citados por WOOD & VLASSOPOULOS, 1989).

Estudos experimentais mais recentes centraram-se sobre a especiação do tungstênio em água pura e em soluções hidrotermais, na presença de Cl^- , Na^+ e K^+ . Mostraram que a solubilidade de WO_3 em água pura é de 515 ppm, a 500°C e 1Kb. Também provaram que a adição de NaCl aumenta consideravelmente a solubilidade de WO_3 . A dependência da solubilidade do W, em relação as concentrações de NaCl e NaOH, sugere a importância dos íons complexos NaHWO_4^0 , não excluindo a possibilidade da existência de espécies poliméricas de W (WOOD & VLASSOPOULOS, 1989). Estes autores advertem que não foram observados aumentos na solubilidade da W em soluções com concentrações de HCl >5 molal, o que indica que complexos de Cl^- e W não são importantes em soluções naturais. Também destacaram que a solubilidade de W aumenta com o decréscimo da f_{O_2} (abaixo do tampão WO_3/WO_2) provavelmente como resultado da formação de espécies de W^{5+} .

Em síntese, os estudos experimentais indicam que a solubilidade do W aumenta em função da ocorrência de pares iônicos, formados por várias espécies tungstênicas e cátions de metais alcalinos (como Na^+ e K^+), e que altas solubilidades de W podem ser conseguidas mesmo em água pura. Além disso, descartam-se os complexos de cloretos como potenciais transportadores de wolfrâmio em solução (WOOD & VLASSOPOULOS, 1989).

Por outro lado, em que pese a comprovada participação de fluidos carbônicos associados com a deposição de W, não há estudos específicos sobre complexos carbônicos de W. Porém, muitos autores sugerem a importância dos complexos carbonato e bicarbonato no transporte de tungstênio (NAUMOV & IVANOVA, 1971; HIGGINS, 1980; GIULIANI, 1984; HIGGINS, 1985; RAMBOZ et al., 1985; MONTEIRO, 1986; QUILÉZ et al., 1989; GUMIEL et al., 1989). A maior parte dos pesquisadores que abordam o tema o faz superficialmente sem, no entanto, apontar bases termodinâmicas de peso para suas propostas.

Investigações sobre a volatilidade do W em soluções com NaCl indicaram que quantidades significativas de W podem ser transportadas numa fase vapor separada de uma fase líquida na solução hidrotermal (SHIBUE, 1989).

7.1.3. Transporte e precipitação do W

Desde que haja adequada fonte de W, parece não constituir maior problema o seu transporte em soluções aquosas. As solubilidades são relativamente altas, até mesmo em água pura. Portanto, muitos dos complexos conhecidos podem transportar quantidades expressivas do metal até os sítios de deposição. Infelizmente pouco se sabe sobre possíveis complexos orgânicos de W, porém fica cada vez mais evidente, à medida que se acumula informação sobre os depósitos tungstênicos, que fluidos carbônicos desempenharam importante papel no transporte de W como testemunha sua sistemática presença em IF de minerais associados à wolframita e à scheelita.

Em fluidos hidrotermais ricos em voláteis, processos como a perda progressiva de CO₂ acompanhados de imiscibilidade, ebulição retrógrada, diluição ou mudanças no pH da solução, quedas de pressão e temperatura, podem levar à precipitação de wolframita (GIULIANI, 1984; HIGGINS, 1985; RAMBOZ et al., 1985; SCHWARTZ & SURJONO, 1990; SOLOV'EV, 1990; FERNANDEZ, 1991).

Estudos realizados em vários depósitos de wolframita mostraram que a precipitação de W ocorre entre 100 e 650°C, sendo que o principal intervalo de temperaturas está entre 260 e 400°C (NAUMOV & IVANOVA, 1971; HIGGINS, 1980; ROEDDER, 1984; WOOD & VLASSOPOULOS, 1989).

Processos de imiscibilidade ou de ebulição retrógrada podem levar a uma perda progressiva de CO₂ no fluido, ocasionando um aumento no pH da solução. É suficiente um aumento de pH em uma unidade para reduzir significativamente a solubilidade de W em solução, promovendo a precipitação de wolframita (DRUMMOND & OHMOTO, 1985; HIGGINS, 1985).

Equações de precipitação de ferberita:



com liberação de H^+ foram apresentadas por HEINRICH (1990) e SO & YUN (1994). Para a precipitação tornar-se possível são necessárias condições iniciais de pH neutras ou levemente ácidas. Um aumento da acidez produziria a dissolução da wolframita. A elevação do pH causado por imiscibilidade (ebulição) provocaria a precipitação de grandes quantidades de ferberita (SO & YUN, 1994). HORNER (1979), apresentou a seguinte equação de redox:



mostrando que a estabilidade da wolframita está diretamente relacionada à f_{O_2} e pH. É evidente que um decréscimo no valor do pH desestabilizaria a hematita e favoreceria a precipitação da wolframita. Inversamente, o aumento da f_{O_2} favoreceria a precipitação da hematita.

7.2 O CASO DE PEDRA PRETA

7.2.1 Comparação entre os setores inferior e superior da jazida

As observações feitas na jazida de Pedra Preta permitem estabelecer semelhanças e importantes diferenças entre os setores inferior e superior (Tabelas 7-1A e B). As semelhanças indicam que ambos foram submetidos aos mesmos processos, enquanto as diferenças resultam não só de variações nas intensidades desses processos como também de características físicas, químicas e hidrodinâmicas inerentes àqueles setores.

Dentre as semelhanças, destacam-se condições análogas para a temperatura, fugacidades de oxigênio e pressão litostática. No que respeita a diferenças, é marcante o fato de os fluidos aquo-carbônicos mostrarem maiores teores de metano no setor superior, ainda que, a partir da deposição da wolframita, este hidrocarboneto tenha sido praticamente todo consumido. Supõe-se que, abaixo, a permeabilidade era menor, propiciando menores fluxos das soluções e, desse

modo, maior oportunidade de oxidação. No setor superior, ao contrário, maiores permeabilidades criaram maiores fluxos, permitindo que o metano pudesse ser aprisionado antes da oxidação total. Também é notável que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ sejam relativamente mais altos no setor superior, levando a admitir um contato mais demorado com fluidos de maior contribuição metamórfica, diferente portanto do setor inferior onde os fluidos devem ter tido maior contribuição magmática, daí os menores valores de $\delta^{18}\text{O}$. Finalmente, a grande precipitação de wolframita no setor superior em oposição às pontuações desse mineral mais abaixo, induz a imaginar que um controle litológico, além do estrutural, representado pelas lentes de rochas metavulcânicas do Grupo Babaçu, teve papel decisivo na deposição de wolframita, fornecendo o Fe que, aparentemente, foi escasso nas soluções que circularam no setor inferior. De fato, praticamente não se registram minerais hidrotermais de ferro nesta parte da jazida.

Tabela 7-1A Principais características em comum entre os setores superior e inferior da jazida

Presença de quartzo 3
Tht registradas no fluido aquo-carbônico-redutor (em torno de 300-350°C)
Pressão litostática quando da entrada dos fluidos aquo-carbônicos f_{O_2} do fluido aquo-carbônico redutor (10^{-37} - 10^{-38} bar)
Metassomatismo de fluor (topázio e fluorita)
Sericitização (alteração potássica)
pH das soluções ($\cong 4,0$) durante o metassomatismo de flúor e potássio (vide texto).

Tabela 7-1B Diferenças entre os setores superior e inferior da jazida

SETOR INFERIOR	SETOR SUPERIOR
VHT cortam rochas graníticas	VHT cortam rochas metareníticas e metavucânicas
Pontuações de wolframita	Abundante wolframita
$\delta^{18}\text{O}_{\text{QUARTZO } 2 \text{ e } 3}$ entre 7 e 8	$\delta^{18}\text{O}_{\text{QUARTZO } 3}$ entre 9 e 10
Pouca concentração de topázio (granito greisenizado)	Maior concentração de topázio (paredes das encaixantes e veios)
Sem topázio nos VHT	Topázio nos VHT
Topázio sem IF	Topázio com IF
Fluorita sem fases carbônicas nas IF primárias	Fluorita com fases carbônicas nas IF primárias
Escassez de minerais de Fe até a formação dos VHT	Abundância de minerais com Fe antes da formação dos VHF
Maior tempo de residência do CH_4	Menor tempo de residência do CH_4
$\text{CO}_2 \gg \text{CH}_4$; $X_{\text{CH}_4} \leq 0,16$ na fase carbônica	Fluidos ricos em CH_4 ; $X_{\text{CH}_4} > 0,45$ na fase carbônica, até início da precipitação da wolframita

7.2.2 Eventos deformacionais relacionados à formação dos VHT e VHF

São várias as evidências que indicam um processo de deformação dúctil-rúptil a rúptil nos VHT após a precipitação do quartzo 3, a que se seguiu, através dos espaços abertos, circulação de fluidos metamórficos:

- (a) os VHT estão orientados como resultado de fraturamento hidráulico e superposição de fraturamento tardio;
- (b) a configuração dos VHT é geralmente assimétrica, sugerindo processos de abertura e posterior preenchimento dos planos (*crack-and-seal*) com precipitação de wolframita, topázio, fluorita e os demais minerais tardios dos veios;
- (c) nesses veios alternam-se faixas de microcristais de quartzo 3 recristalizado, formando uma textura granoblástica e faixas de cristais bem maiores do mesmo quartzo com bordas suturadas;
- (d) os cristais maiores de quartzo 3 estão em parte recristalizados, apresentam extinção ondulante e são atravessados por redes de fraturas suturadas, além disso, a profundidades entre 25 e 50m, elas apresentam grãos de quartzo dos metarenitos;
- (e) as IF originalmente primárias do quartzo 3 estão orientadas e deformadas ductilmente;
- (f) no quartzo 2 do granito, as IF mostram-se deformadas e até mesmo rompidas; e
- (g) a continuidade da movimentação ao longo dos planos está refletida nas modificações sofridas pelas IF tipo 3 do topázio.

A presença de IF aquo-carbônicas e carbônicas é prova de que houve circulação de fluidos metamórficos redutores na área de Pedra Preta após a intrusão do Granito Musa. Suas características são semelhantes às dos “fluidos de descarga” relacionados a zonas de fraturas ou de cisalhamento que normalmente são redutores, de origem metamórfica, de altas pressões e temperaturas, e com altos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (KERRICH, 1989).

Esses eventos deformacionais podem estar ligados à reativação do falhamento Seringa que é paralelo ao alinhamento no qual se localiza a jazida Pedra Preta.

Os planos ao longo dos quais depositaram-se os VHF devem corresponder a fraturamentos distensionais, tal vez relacionados à relaxação tensional originada após a segunda fase de deformação dos VHT, ou mesmo vinculados a eventos deformacionais de idade brasileira. Nesse

sentido é bom lembrar que na vizinha Faixa de Araguaia foram datados ciclos tectono-termais de idade brasileira (MOURA, 1992).

7.2.3 Origem das fases carbônicas

Os estudos de LUTZ (1976), HOLLOWAY (1976) e Shilobreeva & Kadic citados por MARIGNAC & ZOUHAIR (1992) mostraram que o CO₂ (e também o C) podem aparecer, ainda que em baixíssimas proporções, nos estágios finais de cristalização de magmas graníticos. É pois bastante improvável que o CO₂ encontrado nas IF 2A pudesse provir do batólito Musa. Não existem, por outro lado, dados experimentais sobre a solubilidade de metano em fusões graníticas, ainda que se tenha reportado valores de X_{CH₄} de até 0,001 no fluido aquoso exsolvido de líquidos graníticos (KAMILLI et al., 1993).

Talvez uma pequena fração de CO₂ pudesse estar presente no fluido que originou o quartzo 3, mas muito provavelmente teria sido incorporada ao sistema como resultado da circulação convectiva de fluidos oriundos das rochas encaixantes que acessaram o corpo granítico quando do seu fraturamento. Certamente a contribuição mais importante de fases carbônicas encontradas nas IF 2A derivou dos fluidos modificadores metamórficos que atuaram em Pedra Preta após a cristalização do quartzo 3.

Mas qual teria sido o reservatório de carbono que gerou os hidrocarbonetos e o gás carbônico encontrados em minerais da jazida Pedra Preta?

Em terrenos pré-cambrianos antigos, a origem mantélica é sempre lembrada, mas os fraturamentos profundos, necessários para servir de condutos aos produtos de degasificação do manto, não foram, até aqui, identificados na região de Rio Maria após a intrusão do Granito Musa. É bem mais provável que a fonte do carbono esteja nas imediações da jazida na forma de filitos ou xistos carbonosos que não são rochas incomuns em seqüências de *greenstone belts* (PULZ, 1995). Infelizmente elas ainda não foram mapeadas na área de Pedra Preta. Entretanto existe, pelo menos, uma ocorrência local de xisto grafitoso, descrita por Z. Souza, e interpretada inicialmente como filonito e, depois, como rocha metamórfica (R. Dall'AgnoI, informação verbal).

7.2.4 Transporte de W na área de Pedra Preta

Existem dois fluidos que potencialmente poderiam ter transportado o W em solução até os sítios de deposição, no âmbito da Jazida de Pedra Preta:

(a) Um dos fluidos, relacionado ao Granito Musa, seria aquoso salino (provavelmente sem CO₂) que haveria originado IF de salinidades inferiores a 10% em peso de NaCl. Nesses fluidos estão presentes os íons Cl⁻, Na⁺ e provavelmente Fe⁺².

(b) Entretanto, o mais provável seria o fluido aquo-carbônico que circulou através de fraturas e modificou as IF primárias do quartzo do VHT e do granito. A fase carbônica, está constituída por metano e subordinadamente por CO₂, enquanto a fase aquosa tem na sua composição os íons Na⁺ e Ca⁺⁺.

