

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ASPECTOS GEOQUÍMICOS, GEOCRONOLÓGICOS
E ESTUDO DOS FLUIDOS ASSOCIADOS ÀS MINERALIZAÇÕES
AURÍFERAS DOS GARIMPOS CAXIAS E AREAL,
CRÁTON DE SÃO LUÍS, NOROESTE DO MARANHÃO**

Dissertação de Mestrado

EVANDRO LUIZ KLEIN

Orientador : Dr. Jair Carlos Koppe

**Comissão examinadora:
Dr. Leo Afraneo Hartmann (UFRGS)
Dr. Kazuo Fuzikawa (CDTN/CNEN)
Dr. Raimundo Netuno Nobre Villas (UFPA)**

1998

Para Jacqueline

*...nothing which we are to perceive in this world equals
the power of your intense fragility...
(...the voice of your eyes is deeper than all roses)
nobody, not even the rain, has such small hands.*

e. e. cummings

AGRADECIMENTOS

À CPRM, pela permissão da realização desse trabalho, paralelamente às minhas atividades na empresa, e pelo custeio parcial de análises e viagens.

Aos colegas da CPRM-Belém, que de alguma maneira facilitaram o desenvolvimento dessa dissertação: Abraão F.F. Melo, Alfreu dos Santos, Josafá Ribeiro de Oliveira, José Maria de Azevedo Carvalho, José Maria do Nascimento Pastana, Maria Léa Rebouças de Paula, Nélio Rezende, Orlando José Barros Araújo, Paulo Augusto da Costa Marinho, Ruy Célio Martins, Tomaz Aquino Massoud Lobato, Xafi da Silva Jorge João.

Aos colegas da CPRM-Belém, Marcelo Lacerda Vasquez, Maria Telma Lins Faraco, Paulo dos Santos Freire Ricci e da UFPA, Prof. Rômulo Simões Angélica, pelas discussões.

Aos professores da UFPA, Cândido Augusto Veloso de Moura, Marcondes Lima da Costa e Raimundo Netuno Nobre Villas, que facilitaram o uso de equipamentos e laboratórios dessa Universidade.

Ao Prof. Kazuo Fuzikawa da CNEN/CDTN, pela iniciação ao estudo de inclusões fluidas, pelas discussões e pela amizade. Também do CDTN, James V. Alves e Francisco Javier Rios, pelo apoio em Belo Horizonte.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudos na fase inicial desse trabalho, em Porto Alegre.

Ao Dr Jair Carlos Koppe, orientador dessa dissertação.

SUMÁRIO

Lista de ilustrações	viii
Lista de tabelas.....	xi
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 – INTRODUÇÃO	3
1.1 – Considerações gerais e objetivos	3
1.2 – Localização, acessos e aspectos fisiográficos e geomorfológicos	4
1.3 – Metodologia	6
2 – CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOTECTÔNICO E CARACTERÍSTICAS DAS MINERALIZAÇÕES	8
2.1 – Geologia regional.....	8
2.2 – Geologia local.....	12
2.3 – Garimpo Areal.....	13
2.4 – Garimpo Caxias	15
2.4.1 – Características gerais	15
2.4.2 – Petrografia	21
2.4.2.1 – Microtonalito Caxias.....	21
2.4.2.2 – Xistos.....	25
2.4.2.3 – Fragmentos máficos.....	28
2.4.2.4 – Sulfetos e ouro.....	31
2.5 – Outras mineralizações	35
2.5.1 – Pedra de Fogo	35
2.5.2 – Jaboti.....	37
2.5.3 – Novo Destino	37
2.5.4 – Caraná e Mina Seca	38
2.6 – Aspectos estruturais	38
3 – GEOQUÍMICA	42
3.1 – Introdução.....	42
3.2 – Aspectos geoquímicos dos litotipos do garimpo Caxias.....	42
3.2.1 – Microtonalito Caxias.....	42
3.2.1.1 – Comparação com a Suíte Tromai	44
3.2.1.2 – Comparação com granitóides eburneanos do oeste africano.....	46
3.2.2 – Xistos.....	47
3.3 – Aspectos geoquímicos das mineralizações.....	53
3.3.1 – Garimpo Areal.....	54
3.3.2 – Garimpo Caxias (setor norte).....	57
3.3.3 – Garimpo Caxias (setor sul).....	61
3.3.4 – Considerações gerais	62

3.4 – Aspectos econômicos	64
4 – GEOCRONOLOGIA	65
4.1 – Introdução.....	65
4.2 – Geocronologia do Cráton de São Luís	65
4.3 – Geocronologia do microtonalito Caxias.....	67
4.3.1 – O método de evaporação de chumbo em zircões	67
4.3.2 – Procedimentos analíticos	67
4.3.3 – Resultados obtidos	68
4.4 – Geocronologia da mineralização.....	71
4.4.1 – Rb-Sr em minerais e rocha total (isócrona interna)	71
4.4.1.1 – Características do método	71
4.4.1.2 – Procedimentos analíticos	71
4.4.1.3 – Resultados obtidos.....	72
4.4.2 – Pb-Pb em sulfetos.....	74
4.4.2.1 – Características do método	74
4.4.2.2 – Procedimentos analíticos	74
4.4.2.3 – Resultados obtidos.....	75
4.5 – Discussão dos resultados	75
5 – MICROQUÍMICA E GEOTERMOMETRIA DE CLORITAS	80
5.1 – Introdução.....	80
5.2 – Procedimentos analíticos	80
5.3 – Composição química das cloritas.....	80
5.4 – Geotermometria	84
5.4.1 – Características do método	84
5.4.2 – Geotermometria das cloritas no microtonalito Caxias.....	86
6 – ESTUDO DE INCLUSÕES FLUIDAS – O MÉTODO	89
6.1 – Considerações gerais	89
6.2 – Petrografia	91
6.3 – Microtermometria	91
6.4 – Espectroscopia Raman	93
7 – ESTUDO DE INCLUSÕES FLUIDAS APLICADO AOS GARIMPOS CAXIAS E AREAL	95
7.1 – Introdução	95
7.2 – Petrografia dos veios de quartzo.....	95
7.2.1 – Caxias-N	95
7.2.2 – Caxias-S	97
7.2.3 – Areal	97

7.3 – Classificação, descrição dos tipos e cronologia das inclusões fluidas.....	100
7.3.1 – Comentários gerais	100
7.3.2 – Classificação composicional	102
7.3.3 – Descrição dos tipos	103
7.3.3.1 – Caxias-N	103
7.3.3.2 – Caxias-S (EK-CX 11D)	105
7.3.3.3 – Caxias-S (EK-CX 61D)	105
7.3.3.4 – Caxias-S (EK-CX 42A)	107
7.3.3.5 – Areal	109
7.3.4 – Cronologia do aprisionamento	109
7.4 – Microtermometria	111
7.4.1 – Introdução e condições analíticas	111
7.4.2 – Inclusões carbônicas e aquo-carbônicas.....	112
7.4.2.1 – Caxias-N	112
7.4.2.2 – Caxias-S (EK-CX 11D)	113
7.4.2.3 – Caxias-S (EK-CX 61D)	116
7.4.2.4 – Caxias-S (EK-CX 42A)	116
7.4.2.5 – Areal	116
7.4.3 – Inclusões aquosas	120
7.4.3.1 – Caxias-N	120
7.4.3.2 – Caxias-S (EK-CX 11D)	120
7.4.3.3 – Caxias-S (EK-CX 61D)	122
7.4.3.4 – Caxias-S (EK-CX 42A)	122
7.4.3.5 – Areal	122
7.5 – Espectroscopia Raman	125
7.5.1 – Introdução e condições analíticas	125
7.5.2 – Procedimentos de quantificação	125
7.5.3 – Resultados obtidos	127
7.6 – Comparação entre os dados microtermométricos e espectrográficos	129
7.7 – Influência do CH ₄ e do N ₂ nas propriedades volumétricas e composicionais	131
7.8 – Fontes de metano e nitrogênio em fluidos hidrotermais	135
7.9 – Cálculo da composição global e densidade dos fluidos carbônicos	135
7.10 – Caracterização e evolução do sistema de fluidos	136
7.10.1 – Fluidos carbônicos	136
7.10.2 – Fluidos aquosos	140
7.11 – Processos atuantes sobre o sistema hidrotermal	141
7.12 – Condições de P e T do evento mineralizador	149
8 – MODELO GENÉTICO-DEPOSICIONAL.....	152
8.1 – Introdução	152
8.2 – Modelo deposicional	152
8.2.1 – Ambiente geológico	152
8.2.2 – Associações litológicas e hidrotermalismo	153
8.2.3 – Geocronologia	154
8.2.4 – Características dos fluidos	154
8.2.5 – Condições de oxi-redução e pH dos fluidos	154

8.3 – Considerações sobre a gênese	157
8.3.1 – Natureza e fonte dos fluidos	157
8.3.2 – Fontes do ouro	159
8.3.3 – Complexação e condições de transporte do ouro	159
8.3.4 – Mecanismos de precipitação do ouro	160
8.4 – Modelo e classificação dos depósitos	163
8.5 – O papel do microtonalito Caxias	166
8.6 – Implicações para exploração	167
8.6.1 – Litotipos	167
8.6.2 – Aspectos estruturais e metamórficos	168
8.6.3 – Geoquímica	168
8.6.4 – Inclusões fluidas	169
9 – SUMÁRIO DAS CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	171
9.1 – Sumário das conclusões	171
9.2 – Sugestões para trabalhos futuros	176
10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1.1: Mapa de localização	5
Fig. 2.1: Unidades geotectônicas e mapa geológico regional	9
Fig. 2.2: Reconstrução paleogeográfica América do Sul-África.....	10
Fig. 2.3: Esboço da geologia local	14
Fig. 2.4: Esboço da mineralização do garimpo Areal	16
Fig. 2.5: Fotomicrografias do Granito Areal	16
Fig. 2.6: Fotografia com vista geral do garimpo Caxias, setor sul	17
Fig. 2.7: Esboço da geologia do garimpo Caxias	18
Fig. 2.8: Fotografias do <i>shaft</i> do Caxias-N	19
Fig. 2.9: Fotografia de amostra do microtonalito Caxias	22
Fig. 2.10: Fotografia de amostra do microtonalito Caxias hidrotermalizado	22
Fig. 2.11: Fotomicrografia do microtonalito Caxias	23
Fig. 2.12: Fotomicrografia do microtonalito Caxias	23
Fig. 2.13: Fotomicrografia do microtonalito Caxias hidrotermalizado	24
Fig. 2.14: Fotomicrografia do microtonalito Caxias hidrotermalizado	24
Fig. 2.15: Fotomicrografia do microtonalito Caxias hidrotermalizado	26
Fig. 2.16: Fotomicrografia de vênulas de quartzo-carbonato	26
Fig. 2.17: Fotografia de amostra de xisto máfico	27
Fig. 2.18: Fotomicrografia de xisto máfico	27
Fig. 2.19: Fotomicrografia de xisto sericítico	29
Fig. 2.20: Fotografia de metamáfica	29
Fig. 2.21: Fotomicrografia de metamáfica	30
Fig. 2.22: Fotomicrografia de metamáfica	30
Fig. 2.23: Fotomicrografias de sulfetos do Caxias-N	32
Fig. 2.24: Fotomicrografias de sulfetos do Caxias-N	33
Fig. 2.25: Fotomicrografia de sulfetos do Caxias-S	34
Fig. 2.26: Fotomicrografia de sulfetos do Caxias-S	34
Fig. 2.27: Fotomicrografia de partículas de ouro do Caxias-N	36
Fig. 2.28: Fotomicrografia de partícula de ouro do Caxias-S	36
Fig. 2.29: Fotografias de elementos estruturais dos xistos	41
Fig. 3.1: Padrões de elementos-traço e ETR do microtonalito Caxias	45
Fig. 3.2: Padrões de elementos-traço e ETR do microtonalito Caxias comparados com os da Suíte Tromai e associações orogênicas clássicas	45
Fig. 3.3: Diagramas ACKN x AKN e de Debon & Lefort	45
Fig. 3.4: Padrões de elementos-traço e ETR da Suíte Tromai comparados com os de granitóides eburneanos do oeste africano	49

Fig. 3.5: Diagrama $\text{SiO}_2 \times \log [\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$	49
Fig. 3.6: Comportamento de elementos-traço e ETR na mineralização do Areal	56
Fig. 3.7: Comportamento de elementos-traço e ETR na mineralização do Caxias-N	60
Fig. 3.8: Comportamento de elementos-traço para o Caxias e Areal	63
Fig. 4.1: Diagrama de idade Pb-Pb para o microtonalito Caxias	70
Fig. 4.2: Isócrona Rb-Sr para a amostra EK-CX 47 do microtonalito Caxias	73
Fig. 4.3: Isócrona Rb-Sr para a amostra EK-CX 65 do microtonalito Caxias	73
Fig. 4.4: Diagrama de Zartman & Doe para as piritas do microtonalito Caxias	76
Fig. 5.1: Diagrama de Hey para classificação das cloritas do microtonalito Caxias	83
Fig. 5.2: Diagramas $\text{Si}/\text{Al} \times \text{FM}$ e $\text{Al}^{\text{IV}} \times \text{FM}$ para as cloritas do microtonalito caxias	83
Fig. 5.3: Correlação entre parâmetros químicos das cloritas do microtonalito Caxias	85
Fig. 5.4: Comparação entre geotermometria das cloritas e temperaturas de homogenei- zação de inclusões fluidas	85
Fig. 7.1: Fotomicrografias de veio de quartzo do Caxias-N	96
Fig. 7.2: Fotomicrografias de veio de quartzo da amostra EK-CX 11D (CX-S)	98
Fig. 7.3: Fotomicrografia de veio de quartzo da amostra EK-CX 61D (CX-S)	99
Fig. 7.4: Fotomicrografia de veio de quartzo da amostra EK-CX 42 (CX-S)	99
Fig. 7.5: Fotomicrografias de veio de quartzo do garimpo Areal	101
Fig. 7.6: Modo de ocorrência das inclusões fluidas do Caxias-N	104
Fig. 7.7: Modo de ocorrência das inclusões fluidas da amostra EK-CX 11D (CX-S)	106
Fig. 7.8: Modo de ocorrência das inclusões fluidas da amostra EK-CX 61D (CX-S)	108
Fig. 7.9: Modo de ocorrência das inclusões fluidas do Areal	110
Fig. 7.10: Histogramas de temperaturas de homogeneização parcial e final e de fusão do clatrato das inclusões tipos I e II do Caxias-N	114
Fig. 7.11: Histogramas de temperaturas de fusão e homogeneização parcial das inclusões tipos I e II da amostra EK-CX 11D (CX-S)	115
Fig. 7.12: Histogramas de temperaturas de fusão do clatrato e homogeneização final das inclusões tipo II da amostra EK-CX 11D (CX-S)	115
Fig. 7.13: Histogramas de temperaturas de fusão e homogeneização parcial das inclusões tipos I e II da amostra EK-CX 61D (CX-S)	117
Fig. 7.14: Histogramas de temperaturas de fusão do clatrato e homogeneização final das inclusões tipo II da amostra EK-CX 61D (CX-S)	117
Fig. 7.15: Visão conjunta das propriedades microtermométricas das inclusões tipos I e II do Caxias-S	118
Fig. 7.16: Histograma de temperatura de homogeneização parcial das inclusões tipos I e II do Areal	119
Fig. 7.17: Histogramas de temperaturas de fusão do clatrato e homogeneização final das inclusões tipo II do Areal	119

Fig. 7.18: Histograma de temperatura de fusão do eutético do Caxias e Areal	121
Fig. 7.19: Histogramas de temperaturas de fusão do gelo e homogeneização final das inclusões aquosas do Caxias-N	121
Fig. 7.20: Histogramas de temperaturas de fusão do gelo e homogeneização final das inclusões aquosas da amostra EK-CX 11D (Caxias-S)	121
Fig. 7.21: Histogramas de temperaturas de fusão do gelo e homogeneização final das inclusões aquosas da amostra EK-CX 61D (Caxias-S)	123
Fig. 7.22: Histogramas de temperaturas de fusão do gelo e homogeneização final das inclusões aquosas da amostra EK-CX 42A (Caxias-S)	123
Fig. 7.23: Visão conjunta das propriedades microtermométricas das inclusões aquosas do Caxias-S	124
Fig. 7.24: Histogramas de temperaturas de fusão do gelo e homogeneização final das inclusões aquosas do Areal	124
Fig. 7.25: Espectros Raman de CO ₂ , CH ₄ e N ₂	126
Fig. 7.26: Delimitação dos limites dos picos Raman para cálculos composicionais	128
Fig. 7.27: Diagrama ternário CO ₂ -CH ₄ -N ₂	128
Fig. 7.28: Diagramas T _f _c x (XCH ₄ + XN ₂) e Th _c x XCO ₂	133
Fig. 7.29: Diagrama de Swanenberg para densidade de inclusões portadoras de CH ₄ ..	134
Fig. 7.30: Diagrama Th _t x densidade global e Th _t x densidade do CO ₂	134
Fig. 7.31: Diagrama T _f _c x Th _c	138
Fig. 7.32: Diagrama T _f _c x Th _t	138
Fig. 7.33: Diagrama Th _t x salinidade	143
Fig. 7.34: Composição (XCO ₂) das inclusões tipos I e II em relação à temperatura de homogeneização e <i>solvus</i> para diferentes salinidades	143
Fig. 7.35: Diagrama XCO ₂ x Th _t	147
Fig. 7.36: Diagrama P-T	147
Fig. 8.1: Diagrama T x fO ₂	156
Fig. 8.2: Diagrama fO ₂ x fS ₂	156
Fig. 8.3: Diagrama fO ₂ x pH	156

LISTA DE TABELAS

Tab. 3.1: Análises químicas do microtonalito Caxias e da Suíte Tromai	43
Tab. 3.2: Análises químicas de granitóides eburneanos do oeste africano	48
Tab. 3.3: Análises químicas de xistos do Caxias	51
Tab. 3.4: Análises químicas de rochas, saprólitos e veios do Areal	55
Tab. 3.5: Química de elementos-traço de saprólitos e veios do Caxias	58
Tab. 4.1: Resumo dos dados geocronológicos do Cráton de São Luís	66
Tab. 4.2: Resultados analíticos Pb-Pb para zircões do microtonalito Caxias	69
Tab. 4.3: Resultados analíticos Rb-Sr para o microtonalito Caxias	69
Tab. 5.1: Análises químicas por microsonda das cloritas do microtonalito Caxias	82
Tab. 5.2: Parâmetros químicos das cloritas usadas na calibração de geotermômetros comparados com os das cloritas do microtonalito Caxias	88
Tab. 6.1: Tipos e significados das medidas microtermométricas	92
Tab. 7.1: Fatores de quantificação Raman	127
Tab. 7.2: Resumo dos dados composicionais obtidos por Raman	129
Tab. 7.3: Comparação entre os dados microtermométricos e Raman	130
Tab. 7.4: Composição global das inclusões carbônicas	130
Tab. 7.5: Composição global das inclusões aquo-carbônicas	130
Tab. 7.6: Resumo da composição global dos fluidos mineralizantes	137
Tab. 7.7: Resumo da composição dos fluidos aquosos	140
Tab. 8.1: Comparação entre o Caxias e Areal com mineralizações mesotermiais	164

RESUMO

Os garimpos auríferos do Caxias e Areal localizam-se na Província Aurífera do Gurupi, noroeste do Estado do Maranhão, nos domínios do Cráton de São Luís (CSL). Na região dominam os granitóides paleoproterozóicos da Suíte Tromai (ST), associados a ocorrências subordinadas do Grupo Aurizona, seqüência metavulcano-sedimentar similar aos *greenstone belts*, ambos correlacionáveis aos terrenos eburneanos e birrimianos do Cráton Oeste Africano. Os litotipos constituintes dessa área cratônica apresentam em geral pouca deformação, estando esta mais restrita a zonas de cisalhamento de pequenas dimensões. A mineralização do Areal está contida num sistema subparalelo de veios de quartzo e em seus estreitos halos hidrotermais, encaixados em saprólito do Granito Areal (GA, subdivisão da ST) sericitizado e piritizado. O depósito do Caxias encontra-se associado a uma estreita zona de cisalhamento N15-25E; subvertical e a seu envelope hidrotermal e está encaixado, em seu setor norte (CX-N), em um microtonalito hidrotermalizado (clorita, carbonato, epidoto, sericita, quartzo, pirita e esfalerita) e recortado por vênulas de quartzo e, em seu setor sul (CX-S), em xistos quartzo-sericíticos e/ou ricos em biotita e clorita, sulfetados (pirita), com foliação verticalizada e também recortados por venulação multidirecional de quartzo. Estudos petrográficos e litoquímicos sugerem que parte desses xistos, ricos em V, Cr, Co e Ni e pobres em Zr e ETR, seja ortoderivada, configurando uma alternância de metassedimentos e camadas de lavas máficas subordinadas para os xistos Aurizona. O microtonalito Caxias (MTC) é rico em Fe_2O_3 e pobre em K_2O , possui conteúdos moderados a baixos de elementos incompatíveis e padrões de ETR demonstrando enriquecimento e fracionamento dos elementos leves e ausência de anomalia de Eu, assinatura química que é similar às dos granitóides da ST e eburneanos e análoga às de granitóides metaluminosos de arcos vulcânicos modernos em ambientes de subducção. O hidrotermalismo provocou adições de K_2O , CO_2 , H_2O , S, As e Cu no MTC, H_2O , S, As (\pm Cr, Co, Ni, V) no CX-S e potassificação, sulfetação e enriquecimento em As, Sb, Mo e Br no GA. Datação por evaporação de Pb em zircões forneceu idade de 1982 ± 6 Ma para a cristalização e colocação do MTC, enquanto que a sistemática Rb-Sr nessa unidade forneceu uma idade imprecisa para o hidrotermalismo (e mineralização), entre 1800 Ma e a colocação do MTC, mas claramente restringindo o episódio ao final do Paleoproterozóico, nos estágios finais de estabilização do CSL, descartando o envolvimento do Ciclo Brasileiro. Análises de cloritas do MTC, por microsonda eletrônica, mostraram uniformidade composicional para esses minerais, caracterizados por alto conteúdo em Fe, e a geotermometria, baseada na composição química dessas cloritas, estabeleceu intervalo de temperatura entre 262 e 307°C para a sua formação. Estudos de inclusões fluidas em quartzo de veios associados às mineralizações definiram o fluido mineralizante como um fluido aquo-carbônico contendo entre 6 e 45 moles % de CO_2 , menos de 2,5 moles % de N_2 e salinidade média de 5 % peso NaCl equiv., com densidade moderada (0,7 a 1,0 g/cm³). No CX-S esse fluido foi alterado por reação com encaixantes portadoras de matéria carbonácea, adquirindo CH_4 e enriquecendo em N_2 . O campo de variação de temperaturas fornecido pelo geotermômetro das cloritas é considerado o intervalo de T de formação das mineralizações e a combinação entre esse intervalo e as isócoras de maior e menor densidade global do fluido mineralizante, limita as condições de pressão entre 1,3 e 3,5 kb para o Areal, 1,6 a 3,7 kb para o CX-N e 2,4 a 4,6 kb para o CX-S, sugerindo profundidades de formação entre 5 e 15 km, compatíveis com condições crustais de fácies xisto verde e transição rúptil-dúctil. Essas características composicionais e de P-T, o pH próximo da neutralidade e o caráter relativamente redutor ($\log fO_2$ entre -29,8 e -34,2 e $\log fS_2$ entre -10 e -11) demonstrado pelo fluido mineralizador, além da presença abundante de pirita nas rochas encaixantes e do baixo conteúdo de metais base na alteração hidrotermal, sugerem que o ouro tenha sido transportado como complexo reduzido de S, possivelmente $Au(HS)_2^-$, e que tenha sido depositado por quebra desse complexo em resposta a provável ocorrência conjunta de separação de fases, redução na atividade de H_2S por precipitação de pirita e diminuição de fO_2 por reações diversas com as encaixantes. Essas características sugerem, ainda, uma fonte metamórfica para esse fluido, a partir de reações de desidratação, desvolatilização e hidrólise de seqüências supracrustais, sem descartar contribuição magmática. Aspectos que se referem a associações litológicas, ambiência geológica, hidrotermalismo, mineralogia, estilo estrutural, posicionamento cronológico, comportamento físico-químico e origem dos fluidos formadores das mineralizações do Caxias e Areal, assemelham-se aos dos depósitos mesotermiais ou orogênicos epi a mesozonais tipo *lode* encontrados em crátons e cinturões metamórficos do Arqueano ao Cenozóico.

ABSTRACT

Caxias and Areal are small prospects situated in the São Luís Craton's (SLC) Gurupi Auriferous Province, NW-Maranhão State, northern Brazil. The geological setting comprises dominant Paleoproterozoic granitoids of the Tromai Suite (TS), with minor occurrences of coeval greenstone belt-like sequences of the Aurizona Group, both correlative to eburnean-birimian rocks of the West African Craton. Deformation in SLC's lithologies is weak, almost restricted to small-sized shear zones. Gold mineralization at Areal is hosted by a subparallel quartz vein system and its hydrothermalized halos that occurs in the saprolite of the sericitized and sulfidized Areal Granite (AG, a subdivision of the TS). Caxias gold mineralization is associated to a narrow, subvertical, NE-trending shear zone and its hydrothermal envelope. In the northern sector of this prospect (CX-N), mineralization is hosted by a small intrusion of a fine-grained tonalite with strong propylitic alteration and pyrite+sphalerite disseminations, while in the southern sector (CX-S) it is hosted by sulfidized (pyrite) quartz-sericite and chlorite-biotite schists with strong subvertical foliation. In both sectors, multidirectional quartz veining is widespread. Petrographic and chemical studies suggest that V, Cr, Co and Ni-rich and Zr and REE-poor schists are derived from mafic precursors, which were interlayered with sedimentary rocks. The microtonalite (MT) is metaluminous, Fe-rich and K-poor, has moderate to low LILE and HFSE contents and enriched and fractionated LREE pattern, without Eu anomaly. These chemical features are similar to those of the TS and of eburnean granitoids and are compatible with those of modern subduction-related volcanic arc granitoids. The hydrothermalism is characterized by introductions of K₂O, CO₂, H₂O, S, As and Cu in the MT, H₂O, S, As (\pm Cr, Co, Ni, V) in the schists, and K₂O, S, As, Sb, Mo, and Br in the AG. Single zircons Pb evaporation technique yielded an age of 1982 ± 6 Ma. for the MT's crystallization and emplacement, while Rb-Sr dating of this same rock yielded an imprecise age for the hydrothermalism (and gold deposition), between ca. 1800 Ma. and the emplacement of the MT. Notwithstanding, it places the mineralizing event to the end of the Paleoproterozoic, in the final stages of cratonization of the SLC, and rules out any influence of the Brasiliano Cycle in this episode. Microprobe analyses of chlorites from the MT showed uniform composition and a high Fe content for these minerals, and geothermometric calculations, based on the chemical composition of the chlorites, yielded an interval of 262 to 307°C to their formation. Fluid inclusions studies in quartz from veinlets associated to the mineralizations revealed a moderate bulk density (0,7 to 1,0 g/c³) low-salinity (mean 5 wt. % NaCl equiv.) aqueo-carbonic ore-bearing fluid, containing 6 to 45 mol % CO₂ and up to 2,5 mol % N₂. Only at CX-S this fluid was modified by introduction of CH₄ and enrichment in N₂ by reaction with carbonaceous wall-rocks. Bulk composition isochores combined with chlorite geothermometer bracketed T-P conditions between 262 and 307°C and between 1,3 to 3,5 kb for Areal, 1,6 to 3,7 kb for CX-N and 2,4 to 4,6 kb for CX-S. These data suggest depth of 5 to 15 km to the deposits formation, compatible with crustal conditions of greenschist metamorphism and the brittle-ductile transition. The compositional and P-T features of the mineralizing fluid, together with its near neutral pH and reduced (log f_{O_2} between -29,8 and -34,2 and log f_{S_2} between -10 and -11) character, as well as the pyrite abundance and the low base metals content showed by the hydrothermal alteration, suggest that gold was probably transported as Au(HS)₂⁻ and that its deposition occurred in response to phase separation, reduction of H₂S activity by sulfidation of the wall-rocks, and lowering of f_{O_2} due to fluid-rock interactions. Collectively, the described characteristics favour a metamorphic source for the ore-bearing fluid, via dehydration, devolatilization and hydrolysis of supracrustal rocks, without ruling out a magmatic contribution. Aspects as lithological association, geological setting, hydrothermalism, mineralogy, structural style, timing, chemical and physical behaviour and provenance of the auriferous fluid of the Caxias and Areal deposits are similar to those described for mesothermal or orogenic epi to mesozonal lode-gold deposits found in Archean to Cenozoic cratons and metamorphic belts worldwide.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações gerais e objetivos

O noroeste do Estado do Maranhão tem sido um pequeno produtor de ouro desde a segunda metade do século XVII, quase que exclusivamente através da garimpagem de depósitos aluvionares e coluvionares, com esporádica atividade empresarial. O virtual esgotamento desses tipos de jazimentos, levou os garimpeiros à busca de novos alvos, o que os conduziu à exploração dos perfis de alteração supergênica e propiciou, em muitos casos, a descoberta de mineralizações primárias, de modo similar ao que ocorreu em outras partes do país e em outros continentes.

Este é o caso do Caxias, o garimpo historicamente mais importante daquela região, em que os trabalhos garimpeiros se aprofundaram até que se chegasse à rocha dura, quando, então, tornou-se antieconômico para o tipo de trabalho rudimentar desenvolvido.

Noutros pequenos garimpos, a mineralização primária *stricto sensu* ainda não foi atingida, sendo objetos da exploração, veios de quartzo, que resistem à alteração, e seus envelopes hidrotermalizados e, agora, intemperizados. Neste grupo enquadram-se Areal, Novo Destino, Pedra de Fogo, Jaboti, Criminoso e Mina Seca da Cavala, entre outros. Em ambos os casos os trabalhos de garimpagem são intermitentes.

Algumas empresas realizaram investigações e análises preliminares em vários desses prospectos, sem que houvesse intensificação dos trabalhos exploratórios, com exceção de uma mineralização na região costeira (Aurizona), que chegou a ser avaliada por uma empresa de mineração, apresentando uma pequena reserva.

A CPRM (Serviço Geológico do Brasil) detinha, na época da realização das atividades de campo relativas a essa dissertação, alguns alvarás de pesquisa que abrangiam vários dos prospectos acima citados e desenvolveu trabalhos de mapeamento geológico, levantamento preliminar das características das mineralizações e prospecção geoquímica em áreas de jazimentos conhecidos e nos trechos interalvos. Esses trabalhos foram interrompidos, não existindo, até o presente momento, resultados analíticos disponíveis.

Com a justificativa fundamental de avançar no entendimento da tipologia e gênese das mineralizações da região, foram selecionados os garimpos Caxias e Areal, que apresentam situações geológicas diferentes, para o desenvolvimento desta dissertação de Mestrado. Para cumprir essa proposta maior, foram estabelecidos, neste trabalho, os seguintes objetivos:

- a) revisão do conhecimento geológico regional, como forma de entendimento do contexto geológico e geotectônico em que se estabeleceram as mineralizações;
- b) caracterização petrográfica, geoquímica e estrutural das encaixantes e litotipos envolvidos nas mineralizações;

- c) avaliação dos aspectos geoquímicos dos depósitos;
- d) posicionamento geocronológico das mineralizações e suas encaixantes;
- e) estudo do sistema hidrotermal fóssil gerador das mineralizações, no que concerne aos seus aspectos físico-químicos (composição, temperatura e pressão de formação, além de outros parâmetros termodinâmicos) e seus efeitos sobre as encaixantes;
- f) proposição de um modelo deposicional e genético para os depósitos estudados, envolvendo aspectos como fontes de fluidos e do ouro e mecanismos de transporte e deposição desse metal;
- g) comparação, sempre que possível, dos dados levantados nas diversas seções deste trabalho, com os encontrados na literatura;
- h) sugestão de aspectos que possam ter aplicação na exploração de depósitos similares na região.

Além da busca dos objetivos propostos, esse trabalho serviu também para o treinamento do autor em algumas técnicas analíticas usadas no estudo de mineralizações hidrotermais.

1.2 - Localização, acessos e aspectos fisiográficos e geomorfológicos

A área em que ocorrem os depósitos minerais selecionados situa-se no noroeste do Estado do Maranhão, próximo à divisa com o Estado do Pará, abrangendo parte dos municípios de Godofredo Viana e Luís Domingues, região geograficamente conhecida como Baixada Maranhense e, no meio geocientífico, como Gurupi, em alusão ao rio homônimo que limita os dois estados. Insere-se na folha Turiaçu (SA.23-V-D) do corte internacional padrão, limitando-se aproximadamente, a porção estudada, pelos paralelos 01°20' e 01°28' S e meridianos 45°53' e 45°46' W (figura 1.1).

O acesso à região pode ser feito via rodoviária, a partir de Belém, pela BR-316, que liga a capital paraense às principais capitais do nordeste brasileiro. Um trecho asfaltado de 250 km separa Belém da divisa estadual. A partir daí, segue-se por mais 25 km, pela mesma rodovia, até a localidade de Quatro Bocas, onde deve-se rumar para norte-nordeste, por cerca de 72 km de estrada revestida de cascalhos, até a cidade de Godofredo Viana, que pode servir de base para operações.

O garimpo Caxias (coordenadas geográficas: 01°24'56" S e 45°50'28" W) pode ser atingido, a partir de Godofredo Viana, pela estrada que liga esse município ao de Luís Domingues, enquanto que o garimpo Areal (coordenadas geográficas: 01°27'11" S e 45°51'18" W) situa-se junto ao povoado homônimo, localizado às margens da estrada Quatro Bocas-Godofredo Viana.

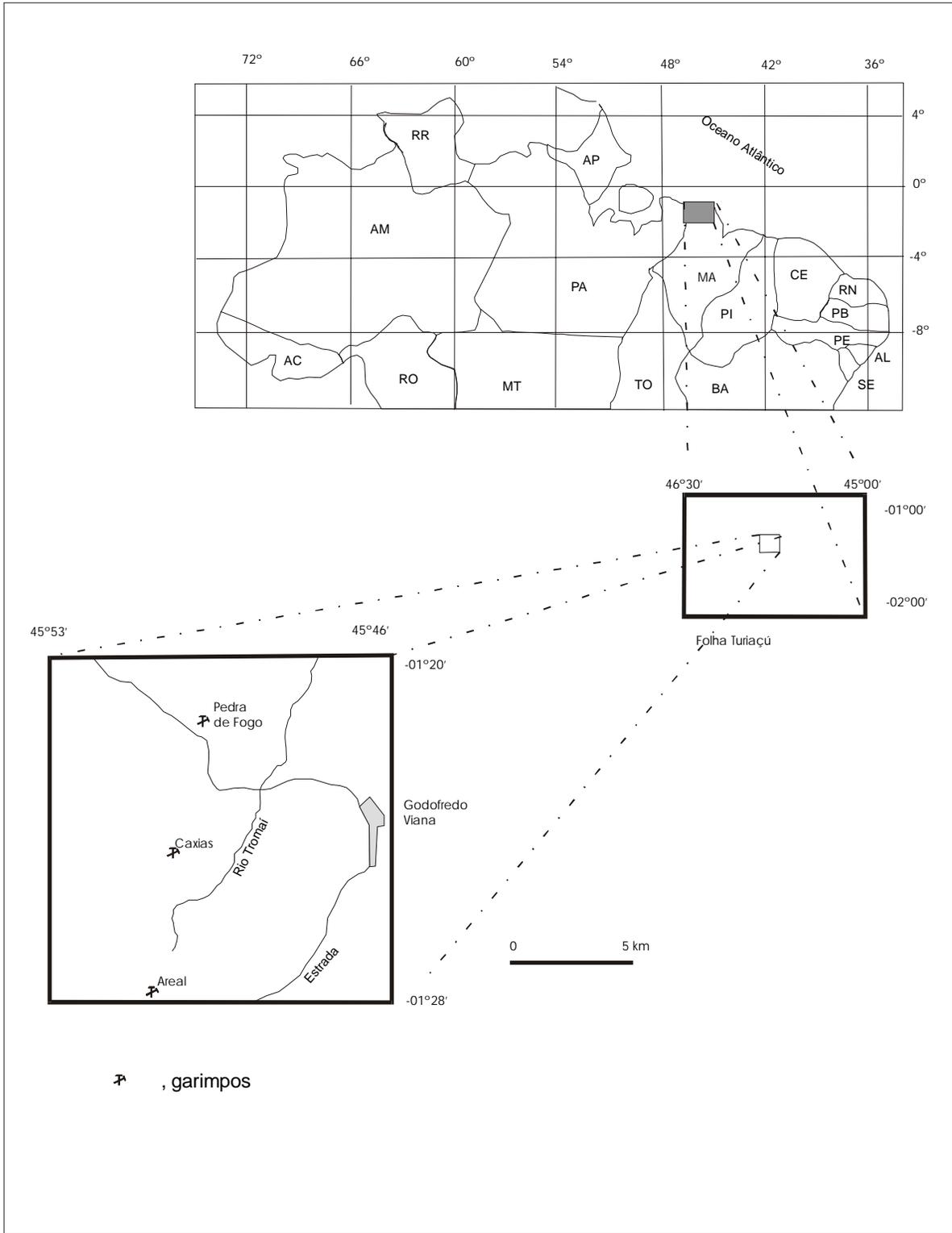


Figura 1.1: mapa de localização

O trajeto rodoviário Belém-Godofredo Viana (e ao garimpo Areal) pode ser feito durante todo o ano. Já o acesso, através de carro, ao Caxias, fica prejudicado e impraticável durante a época das chuvas, que ocorre de janeiro a junho.

As temperaturas médias variam de 26 a 32°C e a vegetação, que no passado inseria-se no contexto da floresta amazônica, constitui-se atualmente de floresta secundária, gerada pela atividade antrópica através da devastação para uso agrícola, pastoril e de reflorestamento.

A região é drenada principalmente pelos rios Tromaí e Maracaçumé, que desembocam no Oceano Atlântico, formando grandes baías sujeitas a ação das marés, e o relevo é bastante plano, moldado em estágios erosivos recentes, restando alguns platôs, testemunhos do ciclo erosivo anterior (Velhas).

1.3 - Metodologia

Para atingir os objetivos propostos, uma série de procedimentos de campo e analíticos foram adotados, além revisões bibliográficas constantes.

Os **trabalhos de campo** consistiram num rápido reconhecimento da área que abrange os jazimentos minerais estudados. Não houve mapeamento geológico sistemático em uma área limitada, apenas visitas às escassas exposições existentes na região, tendo os trabalhos se concentrado nas escavações de garimpos, através da descrição das características dessas mineralizações, e em poucos afloramentos esparsos.

Em se tratando de garimpos, nos quais a lavra é feita de modo rudimentar (embora não se possa considerar a utilização de desmonte hidráulico, explosivos e martelos pneumáticos para desmonte de rocha como métodos inteiramente rudimentares), não se pôde contar com amostras de testemunhos de sondagens. Assim, nessa etapa foram obtidos os dados geológicos e estruturais e coletadas amostras superficiais representativas de veios, minério, rochas e saprólitos, bem como recuperadas amostras de um antigo *shaft*, que se encontrava soterrado à época do levantamento de campo.

De posse das amostras coletadas na fase de campo, foram efetivados os **trabalhos de laboratório** para a obtenção dos demais dados necessários ao atendimento dos objetivos propostos. Inicialmente foram efetivadas a petrografia e calcografia, para o entendimento dos litotipos e do hidrotermalismo associados às mineralizações. Esses estudos foram realizados, pelo autor, na CPRM em Belém, com utilização de microscópio petrográfico comum Zeiss.

Rochas, minério e veios, foram caracterizados quimicamente com análise de elementos maiores e traços. Estas análises foram parcialmente produzidas pelo Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e parcialmente pelo Activation Laboratories Ltd., do Canadá.

A caracterização dos fluidos mineralizantes se deu através de estudo de inclusões fluidas, envolvendo microtermometria e espectroscopia Raman. As análises microtermométricas foram obtidas em instrumentais das Universidades Federais do Rio Grande do Sul (UFRGS) e do Pará (UFPA), e no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), em Belo Horizonte. Neste centro foi realizado, previamente, um estágio introdutório ao estudo de inclusões e utilização do equipamento. Também em Belo Horizonte foram feitas as análises espectroscópicas Raman no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Para o posicionamento geocronológico da mineralização do garimpo Caxias e de sua encaixante, foram datadas amostras das mesmas no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso), através dos métodos Rb-Sr (em minerais e rocha total) e Pb-Pb (em zircões e piratas).

Análises químicas de cloritas, para geotermometria, foram obtidas com microsonda eletrônica no Departamento de Física da UFRGS.

Maiores detalhes sobre os procedimentos e condições analíticas adotados encontram-se nos capítulos específicos em que os métodos empregados são abordados.

2 - CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOTECTÔNICO E CARACTERÍSTICAS DAS MINERALIZAÇÕES

2.1 – Geologia regional

A Província Mineral do Gurupi ocupa a porção noroeste do Estado do Maranhão e nordeste do Estado do Pará. Nesta região são reconhecidas três grandes unidades geotectônicas: uma área cratônica, uma zona móvel e coberturas sedimentares (figura 2.1).

A área cratônica corresponde à Plataforma de São Luís (Almeida, 1967 *apud* Schobbenhaus, 1984), ou Cráton de São Luís (Hurley *et al.*, 1967; Cordani *et al.*, 1968; Almeida *et al.*, 1976), ou, ainda, Terreno Granito-*Greenstone* do Noroeste do Maranhão (Pastana, 1995).

O **Cráton de São Luís** constitui um domínio em que se distinguem rochas de embasamento (gnaisses, migmatitos, metagranitóides e anfibolitos), conjuntos de supracrustais metavulcano-sedimentares em que predominam rochas paraderivadas e extensa granitogênese com algum vulcanismo ácido-intermediário associado. Este domínio cratônico comportou-se de maneira estável desde o Transamazônico (cerca de 2.0 Ga), como atestam datações por sistemáticas diversas (K-Ar, Rb-Sr, Pb-Pb), realizadas nas várias suítes granitóides geradas nas fases finais de cratonização (Hurley, *et al.*, 1967; Almeida *et al.*, 1968; Cordani *et al.*, 1968; Almaraz & Cordani, 1969; Gaudette *et al.*, 1996).

Diversas interpretações evolutivas têm sido sugeridas por diferentes autores para o Cráton de São Luís. Hasui *et al.* (1984) consideram-no uma entidade possivelmente arqueana que sofreu retrabalhamento crustal durante o Paleoproterozóico. Entretanto, mesmo sendo pequeno o número de datações radiométricas aí realizadas, nenhuma assinatura arqueana foi, até agora, encontrada.

Abreu (1990) e Pastana (1995) vislumbram uma evolução do tipo terreno granito-*greenstone*, o que é questionado por Costa & Ricci (1995), os quais argumentam que a larga predominância de metassedimentos em relação a rochas ortoderivadas, a virtual ausência de formações ferríferas e a forma não alongada com que se distribuem as seqüências supracrustais, seriam diferenças significativas em relação aos *greenstone belts* arqueanos. Esses mesmos autores recorrem à Tectônica de Placas, considerando o Cráton de São Luís um microcontinente ou arco magmático amalgamado tectonicamente ao Cráton Oeste Africano, no Paleoproterozóico.

A idéia de correlação entre os crátons de São Luís e Oeste Africano tem se mostrado bastante consistente (em reconstruções paleogeográficas pré-deriva, o Cráton de São Luís justapõe-se ao Escudo Man, que faz parte do Cráton Oeste Africano. Figura 2.2). Há décadas, argumentos de caráter litológico, estratigráfico, estrutural, geofísico,

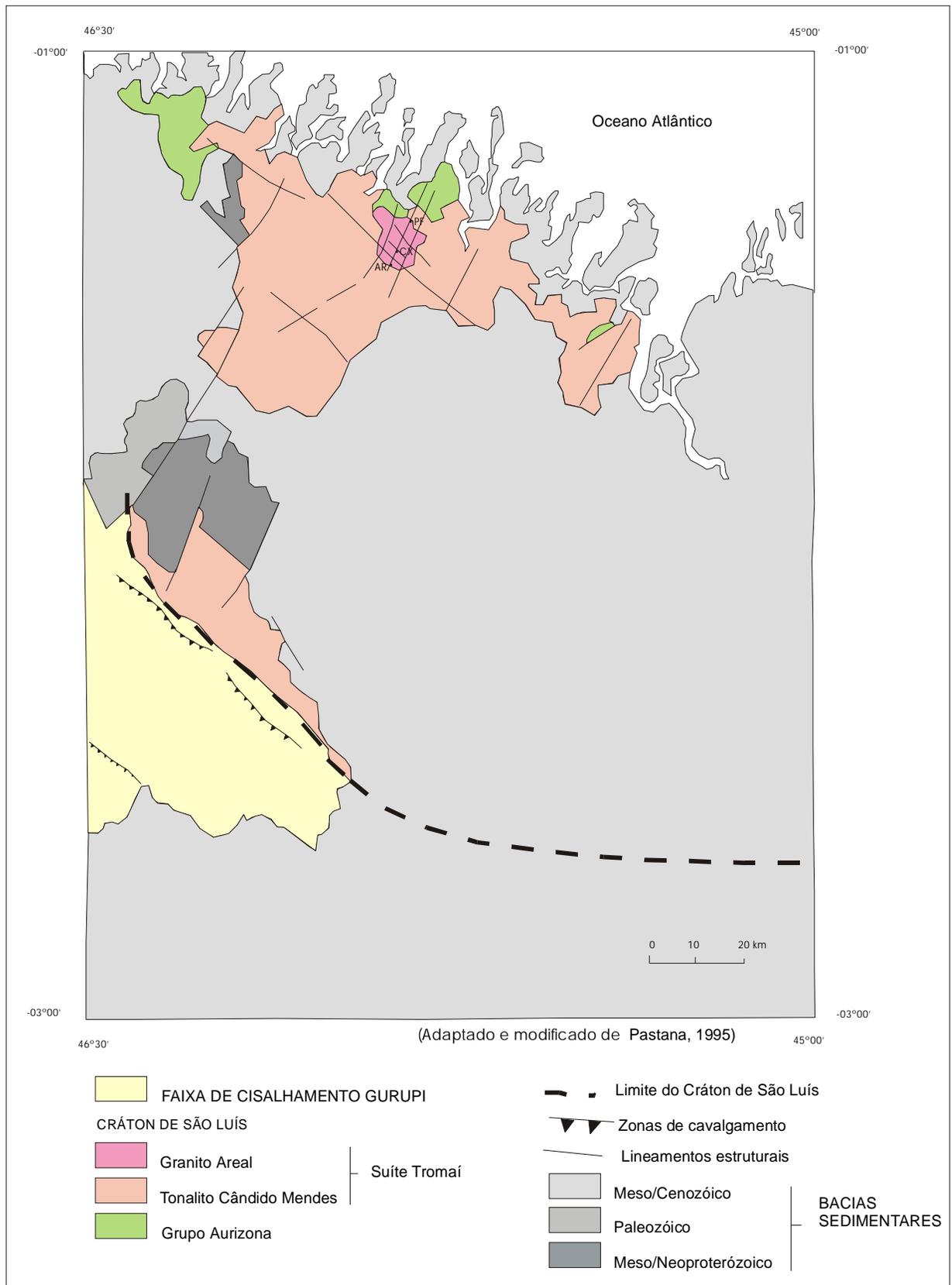


Figura 2.1: Unidades geotectônicas e mapa geológico regional, com a localização dos garimpos Caxias (CX), Areal (AR) e Pedra de Fogo (PF).

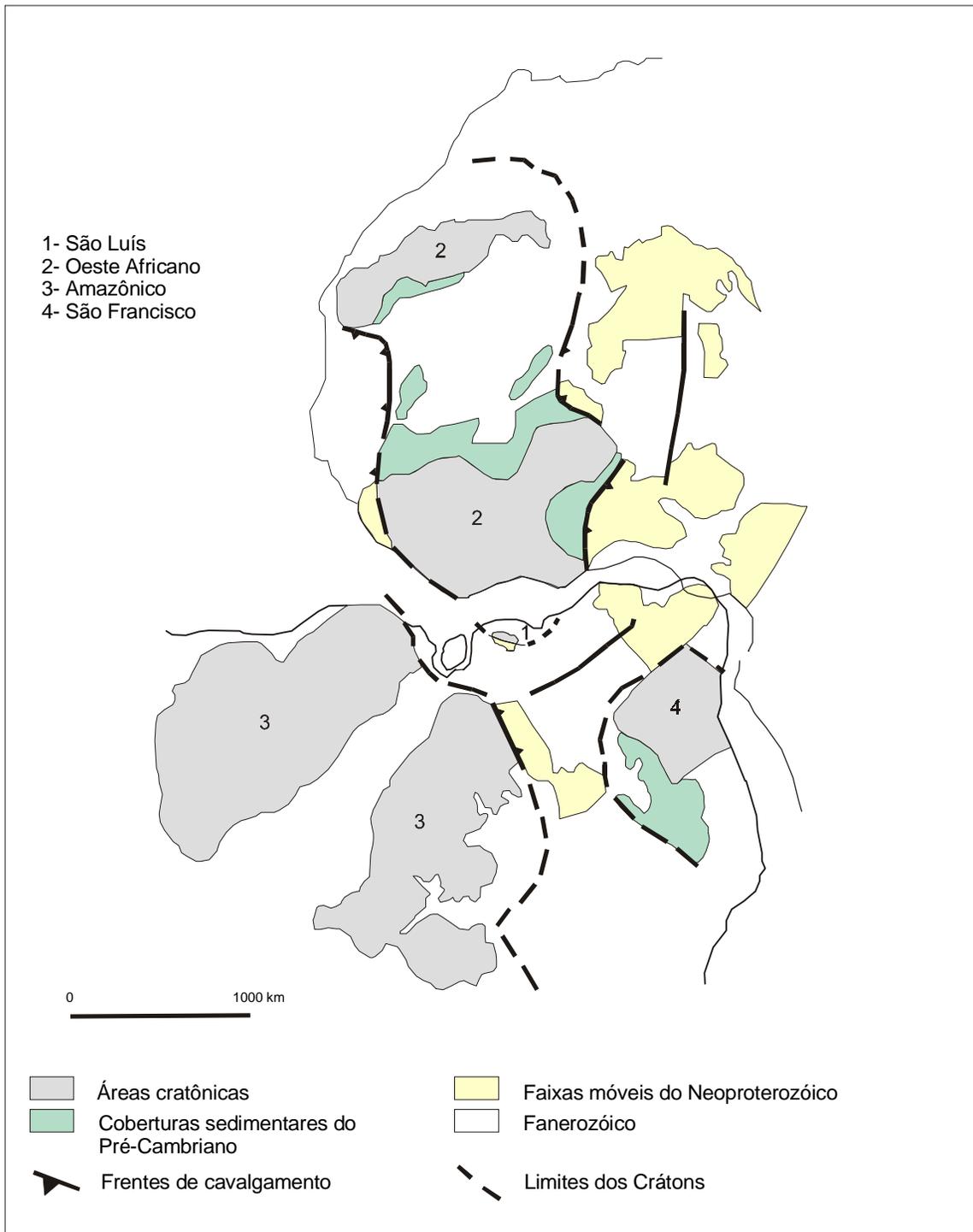


Figura 2.2: Representação esquemática das principais unidades geotectônicas do norte-nordeste da América do Sul e do oeste da África. Modificado de Lesquer *et al.* (1984) e Abreu (1990).

geocronológico e metalogenético (este não tão evidente, talvez devido à carência de estudos no lado brasileiro), têm sido usados na tentativa de se mostrar essa ligação pretérita entre os dois crátons.