Há uma evidente diferença temporal de entrada dos dois fluidos no sistema Pedra Preta, que é, no momento, difícil de se avaliar. É possível que as pontuações de wolframita do halo greisenizado do granito representem wolfrâmio transportado pelo fluido "a". Entretanto, as grandes quantidades de wolframita existentes no setor superior da jazida devem estar ligadas ao segundo fluido, haja vista a precipitação de wolframita ter ocorrido após a circulação em fraturas do fluido aquo-carbônico e ela própria apresentar CO₂ aprisionado em seus cristais.

Os fluidos ricos em fases carbônicas devem ter lixiviado o W contido nas seqüências rochosas pelas quais atravessaram até serem canalizados pelos VHT, onde a wolframita foi depositada. Essa hipótese encontra eco em alguns trabalhos sobre mineralização de wolframita registrados na literatura (HIGGINS, 1980; GIULIANI, 1984; HIGGINS, 1985; RAMBOZ et al., 1985; GUMIEL et al., 1989; dentre outros). Atribui-se pouca relevância à fácies do Granito Musa localizada na jazida Pedra Preta como fonte de W pelo fato de ser pobremente especializada (GASTAL, 1987) e, sobretudo, pela virtual ausência de wolframita contemporânea com a precipitação do quartzo 3, o qual proveio dos fluidos mais diretamente ligados à intrusão. Existe no maciço Musa, entretanto, uma fácies (microsienogranito) que apresenta, em contraste com o restante das fácies, um bom grau de especialização (GASTAL, 1987). Não se pode, assim, descartar totalmente o granito como fonte de W com base na falta de wolframita durante o primeiro estágio de formação dos VHT. Essa falta poderia refletir a incapacidade desses fluidos de

destruírem os minerais hospedeiros de W e de colocá-lo em solução, o que só viria a ocorrer quando da interação seguinte com os fluidos aquo-carbônicos. Seja como for, as atuais concentrações de W nas rochas graníticas (17 a 89 ppm, obtidas com espectrometria de plasma) podem ser a elas inerentes ou herdadas de fontes externas.

A alta f_{O_2} reinante durante a evolução do Granito Musa (MAGALHÃES & DALL'AGNOL, 1992) explicaria as concentrações de W nos líquidos residuais, o que não prova definitivamente que a fonte de W seja o granito.

A temperatura do fluido aquo-carbônico não deve ter ultrapassado 450°C, de acordo com os dados microtermométricos. Os íons complexos de W predominantes nessas condições termais são HWO_4^- e WO_4^{2-} , conforme assinalam dados experimentais (WOOD & VLASSOPOULOS, 1989). No entanto, tendo em vista a marcante presença de fases carbônicas nos fluidos mineralizantes, a possibilidade de outros complexos transportadores de W, particularmente os de carbonato e bicarbonato, não deve ser ignorada.

7.2.5 As condições iniciais de fugacidade de oxigênio do fluido modificador

A presença de quantidades importantes de metano no fluido que transportou os complexos de W indica que a f_{O_2} dessa solução era relativamente baixa. O tampão CO_2-CH_4 está abaixo dos tampões NNO e QFM, e se equilibra, no intervalo de 300 a 400°C, a f_{O_2} entre 10^{-33} e 10^{-36} bar (Figura 7-1).

Fluidos carbônicos de composição similar aos presentes nas IF 2A de Pedra Preta foram estudados por RAMBOZ et al.(1985), tendo sido registrados valores de f_{O_2} entre 10^{-26} e 10^{-28} bar a temperaturas de 440°C, acima do tampão CO_2-CH_4 a 1 Kbar. Os dados de Tht para os fluidos redutores de Pedra Preta acusaram a maior frequência no intervalo de 250-350°C. Para uma temperatura média de 300°C, foram calculadas as f_{O_2} de equilíbrio para a reação:



com base nas equações de estado

$$\log K = 41997/T + 0,7191 \log T - 2,404 \quad (\text{equação 7-1}) \text{ e}$$

$$\log K = 41.857/T - 0,077 \quad (\text{equação 7-2})$$

de OHMOTO & KERRICH (1977) e FROST (1979), respectivamente, em que K é a constante de equilíbrio e T é a temperatura em °K. Os coeficientes de fugacidade de CO₂, CH₄ e H₂O foram extraídos de RYZHENKO & VOLKOV (1971) para uma pressão de 2 Kbar, na falta de dados para pressões maiores. A constante de equilíbrio é dada pela razão entre as fugacidades (f) dos produtos e dos reagentes, ou seja

$$K = \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2\text{O}}^2}{f_{\text{CH}_4} f_{\text{O}_2}^2} \quad (\text{equação 7-3})$$

ou em sua forma logarítmica

$$\log K = \log f_{\text{CO}_2} + 2\log f_{\text{H}_2\text{O}} - \log f_{\text{CH}_4} - 2\log f_{\text{O}_2} \quad (\text{equação 7-4})$$

ou, em termos de frações molares e dos coeficientes de fugacidade (γ),

$$\log K = \log(X_{\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{CO}_2}) + 2\log(X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) - \log(X_{\text{CH}_4} \cdot \gamma_{\text{CH}_4}) - 2\log f_{\text{O}_2} \quad (\text{eq. 7-5}).$$

Os valores de f_{O_2} obtidos são rigorosamente iguais qualquer que seja a equação de estado usada.

As IF 2A estudadas, que apresentaram frações molares de metano entre 0,01 ($X_{\text{CH}_4(\text{FASE CARBÔNICA})} < 0,16$) e 0,40 ($X_{\text{CH}_4(\text{fase carbônica})} = 0,88$), revelaram valores de f_{O_2} entre 10^{-37} e 10^{-38} bars (Figura 7-1) bem próximos da curva do tampão CO₂-CH₄ (1 Kbar) e WO₃/WO₂, indicando claramente condições redutoras para o fluido aquo-carbônico modificador.

Como o ion W⁵⁺ é solúvel em fluidos em que as condições de f_{O_2} são muito baixas (WOOD & VLASSOPOULOS, 1989), existem, portanto, bases físico-químicas que suportam poder ter sido o W transportado pelo fluido redutor que modificou as IF primárias do quartzo 3 de Pedra Preta.

Não foi possível determinar fugacidade de oxigênio para as IF 3A, e nas 3B e 2B, pelo fato de suas composições não poderem ser representadas pela equação 7-4.

7.2.6 Precipitação da wolframita (ferberita) em Pedra Preta

A precipitação da wolframita e da hematita ocorreu durante o processo de oxidação dos fluidos responsáveis pelo segundo estágio de formação dos VHT. Ao longo desse processo o CH_4 transformou-se em CO_2 e paulatinamente foi se exaurindo. Os resultados de espectroscopia de infravermelho em wolframita apontam a ausência de metano, o que é ratificado pelas análises microtermométricas em topázio, acusando tão-somente a presença de CO_2 .

Qualquer explicação das causas da precipitação de wolframita em Pedra Preta deve levar em conta os seguintes aspectos:

- (a) a temperatura apresentou pouca flutuação desde a recristalização do quartzo 3 até a precipitação do topázio;
- (b) o CH_4 foi consumido dramaticamente durante as reações de oxidação e a água que foi concomitantemente formada não chegou a causar importante diluição, tanto que não foi observada diminuição da salinidade dos fluidos;
- (c) o aumento da fugacidade de oxigênio deve ter permitido a oxidação de W^{+5} para W^{+6} , favorecendo, assim, a precipitação de ferberita; e
- (d) a abundância de minerais com Fe no setor superior é bem maior que a observada no setor inferior.

Os estreitos intervalos de variação de temperatura e da salinidade devem ter contribuído secundariamente com a precipitação da wolframita. A faixa de temperatura (250-350°C) coincide amplamente com as condições de alta favorabilidade à precipitação deste minério.

Não existem evidências de significativas mudanças de pH, nem de pressão, sendo fatores a que se deve dar importância menor como causa da precipitação do W. Portanto, os principais fatores da formação da ferberita devem ter sido a oxidação dos fluidos redutores e a disponibilidade de Fe. Provavelmente os fluidos transportando o W apresentavam, nas zonas de

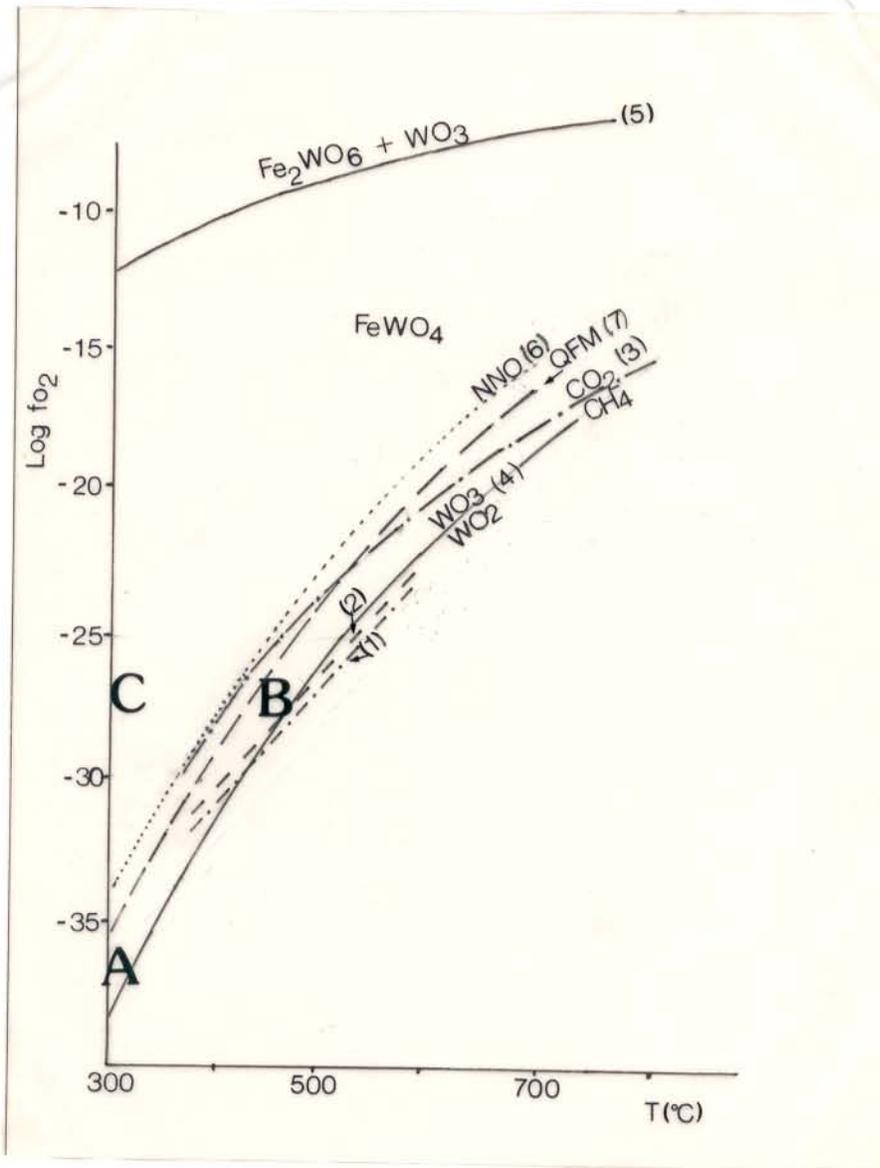
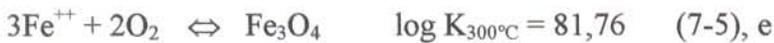


Figura. 7-1 Diagrama de fugacidades de oxigênio ($\log f_{O_2}$) versus temperatura ($T(^{\circ}C)$). (A) fluido aquo-carbônico metamórfico redutor de Pedra Preta; (B) fluidos aquo-carbônicos de RAMBOZ et al. (1985), similares aos presentes nas IF 2A da jazida Pedra Preta; (C) intervalo de precipitação da ferberita em Pedra Preta. Vide mais detalhes no texto. As curvas (1) e (2) representam X_{CH_4} de 0,5 e 0,1 respectivamente a 2Kb (SCHWARTZ & SURJONO, 1992); a curva (3) representa a reação $CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow 2H_2O + CO_2$, a 2 Kbar (SMITH et al., 1984); as curvas (4) e (5), a 1 Kbar, são de HSU (1976); as curvas (6) e (7) representam respectivamente os tampões NNO e QFM, a 2 kbar (OHMOTO & KERRICH, 1977).

oxidação, condições físico-químicas (temperatura, pH, pressão, f_{O_2}) favoráveis para precipitar os tungstos. Porém, faltava o Fe que foi abundantemente encontrado nas rochas metavulcânicas.

As fugacidades de oxigênio durante a deposição da wolframita foram estimadas com base na reação 7-3 e a partir de dados de solubilidade (Glinkina citado por HORNER, 1979), que indicam concentrações de W da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} m em soluções aquosas salinas a temperaturas como as prevalentes em Pedra Preta. Nessas condições, a 350°C , o pH de equilíbrio fica em torno de 4 e as f_{O_2} correspondentes são da ordem de 10^{-27} bar (HORNER, 1979), as quais são comparáveis àquelas determinadas para a ocorrência de wolframita (ferberita) em veio na auréola de contato do granito Borne, do Maciço Central Francês (RAMBOZ et al., 1985). Esse valor de f_{O_2} permite, em consequência, também estimar a concentração de Fe^{++} nas soluções mineralizantes, usando-se as reações abaixo (HORNER, 1979):



que, procedidos os devidos rearranjos, fornecem



ou seja

$$-58,88 = 2 \log a_{\text{Fe}^{++}} + 3/2 \log f_{\text{O}_2} \quad (\text{equação 7-6})$$

$$\text{o que forneceu} \quad a_{\text{Fe}^{++}} = 6,45 \times 10^{-10}$$

Soluções concentradas a altas temperaturas, como as do estágio de deposição de wolframita de Pedra Preta (salinidades em torno de 10% em peso de NaCl), favorecem fortemente a formação de pares iônicos e, em decorrência, suas forças iônicas reduzem-se a valores iguais ou menores que 0,01. Pode-se, dessa forma, usar a equação de Debye-Huckel, ou suas formas

modificadas, para a determinação dos coeficientes de atividade das espécies iônicas (HELGESON & KIRKHAM, 1974). Para o Fe^{++} obteve-se o valor de 0,58 a 300°C e 2 Kbar, ficando sua concentração calculada cerca de $1,1 \times 10^{-9}$ m.

7.2.7 Considerações sobre a origem do metassomatismo de fluor

O processo de metassomatismo de flúor ocorreu após a precipitação da wolframita. Evidentemente esse processo, por ter sido posterior, não esteve ligado aos fluidos exsolvidos do granito e que contribuíram com o primeiro estágio de formação dos VHT. As fácies até aqui estudadas no granito Musa mostraram-se pobres em voláteis, exceto o vapor d'água, e em transformações tardimagmáticas, mesmo as fácies mais evoluídas, em que a saturação foi atingida antes do final da cristalização (GASTAL, 1987). Portanto, a virtual ausência de minerais de flúor relacionados ao fluido aquoso que marcou o primeiro estágio dos VHT não foi fortuita.

De onde, então, teria vindo o flúor que possibilitou a precipitação de topázio e de fluorita no segundo estágio de formação dos VHT? As evidências de campo suportam a interpretação de que sucessivos pulsos magmáticos tiveram lugar na formação do Granito Musa, como bem indica a seqüência de intrusão dos monzogranitos, diques porfiríticos e sienogranitos, estes últimos revelando, nas fácies mais evoluídas, proporções modais de fluorita estimadas em até 1% (GASTAL, 1987). Aparentemente, à medida em que o tempo passava, os magmas produzidos continham concentrações cada vez maiores de flúor. Outros pulsos devem ter ocorrido, se bem que as rochas deles derivadas ainda não tenham sido observadas em superfície. A grande diferença de idades U/Pb (1,88Ga) e Rb/Sr (1,692Ga) pode significar uma prolongada atividade magmática para o complexo Musa, corroborando aquela interpretação.

É possível, então, que pouco antes de terminar a deposição da wolframita, novo pulso possa ter se registrado na área com teor suficiente de flúor para justificar as quantidades de topázio e fluorita encontradas nos VHT, por sinal representando não mais de 5% do volume desses veios.

7.2.8 O metassomatismo de flúor e a alteração potássica em Pedra Preta

7.2.8.1 No setor inferior da jazida

As soluções carregadas de flúor atuaram na cúpula do granito no setor inferior da jazida, alterando os feldspatos que se mostram parcialmente substituídos por topázio e, em menor escala, também por fluorita. As prováveis reações (modificadas de Gliuk & Aufiglov citados por DALL'AGNOL, 1980) que descrevem esse processo metassomático estão apresentadas abaixo, ficando claro que, ao consumo de H^+ e F^- , corresponde uma liberação de K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H_4SiO_4 para as soluções aquosas.



topázio



topázio



(An do plagioclásio)

Não é surpreendente, pois, constatar que a sericitização do plagioclásio se dá concomitantemente com a precipitação da fluorita, haja vista a acidez e a disponibilidade de K^+ em solução



sericita

Paralelamente à formação da sericita, deve ter sido gerada a mica flogopítica (ou siderofilita) através de alteração de feldspato potássico, conforme indica a reação:



mica flogopítica

provindo os íons de Mg e Fe predominantemente da alteração das rochas encaixantes pelos fluidos aquo-carbônicos.

Dados microtermométricos das IF modificadas do quartzo 2 (IF 2A do Granito Musa) revelaram temperaturas da ordem de 300°C. Muito provavelmente, as temperaturas de deposição inicial do topázio e de fluorita no setor inferior da jazida não devem ter sido muito diferentes daquelas observadas no setor superior, cobrindo o intervalo de 350 a 250°C. Como a precipitação da sericita se dá (aproximadamente) entre a do topázio e a de fluorita, considera-se que a sericitização ocorreu a 300°C. Para essa temperatura, dados termodinâmicos (MONTROYA & HEMLEY, 1975; JACKSON & HELGESON, 1985) indicam que a razão a_{K^+} / a_{H^+} no sistema $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, definindo os campos de estabilidade de sericita (muscovita) e feldspato potássico, é cerca de 4,0, com pH de equilíbrio de 4,2. Embora esses dados tenham sido determinados para pressões de 0,5 a 1 Kbar, os efeitos sobre os valores das atividades das espécies em solução são pouco significativos a pressões como as reinantes em Pedra Preta (2,5 a 3,5 Kbar). Para uma variação de 0,5 Kbar, a razão de a_{K^+} / a_{H^+} , a 300°C, varia apenas 0,2.

A concentração de K^+ nas soluções aquosas foi então calculada em 0,70 m, para um coeficiente de atividade de 0,87, obtido seguindo-se os mesmos passos usados para a determinação de $\gamma_{Fe^{++}}$.

A mesma metodologia foi empregada para determinação de m_{Na^+} , ainda no sistema $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-HCl-H_2O$, bem como para a determinação de m_{F^-} e $m_{Ca^{++}}$, com base, respectivamente, nos sistemas $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-HF-H_2O$ e $CaO-Al_2O_3-SiO_2-HF-H_2O$ (Figura 7-2 A a C). Os resultados, em molalidade, estão apresentados abaixo, os quais indicam razões de sódio/potássio aproximadamente iguais a 10.

pH	m_{K^+}	m_{Na^+}	$m_{Ca^{++}}$	m_{F^-}
4,2	0,70	7,2	$8,6 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-5}$

Nessas condições dever-se-ia esperar albitização, além de sericitização, mas albita hidrotermal não pôde ser confirmada petrograficamente.

7.2.8.2 No setor superior da jazida

Perto do contato com os VHT, os cristais de plagioclásio das rochas metavulcânicas e dos metarenitos aparecem sericitizados. Não foi verificada, por outro lado, a presença de microclínio.

As soluções provenientes do setor inferior da jazida, levaram para o setor superior Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^{++} , Al^{+3} , F^- e H_4SiO_4 , derivados da alteração de feldspatos e do hipotético pulso magmático. Assim nos VHT precipitaram topázio, fluorita e sericita, de acordo as reações:



topázio



fluorita



sericita

Simultaneamente os íons de H^+ são consumidos pelas reações com as paredes encaixantes gerando os halos de alteração dominados por sericita e mica flogopítica. É também dessa fase a substituição parcial da wolframita por scheelita, haja vista a disponibilidade do íon Ca^{++} em solução.

7.2.9 Cloritização, sulfetação e carbonatação na área de Pedra Preta

A análise das IF indicou que fluidos de diferentes composições, e com entrada no sistema Pedra Preta em tempos distintos, participaram da formação dos veios VHF. À exceção dos derradeiros fluidos, todos os demais devem ter sido oriundos de águas subterrâneas profundas, aquecidas a temperaturas não superiores a 220°C , que circularam em direção à área da jazida atual graças às zonas de escape que lá se produziram via fraturamento. Mesmo as soluções iniciais, de alta salinidade ($\cong 30\%$ em peso de NaCl), podem ter tido essa origem, à semelhança das salmouras encontradas em rochas do Escudo Canadense (GUHA & KANWAR, 1987).

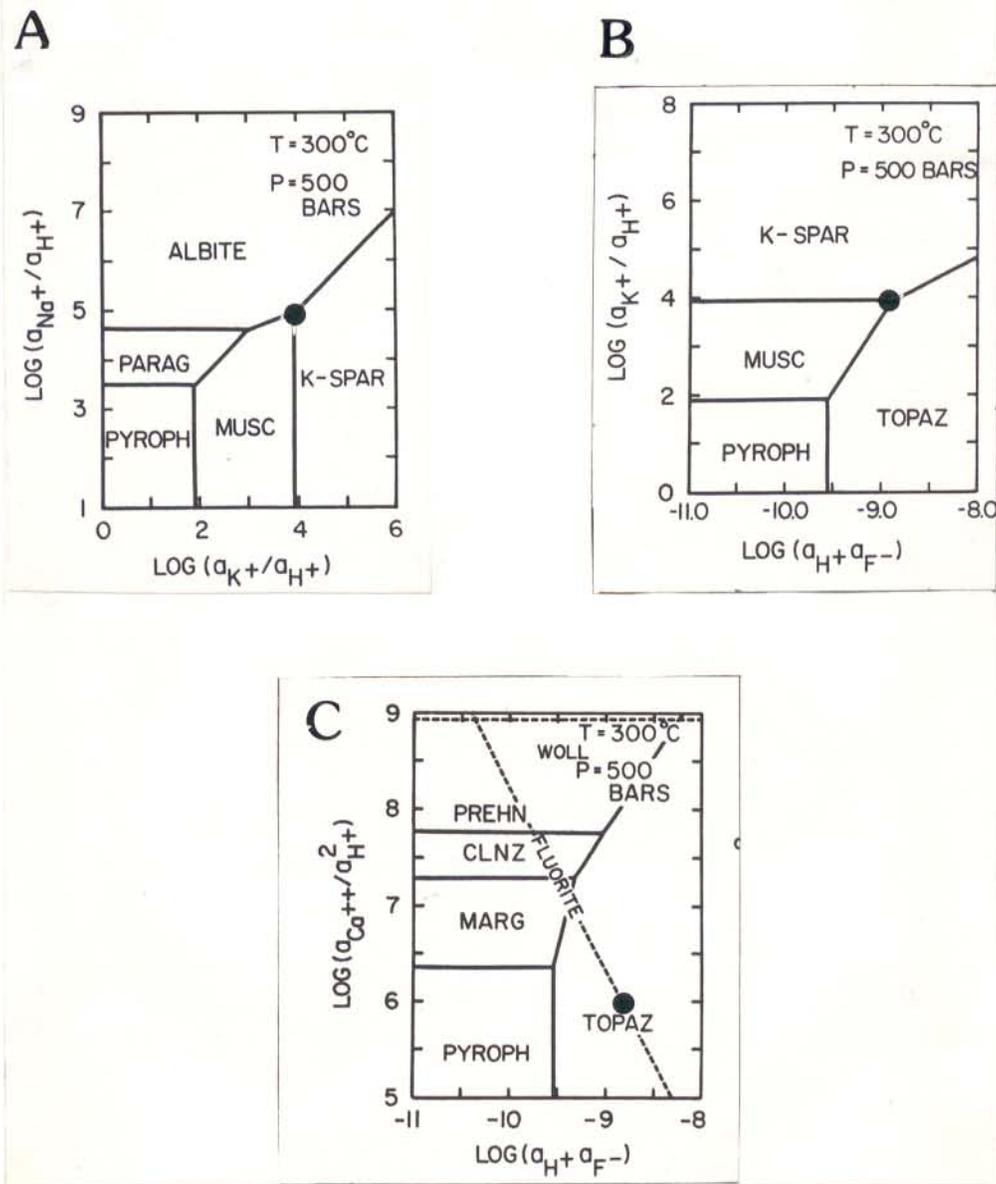
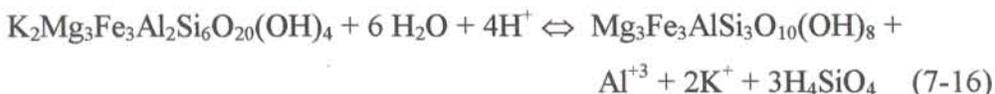


Fig.7-2 (A) Diagrama de relações de fase no sistema $K_2O-Na_2O-Al_2O-SiO_2-HCl-H_2O$, saturado em quartzo, utilizado para determinar atividades de K^+ e Na^+ ; (B) diagrama de relações de fases $K_2O-Al_2O_3-Si_2O-HF-H_2O$, saturado em quartzo, utilizado para determinar atividades de F^- ; (C) diagrama de relações de fases no sistema $CaO-Al_2O-SiO_2-HF-H_2O$, saturado em quartzo, utilizado para determinar a atividade de Ca^{++} . Os dados foram extraídos de JACKSON & HELGESON (1985).

Composicionalmente, devem refletir os tipos de rochas pelas quais percolaram, tendo sido enquadrados no sistema químico NaCl-CaCl₂-H₂O, mas podendo corresponder muito bem a um sistema mais complexo que admite, dentre outros componentes, Mg⁺⁺ e Fe⁺⁺.

Esses fluidos imprimiram nas rochas uma alteração hidrotermal que, via de regra, se superpôs aos halos anteriores associados aos VHT. Como resultado, as assembléias pré-existentes foram parcialmente substituídas por quartzo, clorita, sulfetos e carbonatos. Sem dúvida, os processos mais importantes foram a cloritização e a sulfetação. O primeiro está presente em toda a jazida e se manifesta alterando os feldspatos, a sericita e a mica flogopítica (siderofilita?). Uma possível reação que pode expressar a alteração dessa última mica é



A deposição dos sulfetos, coincidindo em parte com a cloritização, necessariamente requereu a participação dos íons HS e H₂S, cuja origem é incerta, mas provavelmente são derivados de alguma mineralização de sulfetos hospedada nas rochas supracrustais da região de Rio Maria e remobilizado pelas águas subterrâneas. A reação abaixo representa, por exemplo, a precipitação de pirita



a qual é favorecida pelo aumento de a_{H₂S}, por diluição e pelo aumento de pH.