As principais comparações se dão entre as unidades brasileiras e os terrenos birrimianos que ocorrem em Gana (principalmente), Costa do Marfim, Burkina Faso e Mali, tendo sido reconhecidos também no Senegal, Mauritânia e Niger. O Sistema Birrimiano, de idade Paleoproterozóica, compõe a maior parte do Escudo Man, entidade com porções arqueanas e paleoproterozóicas, e consiste numa série de cinturões sedimentares/vulcanoclásticos e vulcânicos alternados, orientados segundo NE-SW, intrudidos, respectivamente, por granitóides tipo *Cape Coast* e *Dixcove*, penecontemporâneos, além de granitóides potássicos tardios (Leube *et al.*, 1990; Eisenlohr & Hirdes, 1992; Taylor *et al.*, 1992). Esses terrenos representariam um episódio de acreção crustal juvenil paleoproterozóico, durante o Ciclo Eburneano (Abouchami *et al.*, 1990; Davis *et al.*, 1994), e foram tomados como exemplos de *greenstone belts* proterozóicos (Windley, 1977; Condie, 1982; Smith, 1992).

Hurley *et al.* (1967), fundamentados em bases geocronológicas, observaram que os limites das idades radiométricas entre as rochas transamazônicas do Cráton de São Luís (cerca de 2.0 Ga) e as rochas mais jovens, brasilianas, das zonas móveis que o bordejam, correspondiam aos limites entre as unidades eburneanas e pan-africanas, respectivamente, do oeste da África. Propuseram, assim, que o Cráton de São Luís representasse um fragmento do Cráton Oeste Africano, deste separado quando da abertura do Oceano Atlântico.

Dados estruturais e gravimétricos foram utilizados por Lesquer *et al.* (1984), Abreu & Lesquer (1985) e Abreu (1990), que visualizaram dois tipos distintos de unidades geotectônicas: áreas estabilizadas no final do Paleoproterozóico/início do Mesoproterozóico, que seriam representadas pelos crátons Oeste Africano, São Luís e Amazônico; e áreas adjacentes aos crátons, cuja instabilidade teria prosseguido até o Fanerozóico, aí sendo incluídas as diversas zonas móveis pan-africanas e brasilianas.

Poucos autores discordam dessa correlação, como Cohen & Gibbs (1989) que preferem considerar o Cráton de São Luís como sendo a porção nordeste do Cráton Amazônico, com o qual manteria maiores similaridades estruturais e paleomagnéticas.

A zona móvel que bordeja a porção sul-sudoeste do cráton, corresponde à **Faixa de Cisalhamento Gurupi**. Essa unidade geotectônica tem sido alvo de debates maiores no que concerne à sua evolução, idade, posicionamento, inserção e retirada de algumas unidades estratigráficas, bem como quanto às suas dimensões e denominação.

Foi primeiramente chamada de Faixa de Cisalhamento/Orógeno Gurupi por Almeida, 1967 (*apud* Costa *et al.*, 1996) e Cinturão Gurupi por Almeida *et al.* (1976), que a relacionam, com dúvidas, ao Ciclo Brasileiro.

Hasui *et al.* (1984) a definiram como Faixa de Cisalhamento Tentugal, que teria influenciado a estruturação regional no Neoproterozóico.

Abreu & Lesquer (1985) a denominaram Zona de Cisalhamento Tentugal, de atividade brasileira, enquanto Pastana *et al.* (1994) optaram pela denominação Cinturão de Cisalhamento Chega Tudo.

Abreu (1990) e Pastana (1995) a redefinem como Cinturão de Cisalhamento Tentugal, atribuindo sua atividade, respectivamente, ao Neoproterozóico e Paleoproterozóico. Este último autor descreve sua estruturação em dois domínios (estágios evolutivos), gerados em regime tectônico compressivo oblíquo: um sistema imbricado, mais antigo, constituído por sistemas de cavalgamento e um sistema transcorrente sinistral, mais jovem, que teria permitido o *escape lateral de massas rochosas comprimidas*.

Costa & Ricci (1995) sugerem a denominação Faixa de Cisalhamento Gurupi e Costa *et al.* (1996) atribuem ao Neoproterozóico a atividade geradora do que denominam Orógeno Gurupi, compartimentando-o em um domínio externo, transicional entre a área cratônica e o domínio interno, este constituído por sistemas de cavalgamento em que o metamorfismo teria atingido até a fácies epidoto-anfibolito.

Por último, Costa & Hasui (1997) consideram o Cinturão de Cisalhamento Gurupi como o demarcador da zona de articulação entre os blocos crustais (paleoplacas) Belém e São Luís.

Esta unidade, em termos evolutivos, geográficos e geocronológicos, tem sido correlacionada às faixas brasileiras Médio Coreaú e Araguaia e pan-africanas Farusiana, Daomeana, Rockeliana e Mauritaniana (Abreu, 1990; Costa *et al.* 1996).

A terceira entidade geotectônica, **Bacias Sedimentares**, foi descrita por Pastana (1995), que distinguiu três unidades: Bacias do Proterozóico Médio/Superior (Igarapé de Areia); Bacia Paleozóica, representada pela sinéclise do Parnaíba; e Bacias Meso-Cenozóicas, representadas pelas bacias São Luís e Bragança-Viseu.

2.2 - Geologia local

A área estudada está inserida no contexto do Cráton de São Luís e nas imediações das mineralizações auríferas que serão abordadas, ocorrem rochas atribuídas à Suíte Tromai e ao Grupo Aurizona, ambas definidas por Pastana (1995).

O Grupo Aurizona foi caracterizado como uma seqüência vulcano-sedimentar do tipo *greenstone belt*, metamorfizada na fácies xisto verde e, localmente, anfibolito baixo, constituída por xistos diversos (manganesíferos, sericíticos, cloríticos), metachert, filitos, quartzitos, formação ferrífera e rochas metamáficas e metaultramáficas.

A Suíte Tromai é composta por intrusões batolíticas polifásicas de granitóides tonalíticos e trondhjemíticos, com subordinados termos graníticos a granodioríticos e vulcânicas dacíticas e riodacíticas associadas. Com base em características petrográficas,

litoquímicas e fotointerpretativas, Pastana (1995) subdivide esta unidade em Tonalito Cândido Mendes (predominante) e Granito Areal (em geral sienogranitos e monzogranitos).

Ainda segundo este autor, essas unidades estariam localmente afetadas por zonas de cisalhamento de pequeno porte, relacionadas a uma fase transpressiva relativa à movimentação transcorrente que se desenvolveu quando da implantação do Cinturão de Cisalhamento Tentugal (Faixa de Cisalhamento Gurupi) que bordeja o cráton.

Num trabalho de maior detalhe, voltado ao entendimento do contexto geológico-estrutural das encaixantes das mineralizações da região, Leão Neto (1993) individualizou informalmente três unidades: granitóide Tromai-Areal, vulcânicas e piroclásticas Pedra de Fogo e unidade Caxias, encaixantes, respectivamente, das mineralizações dos garimpos Areal, Pedra de Fogo e Caxias.

O granitóide Tromai-Areal compõe-se de monzogranitos a tonalitos afetados por zonas de cisalhamento discretas, as vulcânicas e piroclásticas Pedra de Fogo de xistos finos (que representariam lavas pretéritas) e rochas fragmentárias (aglomerados vulcânicos e tufos), enquanto que a unidade Caxias é constituída por um microtonalito afetado por hidrotermalismo.

Sugere esse último autor que as rochas Pedra de Fogo e o tonalito Caxias façam parte do *greenstone belt*, o último na forma de um plúton subvulcânico, ou representando lavas intermediárias hidrotermalizadas, não fazendo parte, portanto, do Tonalito Cândido Mendes descrito por Pastana (1995).

A lateritização é um fenômeno generalizado na região e a topografia é bastante plana. Esses fatores fazem com que a existência de afloramentos de rocha fresca sejam bastante escassos, quase que restritos às escavações de garimpos, o que implica também no fato de que a visualização da continuidade lateral das unidades é dificultada.

Conforme apontado no capítulo introdutório, não foi realizado mapeamento sistemático, sendo apresentado aqui um esboço da geologia local, com base nas descrições de alguns poucos afloramentos encontrados e informações de Leão Neto (1993) (figura 2.3).

2.3 - Garimpo Areal

Localizado nas imediações da vila homônima, o garimpo Areal é uma ocorrência aurífera bastante modesta, trabalhada esporadicamente e de forma manual. Consiste em uma série subparalela (N45°W;50°NE) de veios de quartzo leitoso encaixados em granitóide.

A garimpagem tem sido realizada em colúvios e nos saprólitos em torno dos veios de quartzo preservados, não tendo sido ainda atingida a mineralização primária *stricto sensu*. Observa-se que os veios de quartzo apresentam moldes de mineral cúbico, provavelmente pirita, no contato com a encaixante. Em torno dos veios, mesmo no saprólito, ainda é

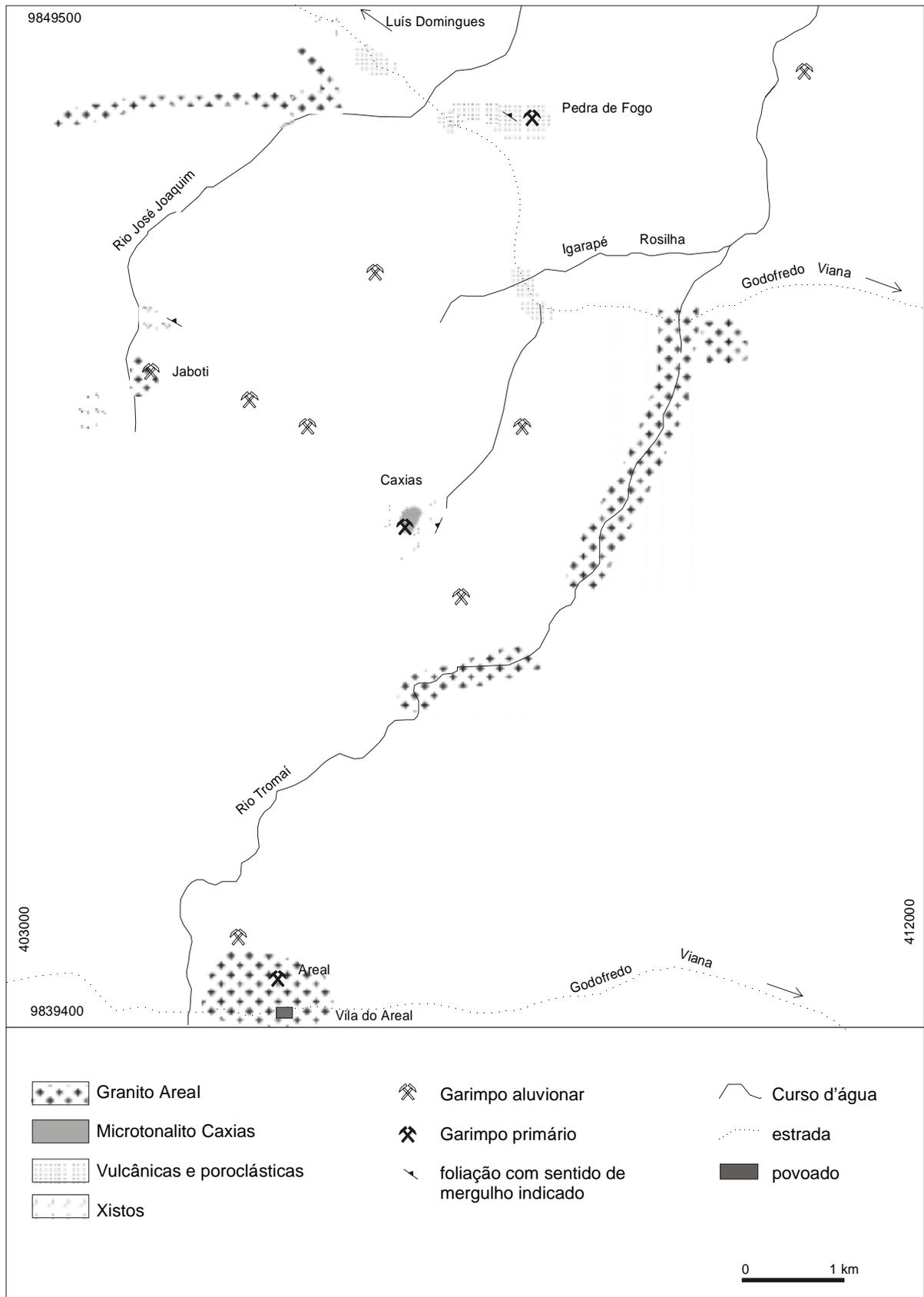


Figura 2.3: Esboço da geologia do perímetro envolvendo os garimpos Caxias, Areal e Pedra de Fogo. Reconhecimento feito neste estudo, composto com informações de Leão Neto (1993) para o rio Tromai e norte do rio José Joaquim.

possível verificar-se a extensão centimétrica a decimétrica da alteração hidrotermal original, marcada pela presença abundante de sericita. Esses halos são também enriquecidos em ouro (figura 2.4).

O sienogranito (localmente monzogranito) encaixante é uma rocha equigranular média e estruturalmente maciça. Mineralogicamente é constituído por quartzo, feldspatos, biotita e acessórios. A fase dominante é o microclínio, intersticial e anédrico, mostrando alguma alteração para epidoto e sericita. O quartzo apresenta-se intersticial, xenomórfico, mas com bordas suavizadas e extinção ondulante muito leve (figura 2.5a). O plagioclásio é subédrico, quase sempre apresentando alguma alteração para epidoto, sericita e argilas, estando às vezes zonado (núcleo fortemente alterado e bordas límpidas).

A biotita é volumetricamente subordinada. Em geral ocorre em pequenos grupamentos, associada a minerais opacos e encontra-se alterada, em maior ou menor grau, para clorita e, localmente, sericita.

Epidoto, sericita e algum carbonato ocorrem como minerais de alteração hidrotermal. Quando afetada por um hidrotermalismo mais forte, próximo à zona mineralizada, a rocha apresenta forte sericitização e alguma carbonatização e epidotização dos feldspatos (figura 2.5b).

Entre os minerais opacos, observados em seções polidas, há dominância de pirita cúbica, ocorrendo também magnetita subordinada. Em um veio de quartzo analisado, observou-se apenas a presença de pirita, amarela, anédrica a euédrica, medindo até 1,2 mm, mostrando maior ou menor grau de alteração (limonita?). Os cristais ocorrem geralmente agrupados, ou como disseminações de cristais minúsculos. Não são observados efeitos de deformação no sulfeto e o quartzo do veio está pouco fraturado.

2.4 - Garimpo Caxias

2.4.1 - Características gerais

A região do garimpo Caxias possui topografia um pouco acidentada, formada por um platô laterítico espesso (> 30 m) e truncado no nível do saprólito (figura 2.6), sendo esse material alterado o principal alvo de garimpagem durante décadas. Mas, aqui, a mineralização primária foi atingida pelo trabalho garimpeiro.

Dois situações são encontradas nesse garimpo, em seus setores norte e sul (figura 2.7). Na porção norte (Caxias-N), a escavação de uma galeria permitiu acesso à mineralização primária, que encontra-se associada ao já referido tonalito fino hidrotermalizado e recortado por vênulas de quartzo (figura 2.8).

Leão Neto (1993) descreve essa mineralização como relacionada a uma estreita zona de cisalhamento rúptil-dúctil no microtonalito, com 20 cm de espessura e atitude N15°E;65°SE, contendo veios de quartzo irregulares, ricos em ouro, pirita e arsenopirita e

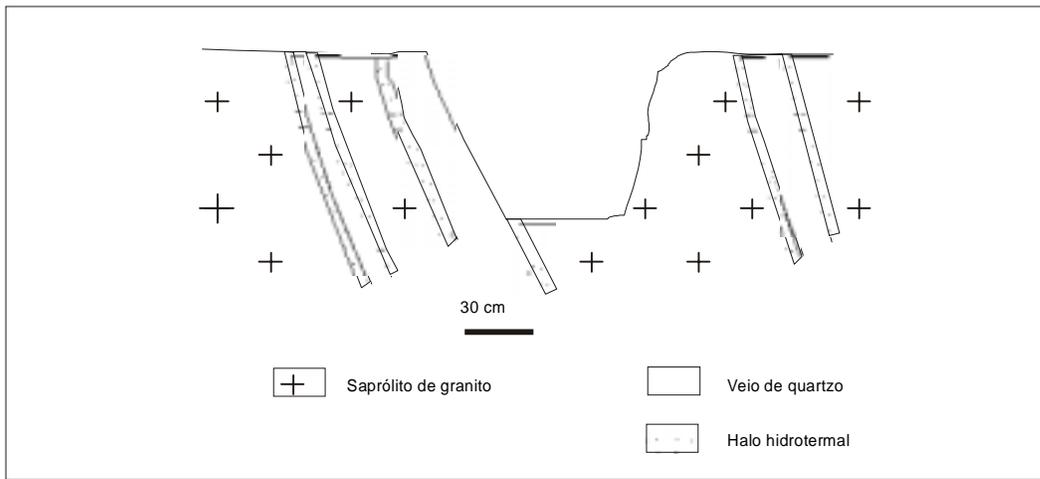


Figura 2.4: Esboço da mineralização aurífera do garimpo Areal.



a

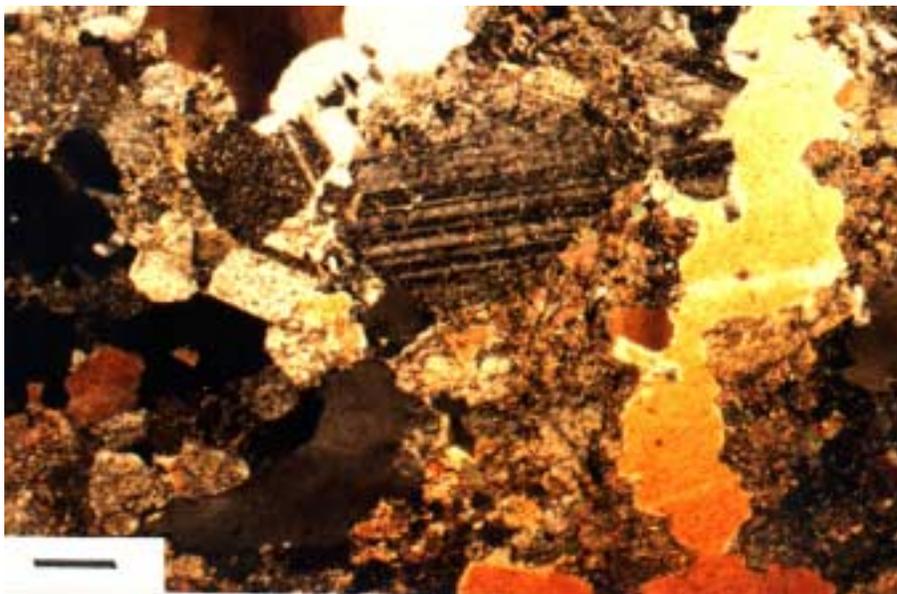
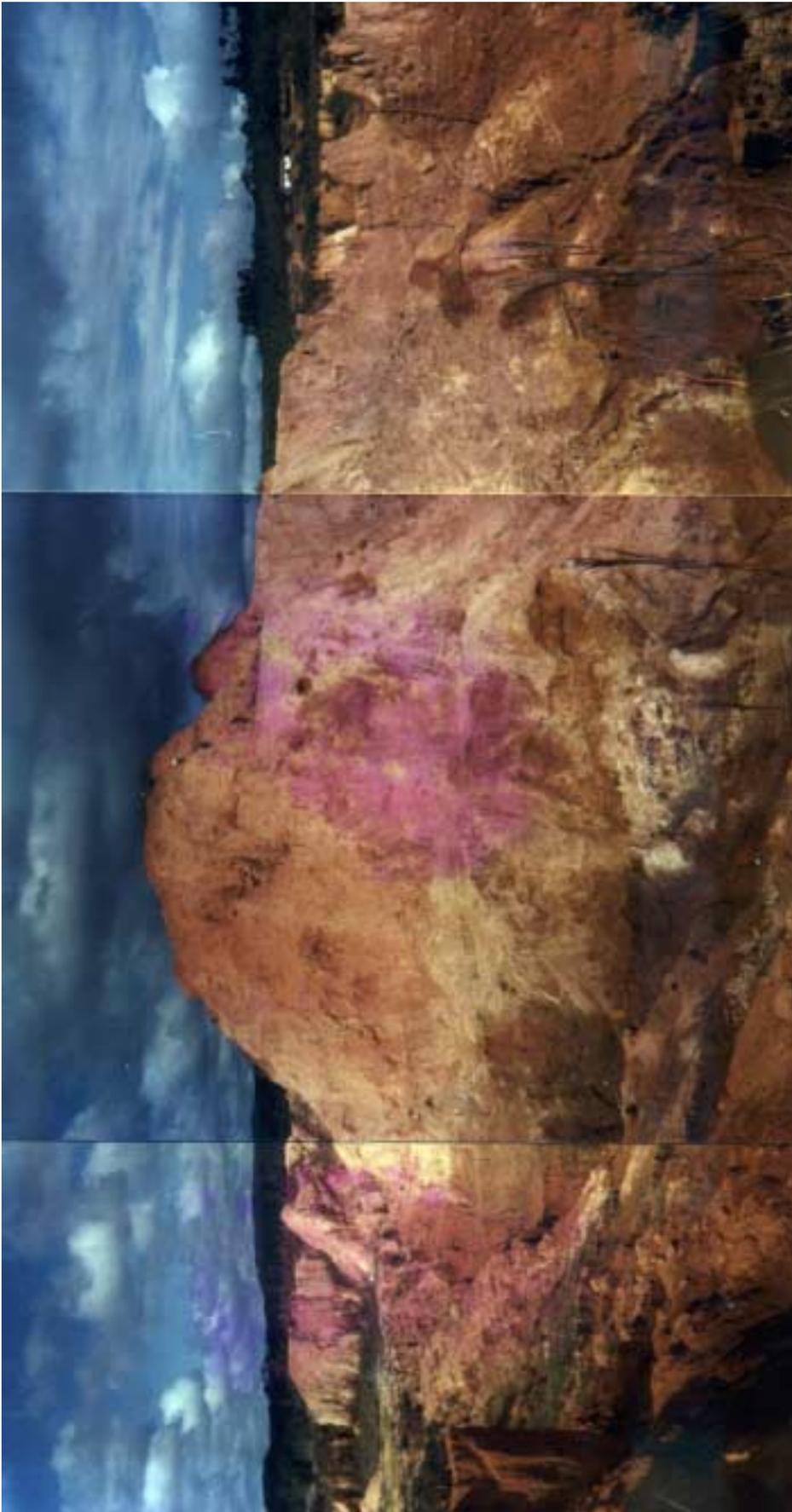


Figura 2.5: Fotomicrografias do granitóide Areal inalterado (a) e hidrotermalizado (b). Comprimento das barras: 0,4 mm



Fiura 2.6: vista geral do garimpo Caxias.

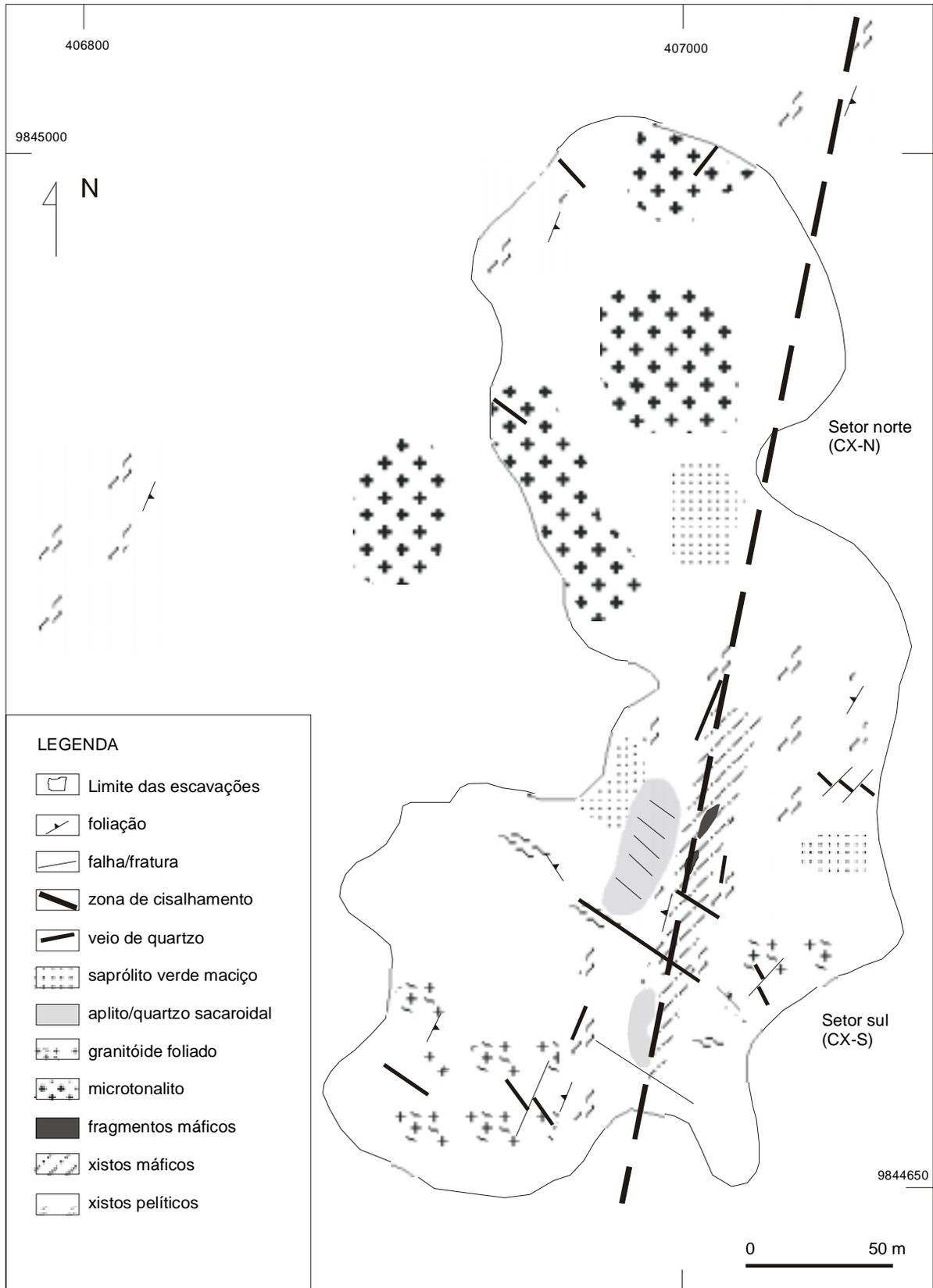


Figura 2.7: Esboço geológico do garimpo Caxias.



Figura 2.8: Vista da galeria escavada no microtonalito Caxias, mostrando as venulações irregulares de quartzo, subverticais (foto superior) e subhorizontais (foto inferior). Comprimento da barra: 30 cm.

envolvida por um envelope hidrotermal de 60 cm, também portador de ouro e sulfetos. Faixas ultramáficas e pegmatóides irregulares também fariam parte do contexto da mineralização

A extensão areal desse corpo é desconhecida, uma vez que não foram encontrados afloramentos do mesmo, nem há trabalhos de sondagem para a sua delimitação. Entretanto, estima-se que trata-se de um corpo subvulcânico (conforme sugerido por Leão Neto, 1993) de dimensões modestas (pouco mais de uma centena de metros de comprimento, por algumas dezenas de metros de largura), visto que boa parte dos saprólitos aflorantes nessa região do garimpo derivam de outros litotipos.

Nesse setor, além dos saprólitos maciços róseos e amarelados, derivados de granitóide (do microtonalito) e recortados por veios de quartzo, há afloramento de rochas quartzo-sericíticas alteradas, com marcante xistosidade.

No setor sul (Caxias-S) os trabalhos são mais superficiais, realizados em diversos níveis do perfil laterítico, desde o horizonte concrecionário superior, passando por saprólitos que guardam perfeitamente a estrutura dos protólitos, chegando até a rochas preservadas do intemperismo. Nesta parte do garimpo a mineralização encontra-se disseminada em estreitas zonas de cisalhamento que afetam granitóides e xistos e em seus envelopes hidrotermais, todos cortados por abundante venulação multidirecional de quartzo.

A complexidade litológica aí é maior, o que é comum em áreas mineralizadas. Os xistos são as rochas dominantes, são muito micáceos e variavelmente quartzosos, formando possíveis lentes ou camadas com xistosidade bastante pronunciada segundo duas direções diferentes (NE e NW).

Encontram-se em contato não definido com granitóide (tipo Areal, ou o próprio microtonalito) às vezes porfirítico, deformado e intemperizado e apresentam bolsões métricos de granitóide sacaroidal envolvido (contornado) pela xistosidade.

Contém também fragmentos (enclaves) preto-esverdeados, bastante litificados e com dimensões até decimétricas, de rochas metamáficas (hornblenda-gabros, finos a médios, metamorfizados, ou metabasaltos grosseiros).

Afloram também saprólitos maciços, com colorações verde, ocre e roxa, bastante argilosos, que podem refletir diferentes halos de alteração hidrotermal, cujos protólitos não puderam ser identificados.

Do mesmo modo que ocorre no setor norte, também aqui não foi possível a verificação exata da extensão lateral das rochas aflorantes, principalmente para leste, onde não há escavações. Para oeste, numa distância um pouco maior do que 100 metros, volta a ocorrer o mesmo xisto, verde e argiloso, recortado por veios de quartzo possantes e cisalhados.

2.4.2 – Petrografia

2.4.2.1 – Microtonalito Caxias

Em escala mesoscópica, o microtonalito Caxias, quando menos alterado, é aparentemente maciço, tem coloração cinza esverdeado e textura equigranular fina (figura 2.9). Alterado é verde, mostra sutil orientação dos minerais máficos, é recortado por vênulas de quartzo e microvênulas de carbonato e possui disseminações de pirita (figura 2.10).

Ao microscópio, em sua porção menos hidrotermalizada, o microtonalito apresenta cristais de quartzo geralmente límpidos, mais grosseiros, xenomórficos, com extinção ondulante variável, mas em geral suave, e pouco fraturado, compondo aproximadamente 25% do volume da rocha (figura 2.11).

O plagioclásio é a fase dominante (35%) e ocorre como cristais prismáticos subidiomórficos, às vezes maclados, mostrando essas maclas um leve encurvamento. É recoberto por finas palhetas idiomórficas de sericita, produto de alteração, freqüentemente em continuidade óptica (crescimento ao longo dos planos cristalográficos do hospedeiro). De ocorrência mais restrita (7% do volume da rocha), o feldspato alcalino apresenta-se subédrico e com alterações semelhantes às do plagioclásio.

A biotita é volumetricamente importante (21%) e ocorre sob a forma de palhetas alongadas, pleocróicas entre o marrom pálido e o verde, freqüentemente cloritizadas. Não apresenta orientação, mas distribuição randômica (figura 2.12).

Entre os acessórios, o epidoto é o mineral mais abundante, chegando a compor 8% do volume total da rocha. Mostra-se sob a forma de cristais grosseiros, xenomórficos (raramente subidiomórficos) arredondados e dispersos, associado a biotita e sericita. Ocorrem também muitos cristais finos, produtos da alteração dos feldspatos. Sericita/muscovita ocorrem normalmente em finas palhetas subidiomórficas a idiomórficas, resultantes da alteração do plagioclásio, e ocupam até 2% do volume da rocha.

Opacos (pirita, 2% do volume) de hábito cúbico ocorrem disseminados na rocha, enquanto apatita (inclusa nos feldspatos) e zircão comparecem apenas como traços.

Quando fortemente hidrotermalizado, o microtonalito apresenta-se com granulação aparentemente mais fina e com a mineralogia ígnea fortemente pseudomorfisada. O plagioclásio é apenas reliquiar, mostrando-se quase que completamente tomado por carbonato, sericita e epidoto, estando apenas localmente preservado (figura 2.13), enquanto que o feldspato alcalino não é mais encontrado (figura 2.14).

A clorita, com grande distribuição na amostra, uma vez que substituiu toda a biotita, ocorre como pequenos cristais alongados e grosseiramente orientados, incolores até verde



Figura 2.9: Amostra EK-CX 47 do microtonalito Caxias, mostrando seu aspecto equigranular.



Figura 2.10: Microtonalito Caxias hidrotermalizado (EK-CX 65), cortado por vênula de quartzo. As paredes da vênula encontram-se descoloridas pelo efeito hidrotermal.

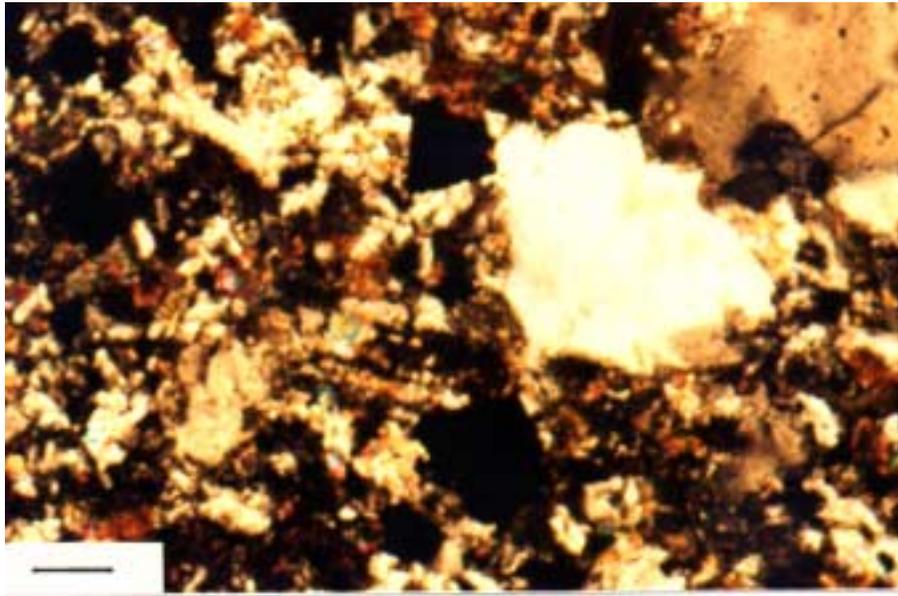


Figura 2.11: Fotomicrografia do microtonalito Caxias menos alterado (EK-CX 47). Nicóis cruzados. Comprimento da barra 0,2 mm.

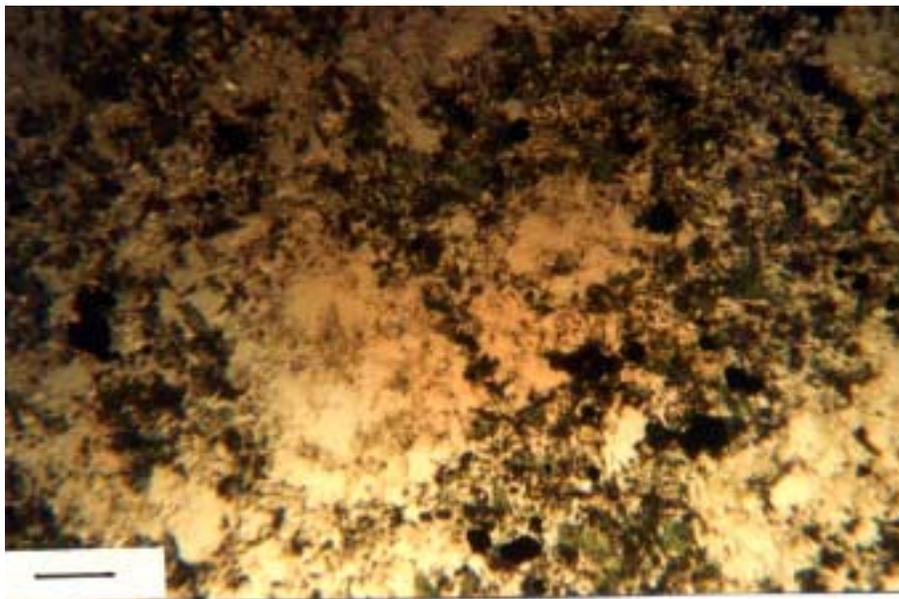


Figura 2.12: Fotomicrografia do microtonalito Caxias menos alterado, mostrando a distribuição randômica da biotita, já com alguma cloritização. Luz natural. Escala da barra: 0,4 mm.



Figura 2.13: Fotomicrografia do microtonalito Caxias hidrotermalizado (EK-CX 65), mostrando a preservação local do plagioclásio. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,2 mm.

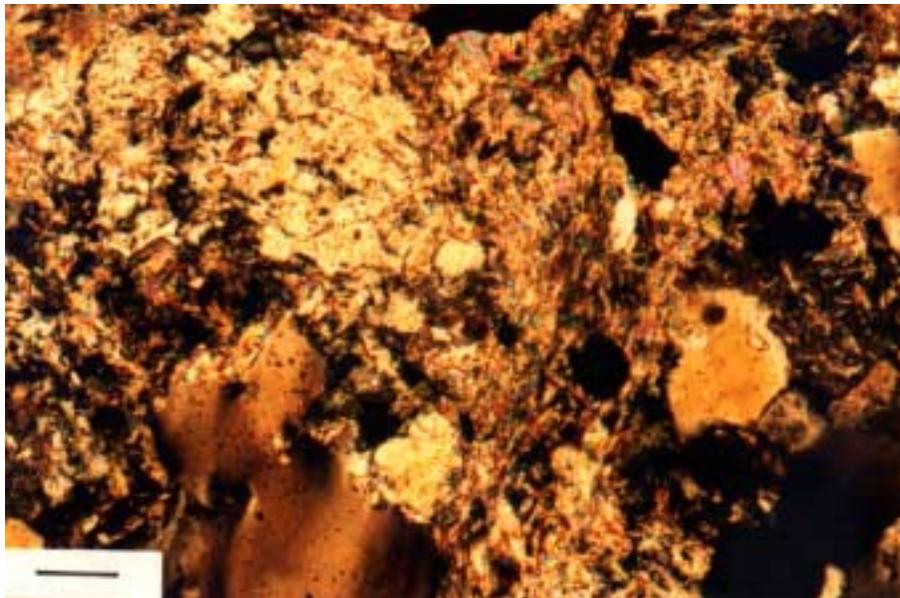


Figura 2.14: Fotomicrografia do microtonalito hidrotermalizado (EK-CX 65), mostrando a completa obliteração dos feldspatos. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,2 mm.

oliva. Associa-se freqüentemente com a pirita, às vezes ocorrendo de forma intercrescida com a mesma, sem mostrar, entretanto, texturas de substituição.

O quartzo, de granulação fina, distribui-se conjuntamente com uma fina massa de carbonato, clorita, sericita e pirita (figuras 2.14 e 2.15). Essa massa mostra leve orientação, principalmente na forma de alongamento dos cristais de clorita. Cristais prismáticos de apatita, relativamente abundantes, e pequenos cristais de epidoto encontram-se dispersos por toda a rocha.

Quartzo e carbonato ocorrem também numa geração mais tardia, sob a forma de vênulas e microvênulas, respectivamente, que seccionam a sutil orientação da rocha. Esse quartzo possui extinção ondulante mais forte, mostra-se fraturado e já desenvolvendo alguma fragmentação de bordas e formação de subgrãos, sendo cortado pelas microvênulas de carbonato (figura 2.16), com ou sem pirita.

A sutil orientação demonstrada pelas cloritas, as características do quartzo descritas no parágrafo anterior, o encurvamento e evanescimento das maclas do plagioclásio, bem como o crescimento de palhetas de sericita ao longo dos planos cristalográficos deste mineral, são evidências de atuação de processos deformacionais dúcteis apenas incipientes.

2.4.2.2 – Xistos

Os xistos que afloram na cava sul do garimpo Caxias, com mineralização aurífera disseminada, constituem dois grupos petrográficos distintos. O primeiro tipo apresenta-se como uma rocha rica em biotita e clorita, fortemente orientadas, mostrando cor verde escura, quando mais preservado (figura 2.17), e marrom quando intemperizado.

Ao microscópio, a biotita é marrom a esverdeada, em grande parte alterada para clorita e ocorre com o hábito placóide, compondo 40% do volume da rocha. A clorita (30% do volume), provável produto da alteração hidrotermal/metamórfica da biotita, também apresenta o hábito placóide alongado, mostrando ainda, em alguns casos, porções reliquiares da biotita original. A forte orientação desses minerais (textura lepidoblástica) define uma marcante xistosidade (figura 2.18).

A muscovita é subordinada (3%) e ocorre como palhetas subédricas, às vezes orientada segundo a xistosidade, outras com relações discordantes. O epidoto tem distribuição importante (até 10% do volume total) e ocorre em massas agrupadas, freqüentemente associadas a pequenos cristais de muscovita.

Minerais opacos (pirita dominante, muitas vezes alterada) constituem até 15% do volume total da amostra e têm distribuição disseminada, quase sempre em pequenos aglomerados e o quartzo ocorre apenas secundariamente, em microvênulas concordantes ou não com a xistosidade.

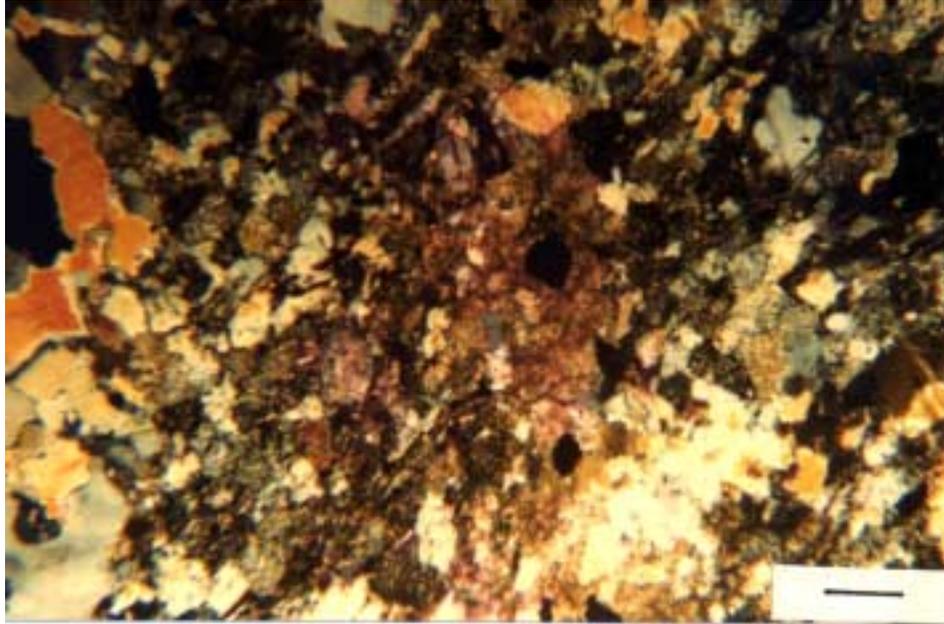


Figura 2.15: Fotomicrografia do microtonalito hidrotermalizado (EK-CX 65), mostrando a massa de quartzo, clorita, sericita, carbonato e sulfetos, com alguma orientação dos filossilicatos. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,4 mm.

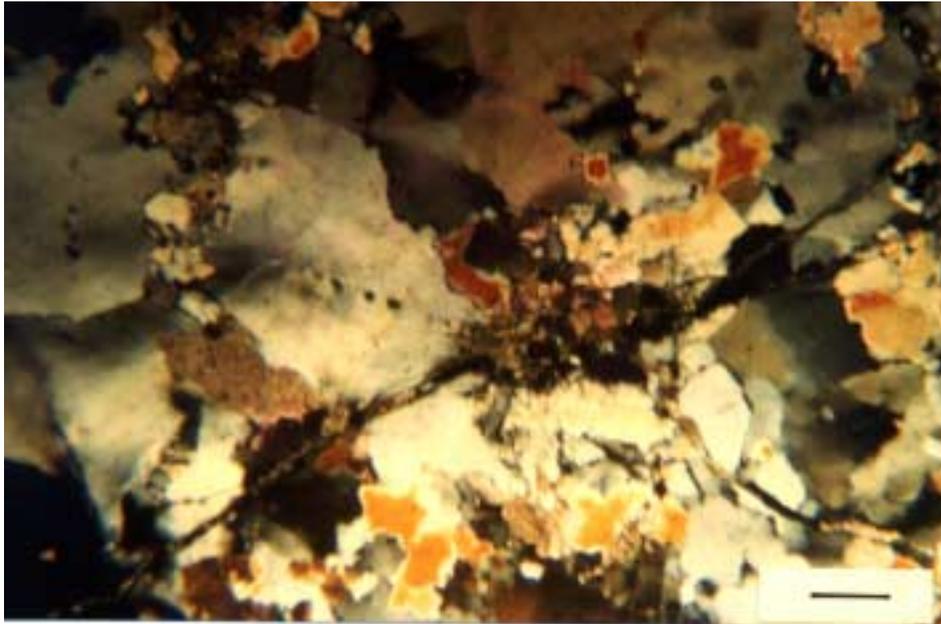


Figura 2.16: Fotomicrografia do microtonalito hidrotermalizado (EK-CX 65), mostrando vênulas tardias de carbonato cortando vênula de quartzo. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,4 mm.



Figura 2.17: Amostra de xisto máfico do Caxias-S (EK-CX 64).

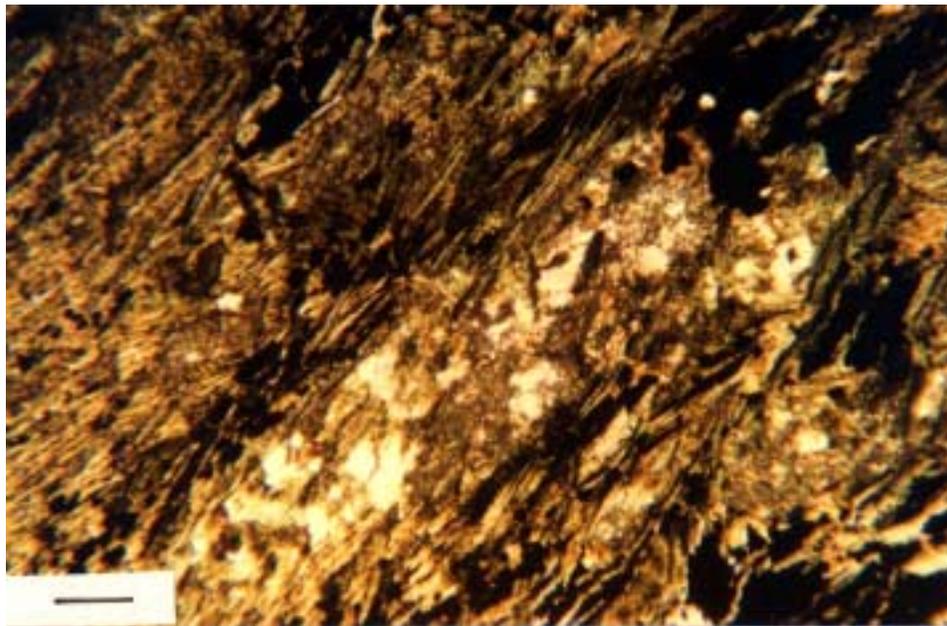


Figura 2.18: Fotomicrografia do xisto EK-CX 64, mostrando a xistosidade definida pela textura lepidoblástica, as disseminações de sulfetos (opacos) e aglomerados de epidoto. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,4 mm.

A feição microestrutural mais marcante mostrada pela rocha é a própria textura lepidoblástica, definidora da xistosidade (figura 2.18). Os filossilicatos apresentam granulação relativamente uniforme (não há formação de porfiroclastos nem cominuição) e não demonstram outras feições deformacionais características, como extinção ondulante e estiramento pronunciados, ou formação de *kink bands* (as palhetas estão apenas levemente encurvadas) e anastomoses.

Outro grupo apresenta xistos ricos em quartzo, mas encontram-se bastante intemperizados, o que dificultou a sua avaliação petrográfica. Além do quartzo, possuem resquícios de mineral prismático, possivelmente feldspato, e são ricos em filossilicatos, que devem corresponder a biotitas e/ou cloritas.

Na porção norte da cava do Caxias, apesar da rocha fortemente intemperizada, foi caracterizado xisto sericítico constituído por massas de sericita e palhetas grandes de muscovita, com quartzo quase que totalmente recristalizado, mostrando grãos pequenos e límpidos, praticamente desprovidos de extinção ondulante (figura 2.19). Aqui verifica-se a atuação de processos deformacionais (cisalhamento dúctil) mais intensos.

2.4.2.3 – Fragmentos máficos

Uns poucos fragmentos de rochas metamáficas (enclaves) bem preservadas do intemperismo (figura 2.20) foram caracterizados petrograficamente como hornblenda-gabros (anfíbolitos). Alguns têm granulação média e são maciços, outros são mais finos, com alguma orientação dos anfíbolios, podendo tratar-se de metabasaltos grosseiros ou metadiabásios.

Possuem entre 50 e 60% de hornblenda, pleocróica entre marrom claro e verde oliva (figura 2.21). Às vezes, notadamente nas rochas mais finas, formam agregados de pequenos cristais prismáticos, com ou sem cloritas associadas e com deposição de óxidos nos planos de clivagem, outras vezes têm hábito prismático longo semelhante ao da actinolita (figura 2.22).

Apenas relictos de plagioclásio com prismas curtos ainda mostrando a macla da albita foram identificados. É possível que tenha sido quase que totalmente substituído por epidoto, mineral que ocorre em grande quantidade, ora pseudomorfisando o feldspato, ora em massas de aglomerados de pequenos cristais incolores. Os cristais mais grosseiros têm contornos subarredondados e a birrefringência varia de cinza a lilás.

O quartzo é raro (< 5%), ocorrendo em cristais pequenos, esparsos e quase sempre associados a opacos, sendo possivelmente de origem secundária, enquanto que as cloritas ocorrem como pequenas palhetas associadas ao anfíbolio.

Opacos subidiomórficos compõe de 1 a 3% do volume das rochas e carbonatos foram identificados apenas pela reação de efervescência com HCl frio, não tendo sido

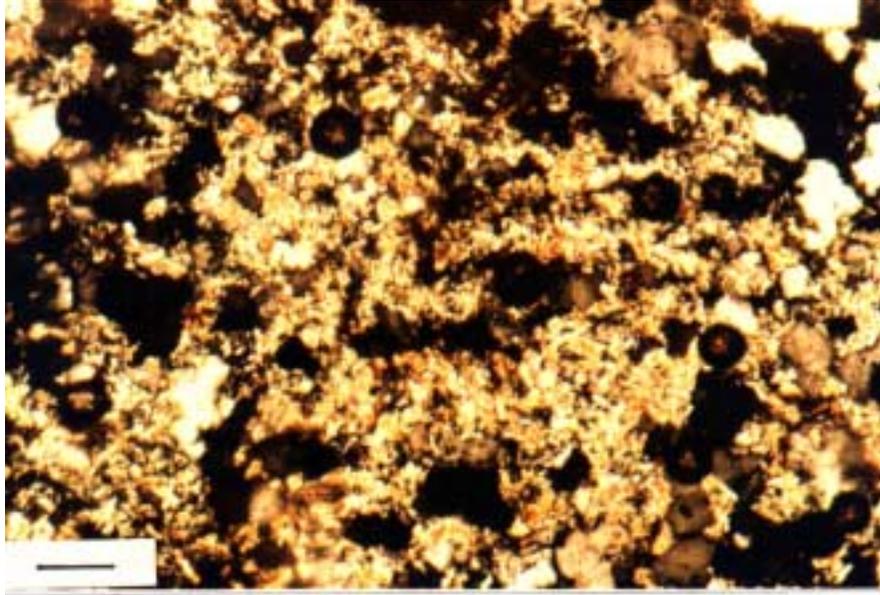


Figura 2.19: Fotomicrografia de quartzo-sericita xisto (EK-CX 33). Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,4 mm.



Figura 2.20: Amostra de enclave máfico (EK-CX 34).



Figura 2.21: Fotomicrografia de enclave máfico (EK-CX 66), mostrando hornblenda verde. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,4 mm.