Os dados microtermométricos mostraram que a evolução dos VHF ocorreu com soluções cada vez menos salinas (diluição gradativa) e é bem possível que a produção de íons de H⁺ tenha sido tamponada pela alteração das rochas encaixantes. É bem pouco provável, por outro lado, que na área da jazida, uma fonte tivesse contribuído com o aumento da concentração de H₂S.

A produção de carbonato, que se seguiu à formação de sulfetos, tornou-se possível pela disponibilidade do íon Ca^{++} e de espécies carbonáticas (H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-}) em solução, espécies estas de ocorrência comum em águas subterrâneas. Junto com outras reações, a precipitação de calcita é controlada pela reação:



e é favorecida por pH alcalino, que pode ter sido alcançado pelo consumo de íons de H^+ que continuou a ocorrer com a alteração das rochas encaixantes.

A precipitação final dos VHF correspondeu à formação do quartzo 5 a partir de águas subterrâneas bem mais superficiais e de bem baixa salinidade.

7.3 SÍNTESE DO MODELO EVOLUTIVO DA JAZIDA PEDRA PRETA

A diversidade de processos que levaram à mineralização tungstênica de Pedra Preta (Figuras 7-3A,B e C) iniciou com a intrusão do granito Musa em rochas arqueanas do Supergrupo Andorinhas. Transformações tardimagmáticas ocorreram na fase final de cristalização do magma granítico e foram caracterizadas por albitização e microclinização. Soluções aquosas pobres em flúor exsolvidas do magma acumularam-se na parte superior da intrusão, provocando fraturamento hidráulico da cúpula. Uma vez fraturado, fluidos metamórficos, provavelmente sem fases carbônicas, acessaram o corpo granítico misturando-se com as soluções aquosas magmáticas. Nos planos de fraturas foi então depositado o quartzo 3, vindo a constituir o primeiro estágio de formação dos VHT. Posteriormente, novo fraturamento, de natureza tectônica, reabriu esses veios pelos quais passaram a percolar fluidos metamórficos redutores ($f_{\text{O}_2} = 10^{-37}$ bars) ricos em CH_4 e CO_2 responsáveis pelo aporte de W. As temperaturas registravam uma faixa de 230 a 400°C sob pressões, talvez, maiores de 2,5 Kbar.

Esses fluidos sofreram intenso processo de oxidação na área da jazida, redundando no desaparecimento do metano. No setor superior a oxidação foi, de início, mais lenta e se completou quando da deposição da wolframita a temperaturas em torno de 315°C, haja vista a fase carbônica dos fluidos restringir-se somente ao CO_2 . As fugacidades de oxigênio aumentaram para valores da

ordem de 10^{-27} bar, permitindo, também, a estabilidade da hematita. A mineralização de wolframita foi controlada por lentes de rochas metavulcânicas do Grupo Babaçu intercaladas nos metarenitos, as quais proveram o ferro necessário a sua formação. No setor inferior, em que pese a existência de condições análogas, a precipitação de wolframita aparentemente não ocorreu pela escassez de ferro nas soluções que por lá circularam. É sintomático que, afora as reduzidas quantidades de biotita do granito, não ocorra qualquer outra fase ferrífera em proporções expressivas nesse setor. Seguiu-se o alojamento da hipotética fácies do granito que teria fornecido as soluções ricas em flúor necessárias à greisenização da cúpola do maciço Musa e à deposição de topázio e fluorita nos VHT do setor superior, ocorridas sob condições termais de 240-400°C (e pressões provavelmente inferiores a 2,5 Kbar). A transferência de massa resultante da interação rocha-fluido propiciou a formação de sericita e mica flogopítica (e/ou siderofilita) em ambos os setores, caracterizando a alteração potássica presente na jazida. Deve considerar-se que é até possível que essa hipotética fácies (especializada) possa ter aportado W as soluções hidrotermais.

Os dados isotópicos indicaram que o setor superior da jazida ficou, relativamente, mais sujeito à ação dos fluidos metamórficos que as rochas do setor inferior, onde a ação direta de fluidos com contribuição mais magmática foi mais intensa. Aquela fácies hipotética poderia ter, de certa forma, mascarado a assinatura metamórfica imposta pelos fluidos aquo-carbônicos na cúpola do granito e suas circunvizinhanças.

A ação hidrotermal na jazida Pedra Preta encerrou-se com a formação dos veios VHF resultantes de novo evento rúptil, de natureza distensiva, que poderia estar ligado ao ciclo tectono-termal brasileiro. As soluções aquosas, provavelmente oriundas de águas subterrâneas profundas, mostraram altas salinidades ($\cong 30\%$ em peso de NaCl), temperaturas que não ultrapassam 220°C e pressões em torno de 1,4 Kbar, indicando, talvez, que entraram no sistema Pedra Preta após longo período de erosão. Elas depositaram clorita, sulfetos e carbonatos nos planos de fraturas e nas rochas da jazida, em clara superposição aos halos de alteração produzidos anteriormente pelos VHT.

As últimas manifestações referem-se à precipitação do quartzo 5 em condições superficiais, possivelmente já sob o efeito de águas meteóricas, de salinidades bem baixas (1 a 5% em peso de NaCl) e temperaturas de cerca de 100°C.

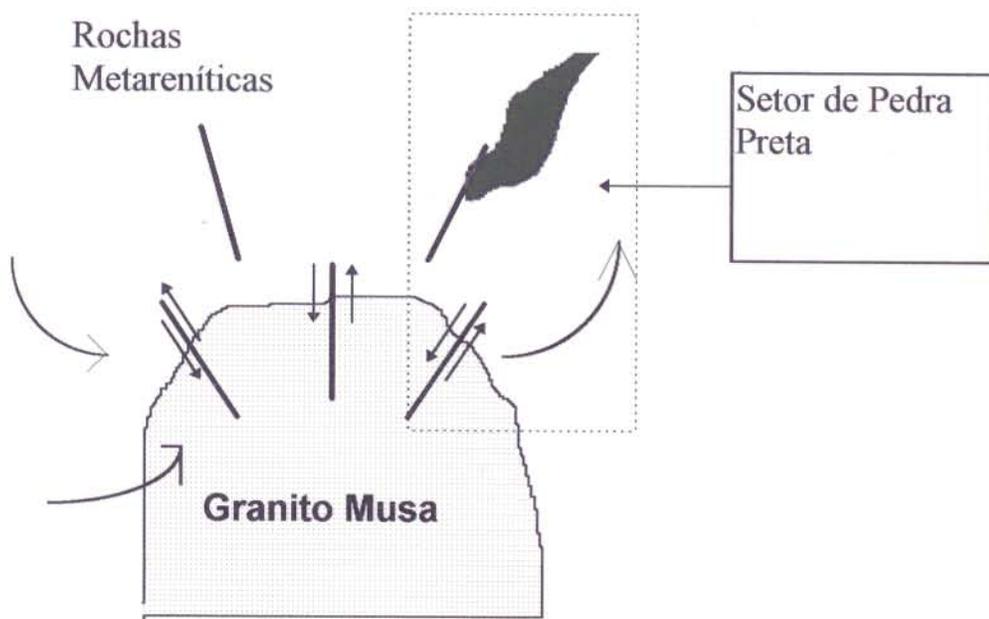


Figura. 7-3A Após o posicionamento e cristalização do plúton houve acumulação de voláteis na cúpola. Teve lugar um fraturamento hidráulico, pois a pressão dos fluidos superou à pressão litostática. Ao longo dos planos de fratura precipitou o quartzo 3, formando o primeiro estágio dos VHT (em preto). Em verde: rochas metavulcânicas. As setas indicam convecção termal entre o granito e as rochas encaixantes

Rochas Metareníticas

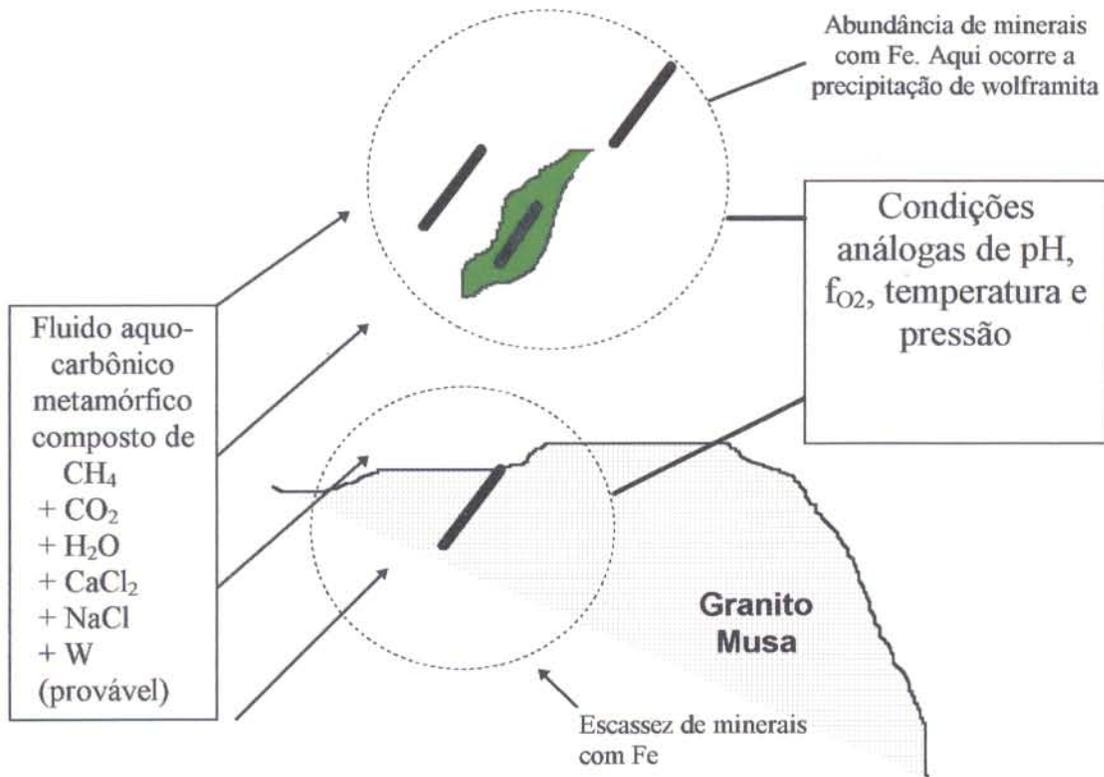


Figura 7-3B Posteriormente houve novo fraturamento, permitindo a circulação de fluidos aquo-carbônicos redutores. Eles modificaram as IF pré-existentes, ao mesmo tempo em que transportavam o W até os sites de deposição. Advém a oxidação dos fluidos e ocorrem as condições ideais para precipitar wolframita. Entretanto o minério formou-se basicamente no setor superior da jazida, onde havia abundância de Fe nas lentes de rochas metavulcânicas (em verde).

Rochas Metareníticas

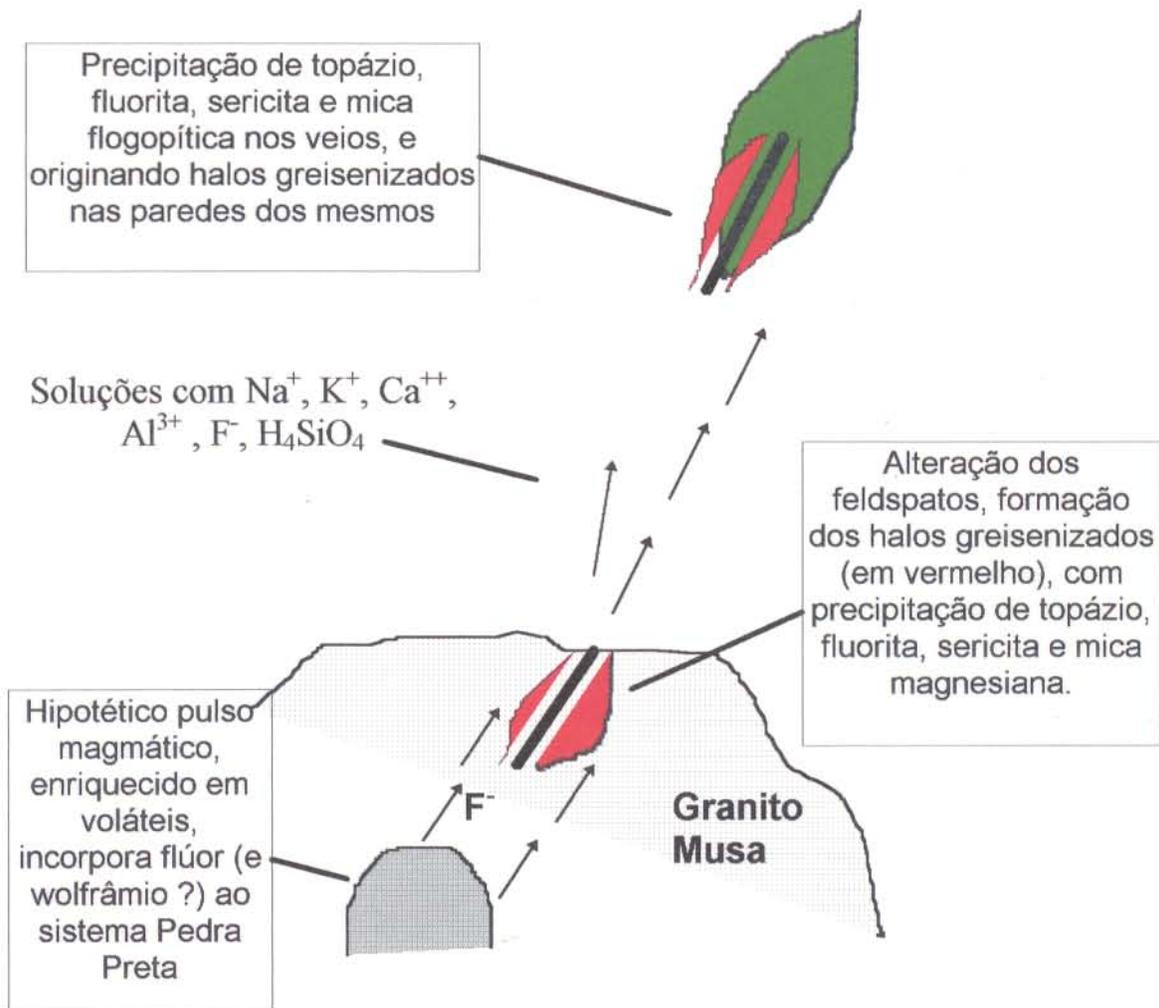


Figura. 7-3C Um hipotético pulso magmático aportaria flúor ao sistema Pedra Preta. Nos setores inferior e superior da jazida registraram-se ao mesmo tempo metassomatismo de flúor e de potássio, precipitando topázio, fluorita, sericita e mica flogopítica (e/ou siderofilita). Em verde: lente de rochas metavulcânicas.