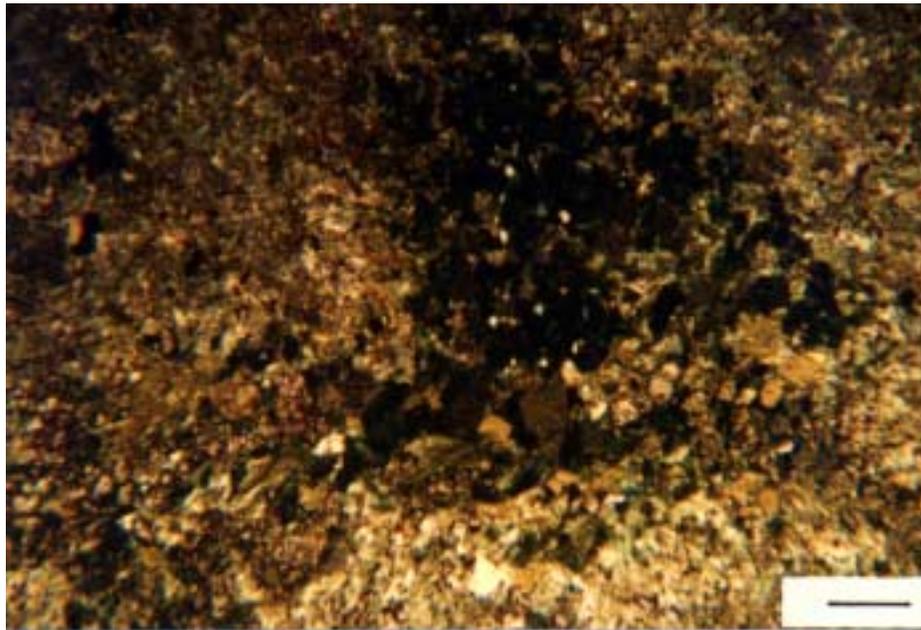


Figura 2.22: Fotomicrografia de enclave máfico (EK-CX 34), mostrando aglomerados de anfibólios e opacos. Nicóis cruzados. Comprimento da barra: 0,4 mm.

visualizados em lâmina petrográfica.

A coloração verde oliva da hornblenda é sugestiva de fácies metamórfica anfíbolito baixo, embora Yardley (1994) argumente que a utilização da cor do anfibólio para definição de fácies seja uma simplificação, assim como a birrefringência do epidoto sugere metamorfismo/metassomatismo. A clorita pode tanto sugerir retrometamorfismo ou ser indicativa, junto com hornblenda, plagioclásio, epidoto e quartzo, de fácies xisto verde.

2.4.2.4 – Sulfetos e ouro

Disseminações de pirita são visíveis mesoscopicamente no microtonalito. O exame em lupa binocular de um concentrado de rocha pulverizada para geocronologia revelou que a pirita é geralmente límpida (poucos cristais mostram impregnações de óxidos) e bem formada, com hábito cúbico e faces estriadas. Alguns cristais são subédricos a anédricos e parecem intercrescidos com cloritas. Isso pode sugerir duas gerações de pirita, uma mais precoce, em equilíbrio com cloritas, outra mais tardia (cúbica).

Ao microscópio de luz refletida a pirita é amarela e também se verifica o caráter predominantemente límpido, ora isomórfico e ora anédrico dos cristais, bem como sua associação com a ganga silicática (figura 2.23). Além da pirita foi constatada também a existência de esfalerita, mas não foi reconhecida a presença da arsenopirita descrita por Leão Neto (1993). A esfalerita é cinza e xenomórfica e ocorre isolada ou em intercrescimentos com a pirita e com a clorita (figura 2.23 e 2.24).

Em amostra de mão do microtonalito hidrotermalizado, observa-se um forte branqueamento (*bleaching*) nas partes laterais das venulações de quartzo (figura 2.10). Ao microscópio, nota-se que essas porções mais claras em torno das venulações são mais ricas em pirita (esfalerita subordinada), enquanto que nas porções mais escuras, distais às venulações, a esfalerita domina. Não se verifica, em princípio, diferenças entre as piritas dos dois halos, o que seria justificável em caso de haver gerações diferentes desse mineral, exceto o fato de os intercrescimentos pirita-esfalerita serem mais comuns em posições mais próximas às venulações.

Para o Caxias-S foram confeccionadas seções polidas em veios de quartzo e no xisto com mineralização disseminada. Os veios de quartzo são bastante pobres em sulfetos e contém basicamente pirita anédrica associada a uma ganga hidrotermal em microfraturas do quartzo.

Nos biotita-clorita xistos há disseminações de pirita e magnetita. A pirita é amarela e xenomórfica, mostrando alguns efeitos de oxidação (figura 2.25), devido a processos secundários. A magnetita é cinza e também xenomórfica, de granulação menor (figura 2.26) e os dois minerais demonstram, localmente, algum intercrescimento.

Poucas partículas de ouro puderam ser identificadas em amostras do Caxias e

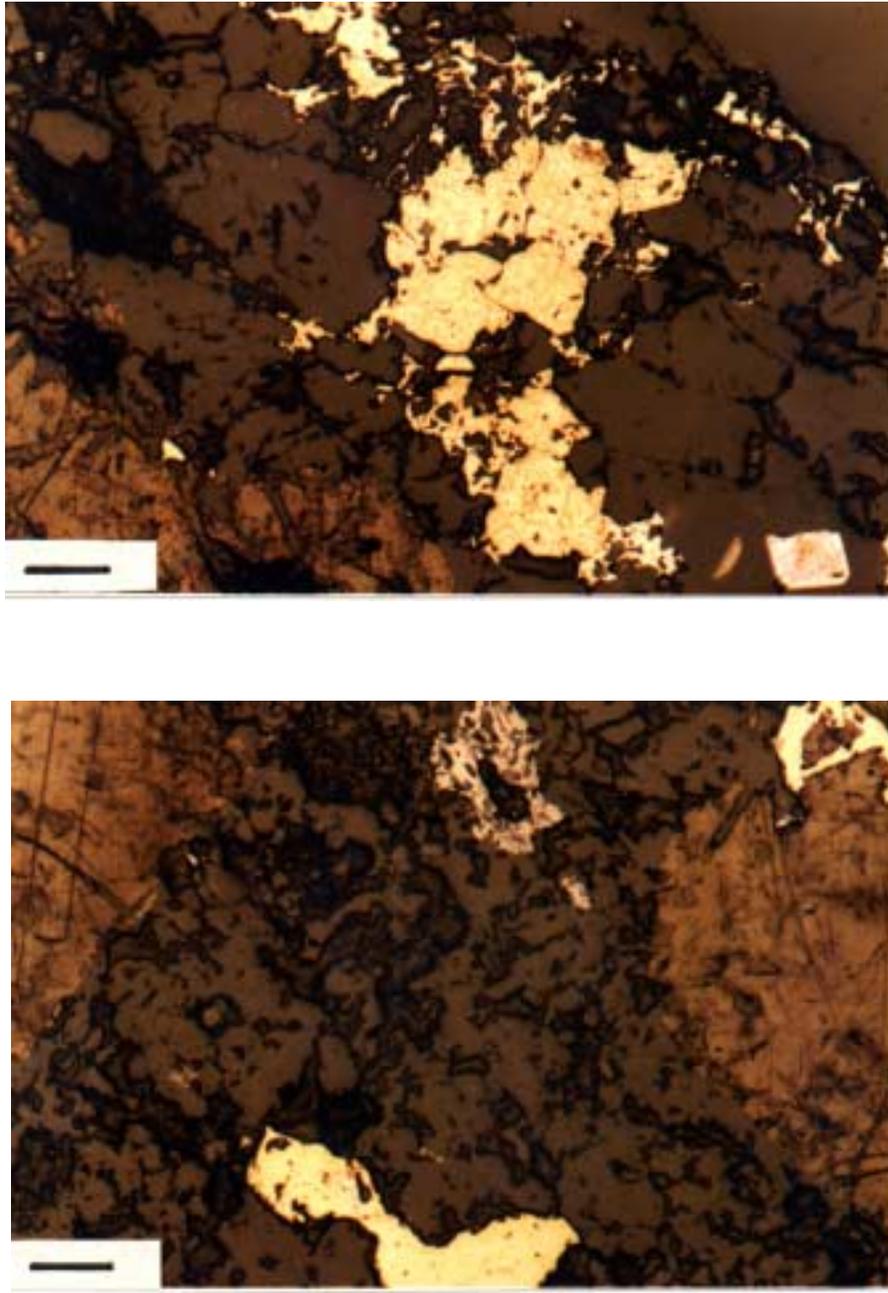


Figura 2.23: Fotomicrografias de sulfetos do Caxias-N (EK-CX 65). Ao alto, cristais isomórficos e xenomórficos de pirita. Embaixo, pirita amarela (base da foto) e intercrescimento pirita-esfalerita (topo da foto), em meio a uma ganga de quartzo-clorita-carbonato. Luz natural. Comprimento da barra: 0,2 mm.

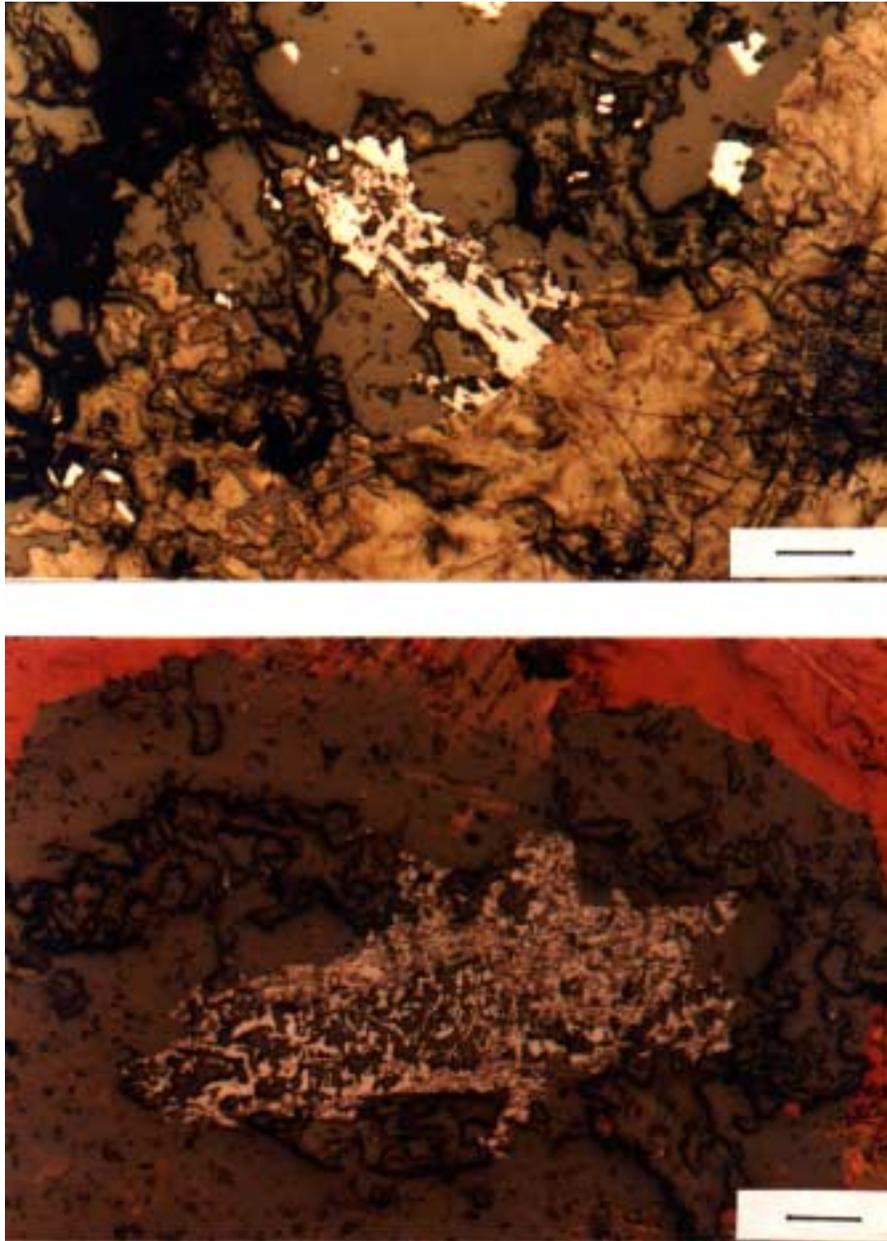


Figura 2.24: Fotomicrografias de sulfetos do Caxias-N (EK-CX 65). Ao alto, intercrescimento entre pirita (mais brilhante) e esfalerita. Embaixo, esfalerita intercrescida com clorita. Luz natural. Comprimento da barra: 0,2 mm.



Figura 2.25: Fotomicrografia de pirita mais ou menos oxidada, disseminada em xisto do Caxias-S (EK-CX 64). Luz natural. Comprimento da barra: 0,2mm.

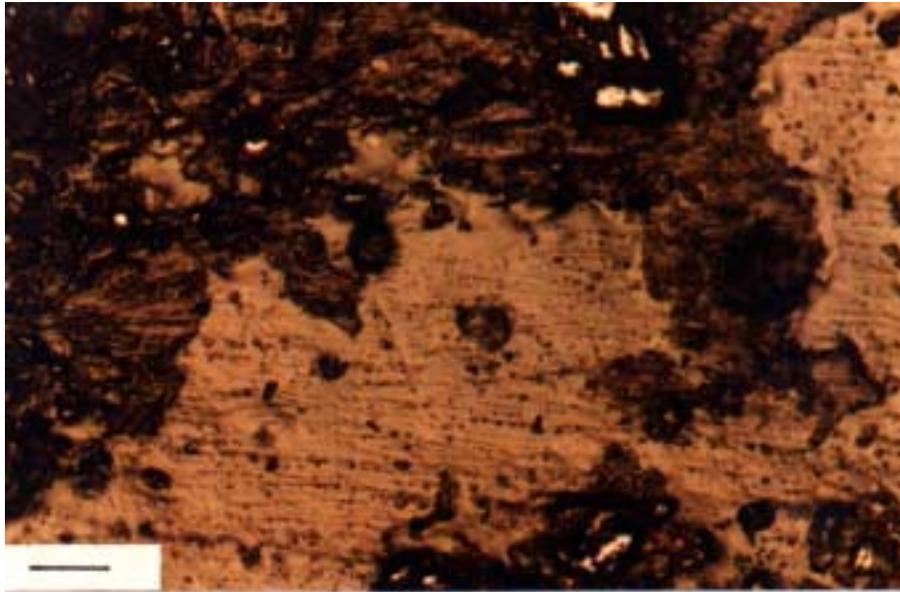


Figura 2.26: Fotomicrografia de magnetitas dispersas em xisto do Caxias-S (EK-CX 64). Luz natural. Comprimento da barra: 0,2 mm.

somente com auxílio da microscopia. Duas partículas subidiomórficas, medindo cerca de 20 μm , foram reconhecidas em amostra do microtonalito hidrotermalizado (EK-CX 65), ocorrendo no estado livre, no contato entre grãos de quartzo e clorita (figura 2.27). Já na amostra EK-CX 64 do clorita-biotita xisto, foram identificadas partículas de dimensões em torno de 9 μm , com morfologia subédrica a anédrica, também disseminadas na rocha, sem contato aparente com a mineralogia sulfetada (figura 2.28), mas espacialmente a ela associadas. Esse fato não implica em ausência de relação entre o ouro e os sulfetos, uma vez que a rocha hospedeira não está totalmente desprovida dos efeitos da alteração supergênica, a qual pode provocar a solubilização e reprecipitação do ouro quase *in situ*. Além disso, uma parte dos sulfetos encontra-se oxidada, o que favoreceria essa suposição. No microtonalito, entretanto, não há efeitos supergênicos superimpostos e o estado livre do ouro deve corresponder à sua forma original de precipitação.

2.5 - Outras mineralizações

Durante a fase de campo, várias outras pequenas mineralizações foram visitadas, objetivando um melhor entendimento das mesmas, regionalmente, no âmbito do Cráton de São Luís. Praticamente todas elas encontravam-se em estágio de trabalho similar ao do garimpo Areal, ou seja, lavra das encaixantes de veios de quartzo em zonas intemperizadas.

2.5.1 - Pedra de Fogo

Este garimpo ocorre nas proximidades da vila homônima (figura 2.3; coordenadas geográficas 01° 22' 43" S e 45° 49' 58" W) e já foi alvo de trabalhos por parte da CPRM (Leão Neto, 1993). Este autor associa as rochas dessa mineralização ao Grupo Aurizona, descrevendo-as como xistos finos derivados de vulcânicas, compostos por argilas, sericita, quartzo e material grafitoso ou manganesífero, com foliação segundo N70-80W;60-70°NE. Descreve também rochas piroclásticas, do tipo tufos dacíticos e aglomerados vulcânicos, que seriam os litotipos predominantes. Os aglomerados seriam portadores de fragmentos de microtonalito/quartzo-diabásio, vidro vulcânico, basaltos, vulcânicas quartzo-feldspáticas, quartzo e sílexito.

Em visita a esse garimpo, foram encontrados os xistos e aglomerados acima descritos. Os xistos encontram-se bastante alterados e medidas da xistosidade obtidas no local variam em torno de N15-55°W;50-70°NE.

Foram observados fraturamentos de direções NE e NW e veios de quartzo N10°E;75°SE e N45°W;subvertical. Também foram encontrados blocos rolados de (meta?)arenito e de uma rocha cinza escuro, sutilmente orientada, composta essencialmente por quartzo, com alguma clorita, epidoto e microvênulas de pirita, podendo

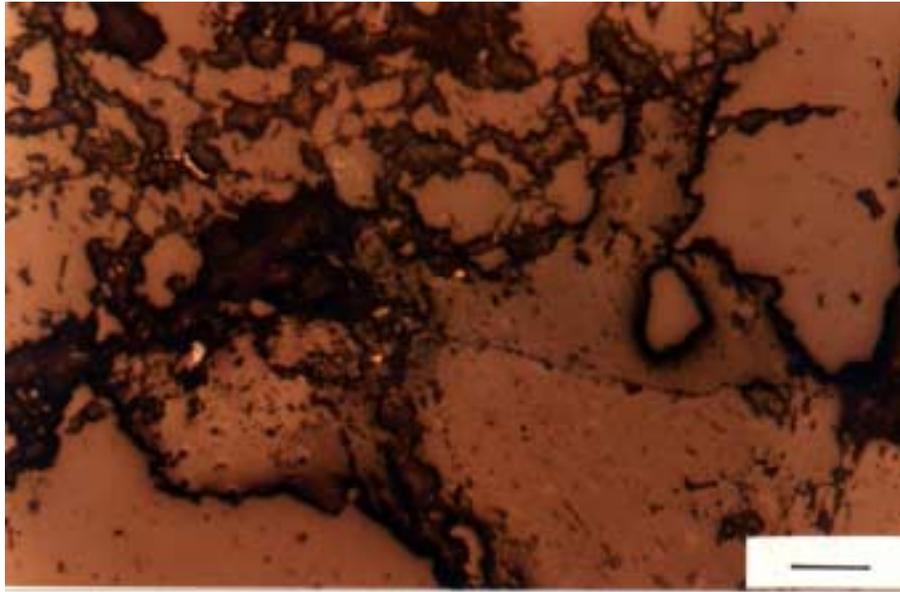


Figura 2.27: Fotomicrografia mostrando partículas de ouro (ao centro), no contato entre quartzo e clorita, no Caxias-N (EK-CX 65). Luz natural. Escala da barra: 0,2 mm.



Figura 2.28: Fotomicrografia mostrando partícula de ouro (centro da foto, ao lado da fratura) em xisto do Caxias-S (EK-CX 64). Luz natural. Comprimento da barra: 0,2 mm.

tratar-se de um metachert. A associação de rochas aí encontrada realmente corrobora a sugestão de Leão Neto (1993) quanto a relacioná-las ao Grupo Aurizona.

Na época da visita a esse garimpo, estava sendo lavrado o veio de quartzo NW, bem como sua encaixante, com resultados pouco promissores. Foi coletada amostra desse veio e iniciado estudo de inclusões fluidas. Entretanto, este estudo encontra-se em fase inicial, de modo que não será considerado nesta dissertação.

2.5.2 - Jaboti

Situa-se próximo aos garimpos Caxias e Pedra de Fogo (figura 2.3), em região fortemente intemperizada, com extensas cascalheiras de material ferruginoso concrecionário. Em dois locais diferentes observa-se, num, zona caulinizada em saprólito de granitóide (tipo Areal?) e, noutro, saprólito de material xistoso semelhante ao encontrado no garimpo Pedra de Fogo. A xistosidade, ainda visível, tem atitude $N60-67^{\circ}W;73^{\circ}NE-90^{\circ}$, e veios de quartzo preservados mostram orientações para NE e NW, com mergulhos variáveis. Não há mineralização primária caracterizada nesse garimpo, apenas aluvionar e supergênica.

2.5.3 - Novo Destino

Os garimpos Novo Destino e Novo Destino II estão localizados às margens da estrada que liga Quatro Bocas a Godofredo Viana, próximo à Vila Areal.

Não há afloramentos de rocha fresca nesses locais. No Novo Destino são identificados dois tipos diferentes de saprólito: um maciço, grosseiro, semelhante ao que ocorre no garimpo Areal, supostamente derivado do granitóide Areal; outro argiloso e foliado, tendo possivelmente os xistos Aurizona como protólitos. A xistosidade tem atitude $N33^{\circ}W;70^{\circ}NE$, concordante com a exibida pelos xistos nos garimpos Jaboti e Pedra de Fogo.

A lavra ocorreu em uma série de veios subparalelos a $N42-60^{\circ}E;25-40^{\circ}NW$ com 7 a 30 cm de espessura e em veios de atitudes $N60-80^{\circ}W;20-48^{\circ}NE$ (2 a 30 cm, produção estimada 300 g), ambos afetados por forte cisalhamento rúptil (fraturamento sistemático pouco espaçado, lembrando foliação) $N83-90^{\circ}W;70^{\circ}SW-S$.

No garimpo Novo Destino II (coordenadas geográficas $01^{\circ}27'59''S$ e $45^{\circ}54'18''W$) foi lavrado um veio pouco espesso e porções de sua encaixante, saprólito do granitóide Areal. Esse veio tem atitude $N20^{\circ}W;35NE$, possui ouro, pirita e arsenopirita visíveis e teor estimado de 28 g/t.

2.5.4 - Caranã e Mina Seca

Ambos situam-se nas imediações de Luís Domingues. No garimpo Caranã (coordenadas geográficas 01°20'50"S e 45°53'09W) um veio de quartzo está encaixado em saprólito de xisto com material manganésífero. Nas proximidades aflora monzogranito do tipo Areal.

Na Mina Seca da Cavala (coordenadas geográficas 01°22'23"S e 45°56'52"W), veios decimétricos de quartzo leitoso, fraturados e brechóides, com atitudes entre N40-80°E; subverticais estão encaixados em saprólito cujo protólito não pôde ser identificado.

Esses garimpos, além do Novo Destino, situam-se fora da área abrangida pela figura 2.3.

2.6 - Aspectos estruturais

O caráter largamente desprovido de deformações tectônicas importantes para a região em estudo já foi comprovado por Pastana (1995), que visualiza a geometria desse terreno sob a forma de pequenas faixas de supracrustais (Grupo Aurizona) separadas por batólitos de granitóides da Suíte Tromai, com características primárias bastante preservadas, afetados apenas localmente por zonas de cisalhamento de pequeno porte e de orientações variadas. Não obstante, mesmo discretas, essas zonas são de suma importância, visto que várias delas abrigam mineralizações auríferas.

Esse aspecto de distribuição aleatória de linhas estruturais em terreno do tipo granito-*greenstone*, com feições primárias preservadas, também já fora apontado por Abreu (1990) como contraponto à forte linearização da faixa móvel que bordeja o cráton. Isso pode ser também observado em imagens de radar.

Na época da realização dos trabalhos de campo, o setor norte do garimpo Caxias já estava soterrado, tendo sido encontrados apenas afloramentos de xistos sericíticos alterados e veios de quartzo em saprólitos. Assim, para o microtonalito, são recuperadas as descrições de Leão Neto (1993), que reconheceu aí uma zona de cisalhamento (que contém a mineralização) com 20 cm de largura, atitude N15°E;65°SE, mostrando componente transcorrente dextral, e outra zona de orientação NW, com componente transcorrente sinistral. Sugere aquele autor que trata-se de uma área de transtração.

Entre as amostras recuperadas do setor norte, não se conseguiu amostras da porção milonitizada do microtonalito, somente da parte hidrotermalizada que envolve a zona de cisalhamento. Os aspectos microestruturais descritos anteriormente na petrografia, como leve orientação dos minerais máficos, leve extinção ondulante do quartzo, pouca poligonização (formação de subgrãos, recuperação) e rara recristalização, conferem a essas amostras um caráter deformacional dúctil apenas incipiente, confirmando a natureza concentrada da deformação apenas em faixas estreitas.

Além dessa deformação fraca, que afeta também o quartzo das vênulas que cortam o microtonalito, há um evento posterior de fraturamento, também impresso no quartzo. Este é evidenciado pelos inúmeros planos de inclusões fluidas que cicatrizam esse microfraturamento, cortando inclusive feições de recuperação e demonstrando o caráter tardio do fraturamento em relação à deformação dúctil.

No setor sul, com melhores exposições, o principal elemento estrutural é constituído pela pronunciada xistosidade das rochas micáceas e cloríticas, que assumem duas orientações principais, uma N25°E;80°NW(SE), concordante com e posicionada no mesmo alinhamento da zona de cisalhamento descrita por Leão Neto (1993) para o setor norte; outra N40°W;75°NE(SW). Não ficou definida a relação de idade, se existente, entre essas estruturas.

Os xistos cloríticos formam faixas decimétricas a métricas, em contato com granitóide deformado (tipo Areal?), com foliação milonítica predominantemente paralela à estrutura NE, mas infletindo para NW em algumas porções (anastomose).

Lineações de estiramento foram pouco observadas no quartzo e apresentam caimento entre 30° e 60°, enquanto que lineações minerais (nos filossilicatos) mostram variações angulares maiores. Essas feições, juntamente com a foliação de alto ângulo, sugerem movimentação transcorrente de caráter oblíquo.

Ocorrem ainda poucos veios quartzo-feldspáticos budinados e raros dobrados sob a forma de dobras isoclinais apertadas, intrafoliais, com ou sem raiz. As dobras intrafoliais são tidas como produto de intensa deformação (Park, 1989), indicam período de dobramento seguido de forte extensão, que leva à ruptura da *fold wave train* (Ramsey & Huber, 1987) e sua assimetria é usada como indicador cinemático (White *et al.*, 1982; Simpson, 1986), apontando no caso do Caxias-S, uma movimentação dextral para a zona de cisalhamento NE, concordando com a aquela descrita por Leão Neto (1993) para o Caxias-N.

Além desses veios deformados, ocorrem abundantes veios de quartzo, de dimensões milimétricas e centimétricas (vênulas, dominantes) a decimétricas, dispostos com orientações variadas, mas predominando os subparalelos (N25-35°E) ou oblíquos (N25-50°W) em relação à xistosidade e à foliação milonítica.

Sua deformação é essencialmente rúptil, sendo o caráter dúctil incipiente evidenciado quase que somente na microscopia (ver petrografia dos veios de quartzo no capítulo relativo a inclusões fluidas). Esse comportamento sugere a atuação do evento dúctil até depois do posicionamento dos veios, mesmo daqueles que seccionam a xistosidade, sugerindo também que a mineralização seja penecontemporânea à deformação. Todos os veios são também afetados por episódio tardio de microfraturamento, mostrado pelos planos transgranulares de inclusões fluidas (algumas até com temperaturas de homogeneização menores do que 100°C, o que pode ter sido gerado durante o soerguimento das rochas).

O intenso fraturamento, à semelhança dos veios de quartzo, também se distribui grosseiramente em direções subparalelas à xistosidade. Nas fraturas de cisalhamento NE são observados movimentos predominantemente sinistrais, enquanto que nas NW ocorrem tanto sinistrais quanto dextrais.

Embora os aspectos microestruturais dos xistos, descritos na petrografia, não demonstrem condições deformacionais fortes, em escala mesoscópica há elementos que contradizem esse comportamento e mostram que essas rochas foram submetidas, pelo menos localmente, a esforços mais expressivos. Isso é demonstrado pelo forte paralelismo dos minerais e pela geração das dobras intrafoliais e do tipo *kink* (figura 2.29), elementos que demarcam as zonas de cisalhamento. Hidrotermalismo intenso deve ter contribuído com a deformação e produzido alterações mineralógicas e químicas significativas, tudo resultando numa dificuldade até de reconhecimento dos protólitos (ver também capítulo de geoquímica).



Figura 2.29: Dobras isoclinais intrafoliais (acima) e tipo *kink* (abaixo) em xistos do Caxias-S.

3 – GEOQUÍMICA

3.1 – Introdução

Com o objetivo de auxiliar na interpretação das condições químicas e ambientais nas quais foram geradas as encaixantes das mineralizações estudadas, serão apresentados e avaliados dados de análises químicas em rocha total, cujos resultados serão confrontados com outros dados existentes na literatura.

Além das rochas, também os saprólitos e vênulas de quartzo tiveram seus elementos-traço dosados, numa tentativa de se caracterizar quimicamente as mineralizações e de se verificar a existência de algum padrão que possa servir como parâmetro exploratório.

As análises foram parcialmente realizadas nos laboratórios da UFRGS, onde os óxidos dos elementos maiores Si, Al, Fe³⁺, Ti, Ca, K, P e os elementos menores Rb, Sr e Zr foram analisados por fluorescência de raios-X; MnO, MgO e Cu, Pb e Zn por absorção atômica, e Na₂O por fotometria de chama. Outra parte das dosagens foram feitas no Activation Laboratories Ltd., no Canadá, onde elementos maiores e alguns traços foram analisados por fusão e ICP (*Induced Coupled Plasma*) e a maioria dos elementos-traço por ativação neutrônica.

3.2 – Aspectos geoquímicos dos litotipos do garimpo Caxias

3.2.1 – Microtonalito Caxias

O microtonalito Caxias teve analisadas tanto sua porção fortemente hidrotermalizada quanto a menos alterada, não tendo sido encontradas amostras totalmente inalteradas. Salienta-se que devido à já citada escassez de afloramentos, apenas uma amostra de cada tipo pôde ser analisada (tabela 3.1).

Em conjunto, essas rochas apresentam como características, teores elevados de Fe₂O₃ (e conseqüente baixo Mg#), relativamente altos de MnO e Na₂O e baixos valores de K₂O e MgO, principalmente quando comparados com a média mundial dos tonalitos (Wedepohl, 1995) (tabela 3.1). Em relação à amostra menos alterada (EK-CX 47), o hidrotermalito (EK-CX 65) apresenta enriquecimento em K₂O, muito leve aumento de Na₂O e ligeiro empobrecimento em MgO, MnO e SiO₂ (comparações feitas em base anidra). Os demais elementos maiores sofreram pequenas modificações nos seus teores, para mais ou para menos e, a princípio, o que se pode deduzir é que houve um reordenamento químico interno, em função das mudanças mineralógicas ocorridas durante o hidrotermalismo.

Tabela 3.1: Composição química do microtonalito Caxias menos alterado (CX 47) e hidrotermalizado (CX 65), dados deste estudo. TON: média mundial dos tonalitos (Wedepohl, 1995); TCM: média de 17 análises do Tonalito Cândido Mendes e JP-57: Granito Areal, uma análise (Pastana, 1995). *Fe₂O₃ como Fe total. LOI: perda ao fogo; -: elemento não analisado ou dado inexistente. Elementos maiores em percentual de peso, traços em ppm e Au em ppb.

	EK-CX 47	EK-CX 65	TON	TCM	JP-57
SiO ₂	63,96	60,66	61,90	62,83	75,20
TiO ₂	0,89	0,78	0,77	0,55	0,21
Al ₂ O ₃	15,43	15,10	16,30	16,17	12,80
Fe ₂ O ₃ *	7,39	7,33	6,30	5,24	1,41
MnO	0,17	0,12	0,09	0,09	0,05
MgO	1,41	1,07	2,60	1,85	0,33
CaO	4,09	4,29	4,90	4,21	0,98
Na ₂ O	4,86	4,93	3,90	4,85	3,20
K ₂ O	1,62	1,15	1,90	1,99	4,80
P ₂ O ₅	0,31	0,27	0,26	0,31	0,05
LOI	1,70	4,73	-	-	-
Total	100,83	100,43	98,92	98,09	99,03
Ba	600	670	608	829	1600
Rb	26	< 15	64	63	231
Sr	379	361	439	1006	200
Cs	< 1	4	3,2	-	-
Zr	111	123	173	37	270
Y	32	32	22	18	31
Th	3,1	3,6	6,4	-	-
U	1,4	< 0,5	1,7	-	-
Hf	4	5	4,6	-	-
Cr	17	25	38	30	5
Ni	< 15	< 15	19	12	2
Co	6	7	16	17	2
Sc	16	17	11	9	2
V	12	17	103	70	10
Cu	1	81	19	-	-
Pb	1	3	14	-	-
Zn	228	84	61	-	-
Mo	< 1	< 1	-	-	-
W	< 1	< 1	-	-	-
Au	13	73	-	-	-
As	4,6	3,0	-	-	-
Sb	1,1	0,5	-	-	-
La	34,00	30,00	23	24,59	40,07
Ce	71,00	64,00	53	53,68	94,73
Nd	35,00	30,00	25	24,92	31,67
Sm	7,50	6,70	4,90	4,40	4,76
Eu	2,20	1,90	1,40	1,23	1,66
Gd	-	-	4,20	3,12	3,39
Tb	0,80	< 0,50	0,75	-	-
Dy	-	-	3,50	2,59	3,07
Ho	-	-	0,90	0,55	0,62
Er	-	-	1,90	1,39	1,69
Yb	3,90	3,20	2,40	1,13	1,58
Lu	0,67	0,47	0,37	0,16	0,21

O conteúdo de voláteis, dado pela perda ao fogo, aumentou consideravelmente na rocha hidrotermalizada, podendo este sim ser atribuído ao influxo de fluidos de derivação externa, através de reações de hidratação (cloritização), pseudomorfização do plagioclásio por sericita e à carbonatização, além de piritização.

Com relação aos elementos-traço, as duas amostras apresentam conteúdos moderados a baixos, tanto de elementos de grande raio iônico (LILE) como de elementos de alto campo de força (HFSE) (figura 3.1a). As razões Zr/Y, Rb/Sr, Rb/Ba, Rb/Zr e K/Rb são baixas, enquanto que a razão Ba/La é moderada. O comportamento desses elementos é semelhante nas amostras alterada e inalterada, exceto pelo forte aumento no conteúdo de potássio, que não foi acompanhado por um concomitante aumento do Rb, mas pelo empobrecimento deste. O enriquecimento em potássio pode ser atribuído à sua fixação pelas sericitas secundárias e, talvez, o desaparecimento virtual do Rb seja devido à completa destruição do feldspato alcalino.

Os elementos terras raras (ETR) demonstram enriquecimento e fracionamento dos elementos leves (ETRL), ausência de anomalia de Eu e conteúdos de elementos pesados (ETRP) relativamente altos (figura 3.1b).

3.2.1.1 – Comparação com a Suíte Tromai

Embora não sejam visualizadas em campo as relações de contato do microtonalito Caxias, é natural que seja feita uma tentativa de associação dessa unidade com os granitóides da unidade estratigráfica regional dominante, a Suíte Tromai, devido à associação espacial e proximidade temporal existente entre os litotipos (ver também capítulo de geocronologia), além de não se conhecer outro evento magmático granítico na região, exceto bem mais jovem.

Pastana (1995) descreveu a Suíte Tromai como um conjunto de granitóides cálcio-alcalinos tipo I e peraluminosos, gerados em ambiente tectono-magmático pós-cinemático (distensivo) em margem de placas convergentes, constituindo uma associação do tipo TTG. Esse mesmo autor subdividiu a unidade em Tonalito Cândido Mendes, dominante, constituído por batólitos polifásicos de tonalitos e trondhjemitos a hornblenda, com vulcânicas ácidas e intermediárias comagmáticas associadas, e no Granito Areal, restrito a um único *stock* de composição sienita a monzogranítica. Propõe uma origem para os tonalitos a partir da fusão de uma crosta anfibolítica, sendo o Granito Areal gerado pela fusão do próprio Tonalito Cândido Mendes. Aponta, ainda, como características químicas distintivas entre os dois granitóides, o baixo teor de K₂O dos tonalitos em relação ao Granito Areal, que possui também conteúdos de ETRL e LILE um tanto maiores.

Os dados químicos de rocha total publicados por Pastana (1995) são aqui utilizados para comparação com o microtonalito Caxias (tabela 3.1). Observa-se que a similaridade

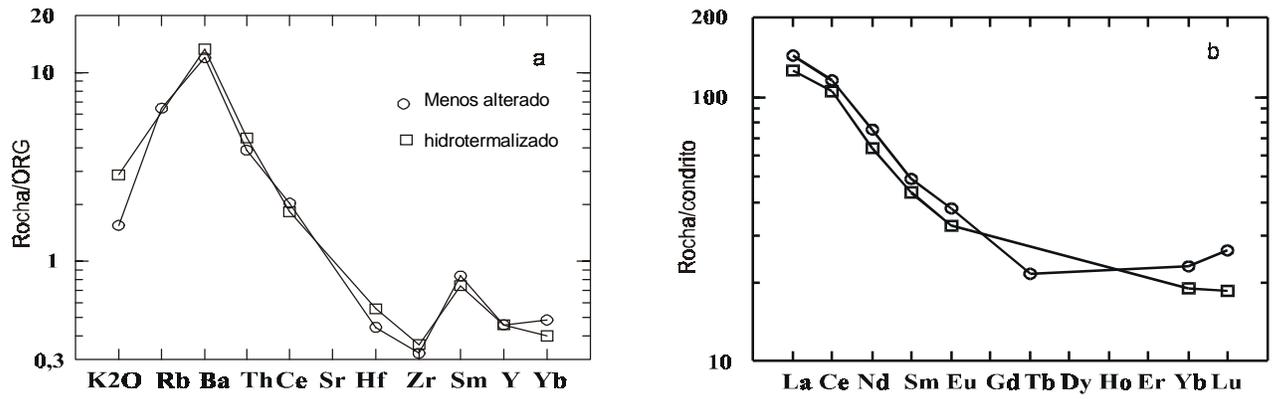


Figura 3.1: Padrões de (a) elementos incompatíveis e (b) ETR do microtonalito Caxias. Mesma simbologia em a e b.

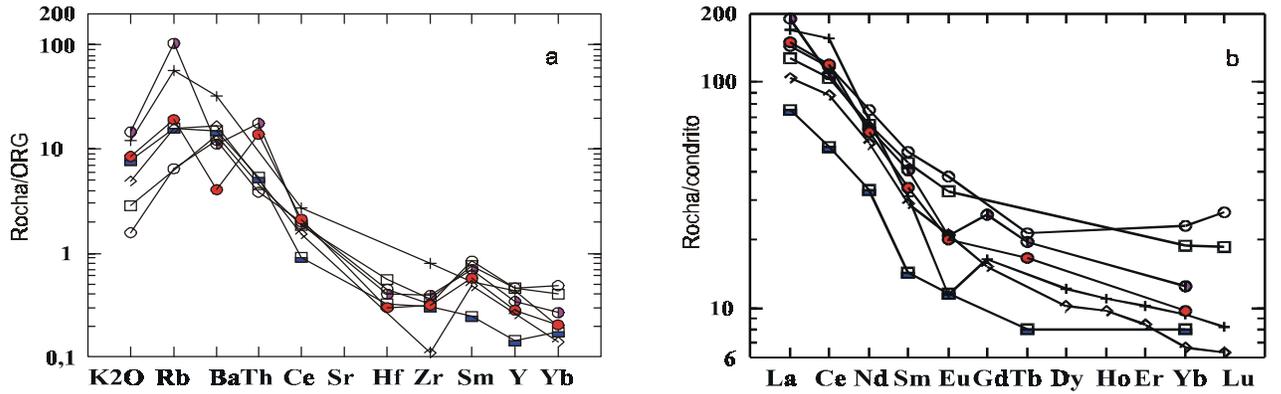


Figura 3.2: Padrões de (a) elementos incompatíveis e (b) ETR do microtonalito Caxias (símbolos iguais aos da figura 3.1) comparados com os da Suíte Tromai (Pastana, 1995) e os de associações orogênicas clássicas (Pearce *et al*, 1984).

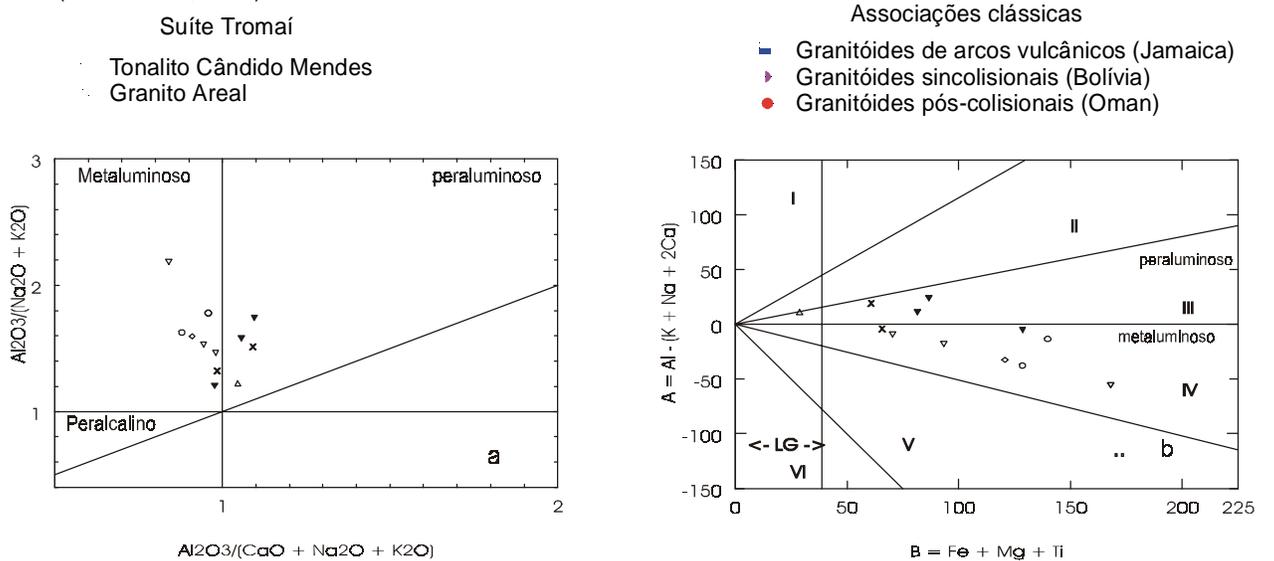


Figura 3.3: Diagramas ACKN x ANK (a) de Maniar & Piccoli (1989) e multicatiônico (b) de Debon & Le Fort (1983), mostrando o caráter metaluminoso do microtonalito Caxias (o). Para comparação estão plotados o Tonalito Cândido Mendes (\diamond), Granito Areal (\triangle), granitóides eburneanos do oeste africano, tipo Dixcove (∇) e Cape (\times), e granitóides orogênicos do Fanerozóico (\blacktriangledown). Fontes dos dados nas tabelas 3.1 e 3.2 e em Pearce *et al*. (1984).

química é maior entre os tonalitos Caxias e Cândido Mendes (o Granito Areal tem comportamento de granito mais evoluído), ficando as maiores diferenças entre eles por conta dos teores mais elevados em Fe_2O_3 e levemente menores em MgO mostrados pelo microtonalito, possivelmente em razão da forte cloritização e piritização que este sofreu quando hidrotermalizado (fato que pode ser responsável pela ausência de caráter cálcio-alcalino para o microtonalito), e pelos menores conteúdos em K_2O por ele apresentados.

Com relação aos elementos-traço, apresentam padrões de distribuição semelhantes, exceções feitas ao maior teor de Rb e ao forte empobrecimento em Zr e ETRP mostradas pelo Tonalito Cândido Mendes em relação ao microtonalito Caxias. Também são semelhantes as razões Zr/Y, Rb/Sr e Rb/Ba (todas relativamente baixas), enquanto que as razões Rb/Zr e Ba/La são algo maiores no Tonalito Cândido Mendes.

Em conjunto, os tonalitos Cândido Mendes e Caxias apresentam enriquecimento e fracionamento dos ETRL em relação aos ETRP, ausência de anomalias de Eu e enriquecimento dos LILE em relação aos HFSE (figura 3.2), assinaturas similares às de granitóides cálcio-alcalinos de arcos vulcânicos de ambientes de subducção (localmente colisionais) fanerozóicos, classicamente descritos na literatura (Brown *et al.*, 1984; Pearce *et al.*, 1984; Maniar & Piccoli, 1989). Já o Granito Areal demonstra características de granitóide mais evoluído, mais fracionado e com anomalia negativa de Eu mais pronunciada (figura 3.2), assinatura mais próxima dos granitóides sincolisionais (continente-arco).

Ressalta-se ainda, que o comportamento químico dos tonalitos Caxias e Cândido Mendes confere a eles um caráter metaluminoso, segundo critérios de Maniar & Piccoli (1989) e Debon & Le Fort (1983), e não peraluminoso como descreve Pastana (1995) para o Tonalito Cândido Mendes. Confirma-se, entretanto, o caráter peraluminoso do Granito Areal (figura 3.3).

3.2.1.2 – Comparação com granitóides eburneanos do oeste africano

Outra confrontação justificável pode ser feita entre os granitóides do Cráton de São Luís e os granitóides paleoproterozóicos do Cráton Oeste-Africano, uma vez que a correlação entre os dois núcleos continentais tem sido bastante aceita (Hurley *et al.*, 1967; Abreu & Lesquer, 1985; Abreu, 1990; Costa & Ricci, 1995).

Desde o início desta década, os terrenos birrimianos-eburneanos (paleoproterozóicos) do oeste africano têm sido alvo de extensos estudos litoquímicos, isotópicos e metalogenéticos, que produziram um número bastante expressivo de dados e levaram a um bom entendimento das suas unidades. Há consenso quanto ao fato de o Birrimiano compreender conjuntos subparalelos de cinturões sedimentares-vulcanoclásticos e vulcânicos, intrudidos por granitóides diversos gerados no evento Eburneano, que são considerados, em conjunto, como representantes de um extenso evento de acreção crustal juvenil no Paleoproterozóico (Abouchami *et al.*, 1990; Boher *et al.*, 1992; Eisenlohr, 1992).

Apesar disso, há ainda controvérsias quanto aos ambientes (platôs oceânicos, arcos de ilhas, bacias oceânicas, *rifts* intracontinentais) e aos modelos tectônicos evolutivos desse segmento crustal, diversamente atribuídos à subducção de arcos vulcânicos ou crosta oceânica, colisão ou subducção-colisão (Abouchami *et al.*, 1990; Leube *et al.*, 1990; Boher *et al.*, 1992; Eisenlohr, 1992; Eisenlohr & Hirdes, 1992; Milési, *et al.*, 1992; Taylor *et al.*, 1992; Davis *et al.*, 1994; Hirdes *et al.*, 1996).

Já bem caracterizados, os granitóides eburneanos são divididos em dois grandes grupos, com fontes, encaixantes e características petrográficas, químicas e geocronológicas distintas. Os granitóides do tipo *Dixcove* (ou *Belt*), intrusivos nos cinturões vulcânicos, são mais velhos (2145 a 2179 Ma) e constituem-se de tonalitos, granodioritos e dioritos a hornblenda, mais sódicos e cálcicos, metaluminosos, em geral não deformados e originados a partir de fontes mais máficas, enquanto que os granitóides do tipo *Cape Coast* (ou *Basin*), intrusivos nos cinturões sedimentares-vulcanoclásticos, são mais jovens (2090 a 2116 Ma), constituídos por tonalitos, granodioritos e granitos a duas micas (com biotita como máfico principal), peraluminosos, mais ricos em K₂O e Rb, freqüentemente foliados e originados de fonte mais félsica (Leube *et al.*, 1990; Eisenlohr & Hirdes, 1992; Taylor *et al.*, 1992; Doumbia *et al.*, 1998). Para os granitóides sódicos cálcio-alcálicos (tipo *Dixcove*), Doumbia *et al.* (1998) sugerem uma origem por processos análogos aos formadores das suítes TTG arqueanas, o que também foi sugerido por Pastana (1995) para o Tonalito Cândido Mendes.

Para fins comparativos são utilizados os dados químicos dos granitóides *Dixcove* e *Cape Coast* de Gana, publicados por Leube *et al.* (1990), de microgranitos tonalíticos e microdioritos relacionados aos granitóides tipo *Dixcove* da Costa do Marfim (Doumbia *et al.*, 1998) e de granitóides da Costa do Marfim e de Burkina Faso (Boher *et al.*, 1992), respectivamente equivalentes aos granitóides *Dixcove* e *Cape Coast* (tabela 3.2).

As características petrográficas e químicas previamente descritas apontam similaridades entre o Tonalito Cândido Mendes e os granitóides e microgranitóides do tipo *Dixcove* e entre o Granito Areal e os granitóides do tipo *Cape Coast*, o que é bem visível pelos padrões de distribuição de ETR e nos diagramas multielementares expandidos (figura 3.4), padrões esses também semelhantes aos de granitóides de arcos vulcânicos modernos e localmente semelhantes aos de granitóides de colisão arco-continente (figura 3.5).

3.2.2 – Xistos

Na seção de petrografia do capítulo 2 foram descritos xistos ricos em biotita e clorita e xistos quartzosos no Caxias-S, portadores de mineralização aurífera, além de quartzo-sericita xistos miloníticos no setor norte.

Em sua apresentação do Grupo Aurizona, Pastana (1995) descreve os xistos que o constituem como rochas orto e paraderivadas, mas não apresenta diferenças entre ambas.

Tabela 3.2: Composição química de granitóides eburneanos selecionados do oeste africano. DIX: média de 51 granitóides tipo *Dixcove* e CAPE: média de 25 granitóides tipo *Cape Coast* (Leube *et al.*, 1990); IVO: média de 8 granitóides da Costa do Marfim e FASO: média de 15 granitóides de Burkina Faso (Boher *et al.*, 1992); MTD: média de 4 microtonalitos (somente elementos maiores) e 1 microdiorito (elementos maiores e traço) relacionados aos granitóides tipo *Dixcove* (Doumbia *et al.*, 1998). -: não analisado ou dado inexistente. Elementos maiores em % peso e traços em ppm.

	DIX	IVO	MTD	CAPE	FASO
SiO ₂	67,46	69,49	62,53	69,24	70,24
TiO ₂	0,36	0,30	0,55	0,32	0,31
Al ₂ O ₃	14,86	14,58	14,35	15,05	14,59
Fe ₂ O ₃ *	3,95	3,02	6,00	2,73	2,86
MnO	0,07	0,04	0,09	0,04	0,04
MgO	1,33	1,13	3,27	0,97	0,99
CaO	3,24	2,63	5,79	2,19	1,95
Na ₂ O	4,53	4,47	3,27	4,37	3,97
K ₂ O	2,13	2,56	1,10	2,58	4,29
P ₂ O ₅	0,11	0,19	0,20	0,09	0,19
LOI	1,36	1,00	2,60	0,77	0,65
Total	99,40	99,41	99,75	98,35	100,08
Ba	770	382	788	706	969
Rb	53	78	84	112	164
Sr	488	413	548	454	355
Cs	-	-	1,89	-	-
Zr	151	107	122	116	182
Y	24	7	10,7	7	21
Th	10	-	6,86	-	-
U	4	-	2,27	-	-
Hf	-	-	3,38	-	-
Cr	32	151	76	20	129
Ni	17	26	50	14	20
Co	17	8	20	18	5
Sc	11	6	-	8	7
V	42	42	-	21	30
Cu	19	30	-	13	41
Pb	15	-	-	15	-
Zn	55	46	-	54	69
Au	-	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-
La	-	17,32	22,00	-	54,93
Ce	-	35,31	45,80	-	105,01
Nd	-	14,04	19,70	-	37,90
Sm	-	2,79	3,40	-	7,03
Eu	-	0,70	0,89	-	1,12
Gd	-	2,04	2,89	-	5,09
Tb	-	-	0,40	-	-
Dy	-	1,28	2,12	-	3,35
Ho	-	-	0,42	-	-
Er	-	0,80	1,19	-	1,93
Yb	-	0,69	1,16	-	1,77
Lu	-	0,16	0,19	-	0,31

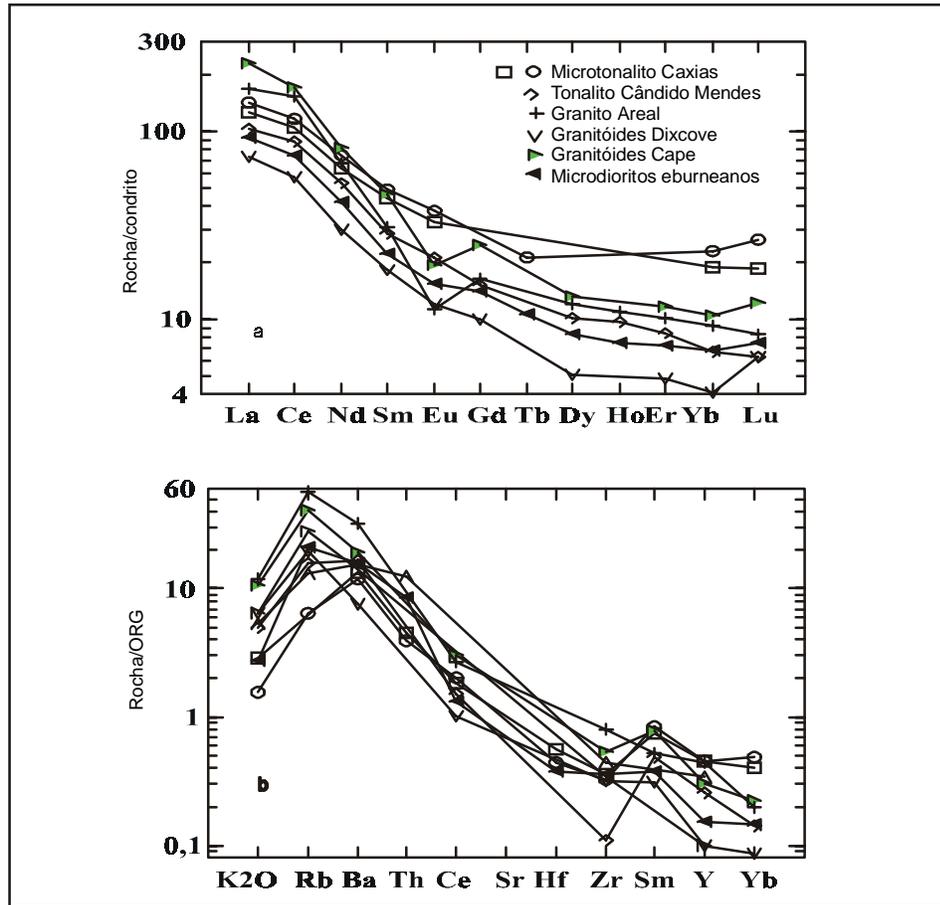


Figura 3.4: Padrões dos ETR (a) e dos elementos incompatíveis (b) do microtonalito Caxias, comparados com os da Suíte Tromai e com os de granitóides eburneanos do oeste africano (referências no texto).

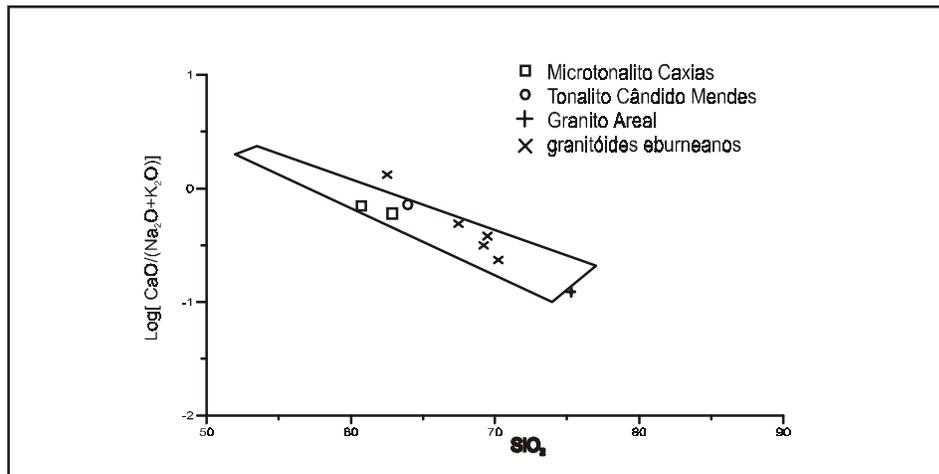


Figura 3.5: Distribuição dos granitóides do Caxias, Areal, Tonalito Cândido Mendes e granitóides eburneanos do oeste africano no diagrama $\text{SiO}_2 \times \log [\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})]$ em relação ao domínio das suítes cálcio-alcalinas de arcos magmáticos modernos, conforme delimitação de Brown *et al.* (1984). (Referências no texto).

No presente estudo foram realizadas análises químicas dessas rochas, dos seus saprólitos e dos fragmentos máficos nelas contidos (tabela 3.3), numa tentativa de se elucidar a origem das mesmas (orto ou paraderivação, protólito), mesmo admitindo-se que esses litotipos foram afetados por hidrotermalismo e, pelo menos em parte, por processos intempéricos, o que pode produzir resultados nem sempre satisfatórios.

Em conjunto, essas rochas apresentam baixos conteúdos de SiO_2 e álcalis e alto teor em Fe_2O_3 , sem diferenças significativas entre os diferentes grupos petrográficos, possivelmente refletindo a influência do hidrotermalismo e do intemperismo.

Com relação aos elementos-traço, dois grupos composicionais podem ser distinguidos, mas mesmo assim com alguma dificuldade. Um grupo demonstra baixos teores de Ba, Rb, Zr, Cr e Ni, enquanto o outro apresenta altos conteúdos de Ba, Co e V, teores variáveis, mas altos, de Cr e Ni e muito baixos de Zr. Os ETR ocorrem em baixos conteúdos em ambos os casos, sendo um tanto menores no segundo grupo (tabela 3.3).

Três possibilidades são visualizadas para a origem desses xistos: a partir de seqüência pelítica/psamítica (rochas ricas em biotita e em quartzo-sericita); a partir de rochas máficas (devido à presença de fragmentos máficos associados aos xistos); a partir de vulcânicas intermediárias.

Numa comparação entre os dos químicos dos xistos aqui estudados com informações existentes na literatura (tabela 3.3), observa-se que o primeiro grupo corresponde aos xistos mais ricos em quartzo e demonstram maior afinidade composicional com metassedimentos, tendo sua origem aparentemente ligada ao metamorfismo de sedimentos pelíticos e/ou psamíticos.

Os clorita-biotita xistos possuem uma composição difícil de ser associada a um protólito, uma vez que apresentam somente 27% de SiO_2 (são rochas desprovidas de quartzo), teor muito inferior ao de rochas paraderivadas e inferior até ao de rochas ultramáficas, mostrando, por outro lado, alto teor em Fe_2O_3 . Sua mineralogia, rica em biotita, é incomum no metamorfismo de rochas máficas, sendo sugestiva de origem a partir de sedimentos pelíticos.

Vistos como metapelitos e levando-se em consideração o fato de tratar-se de área mineralizada, uma explicação plausível para a origem desses xistos seria a partir de forte hidrotermalismo associado a deformação, em que a biotita seria parcialmente convertida em clorita, possíveis feldspatos (plagioclásio ou albita) seriam totalmente transformados em epidoto, enquanto que o quartzo seria lixiviado, podendo ser retirado do sistema ou redepositado na forma de veios.

Argumentação semelhante foi utilizada por Tomkinson (1988) para explicar a origem de filonitos, que descreve como rochas micáceas resultantes de intenso cisalhamento e/ou achatamento de um protólito originalmente micáceo (filitos e siltitos), com remoção de

Tabela 3.3: Composição química dos xistos e fragmentos máficos do Caxias-S, EK-CX: dados deste estudo; MV e MVM: metavulcânicas estéreis e mineralizadas; MS e MSM: metassedimentos estéreis e mineralizados da mina de Ashanti em Gana (médias de análises de Oberthür *et al.*, 1994); BIR: média de 7 basaltos birrimianos (Abouchami *et al.*, 1990); VMA: média de vulcânicas máficas arqueanas (Taylor & McLennan, 1985). Elementos maiores em % peso, traços em ppm, Au em ppb. Fe₂O₃* como Fe total; LOI: perda ao fogo; -: elementos não analisados ou dado não fornecido.

	xistos máficos		fragmentos máficos		xistos pelíticos			metavulcânicas		metassedimentos		vulcânicas máficas	
	EK-CX 64	EK-CX 18	EK-CX 41B	EK-CX 34	EK-CX 43B	EK-CX 04B	EK-CX 10B	MV	MVM	MS	MSM	BIR	VMA
SiO ₂	27,43	45,33	-	-	42,32	44,10	47,97	42,77	32,41	57,28	60,74	49,69	50,60
TiO ₂	4,88	0,52	-	-	2,40	1,81	2,72	1,91	2,07	0,76	0,72	0,95	1,20
Al ₂ O ₃	14,58	19,61	-	-	15,46	16,19	11,26	11,82	11,34	18,81	17,34	14,31	14,90
Fe ₂ O ₃ *	27,21	12,08	-	-	18,85	18,92	19,27	14,12	14,87	7,71	7,29	12,27	12,90
MnO	0,20	0,10	-	-	0,17	0,12	0,22	0,21	0,21	0,09	0,10	0,18	0,20
MgO	5,81	4,66	-	-	7,33	2,94	3,76	5,71	5,77	2,62	0,93	7,14	8,10
CaO	4,99	2,66	-	-	13,02	6,41	0,96	7,55	8,58	1,60	0,21	10,54	9,50
Na ₂ O	0,10	1,70	-	-	0,10	< 0,10	< 0,10	2,17	1,17	1,91	0,92	2,00	2,30
K ₂ O	0,48	2,61	-	-	< 0,10	0,20	0,39	0,24	1,69	2,77	3,64	0,12	0,30
P ₂ O ₅	0,10	0,10	-	-	0,08	0,19	0,26	0,19	0,09	0,17	0,12	0,09	-
LOI	13,28	11,21	-	-	2,12	7,20	8,88	12,71	14,51	5,70	6,34	2,58	-
Total	99,06	100,58	-	-	101,85	101,05	99,97	99,40	92,71	99,42	98,35	99,87	100,00
Ba	175	1781	910	180	650	310	< 50	61	168	761	738	174	-
Rb	31	82	30	< 1	1	14	28	12	90	99	169	5	10
Sr	308	340	370	163	309	386	73	172	597	286	136	133	175
Cs	3	4	2	< 1	< 1	2	< 1	< 5	12	7	12	-	-
Zr	12	3	144	20	31	47	22	241	122	162	158	60	50
Y	4	10	-	10	-	-	-	-	-	-	-	21	21
Th	< 0,2	< 0,2	1,2	0,9	< 0,2	1	< 0,2	-	-	-	-	-	-
U	< 0,5	< 0,5	2,8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,7	-	-	-	-	-	-
Hf	< 1	1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	-	-	-	-	-	-
Cr	40	690	480	29	26	20	20	78	157	117	111	347	330
Ni	20	530	210	< 20	< 20	< 20	20	49	81	61	78	148	185
Co	78	68	42	50	28	19	47	48	58	30	34	36	-
Sc	36	29	34	24	29	29	84	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.3 continuação

	xistos máficos			fragmentos máficos		xistos pelíticos		metavulcânicas		metassedimentos		vulcânicas máficas	
	EK-CX 64	EK-CX 18	EK-CX 41b	EK-CX 34	EK-CX 43b	EK-CX 04b	EK-CX 10b	MV	MVM	MS	MSM	BIR	VMA
V	1319	167	-	-	-	-	-	353	274	133	127	282	345
Cu	10	1	10	3	83	115	62	40	65	51	127	87	-
Pb	7	4	7	5	1	5	2	< 10	< 10	14	33	-	-
ZN	260	170	347	301	179	140	410	99	131	96	76	74	-
Mo	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	-	-	-	-	-	-
W	240	< 1	< 1	48	23	< 1	30	10	83	< 10	49	-	-
Au	300	590	5700	< 2	189	3000	290	-	29000	-	12250	-	-
As	1,9	120	150	5,4	3,8	4,5	6,3	246	32000	62	15500	-	-
Sb	0,3	0,2	0,7	0,7	0,6	0,3	< 0,1	12	28	6	19	-	-
La	1,9	8,6	10,0	4,3	3,3	7,7	4,9	17	28	42	27	-	-
Ce	< 3	14,0	14,0	10,0	6,0	9,0	9,0	21	32	64	45	7,06	-
Nd	< 5	11,0	11,0	7,0	< 5	< 5	< 5	-	-	-	-	6,0	-
Sm	0,6	2,2	2,3	1,7	1,0	1,3	1,5	-	-	-	-	1,96	-
Eu	0,9	1,1	2,1	0,9	0,8	0,6	0,9	-	-	-	-	0,76	-
Gd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,72	-
Tb	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,22	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,02	-
Yb	0,8	1,1	1,4	2,0	A	1,0	1,9	-	-	-	-	1,96	-
Lu	0,13	0,14	0,21	0,31	0,13	0,14	0,28	-	-	-	-	-	-

quartzo através de solução por pressão.

Entretanto, neste trabalho foram descritos também fragmentos máficos, com paragênese anfibólio+plagioclásio+epidoto+carbonato, típica de metamorfismo de rochas básicas, associados aos clorita-biotita xistos e, mesmo guardadas ressalvas quanto à influência do hidrotermalismo e do intemperismo, esse grupo petrográfico de xistos mostra conteúdos bastante baixos de ETR e valores de Zr (baixo), Cr, Co, Ni e, localizadamente V (altos), similares aos de rochas vulcânicas básicas paleoproterozóicas (Abouchami *et al.*, 1990) e arqueanas (Taylor & McLennan, 1985) (tabela 3.3). Ainda, rochas máficas/ultramáficas foram descritas em região próxima, no Gurupi (Schwab *et al.*, 1983), dentro do mesmo contexto, mostrando assinaturas químicas também semelhantes.

Esses elementos sugerem, não uma proveniência única para os xistos do Caxias, mas a existência de uma seqüência sedimentar pelítico-psamítica com intercalações de lavas máficas, metamorfizada em fácies xisto verde. Situação semelhante foi mostrada por Oberthür *et al.* (1994) na descrição da geologia da região da mina de Ashanti em Gana, no oeste da África, onde apontaram a existência de lavas e diques básicos metamorfizados, ocorrendo como lentes descontínuas concordantes e interacamadas na seqüência metassedimentar. Esses autores apresentam ainda a composição química de metassedimentos e metavulcânicas, mineralizados ou não, com similaridades em relação ao Caxias-S (tabela 3.3).

Também já foi documentada a conversão de rochas vulcânicas ácidas e intermediárias em rochas a quartzo-clorita e até em clorititos em zonas de intensa alteração hidrotermal associadas a mineralização sulfetada vulcanogênica (Liaghat & MacLean, 1995), gerando composições pobres em sílica e ricas em Fe_2O_3 . Contudo, não há outros elementos que justifiquem a atuação desse processo nos litotipos estudados.

3.3 – Aspectos geoquímicos das mineralizações

Os dados geoquímicos aqui apresentados foram obtidos de forma não sistemática, no sentido de não terem sido coletadas amostras segundo uma malha regular de prospecção. Foram analisadas amostras superficiais de rochas, saprólitos, veios e vênulas de quartzo, que procuram representar todo o espectro aflorante nas áreas de garimpos estudadas, com o intuito de verificar a existência ou não de padrões mais ou menos evidentes que pudessem vir a caracterizar alguma das mineralizações e servir como ferramenta exploratória. O número de dados não é expressivo, mas possui um caráter informativo e algumas conclusões, mesmo que preliminares, puderam ser obtidas.

Os elementos Ag, Se e Hg encontram-se, para todas as amostras analisadas, abaixo do limite inferior de detecção dos métodos analíticos utilizados (5, 3 e 1 ppm, respectivamente).

3.3.1 – Garimpo Areal

Amostras do granitóide Areal inalterado e hidrotermalizado, de seus saprólitos e veios de quartzo mineralizados, foram analisadas quimicamente. Devido a problemas analíticos (fechamento das análises) com os elementos maiores em algumas das amostras, somente os elementos-traço são aqui apresentados (tabela 3.4).

Conforme descrito no item 2.3, a garimpagem no Areal tem sido feita nos saprólitos derivados do granito Areal, exatamente nas porções encaixantes dos veios de quartzo, que marcam ainda o halo primário de alteração e mineralização. E são apenas esses halos que apresentam teor de ouro maior, ainda assim bastante modesto (1,29 ppm).

Além do ouro, são observadas adições de pequenas quantidades de As, Sb, Mo e Br pelos fluidos mineralizantes, presentes nos veios de quartzo e no saprólito, mas ausentes no granito são. Já presentes nesse granito, Ba, Sr, Cr e Sc mostram algum enriquecimento no hidrotermalismo, enquanto o Rb sofre empobrecimento, chegando a não ser detectado na amostra intemperizada. Elementos como Zr e Y, tidos como imóveis durante processos hidrotermais (MacLean & Barrett, 1993) e intempéricos (Costa, 1984), aqui demonstram forte empobrecimento (Zr) e até desaparecimento (Y).

Os ETR registram um enriquecimento sutil durante o hidrotermalismo e maior durante o intemperismo (figura 3.6a). Embora os padrões sejam ligeiramente mantidos, o fracionamento dos ETR pesados que já é mínimo nas rochas, desaparece no saprólito. Concentração de terras raras durante o intemperismo laterítico pode-se dar pela acumulação de resistatos portadores desses elementos (Costa *et al.*, 1991). Já nos veios, os conteúdos de ETR são baixos, sendo que a maioria dos elementos não foi sequer detectada com os limites utilizados.

Entres os metais base, o Zn se faz presente na rocha hidrotermalizada e no saprólito, mas não foi detectado nos veios. Cu e Pb apresentam um comportamento errático, mas seus teores são baixos e inferiores aos da rocha-mãe.

Em geral, rochas, saprólitos e veios mostram uma assinatura geoquímica similar (vista em diagramas expandidos, com normalização ao condrito; figura 3.6b), com anomalias positiva de Ba e negativas de Rb e Sr, embora os veios apresentem conteúdos absolutos bastante inferiores. Mesmo sendo o número de análises aqui apresentados estatisticamente insignificante, os elementos Sr e Sc demonstram algum enriquecimento com o aumento dos teores de Au (figuras 3.6c e d).

Enfim, como característica geoquímica mais marcante da mineralização, ressalta-se a presença de As, Sb e Mo, além do próprio Au, que são os elementos que podem ser utilizados na prospecção, assim como o bromo.

Tabela 3.4 : Química de elementos-traço das encaixantes da mineralização aurífera do garimpo Areal. Granito inalterado (03), hidrotermalizado (10c), saprólito mineralizado (04b), veios de quartzo (04c, d). Conteúdos expressos em ppm, Au em ppb. - : não analisado.

	EK-AR 03	EK-AR 10C	EK-AR 04B	EK-AR 04C	EK-AR 04D
Ba	670	1400	820	80	95
Rb	127	44	< 1	< 1	4
Sr	11	145	234	1	1
Cs	3	< 1	2	< 1	< 1
Zr	334	47	46	< 2	< 2
Y	31	-	-	-	-
Br	< 0,5	< 0,5	2,5	1,3	1,1
Th	6,6	6,2	8,1	< 0,2	0,4
U	1,1	2,1	3,1	< 0,5	< 0,5
Hf	3	7	11	< 1	< 1
Cr	16	32	25	31	20
Ni	2	-	-	-	-
Co	2	2	< 1	< 1	< 1
Sc	1,9	6,8	11	0,3	0,6
V	10	-	-	-	-
Cu	38	30	3	8	10
Pb	22	3	3	54	9
Zn	< 50	143	95	< 50	< 50
Mo	< 1	7	69	< 1	7
W	< 1	< 1	7	< 1	< 1
As	< 0,5	< 0,5	2,9	1,6	0,8
Sb	< 0,1	1,6	0,3	2,4	1,6
Au	< 2	181	1290	38	2
La	21,0	25,0	63,0	1,7	1,9
Ce	42,0	47,0	120,0	< 3	< 3
Nd	11,0	18,0	54,0	< 5	< 5
Sm	2,4	4,5	11,0	0,2	0,1
Eu	< 0,2	1,0	2,3	< 0,2	< 0,2
Tb	< 0,5	< 0,5	1,8	< 0,5	< 0,5
Yb	1,6	2,2	7,6	< 0,2	< 0,2
Lu	0,25	0,44	1,14	< 0,05	< 0,05

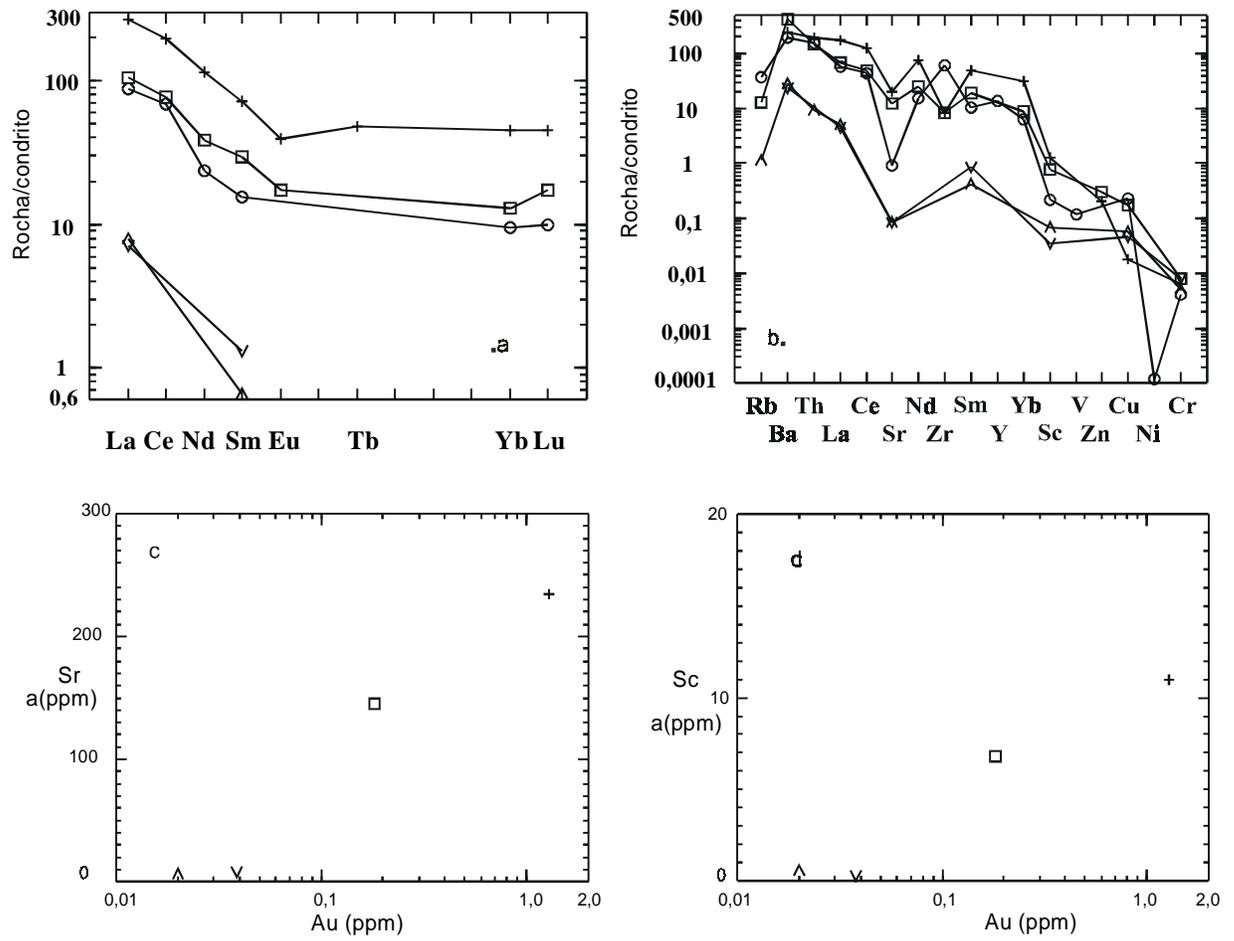


Figura 3.6: Comportamento dos ETR (a) e de elementos-traço selecionados (b, c e d) na mineralização do garimpo Areal. Granito estéril (o); granito hidrotermalizado (□); saprólito mineralizado (+); veios de quartzo (▽).

3.3.2 – Garimpo Caxias (setor norte)

As características geoquímicas do microtonalito Caxias, mais ou menos hidrotermalizado, já foram referidas no item 3.2.1, mostrando os efeitos provocados pela alteração hidrotermal, na forma de marcante cloritização, potassificação, carbonatização e sulfetação, geradas por introduções de H₂O, CO₂ e S de origem externa, além de algum K₂O.

Segundo avaliação de Cassidy & Bennett (1993), a alteração hidrotermal em granitóides contendo depósitos auríferos (referem-se aos jazimentos do tipo *lode*) é comparável entre depósitos e, em geral, indicam enriquecimentos em CO₂, S e K₂O, além da presença de metais como Au, Ag, As, Bi, Mo, Te e W, e que essas características são também similares aos depósitos posicionados em *greenstone belts*. Groves & Foster (1991) sugerem ainda enriquecimento em Rb e Ba, imobilidade do Al, Ti, Zr, Y e V e presença de metais base em baixos conteúdos.

No que concerne aos elementos maiores, a assertiva é válida para o microtonalito, mas o comportamento dos elementos-traço mostra algumas diferenças. Ouro e Cu são enriquecidos na amostra fortemente hidrotermalizada (tabela 3.1), assim como Cs e V, esses em menor escala, enquanto o Zn sofre empobrecimento, apesar do surgimento da esfalerita como fase mineral no hidrotermalito e, embora não dosado, o enxofre deve ter sido fortemente enriquecido devido à presença de pirita e esfalerita. Mesmo assim, o conteúdo geral de metais base é mesmo baixo.

Com relação ao saprólito dessas rochas (tabela 3.5), este apresenta concentrações mais elevadas de Ba, Rb, Zr, Cr, Co, Sc, Pb e Zn, e um sensível empobrecimento em Sr relativamente aos seus precursores. Esse enriquecimento pode-se dar por acumulação de resistatos nos saprólitos e por fixação de certos elementos em minerais de argila (o bário, por exemplo) ou em óxidos e hidróxidos de Mn (Costa *et al.*, 1991). Os elementos terras raras leves mantêm o padrão e o conteúdo dos protólitos, mas com uma leve anomalia negativa de Ce, comportamento inverso do sugerido por Costa *et al.* (1991) para lateritos, enquanto que os pesados são enriquecidos e não fracionados (distribuição horizontal, na figura 3.7a).

Um veio de quartzo associado a essas rochas (tabela 3.5) demonstra padrão de distribuição de ETR relativamente similar ao de suas encaixantes (figura 3.7a), mas com conteúdos bastante inferiores, o que é normal, já que o quartzo é praticamente estéril com relação aos ETR (Kerrick & Fryer, 1979). Por outro lado, a pequena variação no conteúdo de SiO₂ no microtonalito pode indicar que os veios presentes nessa rocha tenham-se originado a partir de fluido hidrotermal externo, saturado neste composto. Segundo essa visão, o padrão de ETR do veio seria proveniente da interação do fluido com a encaixante.

Tabela 3.5: Composição dos elementos-traço de veios, saprólitos e bolsões quartzo-feldspáticos (aplitos) do garimpo Caxias, setores norte e sul, não listados nas tabelas anteriores deste capítulo. Conteúdos em ppm, Au em ppb.

	CAXIAS-S																CAXIAS-N	
	veios de quartzo										aplitos		saprólitos de xistos				veio	sapr
	04a	10a	22	42a	42b	42c	42e	48	61d	62c	04c	17a	11a	15a	17b	23b	32a	46
Ba	300	220	260	110	100	370	150	130	170	150	500	200	< 50	1400	360	230	260	1300
Rb	< 1	< 1	2	< 1	< 1	47	1	< 1	< 1	1	16	19	45	88	16	12	2	127
Sr	< 1	9	13	19	18	305	302	2	9	12	283	209	285	456	402	508	13	12
Cs	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	3	5	2	< 1	2
Zr	127	< 2	< 2	2	< 2	61	56	< 2	< 2	3	109	82	154	56	45	56	< 2	335
Th	23	< 0,2	< 0,2	0,5	0,4	0,9	1,2	< 0,2	0,5	0,6	6,3	6	3	0,8	< 0,2	< 0,2	0,5	2,8
U	12	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	1,9	< 0,5	< 0,5	0,7	2,7	2,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5
Hf	10	< 1	< 1	< 1	< 1	2	1	< 1	< 1	< 1	4	1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	4
Cr	22	42	26	28	38	52	48	34	33	36	26	28	< 5	400	36	22	43	82
Ni	< 20	54	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Co	8	27	21	4	2	28	18	2	14	2	3	6	4	33	48	36	20	56
Sc	1,6	0,5	2,4	1,9	1,4	35	18	0,5	0,9	1,4	3	1,7	18	19	40	22	2,4	29
Cu	14	22	31	25	12	0,5	38	8	10	9	14	20	31	29	36	71	29	36
Pb	7	2	2	1	4	47	6	3	< 0,5	0,5	2	5	5	0,5	3	5	3	24
Zn	4	16	53	10	8	243	159	2	7	60	< 50	< 50	< 50	77	130	140	19	491
Mo	12	4	6	< 1	5	< 1	< 1	< 1	< 1	3	2	< 1	< 1	< 1	< 1	3	< 1	< 1
W	4	6	27	5	< 1	21	110	2	4	7	< 1	2	2	< 1	3	< 1	< 1	17
Au	1030	361	126	31	8	69	56	8	14	15	< 2	159	11	6	13	3	301	177
As	3	4	9,6	2,8	4,6	15	10	2	2,1	2,6	< 0,5	< 0,5	2	16	8,3	2,3	12	3,7
Sb	0,4	0,3	2,7	2,7	2,2	0,7	3	2,1	2,1	2,4	< 0,1	< 0,1	0,3	0,6	< 0,1	0,7	0,5	0,7

Continua...

Tabela 3.5: continuação.

	CAXIAS-S																CAXIAS-N	
	veios de quartzo										aplitos		saprólitos de xistos				veio	sapr
	04a	10a	22	42a	42b	42c	42e	48	61d	62c	04c	17a	11a	15a	17b	23b	32a	46
La	35	< 1	3,6	6,5	5	13	9,5	< 1	4,8	< 1	11	11	21	5,9	6,6	2,1	4,3	37
Ce	71	< 3	< 3	11	6	25	19	< 3	8	< 3	19	16	41	12	10	< 3	8	45
Nd	28	< 5	< 5	7	< 5	12	7	< 5	< 5	< 5	9	< 5	21	11	8	< 5	< 5	29
Sm	6,3	< 0,1	0,6	1	0,8	3,5	2,6	< 0,1	0,6	< 0,1	1,4	1,3	4,3	1,4	1,6	1,0	1,1	6,3
Eu	0,5	< 0,2	0,3	0,3	0,2	2,7	2,1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	1,2	0,6	0,9	0,6	0,4	2,3
Tb	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,5
Yb	3,3	< 0,2	0,3	0,4	0,3	2,4	2,0	< 0,2	0,2	< 0,2	0,8	1,1	3,0	0,6	1,0	0,6	0,6	6,8
Lu	0,54	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,36	0,33	< 0,05	0,05	< 0,05	0,13	0,16	0,45	0,1	0,15	0,1	0,08	1,04

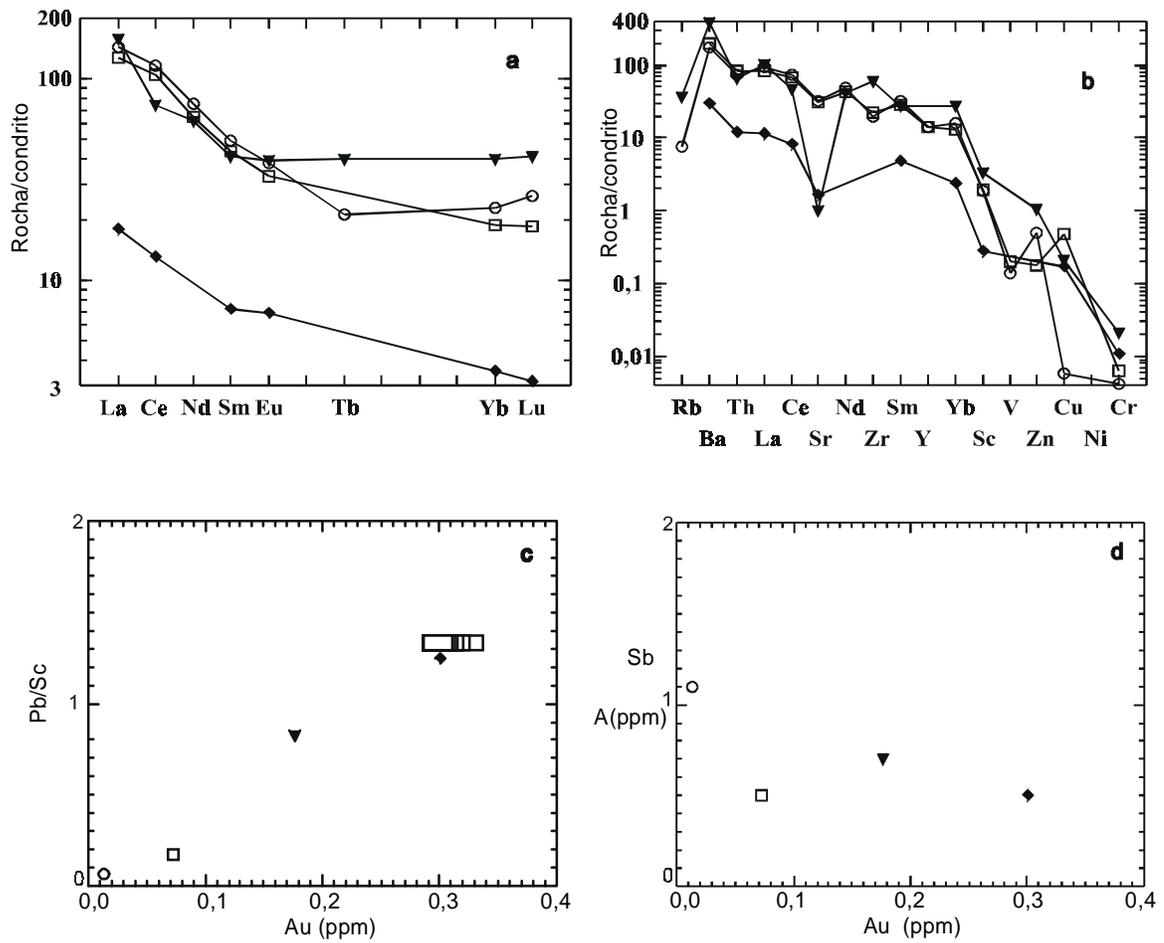


Figura 3.7: Comportamento dos ETR (a) e de elementos-traço selecionados (b, c e d) na mineralização do garimpo Caxias, setor norte. () microtonalito menos alterado e (o) fortemente hidrotermalizado; (▼) saprólito; (◆) veio de quartzo.

A assinatura geoquímica do conjunto de rochas, saprólito e veio, mostra como característica as anomalias negativas de Rb e Sr e positiva de Ba (figura 3.7b), também verificadas no garimpo Areal. O ouro apresenta sempre baixos teores, estando um pouco mais enriquecido no saprólito e no veio (até 300 ppb) (tabelas 3.1 e 3.5), o mesmo ocorrendo com As e Sb, também de maneira semelhante ao que ocorre no Areal, embora o As cresça um pouco na venulação, o que pode indicar a introdução desse metal pelo sistema hidrotermal, mesmo que em pequenas proporções. Entretanto, aqui não foi registrada a presença de molibdênio como constituinte da suíte de metais que acompanham o ouro.

Embora o conjunto de dados seja também pequeno, observa-se uma diminuição nos teores de Sb com o aumento do conteúdo em Au, havendo também um aumento do teor de Au com concomitante aumento da razão Pb/Sc, cujo significado é desconhecido (figuras 3.7c e d).

Em suma, Au, Ba e As parecem constituir o grupo de elementos mais indicados para trabalhos prospectivos.

3.3.3 – Garimpo Caxias (setor sul)

Recapitulando, neste setor a mineralização encontra-se disseminada principalmente em xistos quartzosos e biotítico-cloríticos e localmente em granitóide deformado, sendo que as estreitas faixas (lentes ou camadas) correspondentes aos xistos máficos são consideradas mais ricas pelos garimpeiros.

Diferentemente do que ocorre no Areal e no Caxias-N, onde tem-se a seqüência rocha sã, rocha hidrotermalizada e saprólito, aqui não afloram as rochas não hidrotermalizadas, dificultando o reconhecimento do precursor dos hidrotermalitos e a avaliação dos efeitos exatos, em termos quantitativos, provocados pelos fluidos hidrotermais mineralizantes. Além disso, as rochas encontram-se intemperizadas em maior ou menor grau, o que introduz uma complexidade extra nesta avaliação, impedindo que se demonstre de que maneira cada um desses processos contribuiu para se chegar a assinatura geoquímica hoje apresentada por estas rochas.

Isto posto, neste item serão apenas apresentados os resultados analíticos obtidos, em caráter informativo, sem a preocupação de enquadrá-los em um ou outro processo, mas que podem mostrar alguma relevância para a exploração (tabelas 3.3 e 3.5).

Cromo, Ni, Co e V apresentam valores altos em relação ao setor norte, refletindo em parte a fonte máfica de uma parcela dos xistos, mas associando-se também a algum enriquecimento em As e Au, de modo que podem também estar refletindo a mineralização.

O As repete o comportamento apresentado noutros setores, ocorrendo geralmente em baixos teores, duas ou três vezes maiores do que sua concentração crustal (Wedepohl, 1995), poucas vezes ultrapassando 10 ppm (algumas vênulas). Entretanto eleva-se até 120

e 150 ppm, isoladamente, em xistos intemperizados (figura 3.8) que constituem o principal minério processado pelos mineradores, sendo que a essa maior concentração de As corresponde o maior teor de ouro encontrado nas análises realizadas neste trabalho (5,7 ppm), embora ao teor de 120 ppm não se relacione igual enriquecimento em ouro (0,59 ppm).

Também se repete a correlação negativa entre Au e Sb, observada no Caxias-N, embora o antimônio esteja evidentemente enriquecido nas venulações, com relação a suas médias crustais e o molibdênio eleva-se um pouco em apenas algumas venulações. O tungstênio tem seus teores razoavelmente aumentados em algumas vênulas, com concentrações semelhantes ou até um pouco maiores em alguns xistos hospedeiros, atingindo um valor bastante anômalo (240 ppm) no xisto máfico mineralizado. O cobre não apresenta qualquer tendência, enquanto o Zn mostra alguns valores um pouco mais elevados em certos veios e em alguns xistos, tanto máficos quanto pelíticos.

3.3.4 – Considerações gerais

Como não existem dados disponíveis relativos à distribuição regional dos elementos químicos para a área estudada, os comentários apresentados anteriormente a respeito dos aspectos geoquímicos das mineralizações foram baseados em comparações com as concentrações crustais desses elementos (Wedepohl, 1995) e com sua distribuição em grupos distintos de rochas ígneas (Krauskopf, 1967).

A observação conjunta de todos os dados químicos coletados, incluindo aqui os de várias vênulas de quartzo (tabelas 3.1, 3.3, 3.4 e 3.5), mostrou que, em sua maioria, os elementos não demonstram tendências muito evidentes, talvez devido ao número reduzido de análises ou a não sistematização da coleta de amostras. Entretanto, alguns elementos divergem desse comportamento e algumas características podem ser apontadas.

Elementos como cromo, cobalto, níquel e vanádio chegam a atingir alguns valores expressivos, mas em geral essas concentrações mais altas se dão em amostras de xistos de provável fonte máfica, o mesmo acontecendo com o Sc. É importante ressaltar que os valores mais altos desses elementos são em geral coincidentes entre si, estando freqüentemente associados a concentrações maiores de ouro. As vênulas de quartzo contêm teores de Cr ligeiramente superiores aos de suas encaixantes (figura 3.8a).

Cobre, chumbo e zinco não são significativos e seus conteúdos em veios são também menores do que nas encaixantes (figura 3.8b). Tungstênio apresenta valores baixos e esparsos, mas parece importante no Caxias-S, enquanto que o molibdênio demonstra alguma associação com o ouro.

Costumeiramente enriquecidos em depósitos auríferos, As e Sb comparecem aqui em baixos teores, o primeiro elemento ocorrendo de forma bastante dispersa, mas apresentando alguns valores bem significativos e até coincidentes com anomalias de ouro

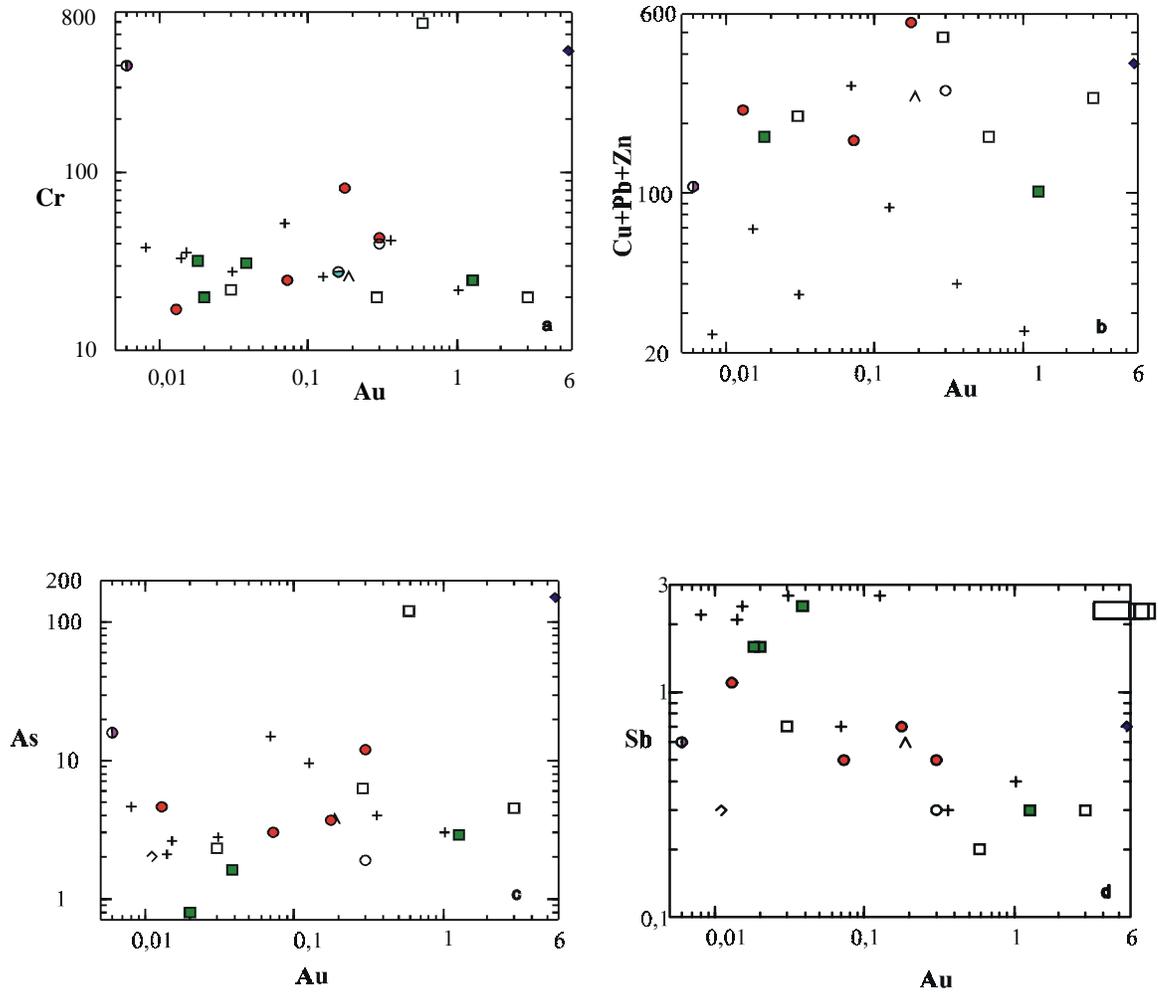


Figura 3.8: Comportamento dos elementos Cr, Sb e As e do conjunto Cu+Pb+Zn com relação ao ouro, nos garimpos Areal e Caxias. Concentrações em ppm.

- Areal
- Caxias-N
- Caxias-S
- Xisto máfico
- ▲ Fragmentos máficos
- ◆ bolsões qzo-feldspáticos
- ▼ Xistos alterados
- Milonito de granitóide
- Veios e vênulas de quartzo

(figura 3.8c), enquanto que o Sb tende a ter suas concentrações diminuídas com o aumento do teor de ouro na maioria das rochas e um comportamento distinto nas venulações, onde seu conteúdo é algo superior e tende a aumentar conjuntamente com o ouro (figura 3.8d).

A partir dessas observações e tendo em vista que a região estudada é generalizadamente coberta por perfil laterítico truncado no nível do saprólito, que é o material amostrado na prospecção, entende-se que alguns elementos, ou associações de elementos são úteis não só para a exploração, mas também como auxílio ao mapeamento geológico.

Além do próprio ouro, os elementos As, Ba, W e Zn podem ser importantes como ferramentas exploratórias. O antimônio mostrou-se importante apenas nas venulações, mas seu sinal baixo nos saprólitos pode também servir como indício, o mesmo valendo para o molibdênio. Elementos como Cr, Co e Ni podem ter importância não só na identificação da existência de seqüências supracrustais máficas, mas aparentemente, na área estudada, são também indícios de mineralização aurífera.

3.4 – Aspectos econômicos

Na ausência de dados oriundos de trabalhos sistemáticos de prospecção e avaliação, os comentários relativos aos aspectos econômicos das mineralizações restringem-se aos dados químicos obtidos neste trabalho, a uns poucos dados existentes na literatura e a informações verbais colhidas durante os trabalhos de campo.

Para o Areal, o único dado existente é a análise do saprólito da zona mineralizada, no qual o ouro apresentou teor de 1290 ppb.

No Caxias-N, as análises químicas de rocha, veios e saprólito apontam para teores de Au entre 13 e 301 ppb, bastante baixos, enquanto Leão Neto (1993) registrou para esse setor teores entre 3 e 5 g/t (3000 a 5000 ppb).

Com base nos dados deste trabalho, no Caxias-S os teores de ouro alcançam até 5,7 g/t, com média em torno de 0,7 g/t. Num trabalho de cadastramento de garimpos, Araújo (1987) aponta teores entre 0,2 e 1,3 g/t nesse setor.

Quanto à produção, Leão Neto (1993) apontou 150 kg oficiais e estimou em 300 kg a produção do garimpo do Caxias como um todo e, segundo informações verbais fornecidas pelo proprietário do garimpo, a produção entre os anos de 1988 e 1994 teria totalizado algo em torno de 1000 kg (com um teor aproximado de 5,3 g/t no final do período), além de outros 100 kg em 1995.

4 – GEOCRONOLOGIA

4.1 – Introdução

Com a finalidade de posicionar no tempo o evento de mineralização no Caxias e o de colocação da hospedeira dessa mineralização, foram realizados estudos geocronológicos no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso).

Em função dos diferentes objetivos perseguidos, foram utilizadas diferentes técnicas de datação. Para a obtenção da idade de colocação do microtonalito, fez-se uso do método de evaporação de Pb em zircões, enquanto que para a avaliação da época da mineralização, foram feitas tentativas pelos métodos Pb-Pb em sulfetos e isócrona interna Rb-Sr (minerais e rocha total).

4.2 – Geocronologia do Cráton de São Luís

O volume de dados geocronológicos para o Cráton de São Luís e faixas adjacentes é ainda modesto. Do final da década de 60 até início dos anos 80, uma série de datações pelas sistemáticas K-Ar e Rb-Sr foram realizadas e só recentemente houve retomada de trabalhos, através de métodos mais precisos. A tabela 4.1 resume os principais dados radiométricos existentes.

Os primeiros resultados são devidos a Hurley *et al.* (1967), que definiram duas províncias geocronológicas com limites bruscos entre si, uma mais antiga, com idades em torno de 2000 Ma (Transamazônico), correspondendo a uma área estável não afetada pelo evento mais jovem (Brasiliano), de 485 a 665 Ma. Num ajuste entre os continentes sul-americano e africano numa situação pré-deriva continental, reconheceram essas províncias como extensões das províncias Eburneana e Pan-Africana, respectivamente, inclusive com os mesmos limites abruptos de idades.

Logo a seguir, Almeida *et al.* (1968), Cordani *et al.* (1968) e Almaraz & Cordani (1969) produziram novos dados sobre as duas províncias geocronológicas definidas anteriormente.

Até esse estágio, os granitóides transamazônicos datados correspondem às unidades hoje reconhecidas como Suíte Rosário, que ocorre no Maranhão a SE de São Luís, correlativa à Suíte Tromai (Rodrigues *et al.*, 1994), e aos granitóides da Suíte Tracuateua, que ocorrem no nordeste do Pará.

Costa *et al.* (1977) dataram granitóides da Associação Anorogênica Tromai, hoje Suíte Tromai (Pastana, 1995), obtendo também idades por volta de 2000 Ma, e os relacionaram ao magmatismo Transamazônico. Idades similares também foram obtidas por Wanderley F^o (1980) para o Granito Mirasselas, um granitóide assemelhado ao Granito Areal de Pastana (1995).

Tabela 4.1: Principais dados geocronológicos disponíveis para o Cráton de São Luís. Referências: 1- Hurley *et al.* (1967); 2 – Wanderley Fº (1980); 3 - Cordani *et al.* (1968); 4 – Gaudette *et al.* (1996); 5 – Costa *et al.* (1977); 6 – este estudo. RI: razão inicial; RT: rocha total

Unidade Estratigráfica	Rocha	Método	Material analisado	Idade (Ma)	RI	Localização	Ref.
Suíte Tracuateua	granitóides	K-Ar	muscovita	1910 – 1933		Tracuateua-PA	1
	granitóides	Rb-Sr	RT	1945 - 2045		Tracuateua-PA	1
Granito Mirasselas	granitóide	K-Ar	biotita	1906 ± 92		Mirasselas-PA	2
	granitóide	K-Ar	muscovita	2056 ± 60		Mirasselas-PA	2
	granitóide	Rb-Sr	RT	2047 ± 140	0,703	Mirasselas-PA	2
Suíte Rosário	granitóides	K-Ar	anfíbólio	2090 - 2140		SE São Luís-MA	1
	granitóide	K-Ar	anfíbólio	≈ 2000		Próximo a São Luís-MA	3
	granitóides	Rb-Sr	RT	1850 - 2200		SE São Luís-MA	1
	granitóide	Rb-Sr	RT	≈ 2000		Próximo São Luís-MA	3
	metagranito	Pb-Pb	zircão	2075 ± 35		Pres. Juscelino-MA	4
	metatonalito	Pb-Pb	zircão	2103 ± 57		NNE Rosário-MA	4
	metatonalito	Pb-Pb	zircão	2133 ± 19		Rosário-MA	4
	metagranodiorito	Pb-Pb	zircão	2138 ± 10		Perizes de Baixo-MA	4
	metaleucotonalito	Pb-Pb	zircão	2146 ± 9		Perizes de Baixo-MA	4
Suíte Tromai	microgranito tonalito, trondhjemitó	K-Ar		1945 ± 90		Igarapé Itapuruteua-PA Baía de Mutuoca-MA	5
	microgranito tonalito, trondhjemitó	Rb-Sr	RT	2076 ± 96		Igarapé Itapuruteua-PA Baía de Mutuoca-MA	5
Microtonalito Caxias	microtonalito	Pb-Pb	zircão	1982 ± 6		Garimpo Caxias-MA	6
	microtonalito	Rb-Sr	RT + minerais	1737 ± 66 1834 ± 142	0,70699 0,7024	Garimpo Caxias-MA	6

A partir daí, a área cratônica só voltou a receber atenção através de Gaudette *et al.* (1996), que introduziram as primeiras datações pelo método Pb-Pb por evaporação em monocristais de zircão. Para os granitóides da Suíte Rosário obtiveram idades entre 2050 e 2150 Ma e as consideram idades mínimas da cristalização dos zircões e relacionadas com o posicionamento das rochas. O intervalo de 100 Ma foi interpretado em termos de superposição de valores dentro dos limites de erro analítico, mas também foi aventada a hipótese de que represente a colocação sucessiva de diversos corpos plutônicos. Ao mesmo tempo argumentaram que as idades K-Ar obtidas anteriormente devem refletir transformações tectono-metamórficas no Transamazônico.