8 CONCLUSÕES

1) A jazida de Pedra Preta está localizada na região de Rio Maria (PA) ao sul da Província Mineral de Carajás. A mineralização hidrotermal de wolframita ocorre em veios de quartzo que cortam as rochas metavulcânicas do Grupo Babaçu, os metarenitos do Grupo Lagoa Seca (2904 Ma) e o granito Musa (1880 Ma).

2) Foram identificados, pelo menos, 4 eventos hidrotermais. O primeiro está relacionado aos veios hidrotermais precoces (VHP), o segundo e o terceiro aos veios hidrotermais tardios (VHT), e o quarto aos veios hidrotermais finais (VHF). Em todos eles veios foram estudados cinco tipos principais de fluidos, vários dos quais apresentam subtipos com características bem particulares que os diferenciam. Em cristais de quartzo (de várias gerações), de topázio e de fluorita, foi verificada uma clara superposição de fluidos de épocas diferentes, o que trouxe complexidade à interpretação do quadro evolutivo da jazida.

3) Os VHP são de provável afiliação metamórfica e, pela relações de campo, anteriores ao posicionamento do batólito Musa. Aparecem muito deformados sendo compostos basicamente de quartzo. Apresentam também topázio, sericita e sulfetos tardios, contemporâneos aos encontrados nos VHT e VHF. Os VHP devem ter se originado de remobilizações de sílica em resposta a processos de metamorfismo sofrida pelas rochas do Supergrupo Andorinhas. As IF estudadas em quartzo 1 (tipo 1) são muito similares às encontradas em quartzo dos metarenitos. Apresentam uma composição aquo-carbônica. Na fase aquosa, provavelmente de baixa salinidade, estão presentes cristais de carbonatos. A fase carbônica está constituída por CH_4 e CO_2 , em teores variáveis. As temperaturas mínimas desses fluidos ficavam entre 400 e 450°C. A semelhança composicional entre IF dos VHP e dos metarenitos sugerem que as mesmas foram modificadas pelo mesmo fluido tardio.

4) O granito Musa estudado na jazida está composto essencialmente de microclínio, plagioclásio, quartzo 2 e biotita. Após seu posicionamento houve, na cúpola do plúton, um estágio de microclinizacão e albitizacão. Os fluidos tardimagmáticos eram pobres em flúor, ascenderam com o fraturamento hidráulico a cúpola do corpo granítico e deram origem ao segundo evento hidrotermal. Formaram-se os VHT (primeiro estágio) a partir de fluidos aquosos ricos em sílica,

portando Na^+ , Cl^- (e Fe^{++} ?) e provavelmente sem fases carbônicas. É desse estágio a precipitação de quartzo 3 que se dá ao longo dos planos de fratura.

5) O terceiro evento hidrotermal iniciou-se com o fraturamento dos VHT seguido da entrada de fluidos metamórficos compostos de CH_4 (dominante) e CO_2 , e de uma fase aquosa com Ca^{++} e Na^+ . Esse fluido redutor circulou por microfendas e modificou a composição das IF pre-existentes. Similar processo também ocorreu nas IF do quartzo 2 do granito Musa e dos metarenitos, bem como no quartzo 1 dos VHP. O fluido aquo-carbônico tinha características redutoras, com f_{O_2} entre 10^{-37} e 10^{-38} bar, e estava sob temperaturas inferiores a 450°C e pressões talvez superiores a 2,5 Kbar. O processo de deformação orientou as IF primárias do quartzo 3 (do VHT) e, depois, fraturou os cristais.

6) A composição das IF modificadas do quartzo 3 dos VHT do setor superior da jazida, mostrou altos valores de X_{CH_4} (entre 0,45 e 1,0) na fase carbônica. Essas frações molares reduzem-se de 0,16 a 0,0 nas IF do mesmo mineral no setor inferior da jazida enquanto a X_{CO_2} chega até 1,0. A menor permeabilidade das rochas do granito deve ter propiciado menores fluxos às soluções ricas em metano, dando tempo a uma oxidação mais completa para CO_2 . No setor superior as maiores permeabilidades devem ter levado a um fluxo mais rápido, tornando a oxidação do CH_4 menos completa, pelo menos até a deposição da wolframita.

7) As IF tipo 2 apresentaram um estado heterogêneo, no qual os volumes de fases carbônicas e aquosas são muito variáveis como consequência de uma combinação de processos que afetaram as inclusões (imiscibilidade, microfraturamento, mistura de fluidos, vazamento e estrangulamento).

8) Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos no quartzo 3 (VHT do setor inferior da jazida) e quartzo 2 (granito) são coincidentes, indicando origens semelhantes ou reequilíbrio pelo mesmo fluido. A assinatura magmática é mais evidente, a que podem ter contribuído também os fluidos ricos em flúor da fácies tardia hipotética. Valores similares foram observados para o quartzo do granito Serra dos Carajás e para os veios hidrotermais a ele associados. Já os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos para

o quartzo 3 dos VHT do setor superior da jazida são maiores, atestando, provavelmente, maior tempo de contato com fluidos de grande contribuição metamórfica.

9) A fonte das fases carbônicas do fluido redutor é especulativa, mas descarta-se, pela falta de falhamentos profundos na região de Rio Maria após a intrusão do maciço Musa, uma origem diretamente mantélica. É bem mais provável que o reservatório de carbono estivesse nas rochas supracrustais na forma de filitos ou xistos carbonosos que não são incomuns nas seqüências de *greenstone belts*.

10) O fluido redutor deve ter transportado o W em solução, tal vez no estado W^{5+} , como íons complexos de Na^+ ou de carbonatos. O comportamento termodinâmico destes últimos ainda não foi bem estudado, mas suspeita-se de sua participação pela abundância de fases carbônicas no fluido redutor. A precipitação de wolframita ocorreu durante uma importante etapa de oxidação, a temperaturas em torno de $315^{\circ}C$ (dado fornecido pelo geotermômetro isotópico quartzo-wolframita), f_{O_2} em torno de 10^{-27} bars, pH entre 4 e 5 e em presença de hematita. As maiores quantidades de wolframita precipitadas no setor superior da jazida, devem-se possivelmente à disponibilidade de Fe, suprido principalmente pelas rochas metavulcânicas, em claro controle litológico.

11) Posteriormente ocorreu o metassomatismo de flúor, caracterizado pela precipitação de topázio, e, em seguida, de fluorita. Ao mesmo tempo desenvolveu-se um processo importante de sericitização. A entrada desses fluidos se deu ao longo de fendas, em cujos planos aqueles minerais foram precipitados encerrando a formação dos VHT. A sericita se precipitou preferencialmente nas paredes dos veios, junto com a mica flogopítica (e/ou siderofilita). Foi nesse de alteração dois estágios de alteração que as paredes dos veios foram greisenificadas, no contato com as rochas encaixantes. No granito, ao longo das paredes dos VHT as rochas foram parcialmente alteradas quartzo 3, filossilicatos e minerais de flúor. Os feldspatos foram atacados pelas soluções ácidas levando à precipitação de topázio, fluorita e sericita, além de mica flogopítica. O pH dessas soluções era em torno de 4,2 e as concentrações estimadas de K^+ , Na^+ , Ca^{++} e F^- foram de 0,7m, 7,2m, $8,6 \times 10^{-3}m$ e $2,8 \times 10^{-5}m$ respectivamente.

12) O fluido que precipitou topázio tinha composição aquo-carbônica. A fase aquosa era de salinidade intermediária, enquadrando-se no sistema salino NaCl-CaCl₂-H₂O. A fase carbônica era formada unicamente por CO₂. Foi observado claramente um decréscimo dos teores deste composto, entre a precipitação de topázio e da fluorita. As densidades estimadas da fase carbônica nas IF do topázio foram baixas, e as pressões obtidas foram inferiores a 2,5 Kbar.. As Tht obtidas nessas inclusões indicaram que a temperatura se manteve entre 300 e 350°C. A fluorita precipitou a temperaturas inferiores, em torno de 250°C. As pressões mínimas de aprisionamento de fluidos, obtidas nas IF primárias deste mineral, indicam valores em torno de 3 Kbar. Levando em conta as características particulares da fluorita, esses dados devem ser vistos com reserva. O geotermômetro isotópico quartzo-sericita indicou que a temperatura de formação deste flossilicato deve ter ocorrido em torno de 250°C. No entanto, o baixo fracionamento isotópico entre quartzo e sericita torna este valor de confiança limitada.

13) Sugere-se que o advento de fluidos com flúor, após a precipitação da wolframita, deve estar relacionado a um hipotético pulso magmático que foi solidificado em profundidade e suas rochas ainda não foram mapeadas em superfície.

14) A existência de Ca⁺⁺ nas fases aquosas desses fluidos foi confirmada pelos valores de Te, presença de cristais de saturação de calcita e pela precipitação de fluorita e scheelita, este último como produto de alteração da wolframita.

15) O quarto evento hidrotermal começou com a precipitação do quartzo 4 dos VHF a partir de fluidos de alta salinidade e sem a presença de fases carbônicas. Na fase fluida observou-se um incremento da concentração de Ca⁺⁺ com o tempo, mas sendo sempre superior a 8%. Os teores de Na⁺ permaneceram constantes, perto de 30% em peso de NaCl. Os fluidos correspondem ao sistema salino NaCl-CaCl₂-H₂O. Foi observada a fusão metaestável de hidratos de Na (hidrohalita) a temperaturas acima de 0°C, e também sua fusão incongruente formando halita. A fusão desse mineral de saturação ocorreu a temperaturas relativamente baixas (190°C) e, ao mesmo tempo, incomuns. Este valor foi utilizado para calcular a pressão mínima de aprisionamento, a qual ficou em torno de 1,4Kbar. Os fluidos desse estágio certamente originaram-se a profundidades inferiores às dos VHT e a menores temperaturas, em torno de 100-

220°C. Devem corresponder a águas conatas, ou salmouras subterrâneas de grande profundidade, que circularam através de fendas abertas por processos de distensão.

16) A cloritização seguiu-se à precipitação de quartzo 4 e manifesta-se em toda a jazida alterando feldspatos e micas. Paralelamente ocorreu um importante processo de sulfetação, com a precipitação de calcopirita, pirita e outros sulfetos, a baixas pressões e temperaturas.

17) A precipitação do quartzo 5, que formou drusas e preencheu espaços vazios ocorreu a pressões muito baixas (5 bares) e a temperaturas em torno de 100°C. Os fluidos desse derradeiro estágio eram constituídos por H₂O e NaCl e possuíam salinidade muito baixa, inferiores a 5 % em peso de NaCl.

18) Apesar das similaridades, há marcantes diferenças nos setores inferior e superior da Jazida Pedra Preta, refletindo distintas características físicas, químicas e hidrodinâmicas entre esses dois ambientes ou mesmo distintas intensidades de alguns processos. A mais significativa diferença tem a ver com a abundante precipitação de wolframita no setor superior em contraste as ocasionais pontuações desse minério a maiores profundidades.

19) O paleossistema hidrotermal Pedra Preta foi resultado de eventos múltiplos, o mais importante estando ligado à formação dos VHT, que se desenvolveu em sucessivas etapas de abertura-cictrização (*crack-and-seal*), permitindo, assim, a interação de fluidos de diferentes composições e origem.

20) Se o modelo metalogenético da jazida Pedra Preta se aproxima da verdade geológica, novas ocorrências de wolframita na área devem ser procuradas em veios de quartzo, de direção N80W, cortando rochas do grupo Babaçu, nas proximidades de corpos graníticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, M. 1989. Fluid inclusions of greisen associated to Nicholson Granite. **Australian J. Earth Sci.**,36:207-218.
- ALTHOFF, F.J.; BARBEY, P.; BOULLIER, A.M.; DALL'AGNOL, R. 1994. Regime tectônico e composição dos granitoides arqueanos da Região de Marajoara.. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. p.291-294.
- ALTHOFF, F.J; DALL'AGNOL, R.; SOUZA, Z.C. 1991. Região de Marajoara-SE do Pará: prolongamento dos terrenos arqueanos de Rio Maria ou retrabalhamento?. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3., Belém, 1991. **Anais**. Belém, SBG. p.130-141.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K.M. 1978. **International thermodynamic table of the Fluid state-5. Metane**. New York, Pergamon Press. 251p..
- ARAÚJO, O.J.B.; MACAMBIRA, E.M.B.; VALE; A.G.; OLIVEIRA, J.R.; SILVA NETO, C.S.; COSTA, E.J.S.; SANTOS, A.; PENA FILHO, J.I.C.; NEVES, A.P.; JOÃO, X.S.J.; COSTA, J.B.S. 1994. Primeira integração das investigações geológicas do Programa Grande Carajás, na região SSE do Estado do Pará. In: SIMPOSIO GEOLÓGICO DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. p.299-301.
- BAKKER, R.J. & THIÉRY, R. 1994. Application of clathrates to fluid inclusion studies. In: DE VIVO, B. & FREZZOTTI, M.L. ed. **Fluid inclusions in minerals: methods and applications**. Pontignano. p.191-208.
- BANKS, D.A & RUSSEL, M.J. 1992. Fluid mixing during ore deposition at the Tynagh base metal deposit, Ireland. **Eur. J. Mineral.**, 4: 921-931.
- BARD, J.P. 1985. **Microtexturas de rocas magmáticas y metamórficas**. Masson SA. 191 p.

- BARTON, P.B. & CHOU, I.M. 1993. Refinement of the evaluation of the role of CO₂ in modifying estimates of the pressure of the epithermal mineralization. **Econ. Geol.**, 88:873-884.
- BERNARD, A.; SYMONDS, R.B. ; ROSE W.I. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperatures magmatic fluids. **Fluid Inclusions Research**, (23):15.
- 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. ed. **Fluid inclusions in minerals: methods and applications**. Pontignano, Siena. p. 117-130.
- BOIRON, M.C.; ESSARRAS, S.; SELIER, E.; CATHELINAEU, M.; LESPINASSE, M.; POTY, B. 1992. Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 56:175-185.
- BOTTINGA, Y, & JAVOY, M. 1973. Comments on isotope geothermometry. **Earth Planet. Sci. Letters**, 20:250-265.
- BOWERS, T.S. & HELGESON, H.C. 1983. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geological systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. **Am. Mineral.**, 68 (11-12):1059-1975.
- BOZZO, A.T.; CHEN, H.S.; KASS, J.R.; BARDUHN, A.J. 1975. The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. **Desalination**, 16:303-320.
- BROWN, P.E. & LAMB, W.M. 1986. Mixing of H₂O-CO₂ in fluid inclusions; geobarometry and Archean deposits. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 50(5):847-852.

- BROWN, P.E. & LAMB, W.M. 1989. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. **Amer. Mineral.**, 74:1390-1393.
- BURKE, E.A. J. 1994. Raman microspectrometry of fluid inclusions. In: DE VIVO, B. & FREZZOTI, M.L. ed. **Fluid inclusions in minerals: methods and applications**. Pontignano. p.25-44.
- BURRUSS, R.C. 1981. Analysis of fluid inclusions: Phase equilibria at constant volume. **Amer. Journal Sci**, 281:1104-1126.
- CAMPBELL, A.R.; HACKBART, C.J.; PLUMLEE, G.S.; PETERSEN, U. 1984a. Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope. **Econ. Geol.**, 79:1387-1392.
- CAMPBELL, A.R. & PANTER, K.S. 1990. Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite and quartz from St. Michael's Mount at Cligga Head, Cornwall, England. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:673-681.
- CAMPBELL, A.R. & ROBINSON-COOK, S. 1987. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz. **Econ. Geol.**, 82:1640-1645.
- CAMPBELL, A.R.; ROBINSON-COOK, S.; AMINDYAS, C. 1988. Observations in fluid inclusions in wolframite from Panasqueira, Portugal. **Bull. Mineral**, 111:251-256.
- CAMPBELL, A.R.; RYE, D.; PETERSEN, U. 1984b. An hydrogen and oxygen isotope study of the San Cristobal Mine, Peru: implications of the role of water to rock ratio for the genesis of wolframite deposits. **Econ. Geol.**, 79(8):1818-1832.
- CLAYTON, R.N.; O'NEIL, J.R.; MAYEDA, T.K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. **Jour. Geophys. Research**, 77:3057-3067.

- COLLINS, P.L.F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimating of salinity. **Econ Geol.** 74:1435-1444.
- CORDEIRO, A.A.C. 1982. Geologia preliminar da região de Andorinhas. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1, Belém, 1982. **Anais.** Belém, SBG. p.50-53.
- CORDEIRO, A.A.C.; ALVES, C.A.; FONSECA, L.R.; DE NASCIMENTO, J.A.S.; AZEVEDO, L.L.; SANTOS, F.F. 1984. Pesquisa geológica da jazida de wolframita de Pedra Preta, Rio Maria. In: SIMPOSIO GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Manaus, 1984. **Anais.** Manaus, MME-DNPM. p.374-390.
- CORDIER, P.; DOUKHAN, J.C.; RAMBOZ, C. 1994. Influence of dislocations on water-loss from fluid inclusions in quartz: a quantitative reappraisal. **Eur. Jour. Min.**, 6:745-752.
- COSTA, J.B.S.; TEIXEIRA, N.; PINHEIRO, R.L.; BERMEGY, R. 1990. Os sistemas estruturais transcorrentes do Cinturão Itacaiúnas, na região de Curionópolis, leste do Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal, 1990. **Anais.** Natal, SBG. v.2, p.2345-2357.
- COSTA, J.B.S.; ARAÚJO, O.J.B.; JOÃO, X.S.J.; MATA, R.G.N.; MACAMBIRA, E.M.B.; VALE, A.G.; SANTOS, A.; PENÁ FILHO, J.I.C.; NEVES, A.P. 1994. Panorama tectono-estrutural da região sudeste do Estado do Pará. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais.** Belém, SBG. p:314-317.
- CRAWFORD, M.L. 1981. Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In: HOLLISTER, L. S. & CRAWFORD, M. L. ed. **Short course of fluid inclusions: applications to petrology.** Min. Assoc. of Canada, v.6(4):75-100.
- CRAWFORD, M.L.; FILER, J.; WOOD, C. 1979. Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. **Bull. Mineral**, 102:562-568.

- DALL'AGNOL, R. 1980. **Etude sur les granites du type rondonian en Amazonie Orientale et leurs transformations tardimagmatiques**. Toulouse, Université Paul Sabatier. 348p. Tese (doutorado em Petrologia). Lab. geol. et Petr. Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 1980.
- DALL'AGNOL, R. 1982. Maciço Jamón: evolução petrológica de um granito da Amazônia Oriental. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1., Belém, 1982. **Anais**. Belém, SBG, v.2, p.139-161.
- 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. **Miner. Petrol.**, 50:113-138.
- DALL'AGNOL, R.; SCHUCKMANN, W.K.; BASEI, M.A.S.; SCHELLER, T. 1984. Novos dados geocronológicos e estudo de elementos traços de maciços anorogênicos da Amazônia Oriental, estado do Pará (Brasil). In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Manaus, 1984. **Anais**. Manaus, MME-DNPM, p.59-74.
- DALL'AGNOL, R.; VIEIRA, E.; SA, C.A.; MEDEIROS, H.; GASTAL, M.; TEIXEIRA, N. 1986. Estado atual do conhecimento sobre as rochas granitóides da porção sul da Amazônia Oriental. **Rev. Bras. Geoc.**, 16(1):11-23.
- DARIMONT, A. & COIPEL, J. 1982. Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses: ebullition ou division par étranglement. **Chem. Geology**, 37:151-163.
- 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.
- DIAMOND, L.W. 1992. Stability of CO₂ clathrate hydrate + CO₂ liquid + CO₂ vapor + aqueous KCl-NaCl solutions: Experimental determinations and application to salinity estimates in fluid inclusions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 56:273-280.

- DIAMOND, L.W. 1994a. Introduction to phase relations of CO₂-H₂O fluid inclusions. In: DE VIVO, B. & FREZZOTTI, M. L. ed **Fluid inclusions in minerals: Methods and applications**. Pontignano, p:131-158.
- DIAMOND, L.W. 1994b. Salinity of multivolatile fluid inclusions determined from clathrate hydrate stability. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 58:19-41.
- DRUMMOND, S.E. & OHMOTO, H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. **Econ. Geol.**, 80:126-147.
- DOCEGEO. 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém, 1988. **Anais**. Belém, CVRD-SBG. Anexo, p.11-54.
- DUARTE, K.D.; PEREIRA, E.D.; DALL'AGNOL, R.; LAFON, J.M. 1991. Geologia e geocronologia do Granito Mata Surrão, SE de Rio Maria (PA). In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3., Belém, 1991. **Anais**. Belém, SBG. p.7-20.
- DUBESSY, J.; THIERY, R.; CANALS, M. 1992. Modelling of phase equilibria involving mixed gas clathrates: Application to the determination of molar volume of the vapour phase and salinity of the aqueous solution in fluid inclusions. **Eur. J. Mineral**, 4:873-884.
- EUGSTER, H.P. 1985. Granites and hydrothermal ore deposits: A geochemical framework. **Mineralog. Mag.**, 49:7-23.
- FAIZIEV, A.R.; ISKANDAROV, F.S.; FOZILOV, M.M. 1990. Physico-chemical parameters of fluorite crystallization in manifestations of various genetic types (Tadjikistan). **Fluid Inclusions Research**, 23:46.
- FAURE, G. 1977. **Principles of isotope geology**. John Willey & Sons. 589p.

- FERNANDEZ, R. R. 1991. Mineral deposition in the La Bismutina ore deposit, Argentina. In: PAGEL, M. & LEROY, J. L. ed. **Source, transport and deposition of metals**. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield. p.33-36.
- FOSTER, R.D. 1977. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions. **Chem. Geol.**, 20:27-43.
- FRAPE, S.K. & FRITZ, P. 1987. Geochemical trends for groundwaters from the Canadian Shield. In: FRITZ, P. & FRAPE, S. K. ed. **Saline waters and gases in crystalline rocks**. Geol. Assoc. Canada. p.19-39.
- FROST, R.B. 1979. Mineral equilibria involving mixed volatile in a C-O-H fluid phase: the stability of graphite and siderite. **Am. Jour. Sci.**, 279: 1033-1059.
- FUZIKAWA K. 1982. **Fluid inclusions and oxygen isotope studies of the Nabarlek uranium deposit**, N. T. Australia. Adelaide, The University of Adelaide. 226p. Tese (Doutorado em Geologia), 1982.
- FUZIKAWA K. & ALVES J.V. 1995. Interpretações sobre o comportamento e as mudanças de fase de uma inclusão aquo-carbônica durante a criometria. **REM** 49(2):123-126.
- GASTAL, M.C. 1987. **Maço granítico Musa: mapeamento, petrologia e petroquímica**. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 307p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia). Curso de Pós-Graduação em Geologia, Centro de Geociências, UFPA, 1987.
- GERSTNER, M.R.; BOWMAN, J.R.; PASTERIS, J.D. 1989. Skarn formation at the MacMillan Pass tungsten deposit (MacTung), Yukon and Northwest territories. I: P-T-X-V characterization of the methane-bearing skarn forming fluids. **Canadian Mineral**, 27:545-563.

- GIAMELLO, M.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F.; SABATINI, G. 1992. The W-Mo deposit of Perda Majori (SE Sardinia, Italy): a fluid inclusion study of ore and gangue minerals. **Eur. J. Mineral**, 4:1079-1084.
- GIULIANI, G. 1984. Les concentrations filoniennes à tungstène-étain du massif granitique des Zaër (Maroc Central): minéralisations et phases fluides associées. **Mineral. Deposita**, 19:193-201.
- GOMES, N. S. & VORTISCH, W. 1990. Catodoluminescência: breve retrospectiva da técnica e exemplos de sua aplicação ao estudo de rochas sedimentares. **REM**, 44(1):16-27.
- GROVES, D.I. & TAYLOR, R.G. 1973. Greisenization and mineralization at Anchor Tin Mine, northeast Tasmania. **Bull of the Inst. of Min. and Metal.**B:135-146.
- GUHA, J. & KANWAR, R. 1987. Vug brines-fluid inclusions: A key to the understanding of secondary gold enrichment processes and the evolution of deep brines in the Canadian Shield. In: FRITZ, P. & FRAPE, S. K. ed. **Saline water and gasses in crystalline rocks**. Geol. Assoc. Canada, Sp. Paper, 33. p.96-101.
- GUMIEL, J.C.; QUILEZ, E.; VINDEL, E.; BENY, C. 1989. Fluid inclusion study of San Nicolas W-Sn-Bi-Mo greisen deposit, Extremadura, western Spain. In: ECROFI, 10., London, 1989. **Abstracts**. London. p.42.
- HALL, D.L.; STERNER, S.M.; BODNAR, R.J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. **Econ. Geol.**, 83:197-202.
- HAN, G.; SUN, M.; HE, S. 1990. Geology and ore-forming mechanism of Yejiwei tin-polymetallic ore deposit in Dongpo ore field, Unan province, China. **Fluid Inclusion Research**, 23:149-150.

- HASUI, Y. & COSTA, J.B.S. 1990. O Cinturão Araguaia: o novo enfoque estrutural-estratigráfico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal. **Anais**. Natal, SBG. v.6. p.2535-2549.
- HAYNES, F. M. 1985. Determination of fluid inclusion composition by sequential freezing. **Econ. Geol.**,80:1356-1349.
- HAYNES, F.M. & SCHRIJVER, K. 1989. Fluid inclusion evidence of copper remobilization during retrograde metamorphism in the Central Labrador Trough. **Canadian Mineral.**, 27:23-40.
- HEINRICH, C. A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (tungsten) ore deposition. **Econ. Geol.**,85:457-481.
- HELGESON, H.C. & KIRKHAM, D.H. 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. **Am. Jour. Sci.**, 274:1199-1261.
- HERSKOWITZ, M. & KISCH, H.J. 1984. An algorithm for finding composition, molar volume and isochores of CO₂-CH₄ fluid inclusions from Th and Tfm (for Th<Tfm). **Geochim. Cosmochim. Acta**, 48:1581-1587.
- HEYEN, G., RAMBOZ, C.; DUBESSY, J. 1982. Simulation des equilibres de phases dans le systeme CO₂-CH₄ en dessous de 50°C et de 100 bar. Application aux inclusions fluides. **C.R. Acad. Sci. Paris**, 294:203-206.
- HIGGINS, N.C. 1980. Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions. **Canad. J. Earth. Sci.**, 17:823-830.