4.3 – Geocronologia do microtonalito Caxias

4.3.1 – O método de evaporação de chumbo em zircões

Este método foi desenvolvido por Kober (1986; 1987) e permite a obtenção de idades aparentes a partir da evaporação térmica de chumbo radiogênico em monocristais de zircão, sem necessidade de tratamento prévio do mineral.

A análise é realizada em espectrômetro de massa de termo-ionização, contendo um arranjo duplo de filamentos de Rênio, um de evaporação, outro de ionização. O cristal de zircão é colocado no filamento de evaporação e, por aquecimento gradativo desse filamento, o Pb presente no retículo cristalino do mineral é liberado (evaporado) e prontamente depositado no filamento de ionização, que permanece desligado durante essa etapa de aquecimento. A seguir, o filamento de evaporação é desligado enquanto que o de ionização passa a ser aquecido, ionizando os átomos nele depositados. As intensidades dos diferentes isótopos do chumbo são medidas por um contador de íons, permitindo a determinação das diversas razões isotópicas. A razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ define a idade aparente do cristal analisado.

4.3.2 – Procedimentos analíticos

Os procedimentos adotados na preparação da amostra seguiram a rotina utilizada no laboratório Pará-Iso e são descritos a seguir.

Cerca de 15 kg do microtonalito menos alterado hidrotermalmente (EK-CX 47) foram utilizados para a obtenção dos zircões. A amostra foi britada, pulverizada, deslamada e o concentrado foi peneirado, resultando em três frações granulométricas (+ 0,17 mm, + 0,125 mm e – 0,125 mm). As diferentes frações foram reduzidas pela separação dos minerais magnéticos, através do separador Frantz, em várias condições de corrente elétrica (amperagem).

A fração não magnética foi colocada em solução de HNO_3 (50%) e aquecida a 100°C, para eliminação de sulfetos e de películas de óxidos-hidróxidos de ferro,

eventualmente aderidas aos minerais. Após lavagem e secagem, o concentrado sofreu separação em líquido pesado (bromofórmio), ficando os zircões e outros minerais mais densos na fração pesada. Esta última fração é analisada em lupa binocular para seleção manual dos zircões.

A amostra mostrou-se bastante pobre em zircões, sendo obtidos apenas seis cristais desse mineral, todos na fração granulométrica mais fina.

Para a análise isotópica dos zircões selecionados, segundo rotina do Pará-Iso, foi utilizado o espectrômetro de massa Finnigan, modelo MAT 262. O filamento de evaporação foi aquecido em duas etapas, uma a 1480°C e a outra a 1550°C, enquanto que a ionização se deu entre 1050°C e 1150°C. As intensidades dos diferentes isótopos foram medidas na seqüência de massa 206, 207, 208, 206, 207, 204 e, para cada conjunto de dez varreduras, um bloco de leitura foi definido, com determinações das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, sendo os valores isotópicos discrepantes (desvio padrão maior que 2σ) eliminados.

Para cada etapa de evaporação obteve-se uma idade, a partir da média das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Correções do Pb comum foram feitas através do modelo de evolução do Pb na Terra em dois estágios (Stacey & Kramers, 1975) e somente blocos com razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ superiores a 2500 foram utilizados para o cálculo das idades aparentes.

4.3.3 – Resultados obtidos

Dos seis cristais de zircão (zc) encontrados na amostra, em apenas quatro foi obtido sinal de Pb adequado à análise espectrométrica. Esses quatro cristais não demonstram evidências de metamictização e apresentam as seguintes características:

- ZC1: transparente, bipiramidal, prismático e euédrico, com relação comprimento largura (C:L) de 3:1;
- ZC2: transparente, levemente rosado, bipiramidal, prismático e euédrico, com C:L de 2:1;
- ZC4: transparente, subédrico, microfraturado, com arestas desgastadas e C:L de 2:1;
- ZC5: transparente, euédrico mas quebrado, com um prisma e parte da pirâmide preservados.

Os resultados analíticos obtidos estão listados na tabela 4.2 e também demonstrados no diagrama idade versus etapas de aquecimento da figura 4.1.

A idade obtida a partir da média das idades dos quatro cristais de zircão analisados é de 1977 ± 9 Ma. Observa-se, contudo, que as idades obtidas nas duas etapas de evaporação do ZC1 são bem distintas das obtidas para os demais zircões e, que, mesmo entre elas, não há superposição de valores dentro dos limites de erro analítico.

Outra idade, calculada pela média das idades dos zircões 2, 4 e 5, que possuem valores mais próximos entre si, é de 1982 ± 6 Ma. Há uma tendência de as idades mais

Tabela 4.2: Resultados das análises isotópicas de chumbo em zircões do microtonalito Caxias menos alterado (amostra EK-CX 47) e idades aparentes obtidas. * Valor da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ corrigido para Pb de contaminação. Incertezas fornecidas em 2σ .

Zircão	T evap °C	nº razões	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^*$	Idade (Ma)
1	1480	82	> 20.000	$0,1203 \pm 8$	$0,1200 \pm 6$	1965 ± 5
	1550	18	> 20.000	$0,1201 \pm 6$	$0,1201 \pm 6$	1958 ± 5
2	1480	90	> 20.000	$0,1212 \pm 4$	$0,1211 \pm 4$	1972 ± 4
	1550	88	> 20.000	$0,1218 \pm 4$	$0,1216 \pm 4$	1980 ± 3
4	1480	84	> 20.000	$0,1222 \pm 4$	$0,1220 \pm 6$	1985 ± 4
	1550	90	> 20.000	$0,1223 \pm 4$	$0,1220 \pm 2$	1986 ± 3
5	1480	70	> 20.000	$0,1223 \pm 6$	$0,1223 \pm 6$	1991 ± 5

Tabela 4.3: Resultados das análises isotópicas Rb-Sr no microtonalito Caxias menos alterado (EK-CX 47) e fortemente hidrotermalizado (EK-CX 65). RT: rocha total; FD: feldspato; CL: clorita; RI: razão inicial. Incertezas fornecidas em 1σ .

amostra	material analisado	Rb ppm	Sr ppm	Rb/Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RI
EK-CX 47	RT	18,00	398	0,05	0,131	0,705829	0,7024
	FD	12,35	405	0,03	0,088	0,704799	
	CL	15,00	558	0,03	0,078	0,704419	
EK-CX 65	RT	20,94	391	0,05	0,155	0,710869	0,70699
	FD	6,27	197	0,03	0,092	0,706007	
	CL	35,35	244	0,14	0,420	0,717491	

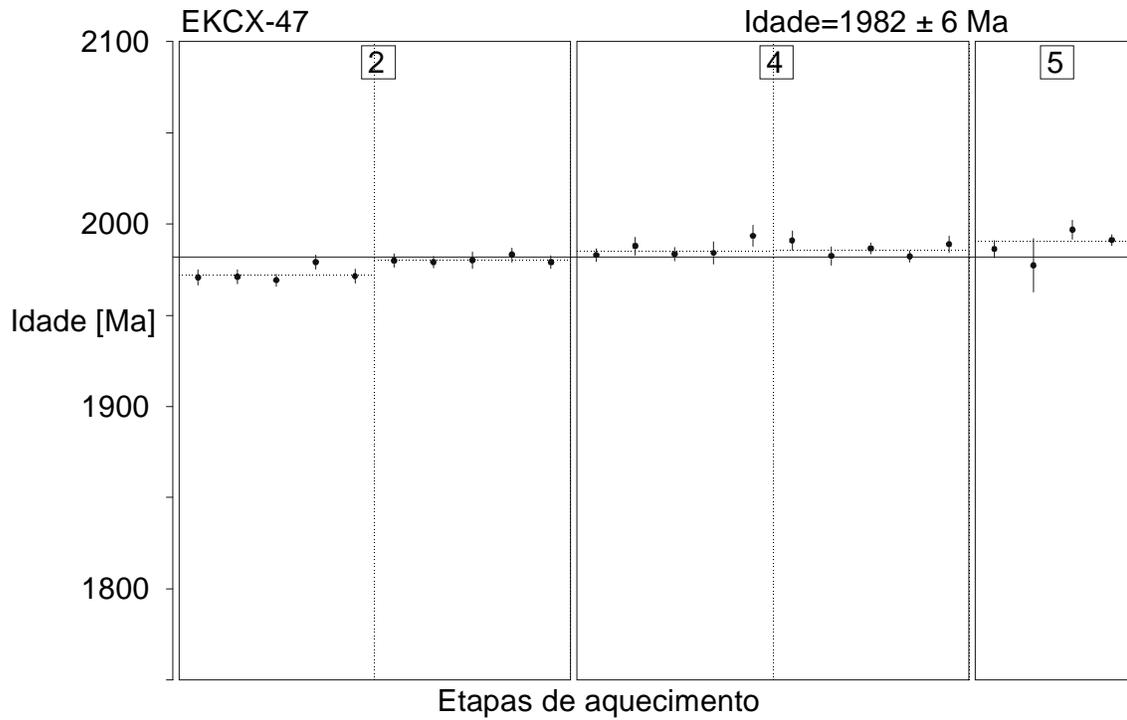


Figura 4.1: Diagrama idade versus etapas de aquecimento para três zircões (2, 4 e 5) do microtonalito Caxias. Os pontos (acompanhados das barras de erros) representam as idades obtidas em diversas leituras dentro de cada etapa de aquecimento. As linhas tracejadas horizontais representam a média da etapa e a linha cheia horizontal, a idade média para todas as etapas.

altas serem obtidas nas porções mais centrais dos zircões, aproximando-se mais da sua idade de cristalização (Macambira *et al.*, 1994). As duas idades, entretanto, superpõe-se dentro dos limites de seus erros analíticos, de forma que qualquer uma das duas pode ser considerada como a idade média dos zircões analisados.

4.4 – Geocronologia da mineralização

4.4.1 – Rb-Sr em minerais e rocha total (isócrona interna)

4.4.1.1 – Características do método

A sistemática Rb-Sr baseia-se no decaimento natural do isótopo radioativo ^{87}Rb para o isótopo radiogênico ^{87}Sr . Assim, a composição isotópica do Sr em um sistema (mineral ou rocha), depende da idade desse sistema e da sua razão Rb/Sr (Faure, 1986).

São determinadas por espectrometria de massa as razões isotópicas $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, a partir das quais é calculada a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial, que representa a composição isotópica do estrôncio incorporado aos minerais na época de sua formação. Esses três elementos e a constante de decaimento são utilizados na determinação matemática da idade (fórmulas e detalhes sobre o método encontram-se em Faure, 1986).

4.4.1.2 – Procedimentos analíticos

Por esse método foram analisadas amostras do microtonalito menos alterado (EK-CX 47) e fortemente hidrotermalizado (EK-CX 65). Fragmentos de amostra foram britados e pulverizados e o produto foi homogeneizado e quarteado. Parte desse material foi separada para análise de rocha total e parte foi processada para separação dos minerais. Essa segunda fração foi reduzida através de lavagem com água destilada, para remoção da fração muito fina. O restante, após secagem, foi peneirado nas granulometrias + 0,177 e + 0,105 mm e processado no separador magnético Frantz Isodynamic.

As frações obtidas por diferenças de susceptibilidade magnética foram examinadas sob lupa binocular para separação dos minerais de interesse. Como as rochas analisadas possuem granulação bastante fina, muitos cristais não ficaram totalmente separados dos cristais de outra espécie mineral, de modo que não foram obtidos concentrados puros de cada mineral, mas concentrados ricos em determinada espécie (mais de 95% do mineral de interesse).

Os concentrados foram submetidos a processo de diluição isotópica para determinação precisa das concentrações de Rb e Sr, usando traçador misto ^{87}Rb e ^{84}Sr . Amostra e traçador sofreram abertura por meio de ataque ácido com HF (40%) a quente e, posteriormente, por uma mistura de HNO_3 (65%) e HClO_4 (70%), para completa diluição da amostra. Após esse ataque, o recipiente que continha o material foi mantido aberto por

cerca de 24 horas para evaporação dos ácidos e o resíduo foi redissolvido em HCl (2,5 N) e submetido ao ultra-som e centrifugação. Rb e Sr foram separados por cromatografia e concentrados através da utilização de resina trocadora de íons (DOWEX AG50x8) em intervalos fixados por calibração.

As composições isotópicas do Rb e do Sr foram obtidas em espectrômetro de massa VG ISOMASS 54E com monocoletor e as razões isotópicas foram normalizadas pela razão $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ para correção do efeito de discriminação de massa.

O ajuste das isócronas foi feito segundo modelo de York (1969), os cálculos fizeram uso da constante de decaimento $1,42 \times 10^{-11}/\text{ano}$ e os resultados são apresentados com desvio padrão de 1σ .

4.4.1.3 – Resultados obtidos

Foram analisados rocha total (RT) e concentrados de cloritas e de feldspatos, objetivando a construção de uma isócrona interna para cada amostra. Os resultados isotópicos obtidos e listados na tabela 4.3, forneceram idades de 1834 ± 142 Ma (razão inicial 0,7024) e 1737 ± 66 Ma (razão inicial 0,70699), respectivamente, para o microtonalito menos alterado e fortemente hidrotermalizado.

A isócrona interna do microtonalito menos alterado (figura 4.2) mostra um bom alinhamento entre os três pontos, mas um erro grande, devido à falta de espalhamento entre os mesmos.

Para o hidrotermalito não houve colinearidade entre os três pontos (figura 4.3). Tentativas de ajuste foram feitas para dois pontos (feldspato-clorita, feldspato-RT e clorita-RT), sendo que o par clorita-rocha total apresentou o resultado mais coerente, mais próximo dos valores obtidos para a primeira amostra, enquanto que os pares envolvendo o feldspato mostraram resultados despropositados (até 5 Ga).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desse feldspato do hidrotermalito mostrou-se bem inferior às da rocha total e cloritas. Perdas ou ganhos de estrôncio radiogênico são consideradas comuns como resultado de aquecimentos posteriores à cristalização (Faure, 1986) e mobilização de rubídio pode-se dar pela presença de fluidos hidrotermais aquosos (Taylor *et al.*, 1991). Eventos de infiltração tardia de fluidos aquosos com temperaturas um pouco maiores do que 200°C , posteriores ao evento principal de hidrotermalismo, que se tenta datar aqui, foram identificados no estudo de inclusões fluidas (ver capítulo 7). Isso pode ter provocado perturbação do sistema Rb-Sr nos feldspatos, sem afetar as cloritas e o sistema rocha total como um todo.

O feldspato dessa amostra apresentou também baixos valores de Rb. Sua análise foi refeita, devido a suspeitas de erro analítico, entretanto o resultado se repetiu, de forma que é considerado como correto e, dados os argumentos anteriores, esse mineral foi descartado no cálculo da idade.

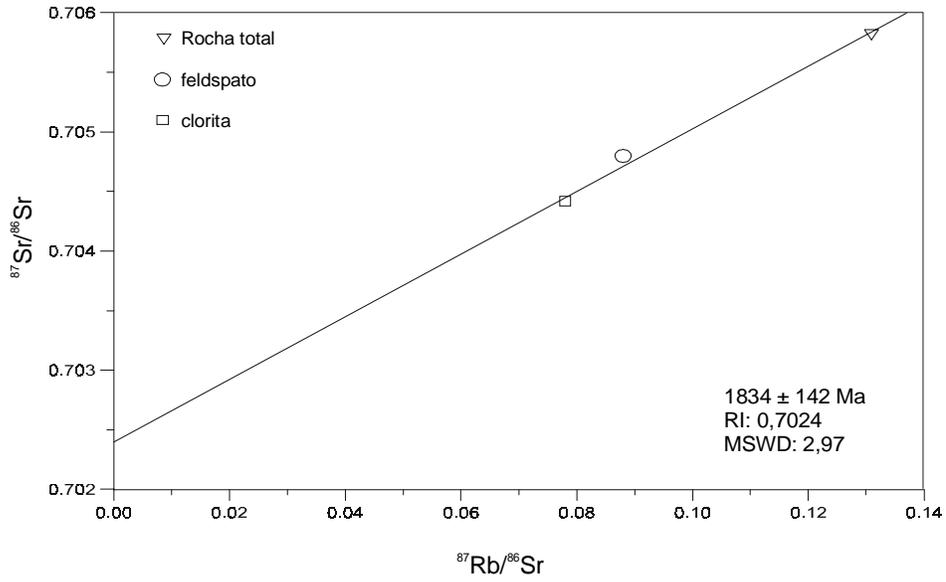


Figura 4.2: Isócrona interna Rb-Sr do microtonalito Caxias menos alterado (EK-CX 47). RI: razão inicial, MSWD: *Mean Square Weighted Deviates* (variação média quadrática).

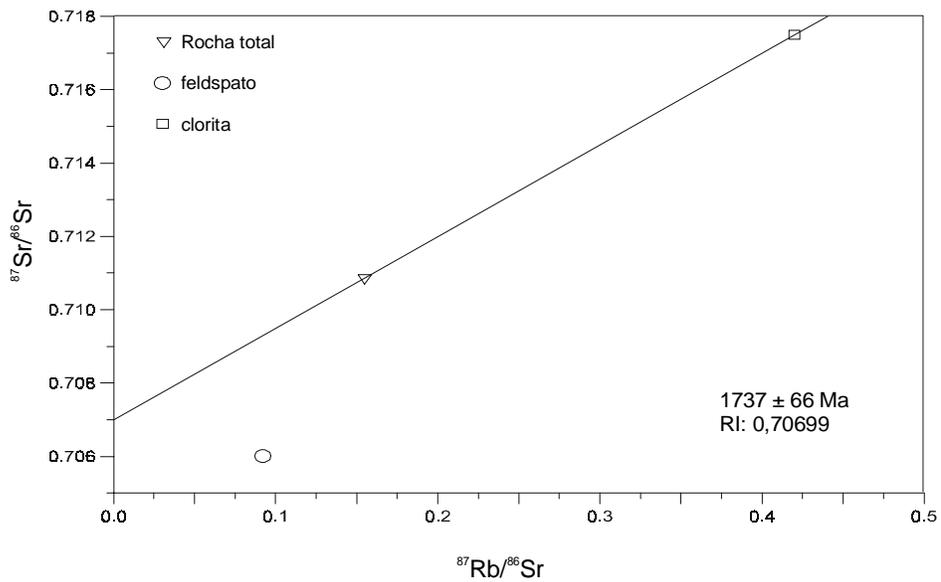


Figura 4.3: Isócrona interna Rb-Sr do microtonalito Caxias fortemente hidrotermalizado (EK-CX 65). RI: razão inicial.

As razões iniciais (RI) apresentadas pelas duas amostras datadas são contrastantes. Mesmo já tendo sofrido um processo hidrotermal incipiente, o microtonalito menos alterado (EK-CX 47) ainda apresenta RI relativamente baixa e semelhante à do Granito Mirasselas (tabela 4.1), que posiciona a fonte do Sr no manto, enquanto que para a rocha fortemente hidrotermalizada (EK-CX 65) essa razão é mais alta denunciando o envolvimento de processos crustais, segundo critérios de Faure (1986) e McCulloch & Bennett (1994).

4.4.2 – Pb-Pb em sulfetos

4.4.2.1 – Características do método

O estudo dos isótopos de chumbo tem sido usado na determinação das idades de depósitos minerais e na tentativa de definição das fontes dos metais que acompanham as mineralizações (por exemplo Marcoux & Moelo, 1991; Carignan & Gariépy, 1993; Hattori, 1993; McNaughton *et al.*, 1993; Ho *et al.*, 1994; Bierlein *et al.*, 1996; Bornhorst *et al.*, 1998; Stendal, 1998).

Pelo método Pb-Pb em sulfetos são obtidas idades modelo, em geral baseadas no modelo de Stacey & Kramers (1975) de evolução do chumbo na Terra em dois estágios, que assume as seguintes premissas: o chumbo evoluiu a partir de um chumbo primordial entre 4,57 e 3,7 Ga em um reservatório uniforme; em 3,7 Ga a composição isotópica inicial do chumbo desse reservatório sofreu modificação, mas permanece constante até hoje, exceto pelo decaimento radioativo natural do urânio e do tório para chumbo; o chumbo daí retirado e incorporado em minerais teve sua composição isotópica preservada, sem mistura com chumbo de outras fontes ou adição de Pb radiogênico formado pelo decaimento do U e Th.

Assumidas essas premissas e de posse das várias razões entre os diversos isótopos do chumbo, obtidas através de espectrometria de massa, a idade mínima da formação dos sulfetos em um depósito mineral é calculada matematicamente e por interpolação em dados já tabulados na literatura (Faure, 1986).

4.4.2.2 – Procedimentos analíticos

As análises isotópicas foram realizadas em piritas obtidas por separação manual a partir do concentrado da mesma amostra utilizada para datação Rb-Sr (EK-CX 65).

Do concentrado foram separados 100 mg de piritas, submetidos a ataque ácido a frio durante 12 horas, utilizando-se uma mistura de HCl (6N), HNO₃ (13N) e HBr (8N). A solução foi evaporada em chapa aquecedora e o processo repetido mais uma vez. O Pb da amostra foi separado com o auxílio de uma resina trocadora de íons, conforme já descrito no item 4.4.1.2, seguindo técnica descrita por Lafon *et al.* (1993).

A composição isotópica do chumbo foi obtida em espectrômetro de massa VG ISOMASS 54E com monocoletor e as razões isotópicas determinadas foram corrigidas por um fator de discriminação de massa de $0,15\% \pm 0,03$ por unidade de massa atômica.

4.4.2.3 – Resultados obtidos

Apenas um concentrado de piratas foi analisado, gerando as seguintes razões isotópicas para o chumbo:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,4225 \pm 0,0102$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,3285 \pm 0,0142$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 35,8816 \pm 0,0439$$

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,9322 \pm 0,0007$$

A idade modelo Pb-Pb para as piratas associadas à mineralização do Caxias-N, calculada segundo o modelo em dois estágios de Stacey & Kramers (1975), é de 1175 Ma (discussão a seguir).

Utilizando-se a sistemática de Zartman & Doe (1981) para traçamento da fonte do chumbo, a composição isotópica aqui determinada plota o chumbo uranogênico entre as curvas de crescimento do manto e da crosta inferior, enquanto que o chumbo toriogênico ocorre próximo à curva da crosta superior (figura 4.4).

4.5 – Discussão dos resultados

O zircão é um mineral que possui retículo cristalino bastante resistente e, por isso, costuma preservar as informações isotópicas desde a época de sua cristalização, a despeito de eventos magmáticos, metamórficos e de alteração posteriores (Kober, 1986).

Sendo um sistema robusto, o método Pb-Pb em zircões tende a fornecer idades, mesmo aparentes, próximas às idades de cristalização do mineral e é sugerido que se considere as idades obtidas como idades mínimas de cristalização das rochas hospedeiras (Macambira *et al.*, 1994).

Os zircões avaliados neste estudo mostraram-se bastante límpidos e desprovidos de efeitos metamórficos e sua idade de cristalização de 1982 ± 6 Ma é interpretada aqui como a idade mínima de colocação do microtonalito Caxias. Essa idade, entretanto, deve estar bastante próxima da real, dadas as características dos minerais analisados e devido às similaridades freqüentemente demonstradas entre idades Pb-Pb e idades U-Pb convencionais ou por microsonda iônica em monocristais de zircão (Kober, 1986; Ansdell & Kyser, 1991; Kröner & Tegtmeier, 1994).

O sistema Rb-Sr, sendo um sistema menos robusto, pode ser facilmente perturbado por episódios dinâmicos e/ou termais posteriores à formação de uma determinada rocha. Mesmo pequenos aumentos de temperatura durante, por exemplo, metamorfismo, podem afetar seriamente essa sistemática em minerais (Faure, 1986).

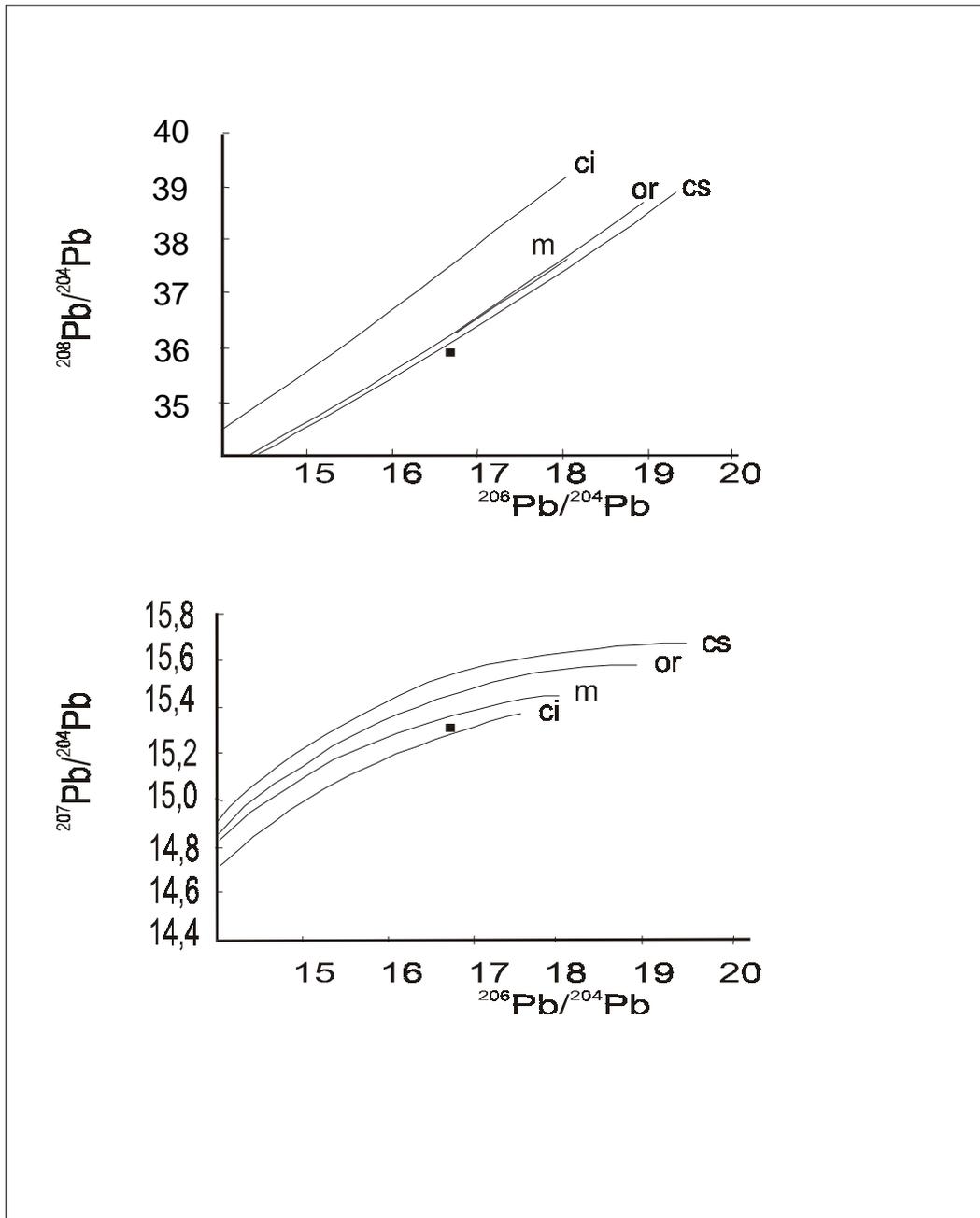


Figura 4.4: Posicionamento da composição isotópica das piritas do garimpo Caxias-N em relação às curvas de crescimento do chumbo de Zartman & Doe (1981). m: manto; ci: crosta inferior; cs: crosta superior; or: orógeno.

Considerando que processos hidrotermais podem provocar efeitos similares aos do metamorfismo, no sentido de que, em resposta ao fluxo de fluidos, as rochas são submetidas a condições de temperatura, pressão e composição distintas daquelas em que foram formadas (referências em Colvine *et al.*, 1988), podendo provocar a abertura de sistemas mais frágeis, como o Rb-Sr, utilizou-se esse sistema isotópico para a hospedeira (mais e menos alterada) da mineralização do Caxias-N com objetivo de se determinar a idade aproximada do hidrotermalismo que afetou essa rocha e, por extensão, a idade da mineralização aurífera, uma vez que essa sistemática deve refletir o último evento térmico pelo qual passou a rocha.

Os resultados obtidos, com idades entre 1737 e 1834 Ma, não produziram a precisão esperada, com erros bastante elevados, sendo o pequeno espalhamento entre os pontos das isócronas um dos motivos desses erros.

Todavia, deve-se ter em mente que as idades isocrônicas Rb-Sr devem ser consideradas como uma aproximação. Sistemas hidrotermais freqüentemente têm duração de várias dezenas de milhões de anos (referências em Miller *et al.*, 1994) e o processo de resfriamento geralmente é lento. Visto isso, e segundo o apontado por McNaughton & Dahl (1987), essa sistemática pode consistentemente subestimar a idade de eventos que são seguidos por processo lento de resfriamento.

Ainda, conforme já citado, foram também identificados episódios tardios de infiltração de fluidos, posteriores ao estágio principal de hidrotermalismo e mineralização. Não se sabe ao certo os efeitos que esses episódios tardios provocaram, mas deve ser levada em consideração a possibilidade de que o evento datado não tenha sido o principal (a mineralização), mas um evento secundário, posterior.

A datação dos sulfetos foi realizada também com o objetivo de posicionar o episódio de mineralização no tempo e como forma de melhorar os resultados obtidos pelo método Rb-Sr. A idade de 1175 Ma obtida pelo modelo de Stacey & Kramers (1975), contudo, mostrou-se bastante discrepante daquela obtida pela outra metodologia.

Embora largamente utilizadas para estimativas de idades de mineralizações, as idades modelo, como explícito no nome, são dependentes de um modelo no qual várias premissas são assumidas e a não satisfação de uma ou mais dessas premissas pode levar a erros grosseiros (McNaughton & Dahl, 1987). No caso do método Pb-Pb em sulfetos, as idades modelo são relacionadas a curvas de crescimento litosférico e a aderência a essas curvas é pré-requisito para a validade do dado.

Em depósitos auríferos epigenéticos há outras complexidades. Comportamento químico do tório e do urânio durante a formação de veios, teores e razão Th/U nas fontes e nas encaixantes dos veios, movimentações de U-Pb entre piritas e rocha encaixante, teor de Pb e tipos de sulfetos e outras fases minerais constituintes das paragêneses, são tidos como geradores de inconsistências nas razões isotópicas do chumbo e como agentes que

influenciam a natureza do chumbo incorporado nos sulfetos durante e após a sua formação (Ho *et al.*, 1994; Bierlein *et al.*, 1996).

Mesmo que a pirita seja largamente desprovida de U e Th, esses elementos podem ocorrer nesse mineral e, mesmo na forma de traços, produzem Pb radiogênico por decaimento natural no interior dos cristais, o que invalida a regra da uniformidade isotópica, modificando a composição isotópica inicial do Pb (Marcoux & Moelo, 1991; McNaughton *et al.*, 1993). Ainda, a composição isotópica pode variar também por mistura de chumbos de diferentes composições isotópicas (Faure, 1986).

A sugestão de uma fonte profunda para o chumbo uranogênico e na crosta superior para o toriogênico (figura 4.4), poderia ser uma evidência de proveniência de fontes distintas, mas na ausência de outros elementos para comparação, isso deve ser visto com muita reserva.

Como não se tem conhecimento de um evento por volta de 1200 Ma na região focalizada por este estudo e como a sistemática Rb-Sr, bem mais frágil, também não registra essa idade, mas idades bem superiores, pode-se sugerir que a composição isotópica das piritas analisadas tenha sido de alguma maneira perturbada, mesmo que isso não possa ser devidamente comprovado nesse estudo, ou que, por algum motivo, essa composição isotópica não tenha evoluído segundo o modelo empregado.

Essa segunda hipótese parece ser bastante provável. O modelo utilizado foi o da evolução isotópica do chumbo em escala global (Stacey & Kramers, 1975), entretanto tem sido enfatizada a necessidade de calibração das curvas de crescimento em escala local ou provincial (McNaughton & Dahl, 1993) e que a construção dos modelos levem em consideração vários pontos de controle baseados em composições isotópicas e idades conhecidas (Bornhorst *et al.*, 1998).

Ainda nessa linha, há a possibilidade de que a evolução tenha acontecido em mais de dois estágios. Na revisão da geocronologia do Cráton de São Luís observa-se a marcante influência do evento Transamazônico (Hurley *et al.*, 1967; Costa *et al.*, 1977; Gaudette *et al.*, 1996). Esse evento (Eburneano) é também muito evidente no mais bem estudado Cráton Oeste Africano (do qual o Cráton de São Luís seria um fragmento), inclusive com um intenso processo de geração de crosta juvenil (Abouchami *et al.*, 1990) por volta de 2,1 Ga. Esse período poderia se constituir num tempo inicial para uma outra curva de crescimento do Pb (um terceiro estágio). Entretanto, para demonstrar-se essa hipótese há a necessidade de um acervo bem maior e diversificado de dados isotópicos, como Pb em feldspatos, sulfetos e rocha total, bem como informações de outros sistemas isotópicos (Sm-Nd).

Em suma, embora não se possa precisar a idade da mineralização do Caxias, pode-se aproximadamente, a partir dos dados Rb-Sr, restringir esse evento ao final do Transamazônico, com idade máxima limitada pela idade de posicionamento da encaixante,

podendo-se afirmar que esse evento não possui relação com a implantação da Faixa de Cisalhamento Gurupi no Brasileiro.

5 – MICROQUÍMICA E GEOTERMOMETRIA DE CLORITAS

5.1. - Introdução

As cloritas são filossilicatos comuns (estrutura em camadas), semelhantes às micas, que ocorrem em diversos ambientes geológicos, como sedimentares, metamórficos de baixo grau e hidrotermal (Deer *et al.*, 1966), sendo formadas, portanto, sob condições termobarométricas moderadas, com temperaturas geralmente entre 150° e 450°C e poucos kilobares de pressão. Podem substituir minerais ferro-magnesianos preexistentes ou precipitar a partir de soluções. Sua composição química, em que predominam Si, Al, Fe e Mg, é bastante variável (formam solução sólida), devido principalmente às substituições Si-Al e Fe-Mg, o que as torna geotermômetros potenciais.

Neste trabalho foi realizado estudo químico das cloritas do microtonalito Caxias fortemente hidrotermalizado (EK-CX 65), com o objetivo de auxiliar na determinação das condições físico-químicas, essencialmente temperatura, em que se deu o hidrotermalismo e, por extensão, a deposição da mineralização aurífera do garimpo Caxias-N, servindo os resultados como parâmetro independente para comparação com os dados obtidos pelo estudo de inclusões fluidas em quartzo de veios que cortam a rocha hospedeira das cloritas em análise.

5.2 – Procedimentos analíticos

Uma seção delgada especial, polida e metalizada, do microtonalito hidrotermalizado foi confeccionada para a realização dos estudos microquímicos. As análises foram realizadas com uma microsonda eletrônica CAMECA SX-50 em laboratório do Departamento de Física da UFRGS.

Oito grãos de cloritas foram analisados e as condições analíticas empregadas envolveram voltagem de aceleração de 15 kV com tempo de contagem de 10 segundos. A calibração se deu segundo padrões naturais e sintéticos existentes e a acurácia é estimada em 0,1%.

5.3 – Composição química das cloritas

As cloritas têm ampla distribuição no microtonalito Caxias e são interpretadas como produtos da alteração hidrotermal das biotitas, identificadas na porção menos alterada desse corpo. Ocorrem como pequenos grãos alongados, levemente orientados, pleocróicas entre o incolor e o verde oliva e com birrefringência baixa. Às vezes mostram intercrescimento com cristais e pirita e esfalerita, não tendo sido visualizadas diferenças petrográficas entre os dois tipos.

Foram analisados apenas os elementos maiores constituintes do mineral, sendo a água calculada estequiometricamente e o FeO considerado Fe total. A fórmula estrutural foi

recalculada usando-se 36 oxigênios (O,OH), 16 grupos de OH e 8 átomos de Si + Al^{IV}, ou seja, na base de 28 oxigênios equivalentes, conforme recomendado por Deer *et al.* (1966). Os resultados analíticos encontram-se dispostos na tabela 5.1.

A avaliação dos dados químicos mostra pouca variação composicional, o que sugere equilíbrio entre o mineral e o fluido hidrotermal (Neall & Phillips, 1987), com exceção de uma amostra (H), mais rica em Si e Al e, notadamente, em K e empobrecida em Fe e Mg.

As razões Fe/(Fe+Mg) (FM) variam pouco, de 0,75 a 0,80 e o teor de ferro férrico, estimado segundo sistemática de Droop (1987), é bastante baixo a inexistente, demonstrando que são cloritas ricas em ferro e não oxidadas. As razões Si/Al são também pouco variáveis, entre 0,82 e 0,96, com Si entre 4,92 e 5,66 e Al^{IV} variando entre 2,3 a 3 íons por unidade de fórmula.

Essas características químicas relativamente constantes, contudo, englobam três variedades diferentes de cloritas, que são classificadas como pseudoturingitas, ripidolitas e uma brunsvigita, segundo esquema classificatório de Hey (1954, *apud* Deer *et al.*, 1966). Mesmo assim, os dois primeiros tipos apresentam grande similaridade composicional, com as amostras plotando próximo ao limite entre os campos desses tipos (figura 5.1). A brunsvigita é justamente aquela clorita mais rica em Si e K, o que pode refletir a presença de outra estrutura, por exemplo a esmectita, interestratificada na clorita (Schiffman & Fridleifsson, 1991), ou ainda significar uma substituição incompleta da biotita pela clorita.

Numa comparação com outros sistemas hidrotermais, fósseis e ativos, observa-se que as cloritas do Caxias apresentam as razões catiônicas Si/Al mais baixas do que as de depósitos vulcanogênicos de sulfetos maciços (Kranidiotis & MacLean, 1987) e de sistemas geotermiais ativos (Cathelineau, 1988), enquanto que as razões Fe/(Fe + Mg) são bem maiores que as destes e do que as de depósitos arqueanos do tipo *lode* (Neall & Phillips, 1987). Esses mesmos parâmetros (figura 5.2) aproximam-se, entretanto, daqueles apresentados pelas encaixantes das mineralizações primárias de Igarapé Bahia (Zang & Fyfe, 1995) e Fazenda Brasileiro (Xavier, 1991).

Embora o número de análises (n=8) não seja suficientemente grande para permitir uma maior validade estatística, algumas simulações foram feitas e demonstram que, em geral, os vários parâmetros químicos confrontados não apresentam correlação, talvez refletindo a relativa uniformidade composicional das cloritas. É o caso dos parâmetros Al, Al^{IV}, Al^{VI}, Al^{IV}/(Al^{IV} + Al^{VI}) e Si/Al, quando comparados com a razão Fe/(Fe + Mg). As melhores correlações obtidas são entre Al^{IV} e vacâncias nos sítios octaédricos (figura 5.3), o que pode ser um artifício do cálculo da fórmula estrutural.

Tabela 5.1: Composição química das cloritas do microtonalito Caxias, analisadas por microsonda eletrônica. Óxidos em % peso, H₂O calculada estequiometricamente. FeO* como Fe total; Fe⁺³ calculado segundo Droop (1987); FM = Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg); Mg # (número de magnésio) = 100.Mg/(Mg + Fe_{tot}). Fórmula baseada em 28 oxigênios. Células em branco: abaixo do limite de detecção. Temperaturas (em °C) calculadas segundo CAT: Cathelineau (1988), K&M: Kranidiotis & MacLean (1987) (1: Al corrigido; 2: Al não corrigido) e Z&F: Zang & Fyfe (1995).

análise	A	B	C	D	E	F	G	H
SiO ₂	22,0003	23,1984	22,3465	21,3102	22,1328	20,2626	20,9419	26,2120
TiO ₂	0,0432		0,0922		0,1954		0,0598	0,0441
Al ₂ O ₃	22,7880	20,4744	22,4962	20,7382	20,8357	20,0104	21,1332	24,5926
FeO*	37,6983	36,9518	36,7408	35,2311	36,7777	36,4125	35,6540	30,6228
MnO	0,1258	0,0691	0,0474	0,1159	0,1086	0,0970	0,1158	0,0719
MgO	5,7314	5,8480	5,8879	6,6472	5,7517	5,0764	6,6592	4,5548
CaO	0,0334	0,0508	0,0115	0,0232	0,0693	0,0774	0,0231	0,0585
Na ₂ O	0,0194							
K ₂ O	0,0115		0,0105	0,0173	0,0345	0,0067	0,0259	1,6628
H ₂ O	10,6732	10,4791	10,6366	10,1761	10,3581	9,7735	10,2129	11,0980
total	99,1245	97,0716	98,2697	94,2591	96,2634	91,7165	94,8529	91,9174
cátions na base de 28 oxigênios								
Si	4,943	5,309	5,038	5,022	5,124	4,972	4,917	5,664
Al ^{iv}	3,057	2,691	2,962	2,978	2,876	3,028	3,083	2,336
Al ^{vi}	2,973	2,827	3,011	2,777	2,805	2,754	2,761	3,922
Fe ⁺³	0,190		0,007	0,319		0,447	0,504	
Fe ⁺²	6,893	7,072	6,920	6,624	7,121	7,025	6,497	5,534
Mn	0,024	0,013	0,009	0,023	0,021	0,020	0,023	0,013
Mg	1,920	1,995	1,979	2,335	1,985	1,857	2,331	1,467
Ca	0,008	0,012	0,003	0,006	0,017	0,020	0,006	0,014
Na	0,008							
K	0,003		0,003	0,005	0,010	0,002	0,008	0,458
Ti	0,007		0,016		0,034		0,011	0,007
total	20,026	19,919	19,948	20,089	19,993	20,125	20,141	19,415
cát.oct.	12,007	11,907	11,942	12,078	11,966	12,103	12,127	10,943
FM	0,79	0,78	0,78	0,75	0,78	0,80	0,75	0,79
Mg #	21	22	22	25	22	20	25	21
Si/Al	0,82	0,96	0,84	0,87	0,90	8,86	0,84	0,90
CAT	922	804	892	897	864	913	931	690
K&M 1	400	361	390	389	381	398	400	324
K&M 2	342	303	332	334	323	339	345	266
Z&F	300	262	291	295	282	296	307	224

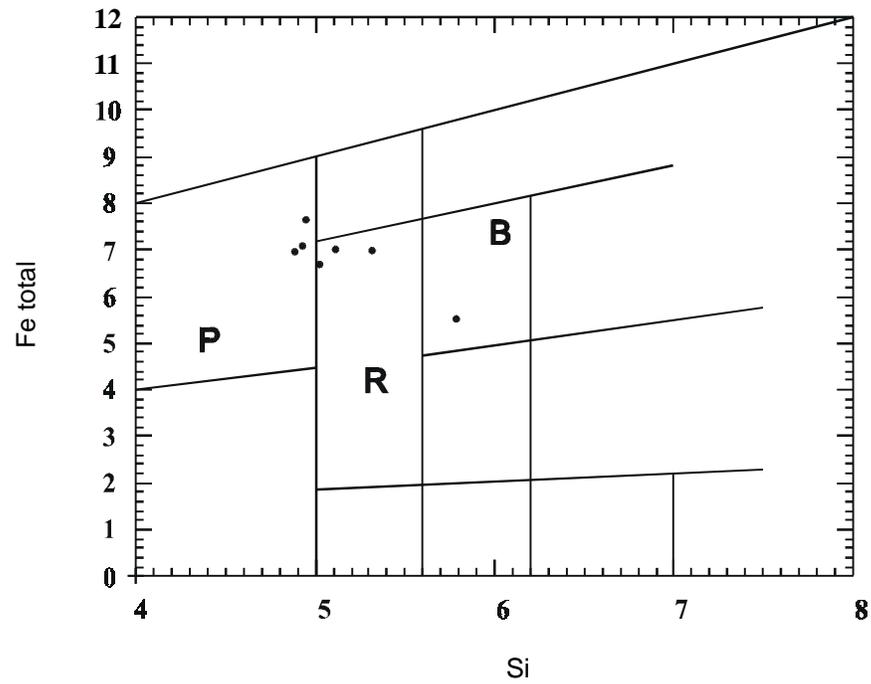


Figura 5.1: Classificação das cloritas do microtonalito Caxias com base no diagrama modificado de Hey (1954) para cloritas não oxidadas ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 4\%$). P: pseudoturingita; R: ripidolita e B: brunsvigita.

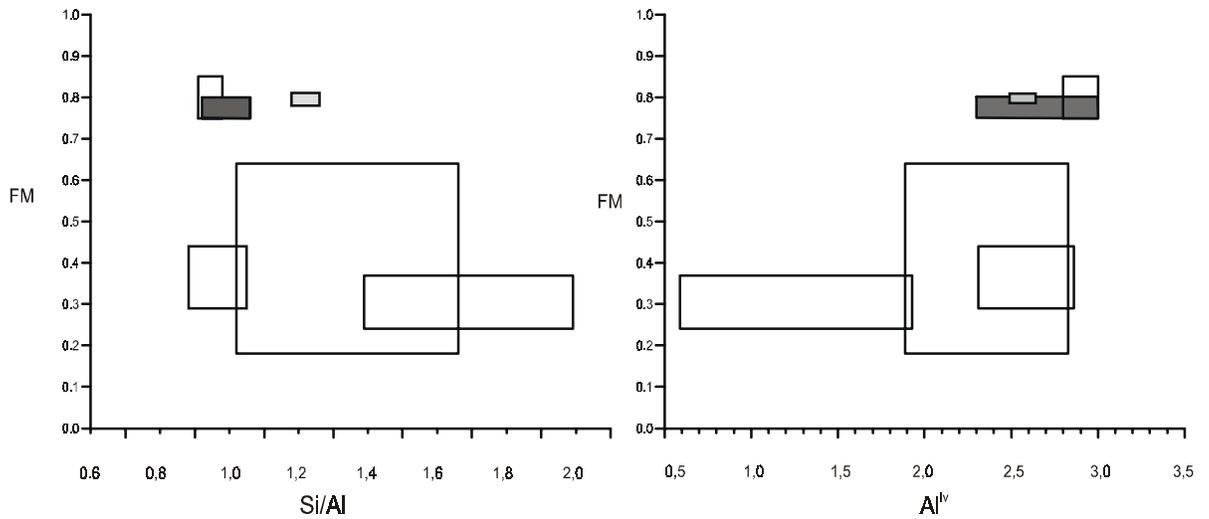


Figura 5.2: Comparação entre a composição química das cloritas do microtonalito Caxias (sombreado escuro) e a das usadas na calibração dos geotermômetros de Kranidiotis & MacLean (1987; tracejado fino), Cathelineau (1988; linha cheia) e Zang & Fyfe (1995; sombreado claro). Também estão dispostos os campos de variação em depósitos auríferos tipo *Iode* do Arqueano da Austrália (Neall & Phillips, 1987; traço-ponto) e do Paleoproterozóico do Cráton de São Francisco (Xavier, 1991; linha pontilhada).

5.4 – Geotermometria

5.4.1 – Características do método

Métodos geotermométricos diversos, fazendo uso das propriedades químicas de cloritas, foram desenvolvidos por diferentes pesquisadores. Cathelineau & Nieva (1985), estudando sistemas geotermiais ativos, fundamentaram sua metodologia na variação do conteúdo de alumínio de coordenação tetraédrica (Al^{IV}) nas cloritas, que verificaram crescer com o aumento da temperatura de formação do mineral. Este estudo foi ampliado por Cathelineau (1988), que derivou para o cálculo geotermométrico a expressão:

$$T^{\circ}C = -61,92 + 321,98 (Al^{IV}).$$

Além da correlação positiva Al^{IV} - T, esses estudos ainda apontaram correlação positiva entre T e Fe na posição octaédrica das cloritas e negativa entre T e vacância nas posições octaédricas. Segundo esses autores, variações nos conteúdos de Fe e Mg seriam parcialmente dependentes da temperatura e fortemente dependentes do ambiente geológico e da composição das soluções.

Walshe (1986) e Walshe *et al.* (1986) consideraram que, no estudo de Cathelineau & Nieva (1985), as temperaturas abaixo de 300°C são subestimadas em 20 a 40°C para 250°C e entre 40 e 60°C para temperaturas calculadas em torno de 200°C. Apresentam um geotermômetro baseado no equilíbrio entre solução sólida de clorita a seis componentes e solução aquosa, fazendo uso de propriedades termodinâmicas calibradas com dados de sistemas geotermiais.

Kranidiotis & MacLean (1987) estudando depósitos vulcanogênicos sulfetados associados a vulcânicas ácidas modificaram a expressão de Cathelineau & Nieva (1985), corrigindo o valor de Al^{IV} em função de sua variação (correlação positiva) devido à modificação na razão $Fe/(Fe + Mg)$. Essa razão, por sua vez, depende da razão fluido/rocha, fO_2 , fS_2 , pH e composição do fluido hidrotermal. A expressão para correção do Al^{IV} que utilizaram é:

$$Al^{IV}_c = Al^{IV} + 0,7[Fe/(Fe + Mg)],$$

onde Al^{IV}_c é o valor corrigido do elemento, enquanto a temperatura é calculada pela equação:

$$T^{\circ}C = 106 \cdot Al^{IV}_c + 18$$

Salientaram que esse geotermômetro é aplicável em situações nas quais a clorita cresce em ambientes saturados em alumínio (presença de outros minerais aluminosos) e para ambientes de baixa pressão, uma vez que as cloritas utilizadas na calibração do geotermômetro provém de sistemas geotermiais ativos e de depósitos de sulfetos maciços formados próximos ao assoalho oceânico.

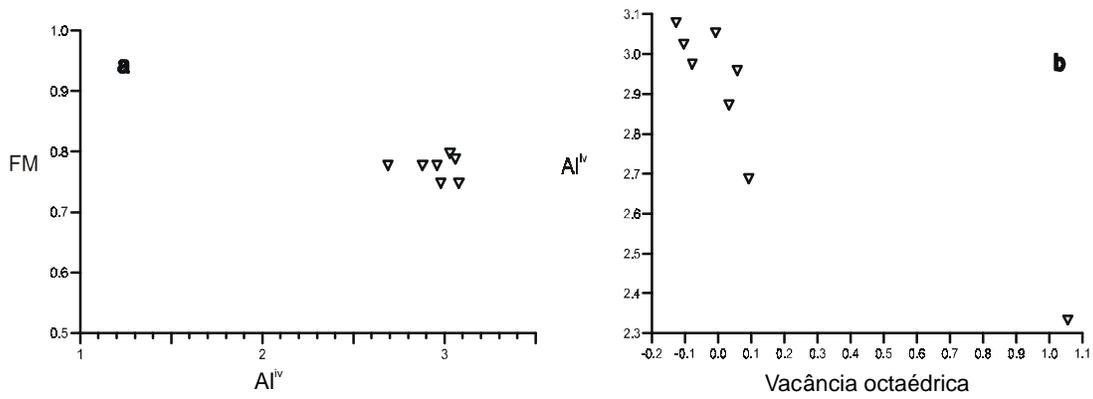


Figura 5.3: Diagramas demonstrando a correlação pobre entre o alumínio tetraédrico e a razão FM (a), talvez devido à uniformidade composicional das cloritas, e (b) a correlação negativa entre o alumínio tetraédrico e a vacância nos sítios octaédricos, para as cloritas do microtonalito Caxias.