- HIGGINS, N.C. 1985. Wolframite deposition in a hydrothermal vein system: the Grey River tungsten prospect, Newfoundland, Canada. **Econ. Geol.**, 80:1297-1327.
- HIGGINS, N.C. 1990. Moderately depleted oxygen isotope composition of waters associated with tin and tungsten-bearing quartz veins: an evaluation of isotopic models. In: HERBERT, H.K. & HO, S.E. ed. **Stable isotopes and fluid processes in mineralization**. Perth, Univ. Westwern Australia Geol. Dep. Ext. Pub.23. p. 204-214.
- HIRATA, W.K.; RIGON, J.C.; KADEKARU, K.; CORDEIRO, A.A.C.; MEIRELES, E.M. 1982. Geologia regional da Província Mineral de Carajás. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1., Belém. **Anais**. Belém, SBG. p.100-110.
- HOLLISTER, L.S. & BURRUSS, R.C. 1976. Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 40:163-175.
- HOLLISTER, L.S.; BURRUSS, R.C.; HENRY, D.L.; HENDEL, E. 1979. Physical conditions during uplift of metamorphic terrains, as recorded by fluid inclusions. **Bull. Mineral**, 102:555-561.
- HOLLOWAY, J.R. 1976. Fluids in the evolution of granitic magmas: Consequences of finite CO₂ solubility. **Geol. Soc. Am. Bull.**, 87:1513-1518.
- HORNER, C. 1979. Solubility and hydrolysis of FeWO₄ and MnWO₄ in the 25-300°C range, and the zonation of wolframite. **Chem. Geol.**,27(1/2):85-98.
- HSU, L.C. 1976. The stability relations of the wolframite series. **Am. Mineralogist**; 61:944-955.
- HUHN, S.R.B. 1992. **Geologia, controle estrutural e gênese do depósito aurífero Babaçu, Região de Rio Maria, Sul do Pará**. Brasília, Universidade Federal de Brasília. Centro de Geociências, 168p. Tese (Mestrado em Geologia), Curso de Pós-Graduação em Geologia, UnB, 1992.

- HUHN, S.R.B.; SANTOS, A.B.S.; AMARAL, A.F.; LEDSHAM, E.J.; GOUVEIA, J.L.; MARTINS, L.P.B.; MONTALVÃO, R.G.; COSTA, V.G. 1988. O terreno granito-greenstone da região de Rio Maria, Sul do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém. **Anais**. Belém, CVRD-SBG. v.3, p.1438-1453.
- IMEKOPARIA, E.G. 1983. Geochemical aspects of the evolution and mineralization of the Amo Younger Granite Complex (N. Nigeria). **Chem. Geol.**, 40(40):293-312.
- JACKSON, K.J. & HELGESON, H.C. 1985. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: II. Interpretation of phase relations in the Southeast Asian Tin Belt. **Econ. Geol.**, 80(5):1365-1379.
- JACOBS, G.K. & KERRICH, D.M. 1981. Methane: an equation of state with application to the ternary system H₂O-CO₂-CH₄. **Geochim. Cosmochim. Acta.** 45:607-614.
- JIAQUI, L. 1987. Xihuasan granite and its mineralization. In: INT. SIMP. ON PETROGENESIS AND MINERALIZATION OF GRANITOIDS. The Chinese Soc. of Min. Petrol. and Geoch. **Extended Abstracts**, p: 167-168.
- KAMILI, R.J.; COLE, J.C.; ELLIOT, J.E.; CRISS, R.E. 1993. Geology and genesis of the Baid Al Jimalah tungsten deposit, Kingdom of Saudi Arabia. **Econ. Geol.**, 88(7):1743-1767.
- KELLY, W.C.; RYE, R.O. 1979. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. **Econ. Geol.**, 74:1721-1822.
- KERKHOFF, A.M.V.D. 1990. Isochoric phase diagrams in the system CO₂-CH₄ and CO₂-N₂: application to fluid inclusions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:621-629.

- KERKHOFF, F.V.D. & THIERY, R. 1994. Phase transitions in the system CO₂-CH₄-N₂ applied to microthermometry of fluid inclusions. In: DE VIVO, B & FREZZOTT, M. L, eds. **Fluid inclusions in minerals: methods and applications**. Shorth Course of the Working Group IMA, Pontignano. p.171-190.
- KERRICH, R.W. 1989. Geodynamic setting and hydraulic regimes shear zone hosted mesothermal gold deposits. In: BURNSNALL, J. T. ed. **Mineralization and shear zones**. Geol. Assoc. Canada, Short Course Notes, v.6. p:89-123.
- KRAUSKOPF, K.B. 1967. **Introduction to geochemistry**: New York, Mc. Graw-Hill, 721 p.
- KWAK, T.A.P. & TAN T.H. 1981. The importance of CaCl₂ in fluid composition trends: evidence from the King Island (Dolphin) Skarn Deposit. **Econ. Geol.**,76:955-960.
- LANDIS, G. P. & RYE, R.O. 1974. Geologic, fluid inclusions and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten-base-metal ore deposit, Northern Peru. **Econ. Geol.** 69:1025-1069.
- LEITE, A.A.S. & DALL'AGNOL, R. 1994. Estratigrafia e aspectos geológicos da região de ocorrência do Granito Xinguara (SE do Pará). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. p.325-327.
- LINKE, W.F..1965. **Solubilities of inorganic and metal-organic compounds**. Amer. Chem Soc., 345p.
- LINNEN, R.L. & WILLIAM-JONES, A.E. 1994. The evolution of pegmatite hosted Sn-W mineralization at Nong Sua, Thailand: Evidence from fluid inclusions and stable isotopes. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 58:735-747.

- LIRA, R. & RIPLEY, E.M. 1987. Fluid inclusions studies of the Rodeo de Los Molles REE and Th deposit, Las Chacras Batholith, Central Argentina. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:663-671.
- LIU, J. & CHANG, H. 1989. A study on the origin of the Damingshan tungsten deposit, Guangxi. **Fluid Inclusions Research**, 23:235.
- LUTZ, W.C. 1976. Granitic rocks. In: BAILEI, D.K & MAC. DONALD, R. ed. **The evolution of the crystalline rocks**. Academic Press. p.335-419.
- MACAMBIRA, M.J.B. & LAFON, J.M. 1994. Geocronologia da Provincia Mineral de Carajás; síntese dos dados e novos desafios. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. p.339-342.
- MACAMBIRA, M.J.B.; LAFON, J.M.; DALL'AGNOL, R.; COSTI, H.; JOÃO, X.S.J. 1990. Geocronologia da granitogênese da Provincia Amazônica Central Brasileira, uma revisão. **Rev. Bras.Geoc.**, 20(1-2-3-4):258-266.
- MACAMBIRA, M.J.B. & LANCELOT, J. 1991. Em busca do embasamento arqueano de Rio Maria, SE do Estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3, Belém, 1991. **Anais**. Belém, SBG. p.49-58.
- MACAMBIRA, M.J.B. & LANCELOT, J. 1992. Idade U-Pb em zircões de metavulcânicas do "greenstone" do Supergrupo Andorinhas, delimitante da estratigrafia arqueana de Carajás, Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., São Paulo, 1992. **Anais**. São Paulo, SBG. v.2, p.188.
- MACHADO, N.; LINDENMEYER, Z.; KROCH, T.E.; LINDENMEYER, D. 1991. U-Pb geochronology of archean magmatism and basement reactivation in Carajás Area, Amazon Shield, Brazil. **Prec. Research**, 49(3-4):329-354.

- MOURA, C.A.V. 1992. **Geochronology and geochemistry of the basement orthogneisses of the Araguaia Belt, Brazil**. New Hampshire, University of New Hampshire, 235p. Tese (Doutorado em Geologia), 1992.
- MULLIS, J. 1979. The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps. **Bull. Mineral**, 102:526-536.
- NASCIMENTO, J.A.S. & BIAGINI, D.O. 1988. Conhecimento atual da jazida de ouro de Lagoa Seca, Sul do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém. **Anais**. Belém, SBG. Anexo, p.143-160.
- NAUMOV, V.B. & IVANOVA, G.F. 1971. The pressure and temperature conditions for formation of wolframite deposits. **Geochem. Internat.**, 8:381-394.
- OAKES, C.S.; BODNAR, R.J.; SIMONSON, J.M. 1990. The system NaCl-CaCl₂-H₂O: 1. The ice liquidus at 1 atm total pressure. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:603-610.
- OHMOTO, H. 1986. Stable isotope geochemistry of the ore deposits. In: WALLEY, J.W.; TAYLOR, H.P.; O'NEILL, J.R. ed. **Stable isotopes**. Min. Soc. Amer. p.491-556.
- OHMOTO, H. & KERRICH, D.M. 1977. Devolatilization equilibria in graphitic systems. **Am. Jour. Sci**, 277:1013-1044.
- O'NEIL, J.R. 1979. Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. In: JÄGER, E. & HUNZIKER, J.C. eds. **Lectures in isotope geology**. Berlin, Springer Verlag. p: 235-263.
- O'NEIL, J.R. & TAYLOR, H.P. 1969. Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. **J. Geophys. Research**, 74:6012-6022.

- PARRISH, W.R. & PRAUSNITZ, J.M. 1972. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.**, 11: 26-35.
- PIMENTEL, M.M. & MACHADO, N. 1994. Geocronologia U/Pb dos terrenos granito-greenstone de Rio Maria-Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, Camboriú. **Anais**. Camboriú, SBG. v.2, p.390-391.
- POTTER, R.W. 1977. Pressure corrections for fluid inclusion homogenization temperature based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O. **U.S. Geol. Surv. Jour. Research**, 5:603-608.
- POTTER, R.W.; CLYNNE, M.A.; BROWN, D.L. 1978. Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. **Econ. Geol.**, 73:284-285.
- PULZ, G.M. 1995. **Modelos prospectivos para ouro em greenstone belts: depósito de Maria Lázara e Ogó, região de Guarinos, GO**. Brasília, Instituto de Geociências, 200p. Tese (Doutorado em Geologia). Curso de Pós-Graduação em Geologia, UnB, 1995.
- QUILEZ, E., SIERRA, J.; VINDEL, E. 1989. A fluid inclusion study and genetic model of wolframite quartz veins, Garganta de los Montes, Spanish Central System. **Fluid Inclusions Research**, v. 22:301-302.
- RAMBOZ, C.; SCHNAPPER, D. DUBESSY, J. 1985. The P-V-T-X-fO₂ evolution of H₂O-CO₂-CH₄ bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusions studies. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 49:205-219.
- RIOS, F.J. & VILLAS, R.N.N. 1991. Veios hidrotermais com mineralização de sulfetos, Granito Central, Serra dos Carajás. In: SIMPOSIO GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3., Belém. **Anais**. Belém, SBG. p.336-349.

- RIOS, F.J. & VILLAS, R.N.N. 1994. Petrografia e microtermometria dos veios de quartzo. In: ESTUDO petrológico da borda oeste do granito Central e dos corpos máficos associados à Formação Aguas Claras. Relatório Final. Convenio CVRD-UFPA. p.77-89.
- RODRIGUES, E.S.; LAFON, J.M.; SCHELLER, T. 1992. Geocronologia Pb/Pb da Província Mineral de Carajás: primeiros resultados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., São Paulo, 1992. *Anais*. São Paulo, SBG. v.2, p.183-184.
- ROEDDER, E. 1962. **The composition of fluid inclusions. Data of geochemistry**, U.S. Geol. Survey. Prof. Paper, 440 JJ.
- ROEDDER, E. 1971. Metastability in fluid inclusions. **Soc. Mining Geol, Japan. Special Issue**, 3:327-334.
- ROEDDER, E. 1972. **The composition of fluid inclusions. Data of geochemistry**. U.S. Geological Survey, Prof. Paper. 164p.
- ROEDDER, E. 1984. **Fluid inclusions**. Reviews in mineralogy, v.12. Min. Soc. of America. 644p.
- ROSASCO, G. J.; ROEDDER, E.; SIMMONS, J.H. 1975. Laser excited Raman spectroscopy for non-destructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. **Science**, 190:557-560.
- RYZHENKO, B.N. & VOLKOV, S.A. 1971. The fugacity rule for the systems CO₂-H₂O, CO₂-CH₄, CO₂-N₂ and CO₂-H₂. **Geochem. Internat.**, 8(4):562-574.
- SANTOS, J.F.D. 1987. **Tipologia e gênese do depósito de tungstênio de Pedra Preta (PA)**. São Paulo, Universidade Federal de São Paulo. Centro de Geociências. 93p. Tese (Mestrado em Geologia)- Curso de Pós-Graduação em Geologia, Centro de Geociências, USP, 1987.