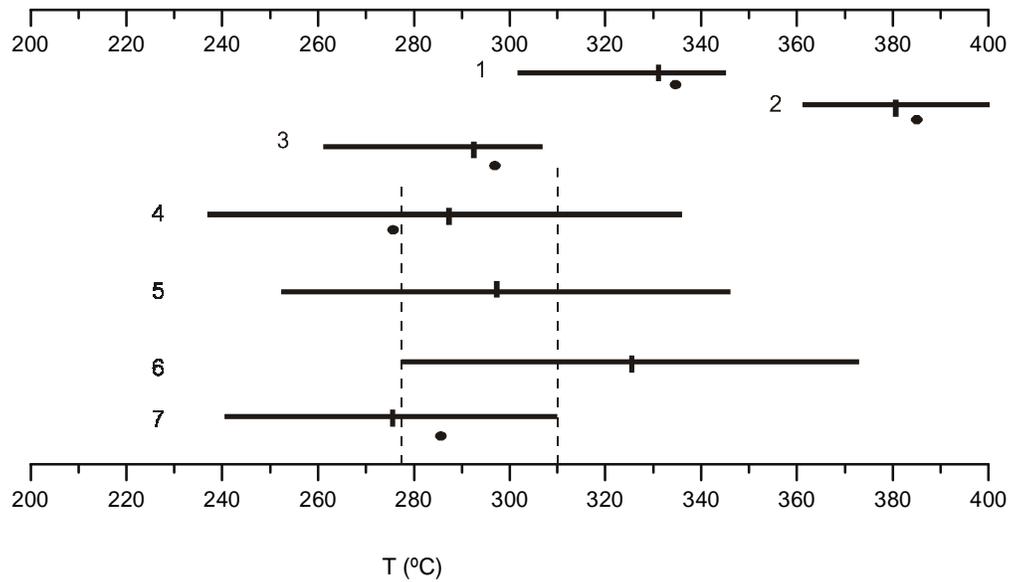


Figura 5.4: Intervalo de variação das temperaturas de formação das cloritas do microtonalito, segundo geotermômetros de Kranidiotis & MacLean não corrigido (1) e corrigido para o Al (2) e Zang & Fyfe (3). Também apontados os intervalos de variação (um desvio padrão) de temperaturas de homogeneização de inclusões fluidas aquo-carbônicas do Caxias-N (4), Caxias-S (5 e 6) e Areal (7). As linhas tracejadas verticais marcam o campo de superposição das temperaturas das inclusões. Traço curto é média e círculo é moda.

Zang & Fyfe (1995) rediscutem os geotermômetros anteriores e salientam que para razões FM altas, as temperaturas calculadas seriam muito altas, pois as calibrações se deram para $FM < 0,37$ (Cathelineau, 1988) e entre 0,18 e 0,64 (Kranidiotis & MacLean, 1987). Sugerem, com base em suas observações, uma correção para o Al^{iv} segundo a expressão:

$$Al^{iv}_c = Al^{iv} - 0,88[Fe/(Fe + Mg)].$$

Uma boa revisão da geotermometria da clorita foi apresentada por De Caritat *et al.* (1993), que discutiram e compararam os métodos existentes até aquela data. Um dos problemas apontados pelos autores para essa sistemática, é a pobre relação composição-temperatura para cloritas tomadas de ambientes geológicos diferentes. Por outro lado, consideram-na um geotermômetro simples e útil para uma dada área e que também pode fornecer resultados satisfatórios quando são consideradas condições ambientais similares àquelas em que se deu a calibração.

Críticas ao uso dos geotermômetros baseados nas correlações empíricas entre temperatura e o conteúdo de Al de coordenação tetraédrica ou vacâncias nos sítios octaédricos foram feitas por Jiang *et al.* (1994), que argumentaram que camadas mistas e intercrescimentos complexos podem existir em escalas não detectáveis pela resolução das microssondas eletrônicas, resultando em trocas sutis na composição mineral, notadamente onde essa contaminação é provocada por minerais de fórmula similar.

Outras observações feitas referem-se ao fato de que vacâncias octaédricas são influenciadas pela sistemática de cálculo da fórmula estrutural e a alguns casos em que não ficou demonstrada a correlação entre FM e temperatura (Schiffman & Fridleifsson, 1991).

5.4.2 – Geotermometria das cloritas no microtonalito Caxias

Cálculos de temperatura de formação das cloritas do microtonalito Caxias foram realizados através dos três métodos empíricos discutidos anteriormente e os resultados estão representados na tabela 5.1.

Uma primeira observação refere-se às temperaturas fornecidas pelo grão de clorita rico em K, bem inferiores (cerca de 40°C) àquelas fornecidas pelos outros sete cristais. Já foi referida anteriormente a possibilidade de tratar-se de uma contaminação. Com efeito, Schiffman & Fridleifsson (1991) demonstraram uma variação contínua entre esmectitas e cloritas, passando por várias razões entre ambas e observaram que o percentual de cloritas nessa interestratificação cresce com a temperatura, começando com esmectitas abaixo dos 180°C, até o aparecimento de cloritas discretas acima de 270°C. Jiang *et al.* (1994) sugerem ainda que cloritas puras possuem pouca ou nenhuma vacância nos sítios octaédricos e que não contém álcalis (Ca, Na, K), sendo esses elementos responsáveis por temperaturas consistentemente mais baixas, qualquer que seja o geotermômetro utilizado.

Com base nesses argumentos descarta-se essa clorita rica em K para os cálculos termométricos. Já os demais grãos de clorita são praticamente desprovidos de Ca, Na e K,

apresentam um total de cátions de coordenação octaédrica próximo do ideal (12, portanto são praticamente desprovidos e vacâncias nos sítios octaédricos) e demonstram um campo de variação de temperaturas relativamente estreito e consistente, independente do método utilizado.

Entre os métodos, entretanto, os valores são totalmente disparatados. As temperaturas calculadas pelas sistemáticas de Cathelineau (1988), Kranidiotis & MacLean (1987) e Zang & Fyfe (1995), respectivamente, variam entre 804 e 931°C, 361 e 400°C e entre 262 e 307°C, já descartada a clorita H.

O primeiro geotermômetro gerou valores completamente irreais para o hidrotermalismo atuante sob condições compatíveis com a fácies xisto verde como o já sugerido anteriormente para o Caxias. Isso provavelmente advém das condições químicas bastante distintas entre as cloritas do Caxias e aquelas usadas na calibração do geotermômetro, que possuem FM e Al^{IV} bem inferiores às do Caxias (tabela 5.2 e figura 5.2). Além disso, esse intervalo de T é totalmente incompatível com o das temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas em quartzo associado ao microtonalito (vide capítulo 7).

Os outros dois geotermômetros apresentaram intervalos de T, cujos valores não se superpõe, mas são ambos compatíveis com as condições de fácies xisto verde e com o intervalo de temperatura ($\pm 300^\circ\text{C}$) sugerido pela morfologia das piritas cúbicas e estriadas (Murowchick & Barnes, 1987).

Todavia, as condições químicas, principalmente FM e Al^{IV} , que são parâmetros diretamente envolvidos no cálculo de T, são bastante similares entre as do Caxias e as usadas por Zang & Fyfe (1995). Também, os valores de T se superpõe aos produzidos pelas inclusões fluidas aquo-carbônicas, enquanto que o intervalo calculado por Kranidiotis & MacLean (1987) não apresenta qualquer superposição com esses valores. Conforme observação de Frimmel (1997), o geotermômetro de Kranidiotis & MacLean (1987) parece fornecer melhores resultados para cloritas magnesianas, enquanto que o de Zang & Fyfe (1995) é mais eficiente para cloritas com $FM > 0,5$.

Pode ser argumentado que os episódios de cloritização e aprisionamento das inclusões fluidas são distintos, mas evidências petrográficas demonstram a coexistência entre as cloritas e o quartzo hospedeiro das inclusões e até com o ouro (figura 2.27), notando-se até em alguns locais o crescimento tardio de cloritas sobre o quartzo (figura 2.16).

Ainda, utilizando-se os dados das inclusões aquo-carbônicas não só do microtonalito hospedeiro das cloritas, mas de todas as amostras estudadas, constata-se que a intersecção entre os intervalos de temperaturas de homogeneização dessas inclusões se dá entre 275 e 310°C (figura 5.4), muito próximo ao campo de variação fornecido pelo geotermômetro de Zang & Fyfe (1995).

Finalmente, mesmo usando a sistemática de Kranidiotis & MacLean (1987) sem a correção do Al^{IV} , os valores obtidos entre 303 e 345°C, embora apresentem uma maior superposição com os de inclusões fluidas, ocorrem no limite superior de temperaturas e, conforme sugerido no capítulo 7, esses valores mais altos seriam possivelmente devidos a modificações pós-aprisionamento sofridas pelas inclusões (vazamento parcial).

Diante do exposto, considera-se as estimativas de temperatura entre 262 e 307°C, feitas segundo Zang & Fyfe (1995), como a melhor aproximação das condições de formação das cloritas do microtonalito Caxias.

Tabela 5.2: Comparação entre as características químicas das cloritas do microtonalito Caxias e das usadas para calibração dos geotermômetros de Cathelineau (1988; CAT), Kranidiotis & MacLean (1987; K&M) e Zang & Fyfe (1995; Z&F). $FM = Fe_{tot} / (Fe_{tot} + Mg)$.

	CAT	K&M	Z&F	CAXIAS
FM	0,24 a 0,37	0,18 a 0,64	0,78 a 0,81	0,75 a 0,80
Al^{IV}	0,59 a 1,93	1,89 a 2,83	2,49 a 2,64	2,30 a 3,00
Si	2,80 a 3,41	5,17 a 5,80	5,36 a 5,51	4,92 a 5,66
Si/Al	1,29 a 1,89	0,92 a 1,56	1,08 a 1,16	0,82 a 0,96

6 - ESTUDO DE INCLUSÕES FLUIDAS – O MÉTODO

6.1 - Considerações gerais

Em virtude da importância que o estudo de inclusões fluidas possui para esta dissertação, julga-se oportuna a apresentação de uma breve revisão do método. Primeiramente, serão apresentados comentários resumidos a respeito dos fundamentos do estudo e, a seguir, um resumo das técnicas empregadas no desenvolvimento deste trabalho.

Existem notícias da observação de inclusões fluidas há vários séculos, mas seu estudo passou a receber atenção a partir do trabalho de Sorby (*apud* Roedder, 1984). Impulso crescente tem sido dado desde o final da década de 60.

Inclusões fluidas são porções de fluidos aprisionados em cavidades dos minerais quando da sua cristalização, recristalização, ou durante eventos metamórfico-deformacionais posteriores à formação dos minerais hospedeiros (Fuzikawa, 1985).

Os componentes líquidos mais comuns encontrados em inclusões fluidas são H₂O e CO₂, enquanto que os compostos gasosos predominantes são H₂O (vapor), CO₂, CO, CH₄, N₂, H₂S, H₂ e SO₂. Associadas às fases fluidas, podem ser encontradas fases sólidas acidentais, constituídas por espécies minerais diversas (silicatos, carbonatos, óxidos, sulfetos, sulfatos, ouro), ou de saturação (*daughter minerals*), geradas quando o fluido aprisionado nas inclusões torna-se, sob resfriamento, supersaturado com respeito a uma ou mais fases, que não o hospedeiro (Roedder, 1984; Fuzikawa, 1985). Dentre estas, a halita é, de longe, a fase sólida mais comum.

Como fluidos de idades, composições e densidades diversas podem ser aprisionados, ao longo do tempo, no mesmo mineral hospedeiro, gerando diferentes populações de inclusões fluidas, sistemas de classificação foram desenvolvidos para o estabelecimento de seqüências de aprisionamento (cronologia relativa), ou de tipos composicionais, para auxiliar na associação entre tipos de inclusões e eventos introdutores de fluidos.

A classificação mais utilizada, importante para o ordenamento cronológico, mas de aplicação nem sempre fácil, divide as inclusões em primárias, pseudosecundárias e secundárias, para fluidos aprisionados, respectivamente, em irregularidades nas superfícies de crescimento dos cristais, em fraturas que se formam durante a cristalização do hospedeiro, ou em fraturas geradas após a sua cristalização. Em termos gerais, inclusões primárias possuem distribuição aleatória, pseudosecundárias cicatrizam fraturas dentro dos limites de um cristal e secundárias selam fraturas transgranulares. Os critérios completos para essa classificação, estão sumarizados em Roedder (1984).

Wilkins & Barkas (1978) subdividem as inclusões secundárias, de alguma forma associadas a deformação, em inclusões de deformação frágil, formadas durante a

cicatrização de planos de fraturas , e em inclusões de deformação dúctil, associadas a feições de deformação e recuperação de grãos minerais. Avançando nesta classificação, com ênfase na cronologia relativa, Wilkins (1990) salienta que a base do ordenamento cronológico, na escala de veio, é a aparente diminuição de complexidade das assembléias de inclusões fluidas com o tempo. Assim, inclusões isoladas, ou em pequenos grupos, tendem a ser remanescentes (primárias ou secundárias associadas a uma fratura mais antiga), enquanto fraturas ou superfícies mais completas e contínuas tendem a ser mais jovens.

Outras classificações são mais restritas a determinados grupos composicionais. Diamond (1994) subdivide as inclusões aquo-carbônicas em quatro grupos, com base nas proporções molares (X) entre H₂O e CO₂: XCO₂ muito baixo, baixo, alto e muito alto. Já Kerkhof & Thiery (1994), trabalhando no sistema químico CO₂-CH₄-N₂, caracterizam as inclusões de acordo com o número e tipo de mudanças de fase que apresentam, quando resfriadas e aquecidas, em tipos H (homogeneização) e S (sublimação), que mostram como última transição de fase, respectivamente, homogeneização das fases líquida e gasosa e desaparecimento da fase sólida.

As aplicações dos estudos de inclusões fluidas no campo petrológico são muitas e estão relacionadas em Roedder (1984), sendo importantes na limitação de condições de metamorfismo, diagênese e magmatismo (Fuzikawa, 1985). Contudo, sua maior utilização e ênfase tem sido no estudo de depósitos minerais, onde contribuem com informações para modelamento da gênese e, até, para a prospecção dos mesmos. Inclusões fluidas fornecem dados quantitativos sobre as condições físico-químicas do(s) fluido(s) mineralizante(s), como temperatura, pressão, densidade, composição e história evolutiva (Roedder, 1984; Fuzikawa, 1985; Ho *et al.*, 1990; Kesler, 1991). Além disso, permitem estudos de isótopos radiogênicos e estáveis e, portanto, datação da mineralização e especulações sobre a fonte do(s) fluido(s) (Xavier, 1991; Boiron & Dubessy, 1994; Christensen *et al.*, 1995).

Vários métodos, destrutivos ou não, são utilizados na investigação das inclusões fluidas. Entre os destrutivos, que visam determinação qualitativa e/ou quantitativa dos componentes das inclusões, destacam-se a crepitemetria, esmagamento/lixiviação, cromatografia de gases, espectrometria de massa, microscopia eletrônica de varredura e ablação a laser. Dentre as técnicas não destrutivas, as mais difundidas são a microscopia óptica, a microtermometria e a espectroscopia microRaman (estas três utilizadas neste trabalho). São empregadas, também, a espectroscopia micro-infravermelho, catodoluminescência, PIXE-PIGE (*Proton Induced X-ray/Gama-ray Emission*) e SIMS (*Secondary Ions Mass Spectrometry*). Descrições detalhadas dos métodos, procedimentos analíticos e preparação de amostras podem ser encontrados em Hollister & Crawford (1981), Roedder (1984), Shepherd *et al.* (1985) e DeVivo & Frezzotti (1994).

6.2 - Petrografia

Antes de serem submetidas a outros métodos analíticos, as inclusões passam por um estudo detalhado de microscopia óptica convencional, realizado sobre secção espessa (entre 0,1 e 0,5 mm) com polimento em ambos os lados. Neste estágio, são descritas em termos de cor, formas de ocorrência (isoladas, esparsas, agrupadas, alinhadas, relações com o hospedeiro), abundância, dimensões, morfologia (irregulares, poliédricas, anédricas etc...), número de fases à temperatura ambiente (mono, bi, tri ou polifásicas) e proporções entre as fases. Realizada esta etapa, são selecionadas as inclusões adequadas e representativas, que serão submetidas às demais análises.

6.3 - Microtermometria

Sorby (*apud* Roedder, 1984) propôs que as bolhas de gás que observara em inclusões, seriam resultantes da contração diferencial entre o líquido aprisionado e o mineral hospedeiro durante o resfriamento, a partir de sua formação, até as condições ambientais. Sugeriu, também, que na época do aprisionamento, esse líquido ocupava totalmente a cavidade da inclusão (era homogêneo) e que sua temperatura de aprisionamento poderia ser estimada pelo aquecimento da amostra até o ponto em que a bolha desaparecesse (temperatura de homogeneização do fluido).

Esse conceito de temperatura de homogeneização forma a base do estudo de inclusões fluidas e a microtermometria tornou-se a principal e mais difundida técnica de análise, consistindo na observação das mudanças de fase (mudanças de estado físico) experimentadas pelo fluido contido numa inclusão, quando submetido a resfriamento e aquecimento controlados (Belkin, 1994).

No princípio, as análises eram difíceis e feitas em equipamentos rudimentares, caseiros, até se chegar, na década de 70, aos instrumentais hoje disponíveis. Os modelos comerciais mais utilizados pelos laboratórios atualmente, são o Chaixmecca, Linkham e USGS-Fluid Inc (ver referências e descrições completas em Roedder, 1984 e Shepherd *et al.*, 1985).

Basicamente, o instrumental consiste em estágios de resfriamento e aquecimento acoplados a um microscópio petrográfico, que permitem análises no intervalo entre -190 e 600°C.

O resfriamento (criogenia) é realizado fazendo-se circular nitrogênio líquido através do estágio que contém a amostra, enquanto o aquecimento é feito por resistências elétricas. As temperaturas são captadas por um sensor de platina e mostradas em um visor digital e/ou impressas em papel.

Variações mais modernas desses modelos permitem o acoplamento de câmeras e monitores de vídeo e de impressoras para fotografias.

Calibrações regulares são necessárias, o que é feito com substâncias orgânicas e inorgânicas que possuam ponto de fusão invariável (desprovidas de impurezas), facilmente observável e de temperatura conhecida, dentro do intervalo de interesse. Como exemplo, pode-se citar CO₂ (-56,6°C), H₂O (+0,01°C) e telúrio (+449,5°C), entre uma série de compostos listados em Roedder (1984) e Shepherd *et al.* (1985).

Embora a microtermometria seja um método considerado não destrutivo, a seqüência mais adequada dos trabalhos começa com medições à temperatura ambiente, seguidas por resfriamento até baixas temperaturas e, por fim, o aquecimento, uma vez que durante esta última fase, algum grau de estiramento inelástico, vazamento parcial ou crepitação (vazamento súbito e “explosivo”) podem acontecer em, pelo menos, algumas inclusões (Shepherd *et al.*, 1985).

As análises são realizadas em inclusões individuais para cada população, com medições de temperaturas para todas as mudanças (nucleação e/ou desaparecimento) de fase (Boiron & Dubessy, 1994). Cada mudança de fase tem seu significado específico, os quais estão listados na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Tipos (terminologia) e significados das medidas microtermométricas. Compilado e modificado de Hollister & Crawford (1981), Roedder (1984) e Belkin (1994).

abreviatura	mudança de fase	significado
Teu	fusão do eutético (primeira formação reconhecível de líquido, quando do aquecimento de uma IF previamente resfriada)	em fluidos aquosos, indica o sistema químico (tipos de íons presentes)
Tfg	fusão do gelo (fusão do último cristal de gelo)	em fluidos aquosos, indica composição (salinidade)
Tfc	final da fusão da fase carbônica sólida em IF previamente resfriada	indica composição da fase carbônica (ponto triplo do CO ₂ puro é -56,6°C; fusões em temperaturas mais baixas, indicam presença de impurezas)
Tcla	fusão final do clatrato	em fluidos aquo-carbônicos, indica a composição (salinidade) da fase aquosa
Thc	homogeneização parcial da fase carbônica (L+V=L ou V)	em fluidos portadores de fase carbônica, indica a densidade dessa fase
Tv	vazamento, crepitação	menor utilidade; indica a temperatura mínima de homogeneização
Th	homogeneização (fluido torna-se monofásico)	temperatura mínima de aprisionamento do fluido (podendo ser igual a esta)
Tht	homogeneização total (fluido torna-se monofásico)	temperatura de aprisionamento do fluido (formação da IF)

Após a produção de análises num número representativo de inclusões, os dados são tratados estatisticamente e os parâmetros estatísticos adequados obtidos, são utilizados para determinações quantitativas de temperatura, pressão, volume molar e composição. Os dados são lançados em histogramas e diagramas de correlação entre parâmetros e comparados com diagramas de fases de sistemas químicos conhecidos e publicados,

baseados em equações de estado para o sistema de interesse, os quais auxiliam na interpretação das condições de formação e evolução do(s) fluido(s) presente(s).

Este trabalho é facilitado pela utilização de programas de computador como Flincor (Brown, 1989) e MacFlincor (Brown & Hageman, 1994), que ajudam na manipulação do grande número de dados laboratoriais coletados e já incorporam diversas equações de estado relevantes.

A utilização de dados obtidos em estudos de inclusões fluidas para interpretações termobarométricas, composicionais e evolutivas, requer que algumas condições sejam assumidas. Assim, os fluidos presentes em inclusões são considerados relictos de paleofluidos que percolavam o hospedeiro na época do aprisionamento (Dubessy, 1994) e as propriedades medidas em condições ambientais são representativas das condições geológicas de formação do fluido.

Também, inclusões fluidas são tratadas como sistemas químicos fechados com volume e composição constantes (sistemas, respectivamente, isocóricos e isopléticos), que aprisionaram fluido homogêneo (Burruss, 1981), no sentido de apresentar uma só fase, embora possa conter mais de uma espécie química. Essas premissas podem ser afetadas pela expansão térmica do mineral hospedeiro, crepitação parcial durante aquecimento, difusão dos componentes da inclusão através do hospedeiro (significante para o H_2), estrangulamento (*necking down*) de inclusões e aprisionamento de proporções variadas de fluidos imiscíveis (Burruss, 1981).

6.4 - Espectroscopia Raman

Criada no início deste século, com emprego na física, química, biologia e geologia, a Espectroscopia Vibracional Raman (EVR) teve sua utilização no estudo de inclusões fluidas difundida a partir da década de 80, como técnica complementar para obtenção de dados qualitativos e quantitativos.

Detalhes teóricos, aplicações, instrumental e limitações, podem ser encontrados em revisões de Roedder (1984), McMillan & Hofmeister (1988), Boiron & Dubessy (1994), Burke (1994) e Ronchi & Bény (1997), textos nos quais se baseia este resumo.

A EVR é um método não destrutivo, que identifica estruturas, ligações entre átomos e o modo vibracional dessas ligações.

O efeito ou espalhamento Raman, é produzido a partir da incidência controlada de um feixe de luz monocromática (em geral raio laser) sobre a matéria (neste caso, fluidos em inclusões). Colisões inelásticas entre moléculas ou grupos moleculares vibratórios, produzem o espalhamento da luz do feixe incidente. A energia dessa luz, dispersa em relação à fonte, é analisada pelo espectrômetro microRaman (que consiste em um microscópio óptico acoplado a um espectrômetro equipado com dispositivo de detecção

mono ou multicanal), gerando um espectro no qual a intensidade do espalhamento é comparada com a variação de energia, esta expressa em número de ondas/cm.

As posições dos picos no espectro representam as energias dos modos vibracionais, que são característicos e diferentes para espécies distintas, sendo assim utilizados para a identificação de compostos, através da simples comparação com valores de picos já determinados experimentalmente e encontrados na literatura. A intensidade dos picos, proporcional ao número de moléculas no volume de amostra excitado, pode ser utilizada para determinação das proporções molares em compostos mistos.

Além dessas aplicações principais, o método tem sido utilizado também para a obtenção de pressões internas de compostos gasosos em inclusões fluidas (Seitz *et al.*, 1993; 1996) e para determinação de íons em solução (Dubessy *et al.*, 1992) e salinidades (Mernagh & Wilde, 1989).

As principais limitações do método referem-se a interferências produzidas pelo mineral hospedeiro, fluorescência, degradação por aquecimento (incomum), restrição de análise aos compostos poliatômicos e falta de algumas referências.

7 - ESTUDO DE INCLUSÕES FLUIDAS APLICADO AOS GARIMPOS CAXIAS E AREAL

7.1-Introdução

Este estudo foi realizado em quartzo de veios e vênulas associados às mineralizações auríferas. Foram selecionadas uma amostra do garimpo Areal, uma do Caxias-N e três do Caxias-S, nas quais investigações petrográficas, microtermométricas e espectrográficas, foram realizadas.

A preparação das amostras seguiu os procedimentos recomendados em Shepherd *et al.* (1985). Seções espessas, polidas dos dois lados, foram montadas (coladas) sobre lâminas de vidro para permitir os trabalhos prévios de microscopia óptica. Encerrada essa fase, as seções foram descoladas e partidas em fragmentos de tamanhos adequados aos suportes das platinas microtermométricas.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar química e fisicamente (dentro dos limites dos métodos utilizados) os fluidos aprisionados e utilizar esses dados na discussão dos possíveis processos de geração e evolução dos mesmos, bem como de sua relação com a formação das mineralizações em questão.

As abreviaturas utilizadas neste texto estão relacionadas parcialmente na tabela 6.1 do capítulo anterior e, em geral, definidas no próprio texto, figuras ou tabelas, na primeira vez em que são utilizadas. Os setores norte e sul do garimpo Caxias serão referidos como Caxias-N (ou CX-N) e Caxias-S (ou CX-S), respectivamente, e a sigla AR refere-se ao garimpo Areal.

7.2-Petrografia dos veios de quartzo

7.2.1 - Caxias-N

Nesse setor ocorre uma série de vênulas mili a centimétricas de quartzo leitoso a hialino cortando o microtonalito Caxias. Na amostra estudada (EK CX-65), o quartzo é o mineral dominante, compondo mais do que 90% do volume da amostra, ocorrendo ainda alguma pirita e microvenulações tardias de carbonatos.

Os grãos de quartzo são xenomórficos, medem de 0,4 a 2 mm, são relativamente límpidos e possuem extinção ondulante variável, de inexistente a forte. Ocorre alguma fragmentação de borda e bandas de deformação localizadas.

As inclusões fluidas distribuem-se de maneira dispersa e em trilhas, algumas intragranulares, outras nitidamente transgranulares (figura 7.1).

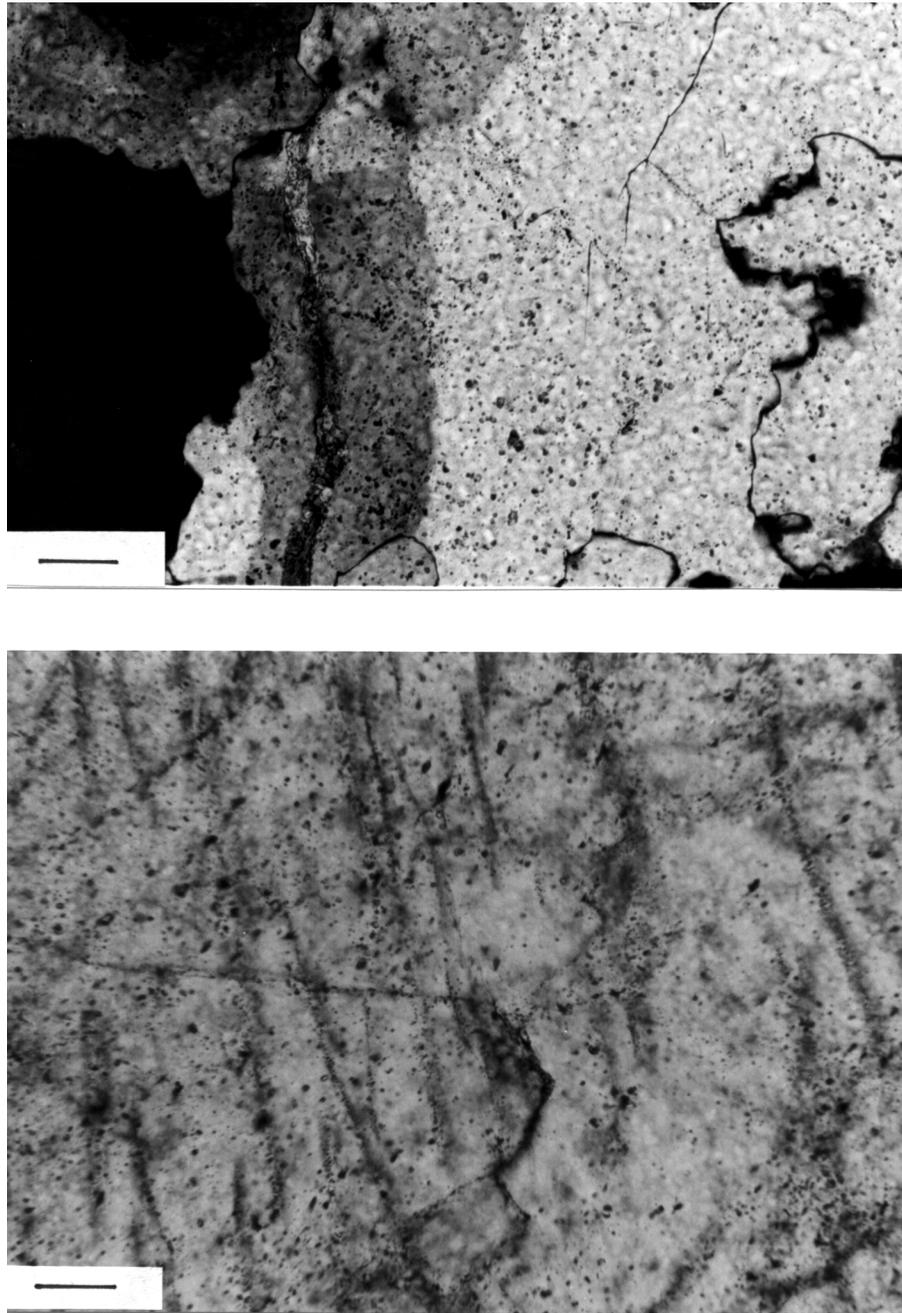


Figura 7.1: Fotomicrografias de veios de quartzo do Caxias-N, mostrando a distribuição aleatória (ao alto) e em trilhas (em baixo) das inclusões fluidas. Comprimento da barra: 150 μm (ao alto) e 100 μm (em baixo).

7.2.2-Caxias-S

Neste setor ocorre venulação subdecimétrica multidirecional e, possivelmente, multiestágio. Dominam as orientações NE-SW e NW-SE, as primeiras, em geral, paralelas à e contidas na foliação dos xistos; as últimas discordantes e, pelo menos em alguns casos, algo mais jovens, uma vez que deslocam as primeiras.

Foram separadas duas amostras de vênulas discordantes (EK-CX 11D e EK-CX 61D) e uma de vênula paralela à foliação (EK-CX 42A). Em todas, o quartzo compõe quase 100% do volume da amostra, tem coloração branca, leitosa, secundariamente hialino, freqüentemente com oxidação secundária em fraturas.

Na amostra EK-CX 11D o quartzo apresenta-se em grãos de até 10 mm, bastante “sujos” pela grande quantidade de planos multidirecionais (a maioria transgranular) e grupamentos de inclusões fluidas e com extinção ondulante forte. A fragmentação de bordas é fraca a moderada, havendo pouca formação de subgrãos, e bandas de deformação não são muito nítidas, fatores que mostram que a recristalização é incipiente. Alguns setores da amostra são mais límpidos, pois contém menos trilhas e alguns grupamentos de inclusões (figura 7.2).

O quartzo da amostra EK-CX 61D ocorre em grãos de até 6 mm, também “sujos” pelos inúmeros grupamentos e planos (muitos intragranulares) de inclusões fluidas, com extinção ondulante forte a incipiente (figura 7.3). Determinados setores da amostra mostram fragmentação de bordas e alguma poligonização (formação de subgrãos). Alguns grãos são límpidos, com poucas inclusões fluidas, podendo representar tanto domínios menos deformados (fraturados) ou menos afetados por infiltrações de fluidos, como domínios recristalizados, em que a maioria das inclusões foram eliminadas.

A vênula EK-CX 42A encontra-se mais afetada por deformação do que as demais. Os grãos de quartzo têm até 7 mm de diâmetro médio e também contém uma quantidade bastante grande de inclusões, dispostas numa rede de microfraturas relativamente densa e em alguns grupamentos menores entre fraturas (figura 7.4).

O quartzo apresenta forte extinção ondulante, formação de algumas bandas de deformação e fragmentação das bordas bastante evidente. Contudo, a formação de subgrãos é ainda relativamente pequena.

As inclusões possuem dimensões menores que as das outras amostras estudadas, o que, provavelmente, resulta da deformação um pouco mais acentuada que sofreu essa amostra.

7.2.3 - Areal

A amostra selecionada (EK-AR 4D) tem 7 cm de espessura e faz parte de um conjunto subparalelo de veios com espessuras entre 2 e 25 cm. Os veios são constituídos

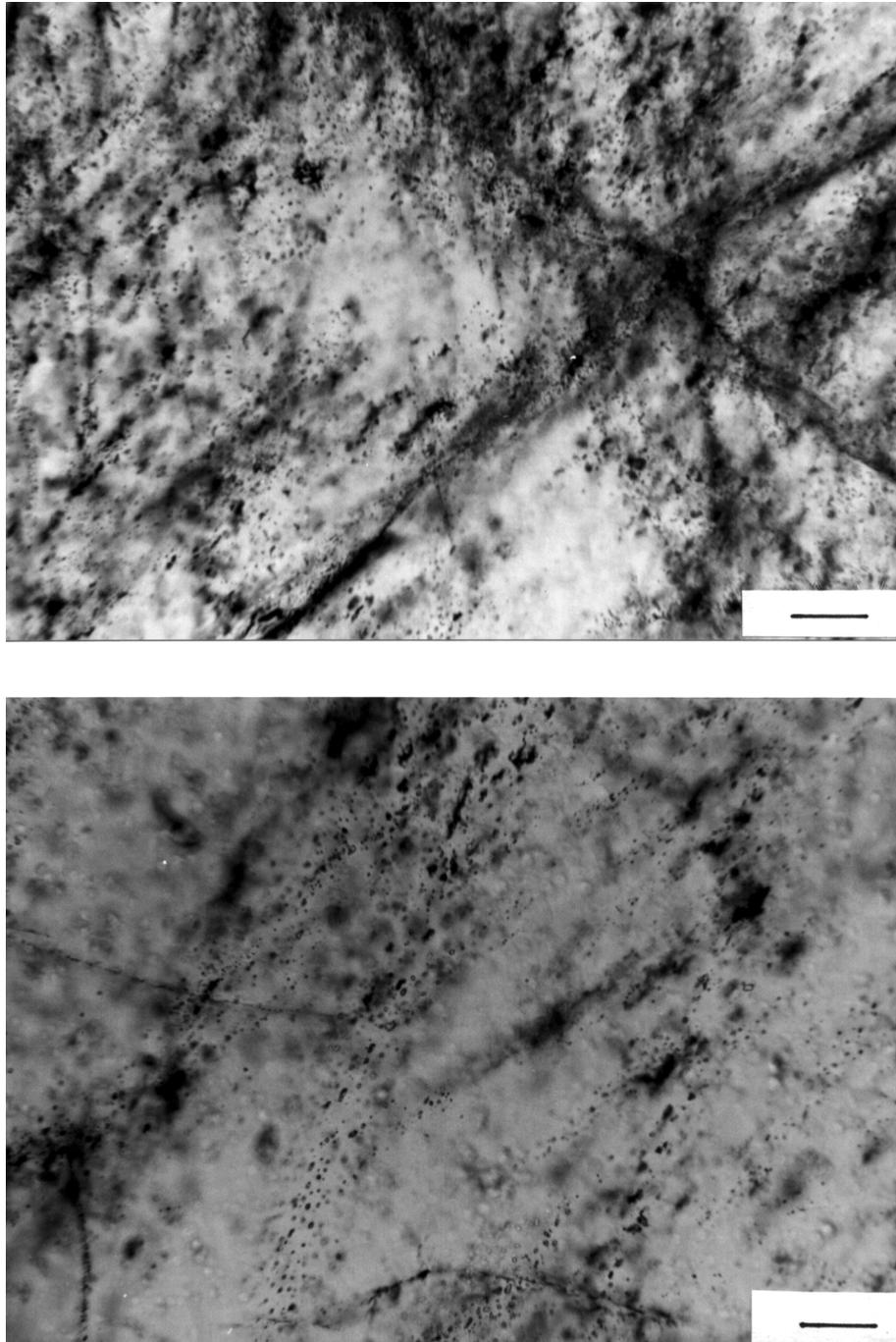


Figura 7.2: Fotomicrografia de veio quartzo (amostra EK-CX 11D do Caxias-S) mostrando os diferentes domínios do quartzo, mais “sujos” (ao alto), com maior número de inclusões fluidas e mais límpidos (em baixo), com menor frequência de inclusões. Comprimento das barras: 100 μm .

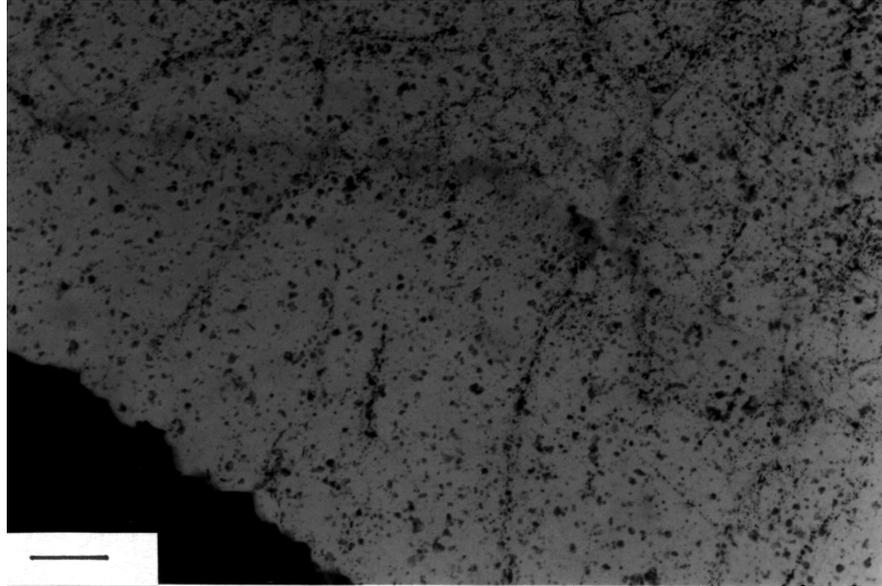


Figura 7.3: Fotomicrografia de veio de quartzo da amostra EK-CX 61D do Caxias-S, mostrando a distribuição das inclusões fluidas. Comprimento da barra: 150 μm .

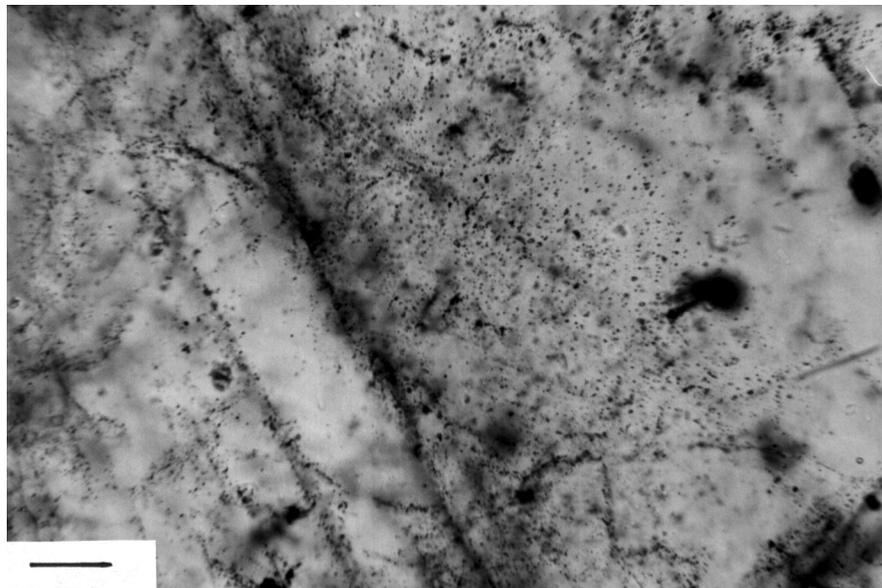


Figura 7.4: Fotomicrografia de veio de quartzo da amostra EK-CX 42 do Caxias-S, mostrando trilhas de inclusões fluidas e grupamentos aleatórios entre fraturas. Comprimento da barra: 100 μm .

quase que exclusivamente por quartzo leitoso maciço, mais ou menos fraturado, com feições de deformação dúctil muito localizadas. Moldes de mineral cúbico (provavelmente pirita) e sulfetos oxidados são encontrados com frequência, notadamente nas paredes dos veios.

Sob o microscópio, o quartzo apresenta-se como um conjunto de grãos justapostos, de granulação relativamente grosseira (> 8 mm) e bastante “sujos”, o que é provocado pela grande quantidade de inclusões fluidas dispostas em grupamentos e trilhas que cortam os cristais em direções variadas (figura 7.5a), com predominância, entretanto, de orientações subparalelas às paredes (direção) do veio .

A deformação dos cristais é moderada a fraca. A parte central dos grãos é menos deformada, com extinção ondulante fraca e bandas de deformação muito sutis (não há fortes contrastes de extinção). Nas bordas a deformação é maior, com fragmentação, extinção ondulante e bandas de deformação mais expressivas (figura 7.5b).

7.3 – Classificação, descrição dos tipos e cronologia das inclusões fluidas

7.3.1 – Comentários gerais

Dois problemas com os quais freqüentemente se depara o pesquisador durante estudos de inclusões fluidas, referem-se à associação entre os dados obtidos em inclusões contidas em quartzo de veios, aos fluidos responsáveis pelo transporte e deposição do ouro, e, também, na associação do próprio veio de quartzo à mineralização em estudo, visto que, em geral, não são encontradas evidências petrográficas inequívocas para tal, como presença de partículas de ouro nas cavidades das inclusões fluidas.

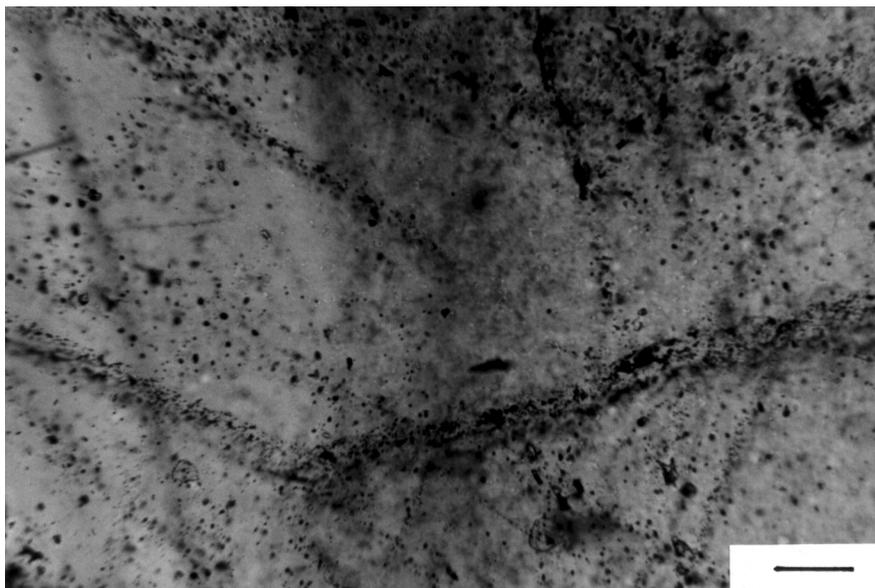
Com relação ao segundo caso, argumentam Wood *et al.* (1986) que fica difícil imaginar que, em um sistema hidrotermal que não esteve aberto à superfície, o fluido que gerou a mineralização na encaixante de um veio de quartzo venha a ser totalmente substituído por outro fluido, gerador do veio, pois isso implicaria numa mudança química radical e improvável.

Isso está bem caracterizado no garimpo Areal, no qual a mineralização aurífera distribui-se num estreito halo de alteração junto às paredes do veio de quartzo e há deposição de sulfetos no veio, em suas paredes e em seu halo hidrotermal..

No setor norte do garimpo do Caxias, foi detectada a presença de ouro na alteração hidrotermal do microtonalito, cortada pela vênula de quartzo estudada e será demonstrado que há bastante concordância entre os valores geotermométricos derivados de algumas populações de inclusões fluidas e da química das cloritas.

Esta relação não é tão evidente no setor sul, no qual várias gerações de diferentes composições de inclusões fluidas foram identificadas, assim como, pelo menos, duas

(a)



(b)

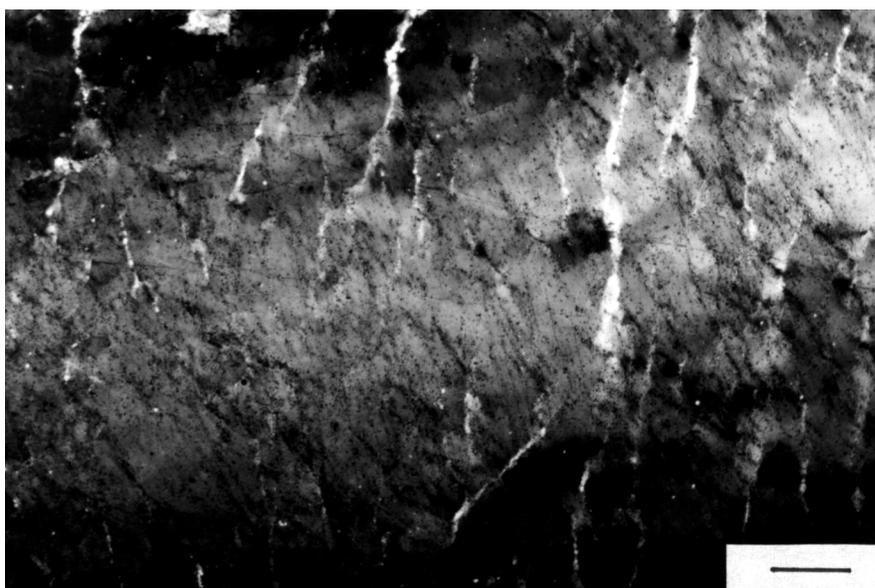


Figura 7.5: Fotomicrografias de veio de quartzo do Areal. Em (a) trilhas e arranjos tridimensionais de inclusões fluidas (comprimento da barra: 100 μm). Em (b) quartzo com extinção ondulante e lamelas de deformação (comprimento da barra: 150 μm).

gerações de veios de quartzo. Entretanto, a avaliação conjunta dos dados dos dois setores do garimpo Caxias e do garimpo Areal, mostrou várias similaridades e consistência de resultados para algumas populações. Também foi detectada, na microscopia e por geoquímica, a presença de ouro nas encaixantes e vênulas, ambas constituindo o minério processado pelos garimpeiros. Mesmo que os teores de ouro sejam baixos nas vênulas, isso é comum em muitas mineralizações e não exclui a relação genética entre essas vênulas e a mineralização na encaixante (Oberthür *et al.*, 1994).

Essas evidências, aliadas ao fato de que não foi identificado nenhum evento posterior com condições de temperaturas superiores aqueles definidos pelo estudo de inclusões fluidas, sugerem fortemente a relação de algumas populações destas, com o evento mineralizante.

7.3.2-Classificação composicional

Optou-se preliminarmente por uma distinção composicional e, com base no número de fases que as inclusões apresentam em condições ambientais, nas proporções relativas entre essas fases e no comportamento das mesmas quando submetidas a ligeiros resfriamentos e aquecimentos, três grandes grupos foram diferenciados.

As inclusões fluidas (IF) do **tipo I** são monofásicas, constituídas por CO₂, podendo apresentar outros compostos orgânicos dissolvidos. Embora sejam descritas como monofásicas, admite-se que pequenos percentuais de H₂O (< 5%), não detectados através da microscopia e da microtermometria, possam estar presentes, adsorvidos às paredes das inclusões e envolvendo a fase carbônica. São classificadas como **carbônicas** e perfazem somente 10% das inclusões estudadas.

Inclusões do **tipo II** são bifásicas, compostas por uma fase líquida aquosa e outra rica em CO₂ líquido (ou, subordinadamente, líquido e gasoso, quando são trifásicas), que também pode conter outros compostos orgânicos dissolvidos. As proporções entre as fases carbônica e aquosa são variáveis em todas as escalas (amostra, grupamento, fratura, população). São classificadas como **aquo-carbônicas** e constituem o grupo dominante (47%). Não apresentam sólidos de saturação de maneira sistemática, apenas eventuais fases sólidas acidentais, possivelmente o próprio quartzo hospedeiro.

As inclusões do **tipo III** são bifásicas (raramente monofásicas), límpidas e de tonalidades claras, constituídas por líquido aquoso mais ou menos salino e vapor d'água. São classificadas como **aquosas** e são desprovidas de CO₂, ou, se este ocorrer, isto se dá em proporções inferiores a 0,85 moles %, teor abaixo do qual, segundo Hedenquist & Henley (1985), este composto não chega a formar clatrato nem fase separada quando a inclusão é submetida a resfriamento.

Neste tipo, a proporção entre as fases é mais constante, ocupando a fase de vapor sempre menos do que 10% do volume total das cavidades. São também numerosas,

perfazendo 43% das inclusões estudadas. Com relação a fases sólidas mostram o mesmo comportamento que o grupo anterior.

7.3.3 - Descrição dos tipos

Verificou-se, muitas vezes, diferenças quanto à forma de ocorrência e associações entre inclusões de um mesmo tipo numa mesma amostra e entre amostras diferentes. Por isso e para melhor entendimento, a descrição dos tipos será feita por amostra, uma vez que esse fato pode trazer implicações de ordem cronológica e composicional em relação ao aprisionamento das inclusões.

7.3.3.1 - Caxias-N

As inclusões **carbônicas** apresentam tonalidades claras ou escuras e dimensões entre 6 e 30 μm . A morfologia dominante é a irregular; algumas são subretangulares e subarredondadas, raras têm forma de cristal negativo. Compõe 13% das IF estudadas, sua distribuição é aleatória, quase sempre em porções mais límpidas do quartzo, entre microfraturas, e não formam alinhamentos planares. Na maioria dos casos ocorrem num mesmo grupamento com as IF tipo II, poucas vezes estão isoladas e raramente são vistas num mesmo domínio (campo visual do microscópio) em que há inclusões aquosas.

No grupo das inclusões **aquo-carbônicas** predominam as bifásicas, de formas subretangulares e irregulares, com diâmetro médio de 13 μm . Tipos elipsoidais e hexagonais também ocorrem e o volume da fase carbônica varia de 15 a 75% do volume total das inclusões, com maior concentração de valores (um desvio padrão) entre 25 e 50%. A parte aquosa das inclusões possui tonalidades claras, enquanto que a parte carbônica varia de clara a escura. Um grupo menor apresenta tonalidades escuras, dificultando a observação de mudanças de fase durante a microtermometria.

O principal modo de ocorrência se dá sob a forma de agrupamentos, nos quais as inclusões se distribuem de maneira aleatória, freqüentemente associadas às IF tipo I (figura 7.6). Alinhamentos planares são raros. A presença de inclusões aquosas no mesmo microdomínio, quando acontece, se restringe a um número muito pequeno dessas inclusões, em geral isoladas umas das outras, ou posicionadas em microfraturas de caráter eminentemente posterior.