- SCHIFFRIES, C.M. 1990. Liquid absent aqueous fluid inclusions and phase equilibria in the system $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:611-619.
- SCHWARTZ, M.O. & SURJONO, S. 1990. Greisenization and albitization at the Tikus tungsten deposit, Belitung-Indonesia. **Econ. Geol.**, 85:691-713.
- SEITZ, J.C. & PASTERIS, J.D. 1990. Theoretical and practical aspects of differential partitioning of gases by clathrate hydrates in fluid inclusions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:631-639.
- SEITZ, J.C.; PASTERIS, J.D.; WOPENKA, B. 1987. Characterization of $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ fluid inclusions by microthermometry and laser Raman microprobe spectroscopy: inferences for clathrate and fluid equilibria. **Geochim. Cosmochim. Acta**. 51:1651-1664.
- SHEPPERD, T.J.; RANKIN, A.H.; ALDERTON, D.H.M. 1985. **A practical guide to fluid inclusions studies**. Blakied, Glasgow. 237p.
- SHIBUE, Y. 1989. Vapor transport of tungsten under hydrothermal condition and its geological application. **Fluid Inclusions Research**. 23:340.
- SHIEH, Y. & ZHANG, G.X. 1991. Stable isotopes studies of quartz-vein type tungsten deposits in Dajishan Mine, Jiangxi province, Southeast China. In: TAYLOR, H.P.; O'NEIL, J.R.; KAPLAN, I.R. ed. **Stable isotopes Geochemistry: A tribute to Samuel Epstein**. The Geochem. Society, Special Publication. p:425-435.
- SIAL, A.N. & MC REATH, I. 1984. **Petrologia ignea: Os fundamentos e as ferramentas**. SBG/CNPq/Bureau LTDA, 179p.

- SIAL, A.N.; MARIANO, G.; FERREIRA, V.P. 1992. Análises de isótopos de oxigênio em silicatos e oxigênio e carbono em carbonatos: o laboratório de isótopos estáveis da UFPE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., São Paulo. **Anais**. São Paulo, SBG. v.2, p.66-67.
- SMITH, T.J.; CLOKE, P.L.; KESLER, S.E. 1984. Geochemistry of fluid inclusions from the McIntyre-Hollinger Gold Deposit, Timmins, Ontario, Canada. **Econ. Geol.**, 79:1265-1285.
- SO, C.S. & YUN, S.T. 1994. Origin and evolution of W-Mo-producing fluids in a granitic hydrothermal system: geochemical studies of quartz vein deposits around the Susan Granite, Hwanggangri District, Republic of Korea. **Econ. Geol.**, 89:246-267.
- SOBOLEV, R.N. 1991. Tungsten bearing granites. In: PAGEL, M. & LEROY J. L., ed. **Source, Transport and deposition of metals**. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, p.815-816.
- SOLOV'EV, S.G. 1990. Evolution of the composition and state of the post-magmatic fluid of the Kentsu cooper-molybdenum-tungsten deposit (Eastern Kirgiziya). **Fluid Inclusions Research**, 23:200-202.
- SOUZA, Z.S. & DALL'AGNOL, R. 1994. Metamorfismo de baixo grau no *greenstone belt* de Identidade, Região de Xinguara-Rio Maria, SE do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. p.387-390.
- SOUZA, Z.S.; LUIZ, J.G.; CRUZ, J.C.R.; PAIVA, R.N. 1992. Geometria de greenstone belts arqueanos da região de Rio Maria (Sudeste do Pará, Brasil), a partir de interpretação gravimétrica. **Rev. Bras. Geoc.**, 22(2):198-203
- SOUZA, Z.S.; MEDEIROS, H.; ALTHOFF, F.J.; DALL'AGNOL, R. 1990. Geologia do terreno granito-*greenstone* arqueano da região de Rio Maria, sudeste do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal. **Anais**. Natal, SBG. v.6, p.2913-2928.

- SOUZA, Z.S.; SANTOS, A.B.D.; LEDSHAM, E.J.; MARTINS, L.P.B.; HUHN, S.R.B. ; COSTA, V.G. 1988. Feições geológicas e estruturais do *greenstone belt* de Identidade, região de Xinguara-Rio Maria, Sul do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém. **Anais**. Belém, CVRD-SBG. v.3, p.1453-1467.
- SPENCER, R.J.; MOLLER, N.; WEARE, J.H.1990. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:575-590.
- STERNER, S.M. & BODNAR, R.J. 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz, I: Compositional types synthesized and applications to experimental studies. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 48:2659-2668.
- STEMPROK, M. 1987. Greisenization (a review). **Geologische Rundschau**, 76(1) 169-176.
- SWANNENBERG, H.E.C. 1979. Phase equilibria in carbonic systems, and their application to freezing studies in fluid inclusions. **Contrib. Mineral. Petrol.**, 68:303-306
- TAYLOR, H.P.Jr. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. **Econ. Geol.**, 69:843-883.
- TAYLOR, H.P.Jr. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In: BARNES H.L. ed. **Geochemistry of hydrothermal ore deposits**. John Willey & Sons. p.109-142.
- TAYLOR, H.P.JR. & EPSTEIN, S. 1962. Relationships between ¹⁸O/¹⁶O ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. **Geol. Soc. Amer. Bull.**, 73:461-480.

- THIERY, R.; VIDAL, J.; DUBESSY, J. 1994. Phase equilibria modelling applied to fluid inclusions: Liquid-vapor equilibria and calculation of the molar volume in the CO₂-CH₄-N₂ system. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 58:1073-1082.
- THOMAS, A.V. & SPOONER, E.T.C. 1988. Fluid inclusions in the system H₂O-CH₄-NaCl-CO₂ from metasomatic tourmaline within the border unit of the Tanco zoned granitic pegmatite, S.E. Manitoba. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 52:1065-1075.
- THOMAS, A.V.; PASTERIS J.D.; BRAY C.J.; SPOONER E.T.C. 1990. H₂O-CH₄-NaCl-CO₂ inclusions from Tanco granitic pegmatite: estimation of internal pressure and composition from microthermometry, laser Raman spectroscopy, and gas chromatography. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 54:559-573.
- TOURET, J. 1977. The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. In: FRASER, D.G. ed. **Thermodynamics in geology**. Amsterdam, Reidel Pub. Co. p:203-227.
- TOURET, J. 1981. Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks. In: HOLLISTER, L.S & CRAWFORD, M.L. ed. **Short course of fluid inclusions handbook**. Min. Assoc. Canada, 6: 182-208.
- VANKO, D.A.; BODNAR, R.J.; STERNER, S.M. 1988. Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapor saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl₂-H₂O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 52:2451-2456.
- WEDEPOHL, K.H. 1976. Tungsten. In: WEDEPOHL, K.H.; TUREKIAN, K.K.; ZEMANN, J. ed. **Handbook of geochemistry**. Vol II/4 Springer Verlag. p.74-A-1/74-O-2.
- WILKINS, R.W.T. 1990. The relative chronology of fluid inclusions in minerals. In: HERBERT, H.K. & HO, S.E. ed. **Stable isotopes and fluid processes in mineralization**. Geology Department of the University of Western Australia. Publication n. 23, p: 371-382.

- WILKINS, R.W.T. & BIRD, J.R. 1980. Characterization of healed fracture surfaces in fluorite by etching and proton irradiation. **Lithos**, 13:11-18.
- WILLIAM-JONES, A & SAMSON, I.M. 1990. Theoretical estimation of halite solubility in the system NaCl-CaCl₂-H₂O: Applications to fluid inclusions. **Canadian Mineral.**, 28: 299-304.
- WILLING, C.D. 1986. Geologia do Tungstênio. In: SCHOBENHAUS, C. & COELHO, C. E. S. ed. **Principais depósitos minerais do Brasil**. DNPM-CVRD. v.2, p.387-391.
- WOOD, S.A. & VLASSOPOULOS, D. 1989. Experimental determinations of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500°C and 1 Kb. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 53:303-312.
- XAVIER, R.P. 1987. **Estudo de inclusões fluidas na mina de ouro fazenda Brasileiro, greenstone belt do rio Itapicuru, Bahia**. São Paulo, Universidade Federal de São Paulo. Centro de Geociências. 142p. Tese (Mestrado em Geologia). Curso de pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, USP, 1987.
- YEROKHIN, A.M. 1993. A new method of determining CO₂ density and solution concentration in H₂O-CO₂-NaCl inclusion from the gas hydrate melting point. **Geochem. Int.**, 30:107-129.
- ZANG, Y.G. & FRANTZ, J.D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of the supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using fluid inclusions. **Chem. Geol.**, 64:335-350.
- ZANG, Y.G. & FRANTZ, J.D. 1992. Hydrothermal reactions involving equilibrium between minerals and mixed volatiles.II: Investigations of fluid properties in the system CO₂-CH₄-H₂O system using synthetic fluid inclusions. **Chem. Geol.**, 100:51-72.

ZHANG, L.G.; LIU, J.X.L.; CHEN, Z.S.; ZHOU, H.B. 1994. Experimental investigations of oxygen isotope fractionation in cassiterite and wolframite. **Econ. Geol.**, 89:150-157.

ZWART, E.W. & TOURET, J.L.R. 1994. Melting behaviour and composition of aqueous fluid inclusion in fluorite and calcite: applications within the system $H_2O-CaCl_2-NaCl$. **Eur. J. Mineral**, 6:773-786.

ANEXO

JAZIDA DE PEDRA PRETA: AMOSTRAS DE TESTEMUNHOS DE SONDAGEM ESTUDADAS

Metodologias (símbolos):

P: Petrografia/minerografia

MA: Mapeamento de IF

MI: Microtermometria

R: Raman

I: Isótopos estáveis

FURO 01-CORPO NORTE

PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA ESTUDADA/ (METODOLOGIA)	DESCRIÇÃO
33,0	PP01 (P)	Veio de quartzo (VHT)
37,0	PP03 (P-MA-MI-I)	Veio de quartzo (VHT/VHF) - Metarenito
45,0	PP06 (P)	Veio de quartzo (VHT)
50,0	PP07 (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT)- Metarenito

FURO 02-CORPO NORTE

PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA ESTUDADA (METODOLOGIA)	DESCRIÇÃO
22,5	PP08 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)- Metarenito

FURO 04-CORPO NORTE

PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA ESTUDADA / METODOLOGIA	DESCRIÇÃO
36,0	PP14 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)- Metarenito
50,0	PP15(P-MA)	Veio de quartzo (VHT)- Metarenito
56,0	PP17 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)- Metarenito
90,0	PP18 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)- Metarenito
90,0	PP19 (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHP/VHT)

FURO 05-CORPO NORTE

PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA ESTUDADA	DESCRIÇÃO
27,5	PP87-A-B-C (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT/VHF/VHP)-Metarenito
31,5	PP21-A-B-C (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT/VHF)-Metarenito
32,2	PP22-A-B-C (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT)-Metarenito

FURO 09-CORPO NORTE

PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA ESTUDADA	DESCRIÇÃO
160,0	PP39A-B (P-MA-MI-R-I)	Veio de quartzo (VHT/VHF)
160,5	PP40 (P-MA-MI)	Veio de quartzo (VHT)-Metarenito greisenizado
162,5	PP41 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)
186,5	PP43A-B (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)-Metarenito greisenizado
227,0	PP47 (P-MA)	Rocha greisenizada
240,0	PP48 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)
242,2	PP49 (P-MA)	Granito greisenizado
245,1	PP50; PP51; PP52 (P-MA-MI)	Veio de quartzo (VHT)-Granito greisenizado
249,0	PP53 (P-MA-MI)	Granito greisenizado
253,1	PP54 (P-MA-MI)	Veio de quartzo (VHT)
255,0	PP56 (P-MA-MI-R-I)	Granito greisenizado
261,,0	PP57(P-MA-MI)	Granito greisenizado
266,0	PP58 (P-MA-MI)	Granito
267,0	PP59; PP25 (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT)
276,0	PP26 (P-MA-MI)	Granito greisenizado
280,0	PP27; PP63 (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT)
282,0	PP64; PP65(P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT)- Granito
284,0	PP67 (P-MA-MI-R-I)	Veio de quartzo (VHT)- Granito greisenizado
303,0	PP70; PP71 (P-MA-MI-R-I)	Veio de quartzo (VHT/VHF))-Granito
317,0	PP72 (P-MA-MI-R-I)	Granito
324,0	PP28; PP30 (P-MA-MI-R)	Granito

FURO 17-CORPO SUL

PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA ESTUDADA	DESCRIÇÃO
60,0	PP31-A-B-C (P-MA-MI-R-I)	Veio de quartzo (VHT/VHF) -R. metavulcânica greisenizada
66,0	PP32 (P-MA-MI)	R. metavulcânica
105,1	PP33-A-B (P-MA-MI)	Veio de quartzo (VHT)-R. metavulcânica greisenizada
109,0	PP34 (P-MA-MI)	Veio de quartzo (VHT/VHF))
111,1	PP74 (P-MA-MI)	R. metavulcânica
113,4	PP75 A-B; PP35 (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT/VHF)
133,0	PP76; PP37 (P-MA-MI-R-I)	Veio de quartzo (VHT)
140,9	PP38; PP79 (P-MA-MI)	R. metavulcânica (VHP/VHT)

FURO 24-CORPO SUL

PROFUNDIDADE	AMOSTRA ESTUDADA	DESCRIÇÃO
	PP84 (P-MA-MI-R)	Veio de quartzo (VHT/VHF)
	PP86 (P-MA)	Veio de quartzo (VHT)
	PP88-A-B (P-MA-MI)	Veio de quartzo (VHT)

AMOSTRAS ESTUDADAS COLETADAS FORA DA JAZIDA (1)

LOCALIZAÇÃO	AMOSTRA ESTUDADA	DESCRIÇÃO
Borda norte do batólito Musa, perto do contato com Granodiorito Rio Maria	KM28 (P-MA-MI-R-I)	Veio de quartzo
Borda oeste do batólito Musa, a 1500m da jazida Pedra Preta	CREMU 35-A (P-MA-MI-R-I)	Granito

Obs: testemunhos de sondagem cedidos pela DOCEGEO-Distrito Amazônia.

(1) amostras cedidas por M.C.Gastal e R. Dall' Agnol.