As inclusões **aquosas** perfazem 24% das IF estudadas nesta amostra. Têm morfologia irregular, elipsoidal, subarredondada e poligonizada e dimensões variando de 5 a 27 μm . Ocorrem principalmente na forma de arranjos planares, alguns arranjos tridimensionais, fraturas estreitas ou dispersas (neste caso em pequeno número). São praticamente desprovidas de associação com inclusões dos tipos I e II.

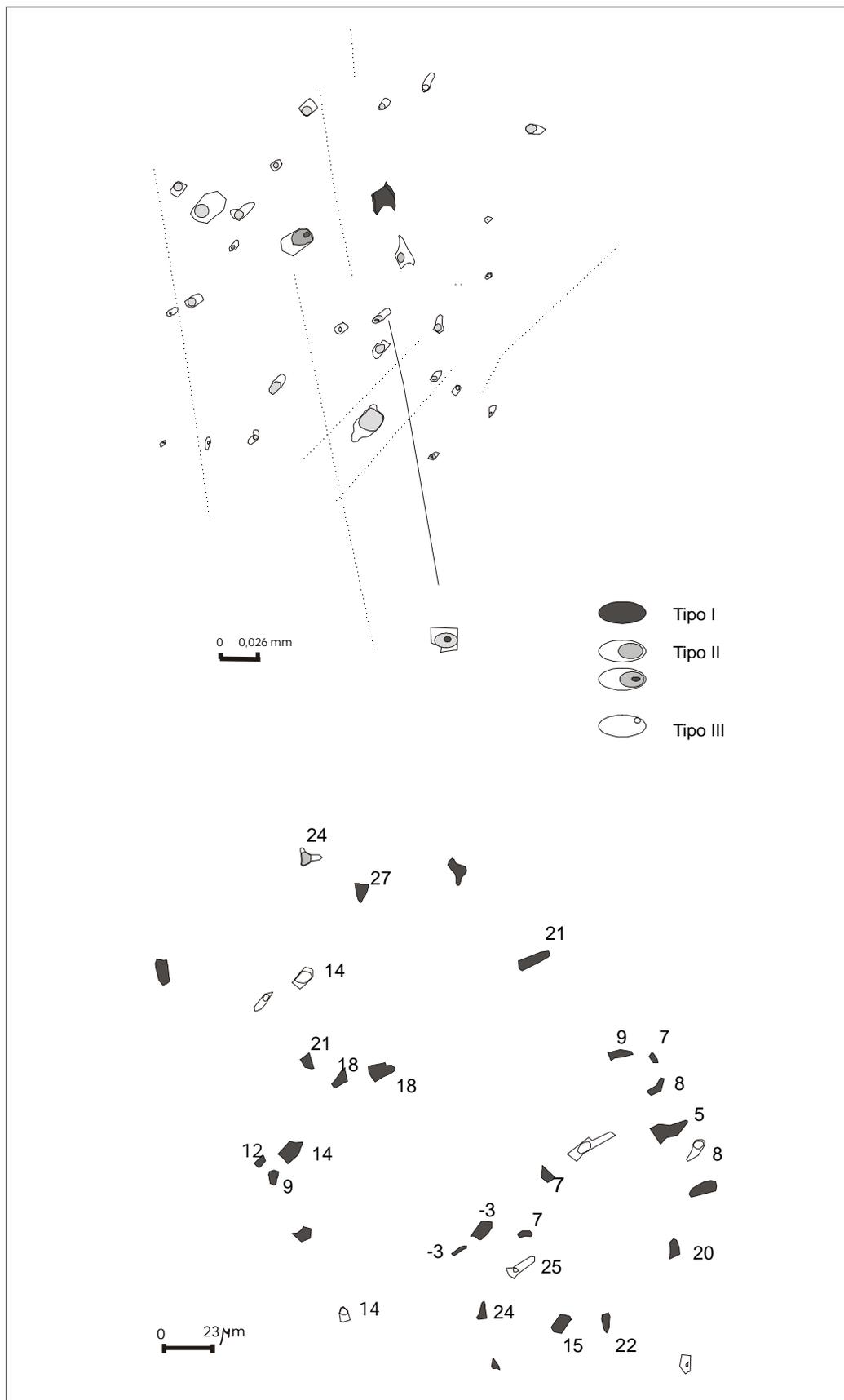


Figura 7.6: Modo de ocorrência típico das inclusões fluidas do Caxias-N (EK-CX 65). Os valores numéricos ao lado das inclusões representam as temperaturas de homogeneização da fase carbônica (ver comentários no texto).

7.3.3.2 – Caxias-S (EK-CX 11D)

Aparentemente restritas a domínios mais límpidos e mais centrais do quartzo hospedeiro, as inclusões **carbônicas** constituem um grupo subordinado (8%) nesta amostra. São invariavelmente escuras, muitas até com uma opacidade que não permite a visualização de mudanças de fases sob resfriamento. Apresentam diâmetro médio de 11 μ m e têm formas poligonizadas e subarredondadas a elipsoidais.

Apesar do pequeno número de inclusões estudadas (14), parecem apresentar dois grupos com comportamento diverso. Um grupo distribui-se de maneira grosseiramente alinhada (figura 7.7a), embora descontínua, ou formando pequenos grupamentos locais com inclusões do tipo II, ou, ainda, isoladas. O outro conjunto forma grupamentos com IF distribuídas de forma esparsa, não ocorrem em alinhamentos e associam-se localmente com as IF do tipo II (figura 7.7b).

As inclusões **aquo-carbônicas** são bifásicas ou, raramente, trifásicas, com dimensões variando entre 6 e 23 μ m. Possuem volume da fase carbônica bastante variável (15 a 70%) e representam 25% das inclusões desta amostra. Predominam as tonalidades claras, embora haja algumas escuras. Têm formas poligonizadas irregulares a subarredondadas ou alongadas.

Sua distribuição é esparsa. Ocorrem quase sempre em pequeno número num domínio, chegando a ocorrer de forma isolada. Num só caso verificou-se que definem alinhamento planar juntamente com inclusões tipo III (que predominam), estando ambos os tipos orientados longitudinalmente ao alinhamento.

O **tipo III** é o mais freqüente nessa amostra (67%) e mostra dimensões entre 5 e 27 μ m. Inclusões monofásicas existem, mas são pouco comuns, havendo largo domínio das bifásicas. A morfologia é variável, de irregular a poligonizada e subarredondada ou elipsoidal.

Possuem distribuição bastante diversificada, embora predominem as fraturas estreitas e alinhamentos planares. Também ocorrem em pequenos grupamentos, isoladas ou esparsas, ora associadas ora sem relação com outros tipos.

7.3.3.3 – Caxias-S (EK-CX 61D)

Representando 14% da amostra, as inclusões **carbônicas** medem 14 μ m, em média, e têm formas irregulares, subretangulares e subarredondadas. São escuras e muitas também não permitiram a visualização de mudanças de fase sob resfriamento.

Ocorrem, às vezes, em pequeno número, isoladas, ou com distribuição aleatória em grupamentos dominados por inclusões do tipo II, outras vezes formam planos bem definidos. Em alguns casos encontram-se orientadas segundo o seu maior eixo, mesmo em domínios não deformados do mineral hospedeiro.

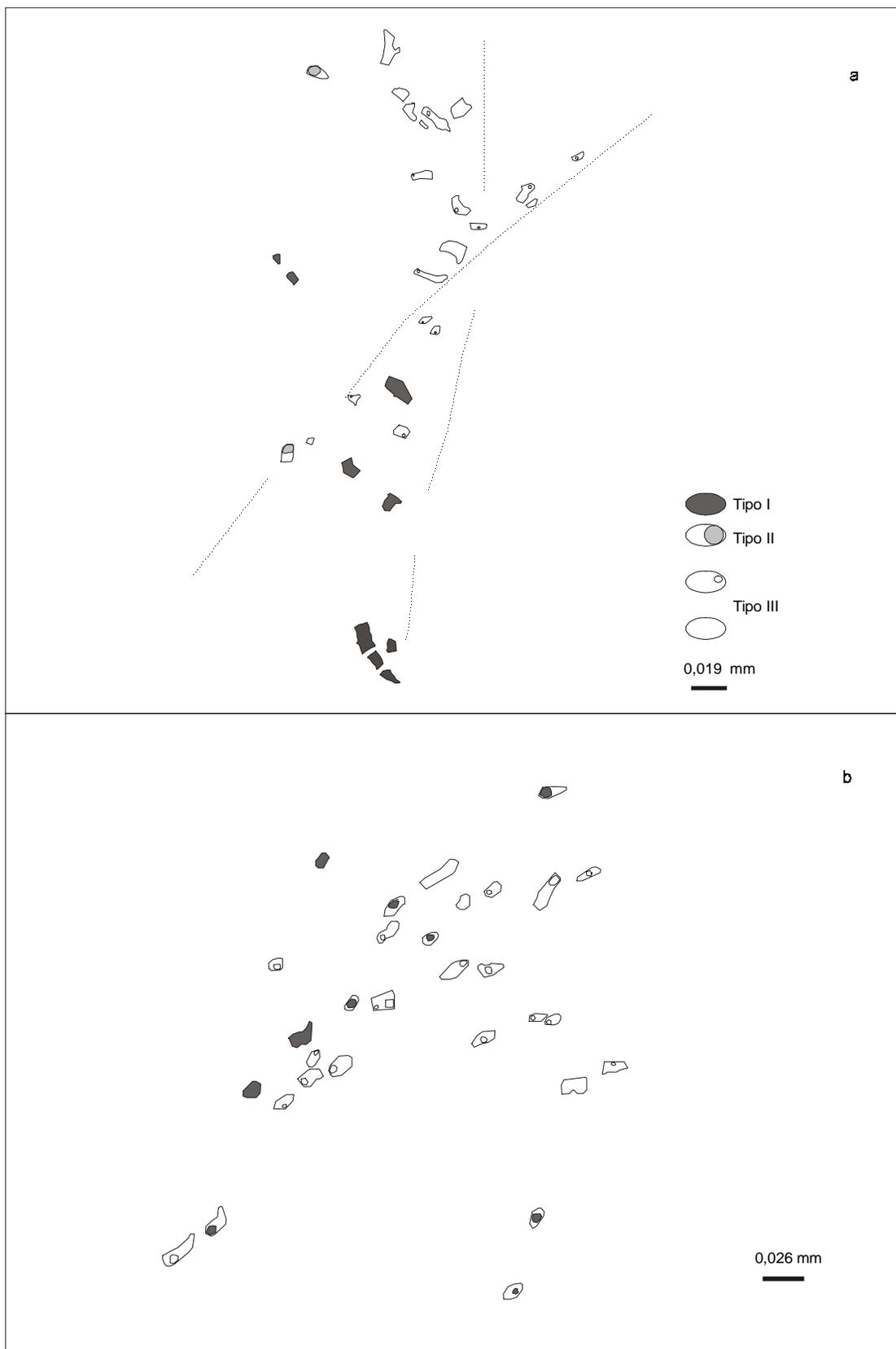


Figura 7.7: Modo de ocorrência das inclusões fluidas da amostra EK-CX 11D (Caxias-S). Em (a) alinhamento descontínuo de inclusões carbônicas cortado por alinhamento com inclusões aquosas, ocorrendo também, inclusões aquo-carbônicas esparsas. Em (b) inclusões dos tipos I e II esparsas em campo dominado por inclusões aquosas. Mesma simbologia em a e b.

As inclusões do **tipo II** medem entre 7 e 26 μm , possuem tonalidades claras ou escuras e formas poligonizadas, elipsoidais, raramente irregulares. Sua distribuição principal se dá sob a forma de arranjos planares e, secundariamente, de grupamentos, em ambos os casos associadas às inclusões do tipo I (figura 7.8a) Algumas IF esparsas também ocorrem. Em alguns casos chegam a orientar-se segundo sua maior dimensão, à semelhança do que acontece com as IF do tipo I. Apresentam volume da fase carbônica variável, entre 15 e 70%, com modas não muito bem definidas em 25 e 60%.

Inclusões **aquosas**, essencialmente bifásicas, dominam essa amostra (54%). Possuem formas irregulares, elipsoidais, subretangulares e hexagonais e medem 12 μm , em média.

Distinguem-se dois subtipos, com comportamentos distintos em termos de associações. Um grupo associa-se espacialmente, às vezes coexistindo na mesma fratura, a inclusões carbônicas e aquo-carbônicas. Ocorrem em fraturas ou isoladas e em pequenos grupamentos dominados pelas IF associadas. O segundo grupo não possui associação espacial com os outros tipos de inclusões e ocorre em fraturas que cortam os planos que contém IF dos tipos I e II, podendo ocorrer, subordinadamente, sob a forma de IF isoladas ou em pequenos grupamentos (figura 7.8b).

7.3.3.4 – Caxias-S (EK-CX42A)

Como já salientado na descrição petrográfica, essa amostra contém um grande número de microfraturas pouco espaçadas e as inclusões fluidas, embora ocorram em grande quantidade, têm dimensões muito reduzidas, o que dificultou o seu estudo, de modo que um número menor de IF pode ser avaliado.

Apenas uma IF **carbônica**, com forma de cristal negativo e medindo 9 μm , foi encontrada isolada entre a densa rede de microfraturas.

Inclusões **aquo-carbônicas** com tamanho adequado para estudos microtermométricos (6 a 14 μm) foram encontradas também em pequena quantidade. São bifásicas, algumas bem formadas, outras um tanto irregulares, distribuídas de forma aleatória em domínios menos fraturados, com volume da bolha de CO_2 líquido ocupando entre 25 e 50% do total das cavidades.

O tipo mais freqüente na amostra é o das inclusões **aquosas** (76%), com diâmetro médio de 10 μm . As IF têm formas irregulares a poligonizadas, elipsoidais e subretangulares e ocorrem principalmente de maneira aleatória em grupamentos nos domínios menos deformados do hospedeiro.

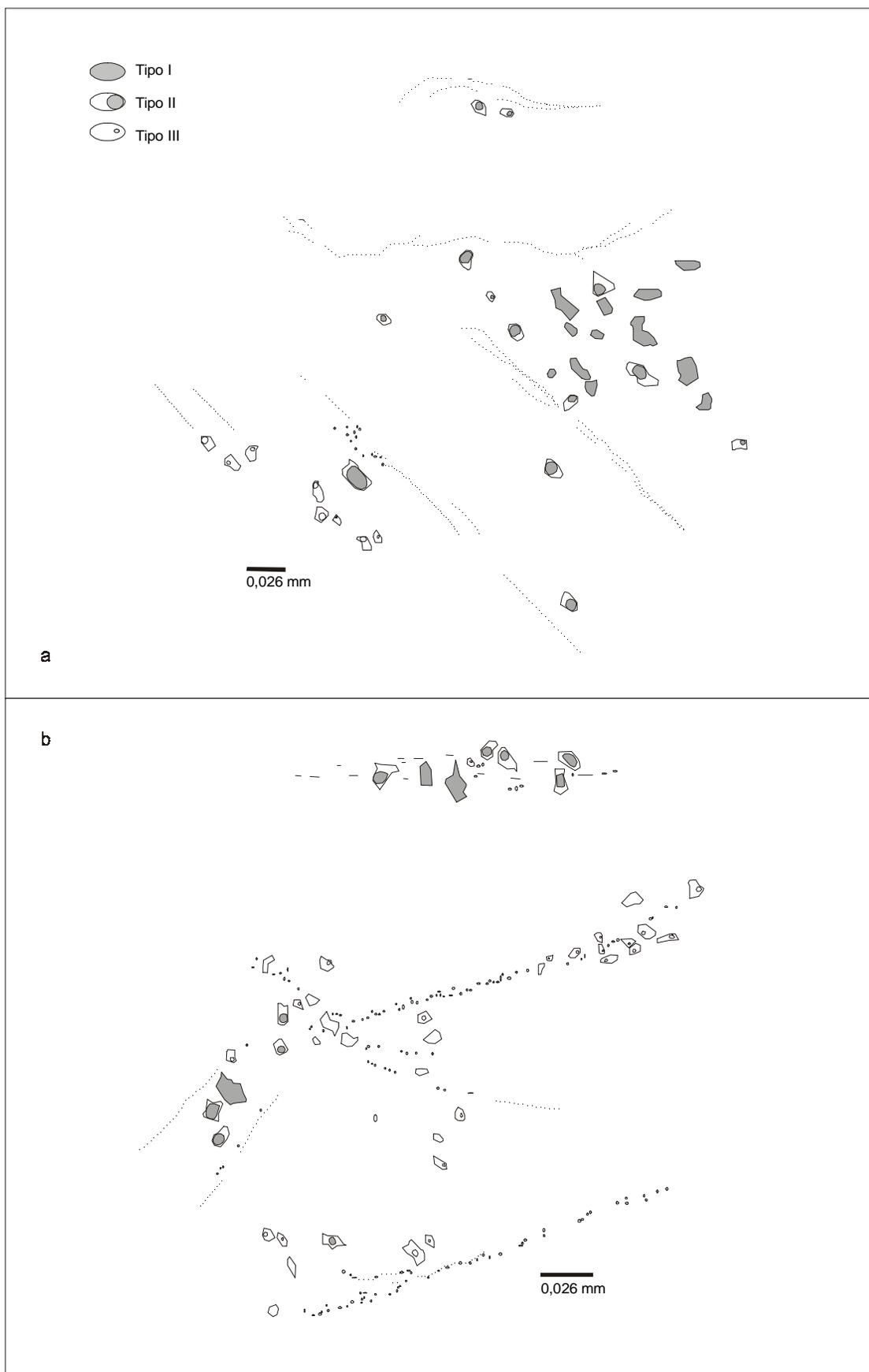


Figura 7.8: Modo de ocorrência das inclusões fluidas da amostra EK-CX 61D (Caxias-S). Em (a), dominam as inclusões dos tipos I e II; em (b), as duas formas de ocorrência das inclusões aquosas (comentários no texto). Mesma simbologia em a e b.

7.3.3.5 – Areal

Com ocorrência muito restrita nessa amostra (apenas sete IF identificadas), as inclusões do **tipo I** são escuras e grandes (média 18 μ m), têm formas irregulares a poligonizadas, formam grupos com inclusões do tipo II e não se associam às aquosas.

As inclusões **aquo-carbônicas** constituem o tipo dominante na amostra (60%) e medem 12 μ m em média. Com base na forma de ocorrência e associações, são individualizados dois grupos. O primeiro, mais abundante, constitui-se de inclusões bi e trifásicas, com a fase carbônica ocupando entre 10 e 80% do volume total das cavidades. Têm formas irregulares, subretangulares ou subarredondadas e ocorrem predominantemente em arranjos planares, ou em fraturas e grupamentos aleatórios, poucas esparsas. Associam-se com as IF do tipo I, com o outro subtipo das aquo-carbônicas e, às vezes, com as aquosas (figura 7.9a).

O segundo grupo, de menor frequência, constitui-se de inclusões mais bem formadas (embora ocorram tipos irregulares), predominantemente bifásicas, de dimensões um tanto menores e com variação do volume da fase carbônica um pouco mais restrito (20 a 70%). Ocorrem sempre em pequenos grupamentos com distribuição randômica ou esparsas, associadas ou não às IF do subtipo anterior e às do tipo I e nunca coexistem com IF aquosas (figura 7.9b).

As inclusões **aquosas** perfazem 35% do total de IF estudadas nessa amostra e são bifásicas (principalmente) e monofásicas, todas com tonalidades claras, medindo entre 6 e 39 μ m e mostrando formas irregulares, elipsoidais e poligonizadas. Sua coexistência no mesmo espaço com inclusões dos tipos I e II é bastante limitada. Tendem a ocorrer em fraturas e planos estreitos e bem definidos.

7.3.4 – Cronologia do aprisionamento

A aplicação segura do esquema classificatório de inclusões fluidas em primárias e secundárias segundo os critérios de Roedder (1984) é, em muitos casos, difícil. Neste estudo, todos os veios de quartzo avaliados exibem alguma evidência de deformação, mesmo que incipiente (extinção ondulante, desenvolvimento de subgrãos, alguma recristalização, diversas fases de fraturamento), que pode provocar modificações pós-formacionais, como estrangulamento, vazamento parcial ou total, lixiviação preferencial ou difusão de algum composto, processos estes que reorganizam e até destroem populações.

Há também uma variedade de formas de distribuição e associação das inclusões (isoladas, grupamentos, arranjos planares e tridimensionais, trilhas), além de diferenças de propriedades em várias escalas, que podem ou não indicar múltiplas gerações.

Por outro lado, também são reconhecidos domínios menos deformados do quartzo, muitos dos quais com grupamentos aleatórios de inclusões, ou alinhamentos

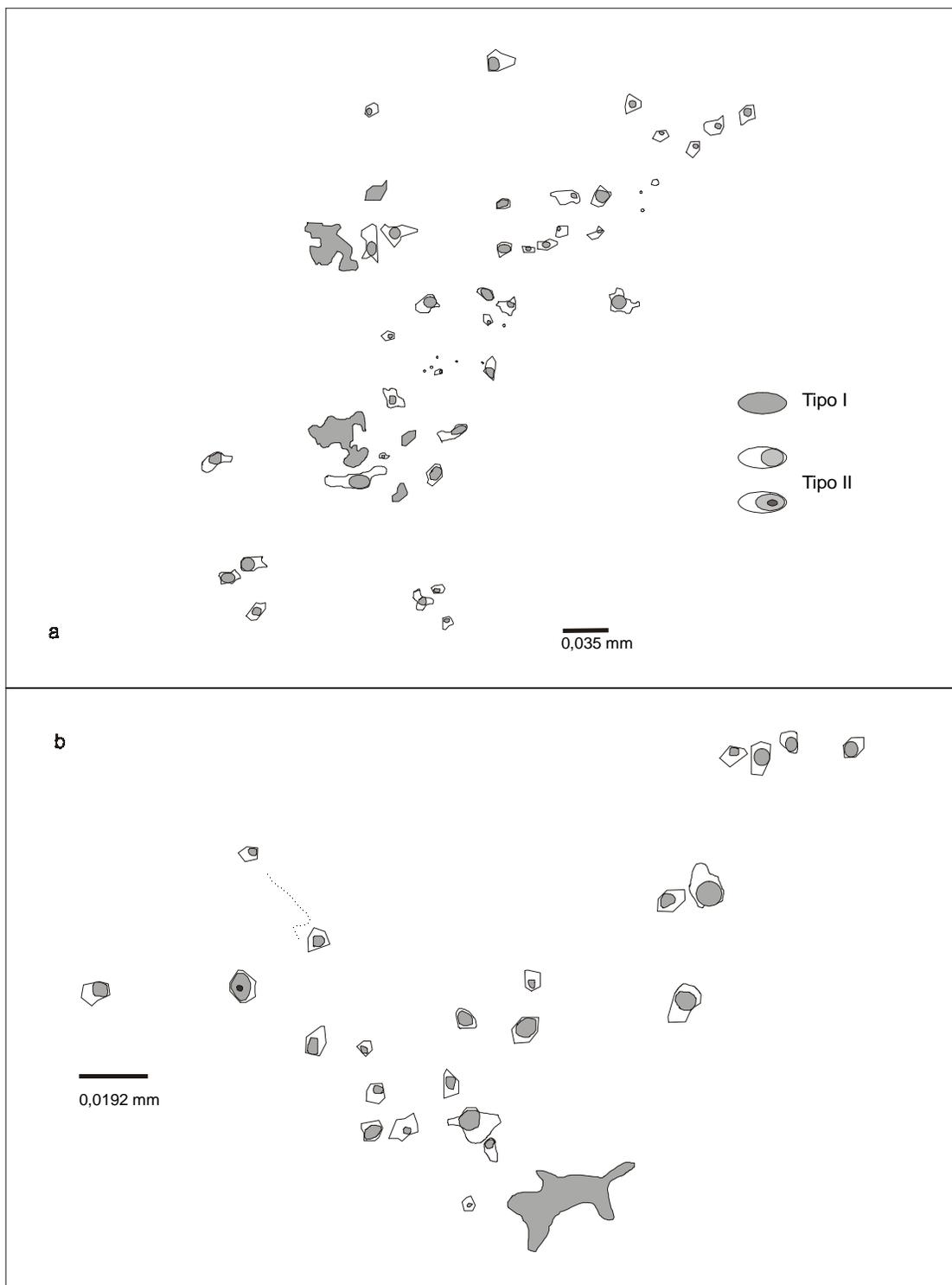


Figura 7.9: Modo de ocorrência das inclusões fluidas carbônicas e aquo-carbônicas do garimpo Areal (amostra EK-AR 4D). (a) grupo dominante; (b) grupo de frequência mais restrita (comentários no texto). Mesma simbologia em a e b.

intragranulares, contínuos ou não, contendo suítes de inclusões que, em conjunto, demonstram bastante consistência nas propriedades medidas.

Assim, assume-se que pelo menos algumas populações, notadamente aquelas dos tipos I e II, com distribuição aleatória e associação freqüente entre si, guardam características petrográficas mais próximas de primárias (segundo conceitos de Roedder, 1984 e Wilkins, 1990) e, mesmo alguns grupamentos destes mesmos tipos, dispostos na forma de trilhas e planos descontínuos ou contínuos, e que poderiam representar inclusões secundárias, têm na maioria das vezes características composicionais indistinguíveis daquelas, de modo que são tratadas em conjunto e consideradas precoces e participantes do mesmo processo.

Essas inclusões carbônicas e aquo-carbônicas precoces foram relativamente preservadas de modificações pós-formacionais, e estas, mesmo quando existentes, são insignificantes e, assume-se, conhecidas. Com isto, o conteúdo dessas inclusões reflete as condições físico-químicas do sistema de fluidos que percolou irregularidades do mineral hospedeiro durante o processo de mineralização, mas que não necessariamente sejam os fluidos a partir dos quais o quartzo tenha precipitado. Ou seja, assume-se que as inclusões precoces sejam primárias em relação ao evento mineralizador, linha de raciocínio já evidente na literatura (Ansdell & Kyser, 1992; Oberthür *et al.*, 1994; Schmidt-Mumm *et al.*, 1997), embora entenda-se que em boa parte dos casos a cristalização do hospedeiro e o aprisionamento dos fluidos tenham acontecido penecontemporaneamente.

Quanto às inclusões do tipo III, salvo em casos que serão discutidos oportunamente, são, em sua maioria de origem secundária, formadas em um ou mais processos de microfraturamentos ocorridos em estágios evolutivos tardios à mineralização.

7.4-Microtermometria

7.4.1-Introdução e condições analíticas

Após o detalhado exame petrográfico, a microtermometria se constituiu na principal etapa analítica deste trabalho. Foram estudadas mais de oitocentas inclusões, nas quais uma ou mais temperaturas de mudanças de fase foram registradas, o que resultou em pouco mais de 1200 medidas microtermométricas.

As análises microtermométricas foram desenvolvidas em três diferentes laboratórios, com equipamentos distintos. A fase inicial da criogenia foi realizada em equipamento Chaixmeca no Laboratório de Inclusões Fluidas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), enquanto que a conclusão da criogenia e o aquecimento foram feitos em instrumental da mesma marca no Laboratório de Inclusões Fluidas da Universidade Federal do Pará (UFPA). Trabalhos complementares finais e preparatórios para a espectroscopia Raman, foram realizados no Laboratório de Inclusões Fluidas do Centro de

Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Belo Horizonte), com equipamento *Fluid Inc adapted U.S.G.S. gas flow heating-freezing system*.

Tomou-se a precaução de se repetir análises com algumas inclusões nos diferentes laboratórios. Apesar das diferenças instrumentais, houve concordância entre os resultados obtidos e os valores numéricos apresentados já contam, quando necessário, com as correções exigidas pela calibração dos equipamentos.

A precisão estimada para as análises é de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ para temperaturas menores do que -20°C , $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ para temperaturas entre -20 e 30°C , e $\pm 5^{\circ}\text{C}$ para temperaturas superiores a 30°C , dentro do intervalo -180 a 600°C .

Por tratar-se de uma propriedade de difícil visualização, principalmente em temperaturas mais baixas, poucas medidas de fusão no eutético (início da fusão do gelo) em inclusões aquosas foram obtidas. Em geral só se conseguiu observar a existência da fusão quando uma proporção um pouco maior de líquido já havia se formado, de modo que as temperaturas eutéticas (T_{eu}) referidas no texto são aproximações das verdadeiras. Isto, contudo, não invalida os dados obtidos e as interpretações que deles decorrem, visto que os valores se concentram em intervalos bem distintos, permitindo a identificação do sistema químico.

Outra propriedade de observação difícil é a fusão do clatrato (T_{cla}), notadamente em inclusões de pequenas dimensões, e devido ao seu índice de refração ser semelhante ao do quartzo hospedeiro. Muitas vezes o reconhecimento foi feito a partir do momento em que a bolha de CO_2 , deformada pelo clatrato, readquiriu sua forma esférica, ou pelo início de movimentação desta bolha no momento da decomposição do hidrato.

Os dados microtermométricos coletados foram processados no programa Flincor (Brown, 1989). Para as inclusões aquosas e aquo-carbônicas, respectivamente sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ e $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, foram utilizadas as equações de Brown & Lamb (1989). Conforme salientado anteriormente, as inclusões carbônicas podem conter H_2O em quantidades não detectáveis pelos métodos de estudo ($< 10\%$). Assume-se, neste trabalho, que esse tipo contém 5% de H_2O e nenhum sal nesta fase aquosa. Para esse sistema químico ($\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$), é usada a equação de Holloway (1981).

7.4.2 - Inclusões carbônicas e aquo-carbônicas

7.4.2.1 - Caxias-N

As temperaturas de fusão da fase carbônica (T_{fc}) concentram mais de 2/3 dos valores medidos em torno do ponto triplo do CO_2 , variando o restante até $-57,5^{\circ}\text{C}$, o que mostra que a presença de outros compostos, além do CO_2 , é subordinada.

A homogeneização da fase carbônica (T_{hc}), sempre na fase líquida, ocorre num amplo intervalo de temperaturas, entre $-3,2$ e $27,7^{\circ}\text{C}$ e entre $7,9$ e $30,9^{\circ}\text{C}$, respectivamente,

para inclusões do tipo I e II, o que lhes confere densidades globais em torno de 0,7 e 1,0 g/cm³ (figura 7.10.a). Não se observa relação entre as densidades e o percentual de volume estimado para a fase carbônica (V_c) e esse amplo espectro de variação pode-se dar num mesmo grupamento de inclusões (figura 7.6).

Em inclusões do tipo II, os clatratos fundem entre 4,5 e 9,9°C, com média e moda bem marcadas em 7,5°C (figura 7.10.b), o que resulta em salinidades entre 0,2 e 9,8% NaCl equivalente. A fusão dos clatratos se dá sempre em temperaturas inferiores às de homogeneização da fase carbônica.

Amplo intervalo de variação de temperaturas também é observado na homogeneização total (Th_t) das inclusões (essencialmente por encolhimento da bolha de CO₂), que se dá entre 205 e 378°C, com moda pouco expressiva em 275°C (figura 7.10.c).

7.4.2.2 - Caxias-S (EK-CX 11D)

Na descrição das inclusões dessa amostra, observou-se dois diferentes modos de ocorrência para as inclusões carbônicas. Esses dois subgrupos demonstram também diferenças quanto aos resultados microtermométricos obtidos (figura 7.11.a). Aquele que se distribui segundo alinhamentos descontínuos, possui Tf_c mais próximas do ponto triplo do CO₂ (-56,6 a -57,8°C) e Th_c moderadas (6 a 16,9°C), o que confere um intervalo estreito de densidades, tanto de CO₂ quanto global, entre 0,8 e 0,9 g/cm³.

As inclusões do outro subgrupo, de distribuição mais aleatória, apresenta maior depressão do ponto triplo do CO₂ (Tf_c entre -58,9 e -61,7°C) e densidades um pouco mais elevadas, entre 0,9 e 0,93 g/cm³, dadas por homogeneizações da fase carbônica em temperaturas mais baixas.

As inclusões aquo-carbônicas dessa amostra foram descritas como um conjunto único. Entretanto, após detalhada comparação dos dados microtermométricos com os diversos campos microscópicos descritos, notou-se diferenças de comportamento, fundamentalmente no que se refere a densidade e salinidade (figuras 7.11 e 7.12).

Um subgrupo possui salinidades moderadas (5,8 a 14,7% NaCl equivalente) e densidades de CO₂ moderadas a baixas (0,72 a 0,83 g/cm³), dadas por homogeneização da fase carbônica no intervalo 14 a 25°C. O outro subgrupo apresenta densidades de CO₂ um pouco maiores, em torno de 0,91 g/cm³ (Th_c entre 2,1 e 7,4°C) e salinidades bem mais altas (20% NaCl equivalente), com fusões do clatrato em temperaturas negativas. Verificou-se que esse segundo conjunto não apresenta associação com inclusões do tipo I nessa amostra. Não há separação aparente entre as temperaturas de homogeneização total dos dois subgrupos (figura 7.12.b), havendo, sim, superposição dos valores. Contudo, o intervalo de variação do segundo subgrupo é menor (278 a 338°C).

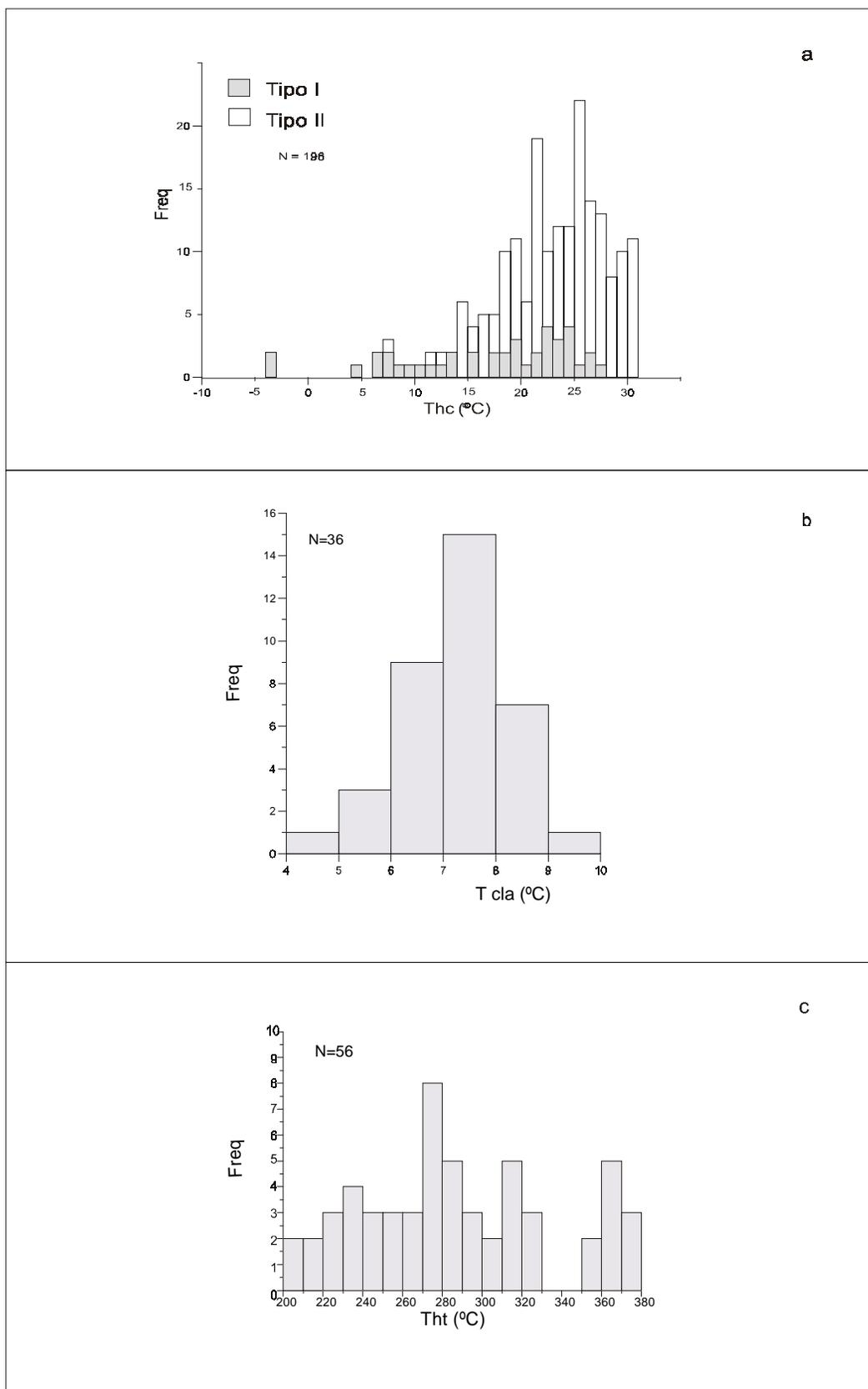


Figura 7.10 : Histogramas de temperaturas de homogeneização parcial (a), fusão do clatrato (b) e homogeneização final (c) das inclusões carbônicas e/ou aquo-carbônicas do garimpo Caxias-N. Mesma simbologia em a, b e c.

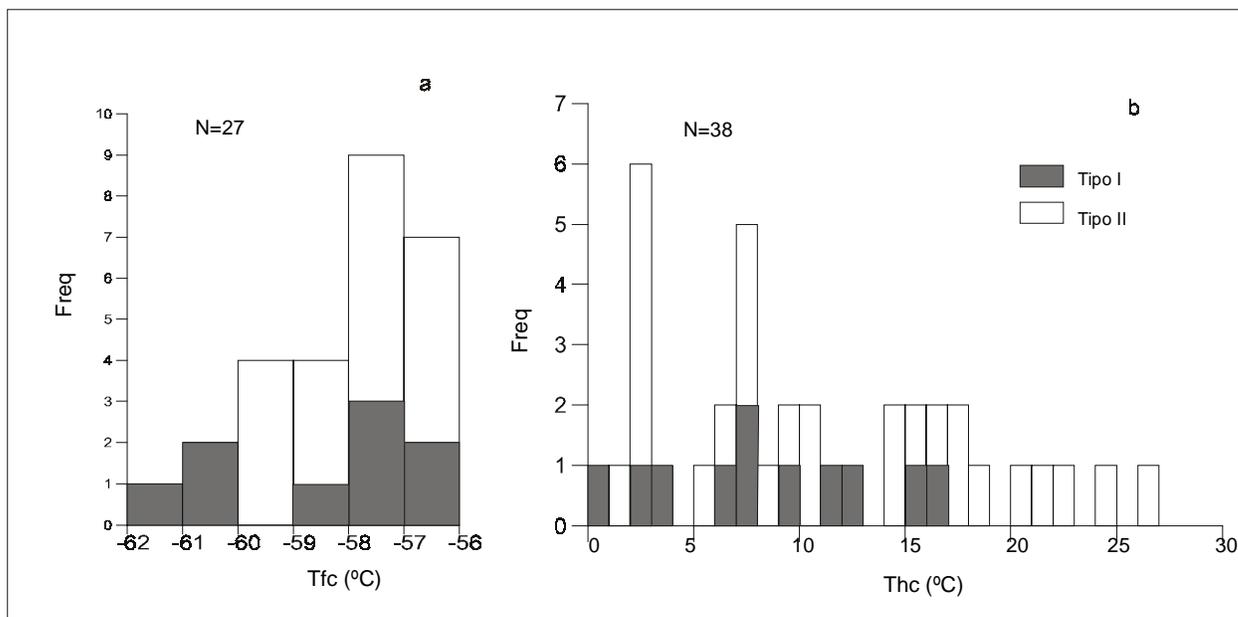


Figura 7.11: Histogramas de temperaturas de fusão da fase carbônica (a) e homogeneização parcial (b) das inclusões fluidas carbônicas e aquo-carbônicas da amostra EK-CX 11 (Caxias-S). Mesma simbologia em a e b.

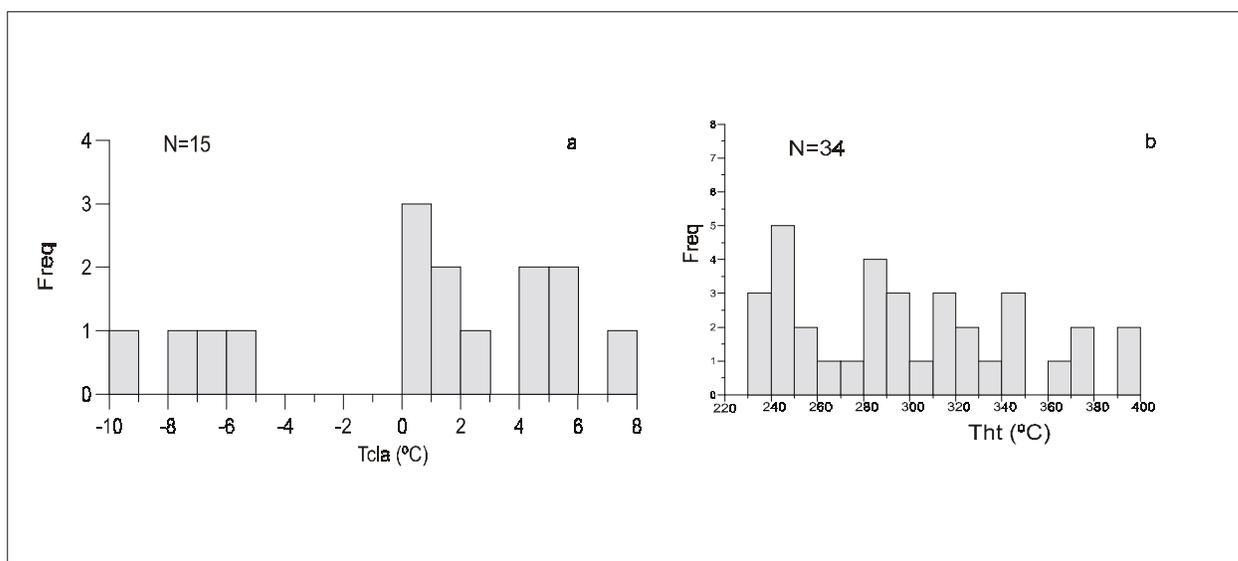


Figura 7.12: Histogramas das temperaturas de fusão do clatrato (a) e homogeneização final (b) das inclusões aquo-carbônicas da amostra EK-CX 11 (Caxias-S).

7.4.2.3 - Caxias-S (EK-CX 61D)

Dois subgrupos foram distinguidos entre as inclusões carbônicas, distinção essa não visível em termos de distribuição, associações e formas de ocorrência. Um conjunto revelou resultados microtermométricos em intervalos semelhantes aos descritos para as inclusões carbônicas da amostra anterior. O segundo subgrupo apresenta fusões da fase carbônica entre -60,7 e -63,7°C, sugerindo presença de outros compostos nessa fase, além do CO₂ (figura 7.13.a). As densidades giram em torno de 0,96 g/cm³, dadas por homogeneizações da fase carbônica em temperaturas negativas.

Entre as IF aquo-carbônicas, domina o grupo que apresenta T_{f_c} entre -57,8 e -59,9°C, Th_c entre 8,2 e 20,4°C (densidades da fase carbônica e global entre 0,77 e 0,87 g/cm³ e entre 0,9 a 1,0 g/cm³, respectivamente) e fusões de clatrato no intervalo estreito entre 7,2 e 9,3°C, o que confere baixa salinidade ao fluido. A homogeneização final se dá no intervalo 233-321°C (figuras 7.13 e 7.14).

Um grupo menor de IF aquo-carbônicas, não tão bem caracterizado, tem fusão e homogeneização da fase carbônica, respectivamente, em -56,6°C e entre 4,9 e 17,4°C. As salinidades variam bastante, entre 3 e 12,6% NaCl equivalente, e a homogeneização final ocorre entre 325 e 404°C.

7.4.2.4 - Caxias-S (EK-CX 42A)

As poucas IF portadoras de fase carbônica encontradas nessa amostra, revelaram T_{f_c} em -56,6°C e Th_c entre 18,7 e 23°C. Nenhuma formação de clatrato pode ser identificada. A homogeneização final se dá no intervalo entre 298 e 396°C.

Os resultados microtermométricos das três amostras do Caxias-S estão reunidos nos histogramas mostrados na figura 7.15.

7.4.2.5 - Areal

A fusão da fase carbônica ocorre quase que invariavelmente no ponto triplo do CO₂, enquanto a homogeneização dessa fase acontece entre 20 e 31°C, reflexo de uma densidade do fluido carbônico entre 0,6 e 0,78 g/cm³ e de densidade global entre 0,87 e 1,0 g/cm³ (figura 7.16).

Os clatratos, nas IF tipo II, fundem no intervalo de temperatura entre 4,8 e 9,9°C, quase idêntico ao apresentado pelas IF do mesmo tipo no Caxias-N, também com marcante moda em 7,5°C (figura 7.17a). As temperaturas de homogeneização total se distribuem num amplo intervalo, mas mostram forte concentração de valores entre 260 e 300°C (figura 7.17b).

Conforme relatado na descrição dos tipos, há nessa amostra um segundo grupo de IF tipo II, de características petrográficas distintas, praticamente restrito a um grupamento,

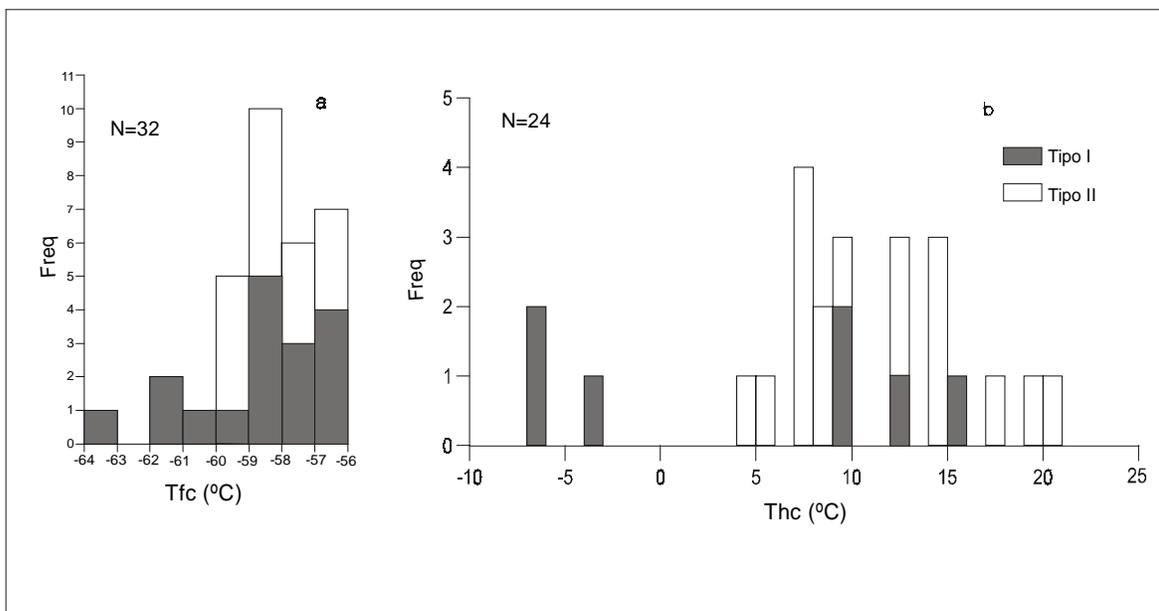


Figura 7.13: Histogramas de temperaturas de fusão da fase carbônica (a) e de homogeneização parcial (b) das inclusões fluidas carbônicas e aquo-carbônicas da amostra EK-CX 61 (Caxias-S). Mesma simbologia em a e b.

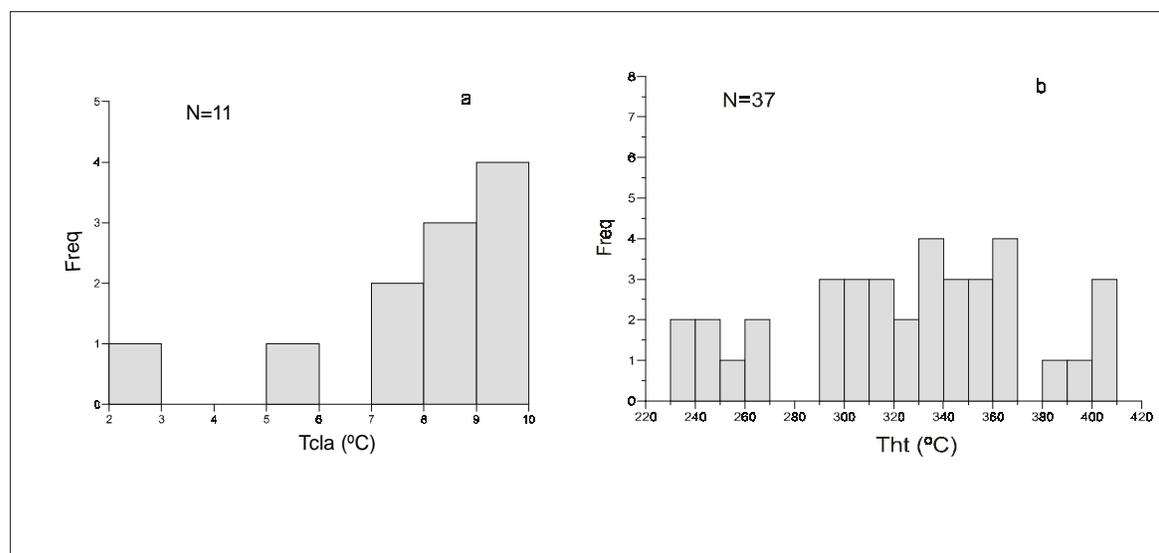


Figura 7.14: Histogramas de temperaturas de fusão do clatrato (a) e de homogeneização final (b) das inclusões aquo-carbônicas da amostra EK-CX 61 (Caxias-S).

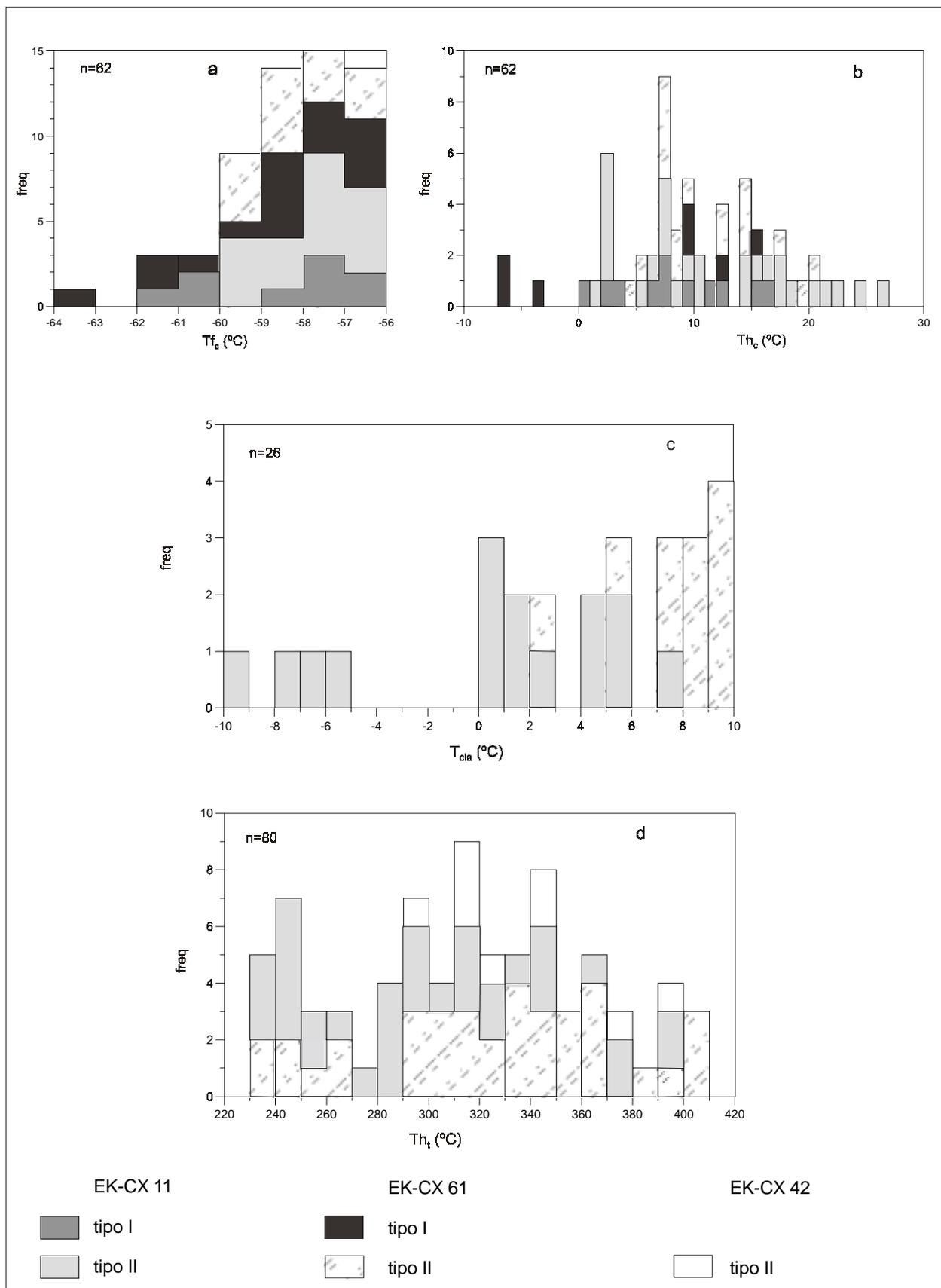


Figura 7.15: Visão conjunta dos resultados microtermométricos das inclusões fluidas dos tipos I e II do Caxias-S. (a) fusão da fase carbônica; (b) homogeneização parcial da fase carbônica; (c.) fusão do clatrato; (d) homogeneização final.

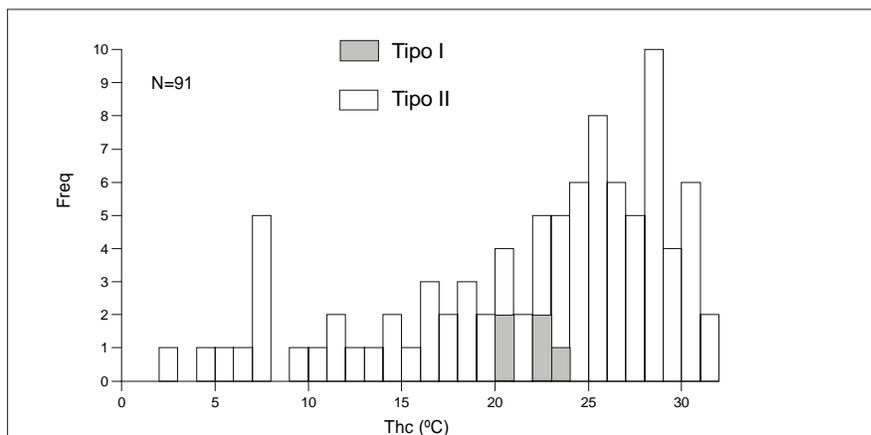


Figura 7.16: Histograma das temperaturas de homogeneização da fase carbônica das inclusões tipo I e tipo II do garimpo Areal.

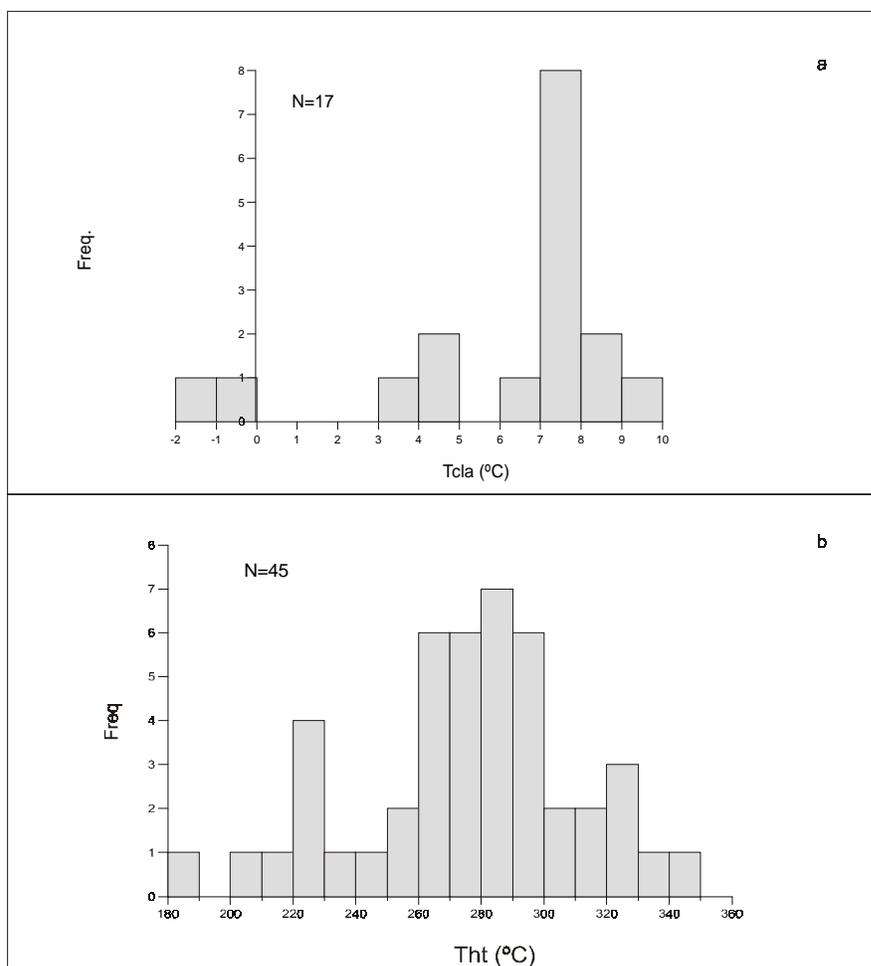


Figura 7.17: Histogramas das temperaturas de fusão do clatrato (a) e de homogeneização final (b) das inclusões aquo-carbônicas do garimpo Areal.

que apresenta também diferenças microtermométricas. A fusão da fase carbônica se dá no ponto triplo do CO_2 , mas a homogeneização dessa fase ocorre em temperaturas mais baixas ($< 19^\circ\text{C}$), o mesmo acontecendo com a fusão dos clatratos ($-1,8$ a $3,6^\circ\text{C}$), o que confere maior salinidade a essa fração de fluido, enquanto a homogeneização final ocorre no estreito intervalo entre 220 e 227°C .

7.4.3 - Inclusões aquosas

7.4.3.1 - Caxias-N

Os trabalhos microtermométricos revelaram a existência de duas composições distintas de fluidos aquosos, com base nas temperaturas de fusão do eutético (figura 7.18), que se agrupam em torno de -45 e -27°C , sugerindo fluidos portadores de $\text{CaCl}_2 (\pm \text{NaCl} \pm \text{MgCl}_2)$ e $\text{NaCl} (\pm \text{MgCl}_2 \pm \text{FeCl}_2 ?)$, respectivamente. O primeiro apresenta a fusão do gelo (T_{f_g}) entre -5 e -10°C e homogeneização final entre 180 e 242°C , enquanto o segundo mostra fusão do gelo no intervalo entre $-0,1$ e $-7,4^\circ\text{C}$ e homogeneização total no intervalo 124 - 228°C (figura 7.19).

Partindo-se para uma nova comparação com os dados petrográficos, observou-se que as IF ricas em Ca não se associam a inclusões portadoras de fase carbônica, enquanto as ricas em Na eventualmente coexistem com estas.

7.4.3.2 - Caxias-S (EK-CX 11D)

Na avaliação petrográfica preliminar não se conseguiu visualizar as marcantes diferenças encontradas durante os trabalhos microtermométricos. Três composições de fluidos foram identificadas com base nas temperaturas de fusão eutéticas (figura 7.18).

Um fluido rico em Ca ($T_{eu} = -50^\circ\text{C}$) apresenta fusão do gelo entre $-7,1$ e -12°C , homogeneização final entre 248 e 276°C e coexiste com IF do tipo II. Outro fluido, com fusão do eutético em -37°C , pode representar um sistema misto, do tipo $\text{NaCl} \pm \text{MgCl}_2 \pm \text{FeCl}_2$, pode ou não estar associado a outros tipos de inclusões, mostra fusão do gelo entre $-6,6$ e $-21,6^\circ\text{C}$ e homogeneização total no intervalo 135 - 276°C . O terceiro fluido, rico em NaCl, apresenta duas situações distintas. Parte das inclusões tem fusão do gelo em torno de -5°C , homogeneização final entre 155 e 208°C e coexiste com inclusões do tipo II, enquanto outras têm salinidades mais elevadas (T_{f_g} até -18°C) e homogeneização final mais baixa (86 a 125°C), podendo ou não ocorrer com inclusões do tipo II.

Ocorre ainda um conjunto de inclusões de baixa T_{f_g} (até -33°C), que não demonstram coexistência com IF aquo-carbônicas, cujo posicionamento dentro de um dos três grupos acima ficou prejudicado devido à inexistência de dados de homogeneização

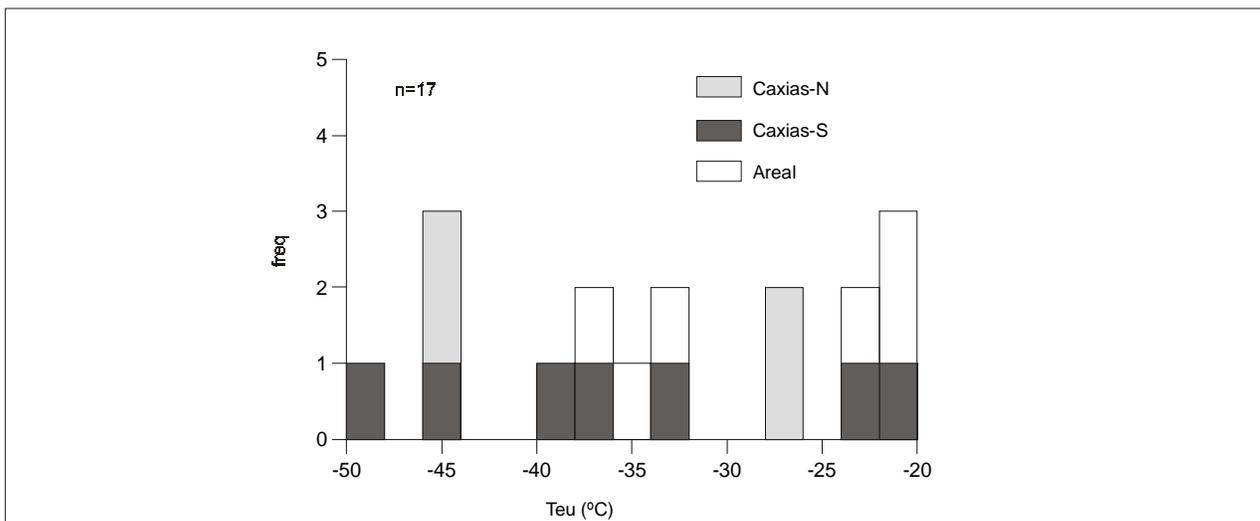


Figura 7.18: Histograma das temperaturas de fusão do eutético das inclusões fluidas tipo III dos garimpos Caxias (norte e sul) e Areal.

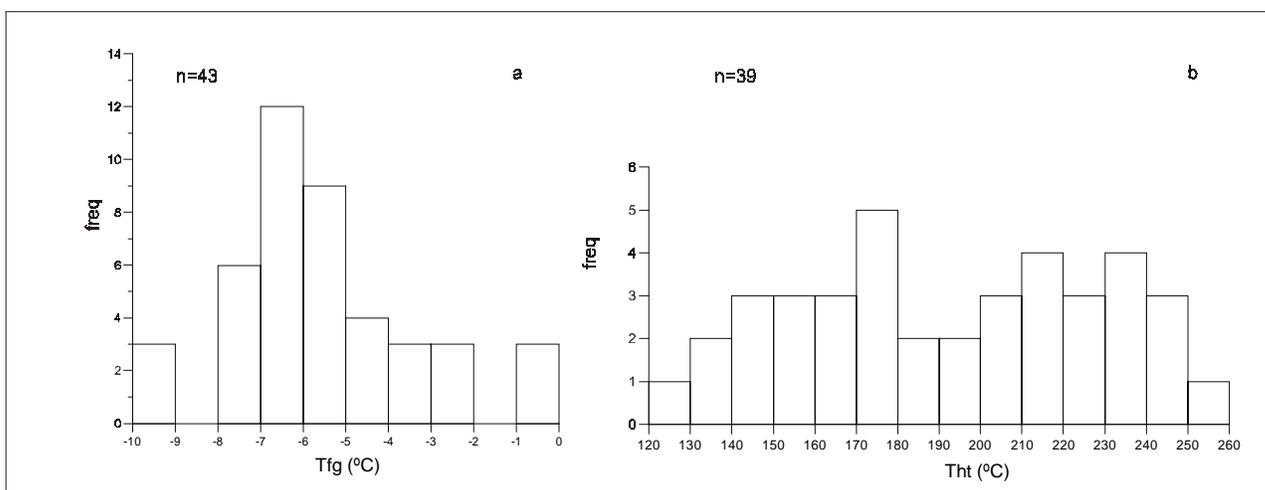


Figura 7.19: Histogramas das temperaturas de fusão do gelo (a) e de homogeneização final (b) das inclusões aquosas do garimpo Caxias-N.

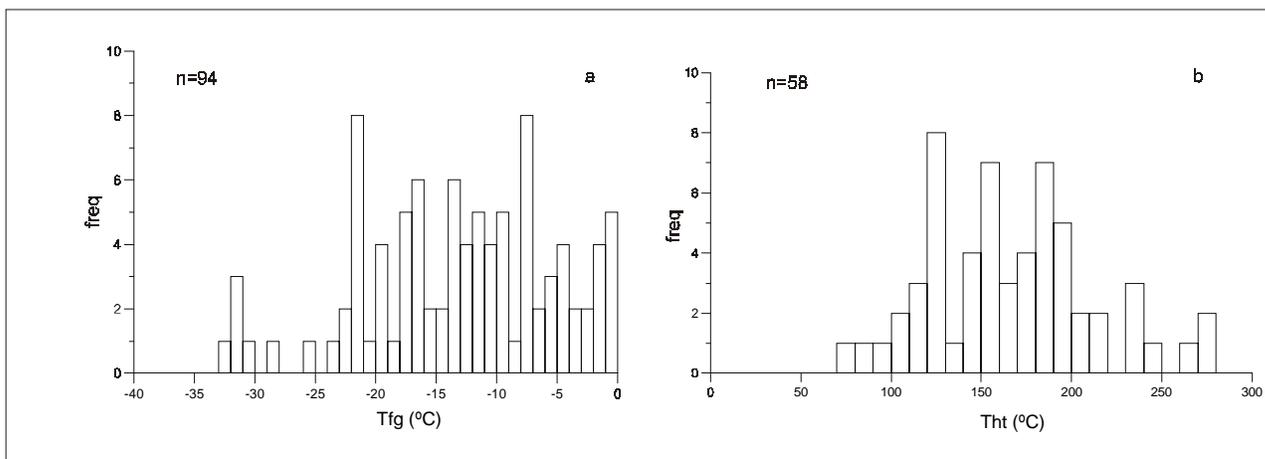


Figura 7.20: Histogramas das temperaturas de fusão do gelo (a) e de homogeneização final (b) das inclusões aquosas da amostra EK-CX 11D (Caxias-S).

final e fusão eutética. Mas, as baixas temperaturas de fusão do gelo excluem o sistema NaCl e as aproximam do segundo tipo de fluido (figura 7.20).

As amplas variações composicionais e de temperatura descritas, não se dão somente entre diferentes setores ou cristais do quartzo hospedeiro, ou entre fraturas e agrupamentos distintos, mas ocorrem mesmo localmente e, na maioria dos casos, não há critérios petrográficos para separação dos tipos. Raramente pode-se verificar certo zoneamento, na forma de rebaixamento dos valores de Th_t de 189 para 154°C, num pequeno espaço, do centro para as laterais de uma fratura.

7.4.3.3 - Caxias-S (EK-CX 61D)

Dois subgrupos foram diferenciados na descrição dos tipos. Aquele que apresenta associação com inclusões carbônicas e aquo-carbônicas, homogeneiza entre 146 e 176°C e tem fusão do gelo e do eutético entre -6 e -8°C e em -33°C, respectivamente. O outro subgrupo tem características nitidamente tardias, com baixas Th_t (< 117°C) e fusão do gelo entre -2 e -10°C. Não foi obtida fusão do eutético para este conjunto.

Foram ainda identificadas inclusões de baixa salinidade ($Tf_g > -5^\circ\text{C}$), pertencentes ao sistema salino rico em Ca. Não foram obtidas temperaturas de homogeneização final para este grupo, mas, por comparação com o mesmo sistema de fluidos das amostras anteriormente descritas, assume-se que essa homogeneização ocorra em intervalos semelhantes aos medidos para aquelas amostras (figura 7.21).

7.4.3.4 - Caxias-S (EK-CX 42A)

Foram identificadas inclusões com fusões do gelo entre -4 e -8°C, homogeneização final no intervalo 146-228°C e fusão do eutético em -24°C, que podem ou não estar associadas a inclusões do tipo II (figura 7.22).

Outras inclusões, de caráter notadamente tardio (fraturas discordantes e $Th_t < 119^\circ\text{C}$), apresentam salinidades no mesmo intervalo que o primeiro subgrupo.

Uma avaliação conjunta de todos os dados microtermométricos das inclusões aquosas do Caxias-S é feita na figura 7.23.

7.4.3.5 - Areal

Dois subtipos composicionais foram identificados, com fusões do eutético em torno de -35 e -22°C. No primeiro caso, dominam inclusões com $Tf_g > -6^\circ\text{C}$ e homogeneização final entre 148 e 218°C. O segundo subtipo tem baixas temperaturas de homogeneização e um espectro de variação de salinidades maior (Tf_g até -14,5°C). Essa distribuição bimodal de temperaturas de homogeneização total é bem marcante (figura 7.24).

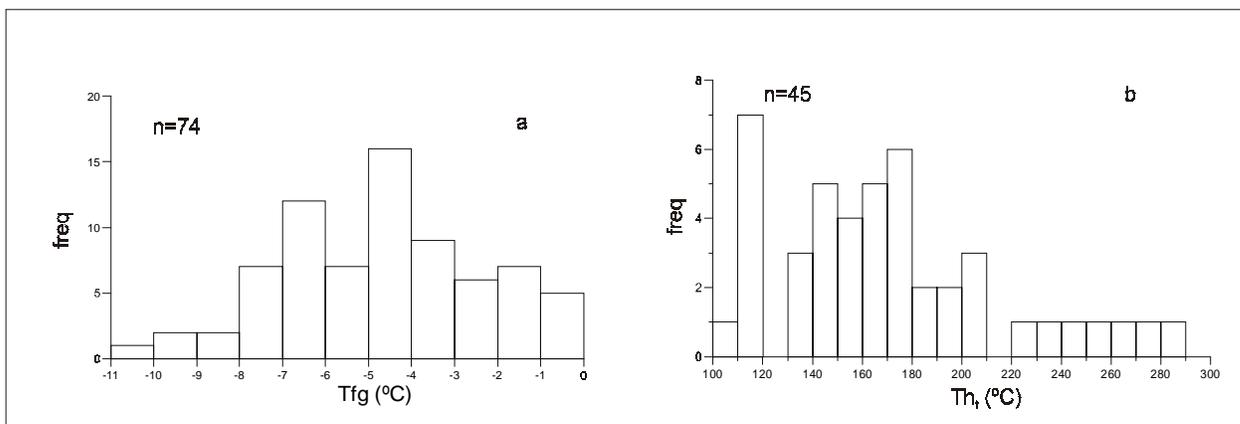


Figura 7.21: Histogramas de temperaturas de fusão do gelo (a) e homogeneização final (b) das inclusões aquosas da amostra EK-CX 61 (Caxias-S).

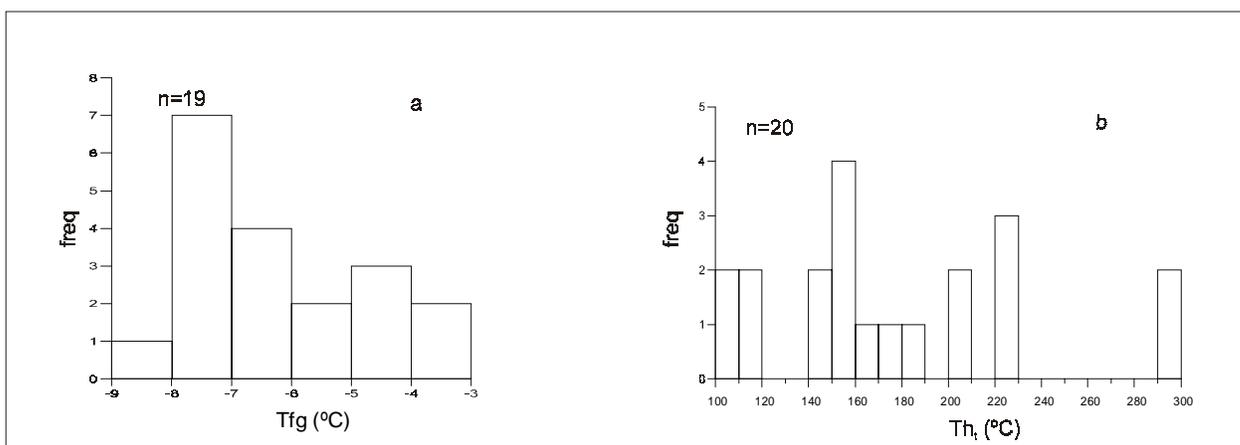


Figura 7.22: Histogramas das temperaturas de fusão do gelo (a) e homogeneização final (b) das inclusões aquosas da amostra EK-CX 42 (Caxias-S).

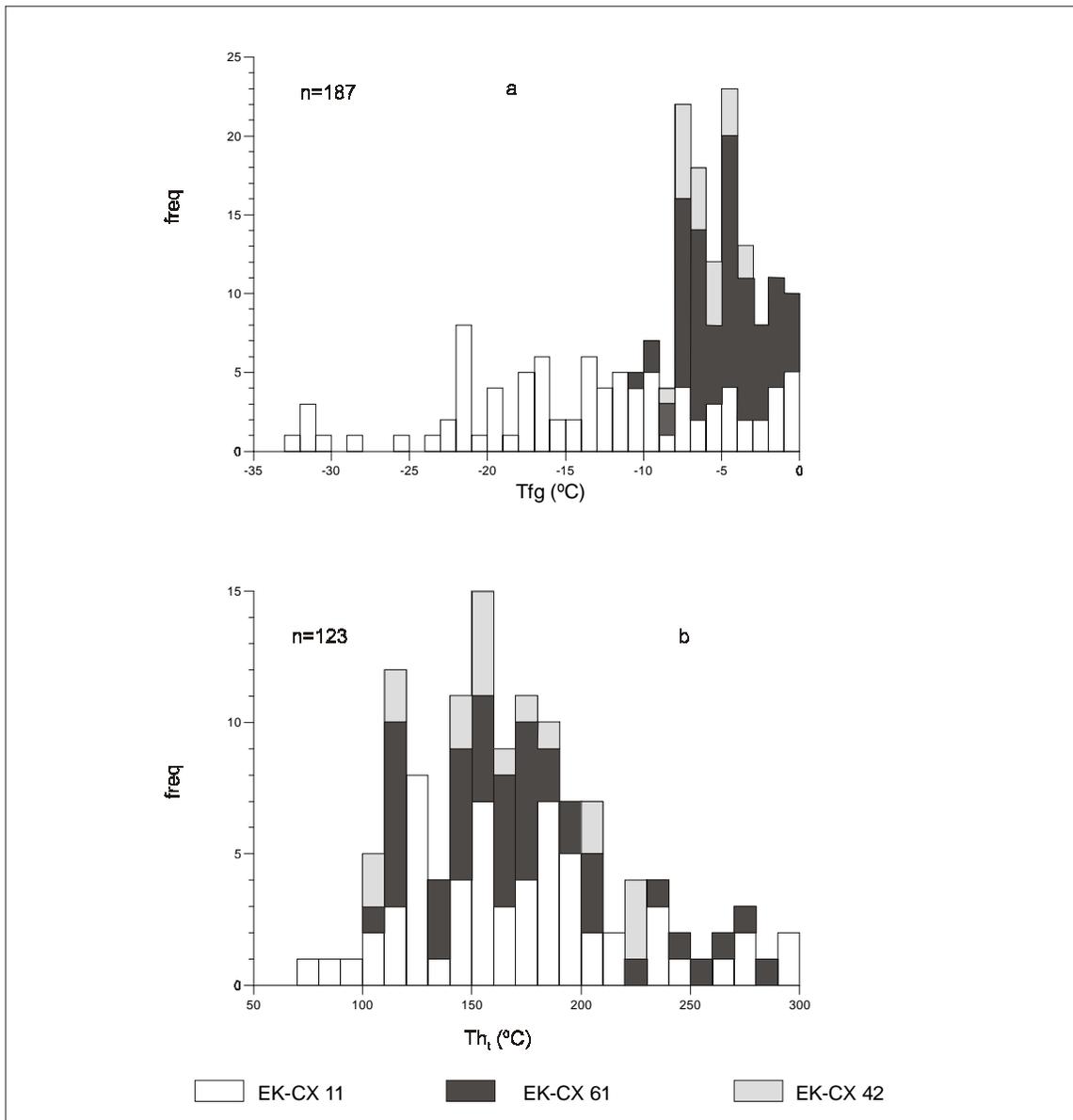


Figura 7.23: Visão conjunta dos resultados microtermométricos das inclusões aquosas do Caxias-S. (a) fusão do gelo; (b) homogeneização final.

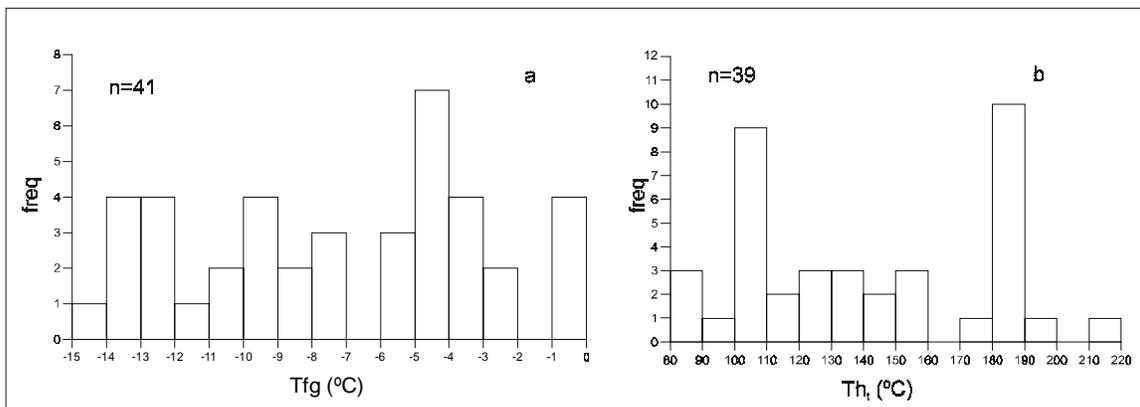


Figura 7.24: Histogramas das temperaturas de fusão do gelo (a) e homogeneização final (b) das inclusões aquosas do garimpo Areal (EK-AR 4d).

7.5-Espectroscopia Raman

7.5.1-Introdução e condições analíticas

O objetivo das análises por Espectroscopia Vibracional Raman (EVR) foi confirmar a presença de compostos que seriam responsáveis pelo rebaixamento do ponto triplo do CO₂, detectado na microtermometria, em inclusões portadoras de fase carbônica (tipos I e II), e caracterizá-los qualitativa e quantitativamente.

Foram selecionadas três amostras do garimpo Areal, onze do Caxias e testes foram realizados para CO₂, CH₄, N₂ e H₂S, compostos mais comuns em depósitos auríferos do tipo em estudo. O último componente não foi detectado em nenhuma análise. Espectros característicos dos três compostos identificados são mostrados na figura 7.25.

As análises foram realizadas no Laboratório de Ótica do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais em um espectrômetro francês da marca Dilor, com módulo de detecção multicanal, acoplado a microscópio petrográfico Olympus com objetiva de 100 aumentos.

A fonte de luz excitante foi um laser a argônio, com comprimento de onda de 514,53 nm (luz verde) e potência de 700 mW na saída do laser. O tempo de integração (contagem) foi de dez segundos por ponto e o número de acumulações, dez, para cada linha espectral.

A calibração do aparelho foi feita com luz de mercúrio e os dados numéricos que vierem a ser apresentados, já contam com a devida correção e as condições analíticas foram mantidas constantes durante toda a operação.

7.5.2-Procedimentos de quantificação

Os parâmetros obtidos a partir das análises espectrográficas são utilizados em determinações qualitativas e quantitativas. O centro (posição, frequência vibracional) do pico, define a espécie composicional analisada. Foram considerados os seguintes valores ($\Delta\nu$) para os picos dos compostos analisados: CO₂: 1388 cm⁻¹; CH₄: 2917 cm⁻¹; N₂: 2331 cm⁻¹ (Burke, 1994 e suas referências).

A forma clássica de cálculo das proporções molares entre as diferentes espécies de um composto (quantificação relativa) é baseada no método e equação de Plackzek (citado em Burke, 1994), que consiste na comparação entre as áreas dos picos (intensidades integradas), através da equação (modificada):

$$X_a = (A_a/F_a) / \sum (A_i/F_i)$$

onde X_a , A_a e F_a são, respectivamente, fração molar, área do pico e fator de quantificação do componente a ; A_i e F_i são, respectivamente, área do pico e fator de quantificação para todos os componentes presentes; \sum é a soma.

Seitz *et al.* (1987) ressaltaram a dificuldade em se estimar o erro associado a esse processo empírico de quantificação, apontando como um dos principais problemas, a

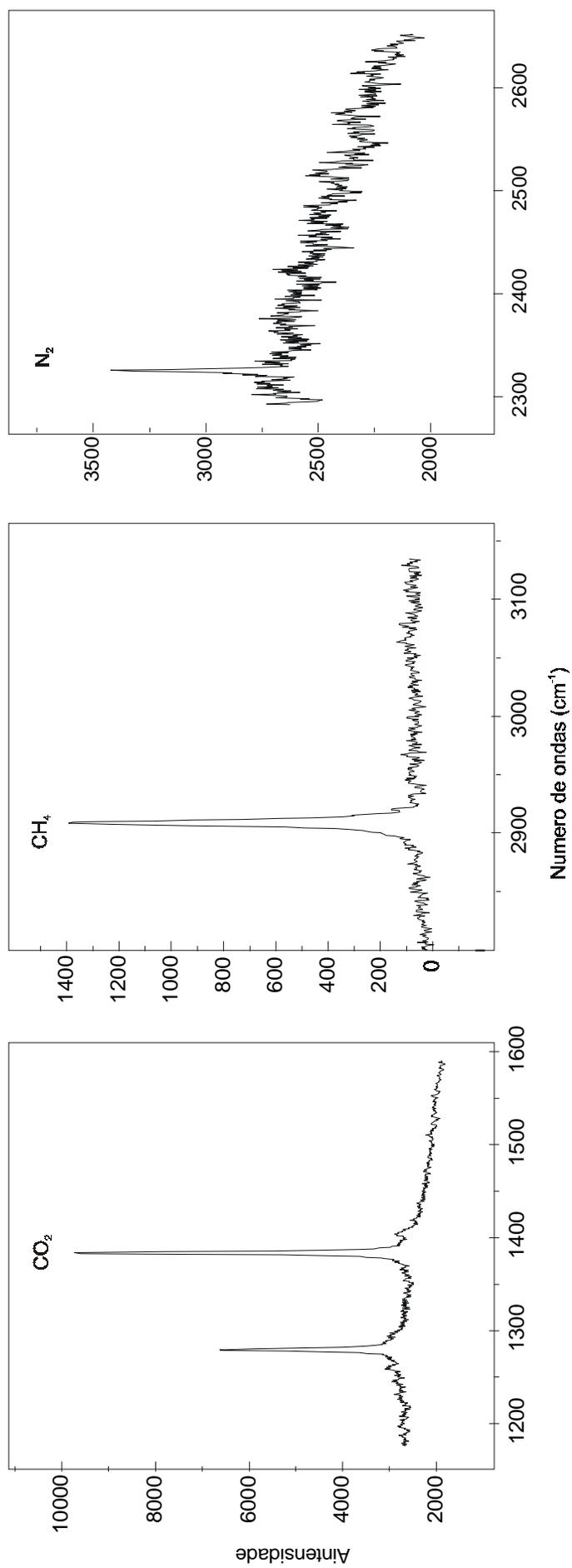


Figura 7.25: Exemplos de espectros microRaman de CO₂, CH₄ e N₂ obtidos neste estudo.

escolha do fator de quantificação. Diferentes fatores de quantificação incorporam especificidades instrumentais distintas e levam em consideração, em maior ou menor grau, condições de pressão, densidade do fluido e o comprimento de onda da fonte excitante.

Os fatores clássicos utilizados, são as seções transversais ou perfis de espalhamento Raman relativos diferenciais, independentes e dependentes do comprimento de onda, respectivamente Σ e σ , determinados para baixas pressões. Seitz *et al.* (1987) estabeleceram o fator de quantificação Raman (F), enquanto Seitz *et al.* (1993, 1996), utilizam razões de fatores, calculados sob variadas condições de pressão (P).

A tabela 7.1 resume os principais fatores de quantificação encontrados na literatura e apresenta, também, aqueles sugeridos pelo laboratório em que foram realizadas as análises (M.S.S. Dantas, comunicação verbal).

Tabela 7.1 : Parâmetros utilizados em quantificação relativa a partir de análises Raman. Símbolos citados no texto acima. Os valores são normalizados ao nitrogênio ($N_2 = 1$).

Σ CO ₂	Σ CH ₄	CO ₂ /CH ₄ 4	σ CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄	F CH ₄ / CO ₂	P	Referência
1,21	8,7	7,19						UFMG (informação verbal)
1,23	8,63	7	1,5	7,5	5		1 atm	Burke (1994 e referências)
			1,5	6,7		4,4	14 bars	Seitz et al. (1987)
						5,16	200 bars	Seitz et al. (1996)

Outro problema identificado durante o desenvolvimento deste trabalho, refere-se à delimitação dos picos e estabelecimento do *background*, ou seja, escolha dos limites laterais e inferior. Alguns delimitam a base do pico na média do *background*, utilizando a área localizada sobre as asas dos picos, outros somente a partir do momento em que o pico se eleva totalmente acima do *background*. As delimitações utilizadas neste estudo estão demonstradas na figura 7.26.

O ajuste das curvas para integração das áreas é também fonte de incertezas. Foram testados dois programas de computador para esse fim, *Peakfit* e *Origin*, sendo que o segundo apresentou resultados bem mais satisfatórios.

Ainda, deve-se ressaltar que as áreas integradas dos picos do espectro de um composto devem ser divididas pelos seus respectivos fatores de quantificação, que são normalizados ao nitrogênio ($N_2=1$). Isto torna claro que a quantificação do N_2 é a que apresenta as maiores chances de superestimação, para um dado erro, enquanto que, inversamente, a do metano, que possui um alto fator, pode causar subestimação.

7.5.3 - Resultados obtidos

Para o cálculo das proporções relativas entre os compostos constituintes da fase carbônica das 14 inclusões selecionadas para a EVR, utilizou-se os fatores de quantificação

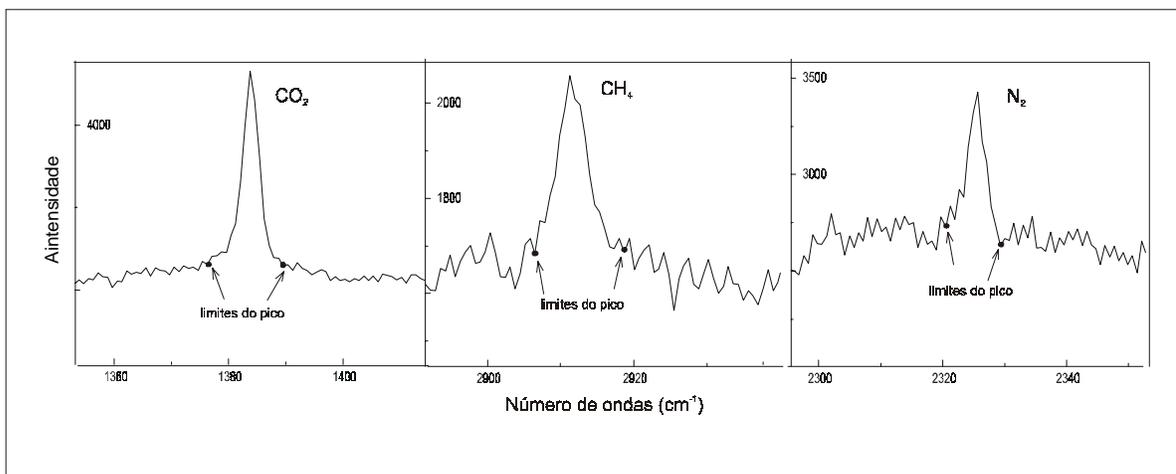


Figura 7.26: Espectros microRaman exemplificando os limites dos picos considerados para os cálculos da composição da fase carbônica das inclusões fluidas tipos I e II dos garimpos Caxias e Areal.

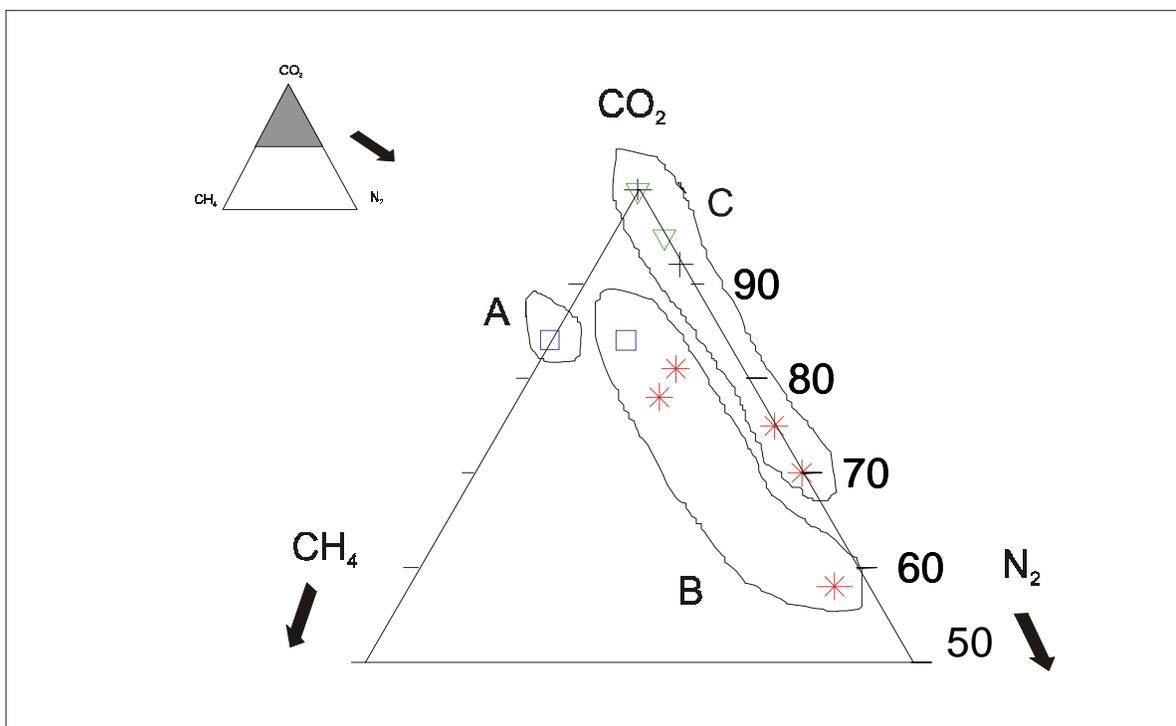


Figura 7.27: Composição da fase carbônica das inclusões fluidas tipos I e II dos garimpos Caxias e Areal, obtidas por espectroscopia microRaman. Areal: cruzes; Caxias-N: triângulos; Caxias-S (EK-CX 11D): asteriscos; Caxias-S (EK-CX 61): quadrados. Os contornos A, B e C representam os três tipos de fluidos considerados.

sugeridos no laboratório da UFMG, que se encontram próximos à média de todos os fatores apresentados na tabela 8. Numa simulação, cálculos realizados com os diversos fatores apresentaram valores variando $\pm 5\%$ em torno dessa média.

Os resultados obtidos estão demonstrados na tabela 7.2, juntamente com os dados microtermométricos das IF selecionadas.

Tabela 7.2: Volume (%), dados microtermométricos (em °C) e composição da fase carbônica (em moles %) para as inclusões analisadas por EVR. * Estimado de acordo com Kerkhof & Thiéry (1994); **Média da população. Abreviaturas na tabela 6.1 e ao longo do texto. - : não detectado ou não determinado.

Amostra	IF	tipo	Vc	Tfc	Thc	Tcla	Th	CO ₂	CH ₄	N ₂
EK AR-4D Areal	1a\41	I	100	-57,3*	22,7	-	-	92	tr	8
	1a\21	II	75	-56,6	28,2	9,9	265	100	-	tr
	1\20	II	30	-59,3	22,0**	-	275**	92	-	8
EK CX-65 (CX-N)	4b\1	I	100	-56,6	18,1	-	-	100	-	tr
	4b\2	II	50	-	14,3	-	286**	100	-	tr
	9\1	II	70	-57,3	14,3	6,7	267	95	-	5
	9\4	II	20	-	29,9	6,7	272	100	-	tr
EK CX61D (CX-S)	12\6	I	100	-63,7	-3,1	-	-	84	16	-
	12\1	II	20	-59,9	8,2	7,2	321	84	9	7
EK CX11D (CX-S)	15\3	I	100	-61,7	3,4	-	-	58	3	39
	15\7	I	100	-58,9	2,2	-	-	81	6	13
	15\8	I	100	-60,8	2,5	-	-	78	9	13
	2\2	II	25	-60,0	-	-	284	75	-	25
	2\5	II	20	-59,4	-	1,2	285	70	-	30

Os dados demonstram ser o CO₂ a espécie largamente dominante na fase carbônica das inclusões, especialmente no setor norte do Caxias e no Areal. O nitrogênio tem ampla distribuição, sendo detectado, pelo menos como traços, na quase totalidade das análises. No Caxias-N e no Areal aparece de forma subordinada, enquanto que no Caxias-S ocorre em proporções significativas. Já o metano, só ocorre no setor sul do Caxias e em quantidades moderadas (figura 7.27).

7.6 - Comparação entre os dados microtermométricos e espectrográficos

A comparação entre os dados obtidos pelos dois métodos analíticos diferentes é necessária para verificar-se se há concordância entre os mesmos, ou, para que no caso de haver discrepâncias, estas possam ser corrigidas ou justificadas, pois esses resultados são utilizados conjuntamente para o estabelecimento das propriedades P-T-V-X (pressão e temperatura de aprisionamento, volume molar ou densidades e composição) dos fluidos.

Entre os dados comparativos (tabela 7.3) observou-se que para as amostras desprovidas de metano há uma boa concordância, na maioria dos casos, entre os valores obtidos, quando confrontados com os diagramas experimentais de fases, existentes em Diamond (1990, página 938) e Kerkhof & Thiéry (1994, página 186), enquanto que na

Tabela 7.3: Comparação entre as proporções dos constituintes da fase carbônica das inclusões fluidas dos garimpos Caxias e Areal obtidas a partir de espectroscopia Raman com as obtidas através da utilização de diagramas de fase, a partir dos dados microtermométricos, segundo procedimentos de D: Diamond (1990) e K&T: Kerkhof & Thiery (1994). Foram utilizadas as inclusões com XCH_4 e/ou $XN_2 > tr$.

*: T_h inferiores ao mínimo do diagrama ou ausência de dado microtermométrico; **: dados microtermométricos incompatíveis com diagramas de fase (ver texto para explicações). - : não detectado.

amostra	IF	Raman				D	K&T	
		CO ₂	CH ₄	N ₂	CH ₄ +N ₂	CH ₄ +N ₂	CH ₄	N ₂
AR-4d	1a\41	92	tr	8	8	9	-	<10
	1\20	92	-	8	8	*	-	15-40
CX-65	9\1	95	-	5	5	17	-	5
CX-61	12\6	84	16	-	16	*	38	-
	12\1	84	9	7	16	22	12	**
CX-11D	15\3	58	3	39	42	*	33	**
	15\7	81	6	13	19	*	8	21
	15\8	78	9	13	22	*	18	**
	2\2	75	-	25	25	10	-	20-60
	2\5	70	-	30	30	10	-	20-60

Tabela 7.4: Resumo da composição global e densidades das inclusões carbônicas (tipo I), com base nas proporções molares obtidas por espectroscopia microRaman, considerando % volume de H₂O = 5% e salinidade zero. X: frações molares (moles %); densid: densidade em g/cm³; Th prev: temperatura de homogeneização em °C (prevista segundo método de Schwartz, 1989); PCO₂: pressão de CO₂ em Th (em bares); tr: traços; - : não detectado.

Amostra	IF	XH ₂ O	XCO ₂	XCH ₄	XN ₂	densid.	Th (prev)	PCO ₂
AR-4D	1a\41	9,27	83,47	tr	7,26	0,751	205	872
CX-65	4b\1	8,85	91,15	-	tr	0,804	200	993
CX-61D	12\6	6,82	78,26	14,92	-	0,948	180	1501
	15\3	6,67	54,12	2,74	36,47	0,910	185	1339
CX-11D	15\7	7,16	75,26	5,48	12,10	0,917	185	1366
	15\8	7,03	72,53	8,36	12,08	0,915	185	1366

Tabela 7.5: Resumo da composição global e densidades das inclusões aquo-carbônicas (tipo II), com base nas proporções molares obtidas por espectroscopia microRaman e em dados microtermométricos. X: frações molares (moles %); salinidade em equiv. % NaCl; densidade em g/cm³; Th em °C; P em bares; tr: traços; - ; *: Média ou campo de variação de valores para a população.

amostra	IF	XH ₂ O	XCO ₂	XCH ₄	XN ₂	salinid	densid	Th	P
AR-4d	1a\21	55,29	44,71	-	tr	0,2	0,737	265	1331
	1\20	88,07	11,01	-	0,92	5 a 16*	0,979	275*	3239
CX-65	4b\2	74,60	25,40	-	tr	4 a 8*	0,926	286*	2703
	9\1	55,43	42,39	-	2,18	6,3	0,880	267	2024
	9\4	94,19	5,81	-	tr	6,3	0,850	272	3280
CX-61	12\1	91,12	7,45	0,81	0,62	5,4	0,975	321	4517
CX-11	2\2	89,81	7,65	-	2,54	6 a 14*	0,940	284	3257
	2\5	91,99	5,61	-	2,40	14	0,952	285	4017

amostra que contém apenas CH_4 , a fração molar deste composto foi aparentemente subestimada.

As demais amostras contém os três compostos orgânicos. Não há diagramas experimentais para determinação das propriedades volumétricas e composicionais neste sistema ternário. Fez-se uma simulação usando-se os binários $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ e $\text{CO}_2\text{-N}_2$, considerando-se a soma dos dois compostos adicionais para utilização em cada diagrama binário de Kerkhof & Thiery (1994), mas os resultados não foram satisfatórios, provavelmente devido ao fato de não se saber exatamente o quanto um componente afeta o comportamento das fases de outro binário, embora os dois binários sejam considerados similares (Kerkhof,1990). Guardadas ressalvas quanto ao exposto acima, julga-se lícito assumir os resultados espectrográficos e microtermométricos obtidos, como boas aproximações da realidade.

Algumas possíveis fontes de erro e incertezas são reconhecidas. A estimativa visual do volume de CO_2 numa inclusão (V_c), a partir da qual muitas outras propriedades são derivadas, é sempre problemática. Brown & Lamb (1989) estimam que irregularidades nas formas das inclusões, a dificuldade em se avaliar a terceira dimensão e efeitos ópticos, geram variações que podem alcançar entre 50 e 100%.

Neste estudo, desenhos e fotos de várias inclusões foram reproduzidos sobre papel milimetrado e as áreas de cada fase foram determinadas, como forma de se quantificar possíveis erros sistemáticos de avaliação. As diferenças chegaram a 20%, invariavelmente para maior (superestimação do volume de CO_2).

No que concerne à espectroscopia microRaman, já foi discutida anteriormente a dificuldade de delimitação dos picos e as possibilidades de super e subestimação de teores. Questões instrumentais que poderiam ser também invocadas, como calibração e taxas de aquecimento e resfriamento, foram devidamente controladas, com exceção das restrições ópticas que dificultam a observação de pequenas quantidades de líquidos (< 10%) e sólidos (< 1%), o que, conforme Kerkhof (1990), pode ser responsável por diferenças entre o comportamento teórico e observado das fases.

7.7 – Influência do CH_4 e do N_2 nas propriedades volumétricas e composicionais

Na literatura é amplamente conhecido o fato de que as temperaturas de fusão e, principalmente, homogeneização do CO_2 são afetadas pela presença de compostos adicionais. Como foram identificados metano e nitrogênio na fase carbônica de algumas inclusões dos tipos I e II deste estudo, é feita aqui uma avaliação do papel que estes compostos exerceram nas propriedades obtidas na microtermometria.

Enquanto que a influência do CH_4 sobre as temperaturas de fusão (composição) e de homogeneização (densidade) da fase carbônica já é razoavelmente entendida

(Swanenberg, 1979; Burruss, 1981), existem algumas opiniões paradoxais a respeito dos efeitos provocados pelo nitrogênio nessas propriedades.

Swanenberg (1979) argumenta que o N_2 pode produzir efeitos similares aos do CH_4 , causando redução de densidade, embora em menor extensão que este último, e Touret (1987) sugere que este composto, mesmo em pequenas quantidades, afeta drasticamente a temperatura das trocas de fase, especialmente Th_c .

Já outros autores informam que teores inferiores a 10 moles % de N_2 (Burke & Lustenhouwer, 1987) e 5 moles % de CH_4 e/ou N_2 (Kerkhof, 1990) não afetam significativamente a interpretação das condições de aprisionamento de inclusões carbônicas, mas que teores maiores podem confundir CO_2 de alta densidade com misturas de CH_4 - N_2 - CO_2 de baixa densidade.

Ainda, Diamond (1990) aponta que não são conhecidos os efeitos precisos do N_2 sobre as propriedades do sistema CO_2 - H_2O - $NaCl$ e trata o N_2 (teores inferiores a 7 moles % em seu estudo) como equivalente ao CO_2 e, por último, a diferença entre os pesos moleculares do CO_2 e do N_2 sendo menor que a do CO_2 para CH_4 , sugere que o nitrogênio afete menos as propriedades do CO_2 (Fuzikawa, comunicação verbal).

A observação dos dados microtermométricos deste estudo mostra que a fusão da fase carbônica foi realmente afetada pela presença dos compostos adicionais, havendo correlação positiva (com exceção de uma inclusão) entre a temperatura da fusão e a soma dos conteúdos desses compostos adicionais, sob a forma de aumento da depressão do ponto triplo do CO_2 com o aumento do teor dos demais compostos (figura 7.28a). Isoladamente, o nitrogênio deprime o ponto triplo do CO_2 , mas não há correlação entre o seu conteúdo e a Tf_c , enquanto que o CH_4 já apresenta uma correlação um pouco melhor, sendo ele o principal responsável pela variação desta propriedade.

A homogeneização parcial da fase carbônica (Th_c), que define a densidade dessa fase (e afeta a densidade global do fluido), também foi modificada e, à semelhança com o que ocorreu com a Tf_c , os maiores efeitos são provocados pela presença do metano, enquanto que o nitrogênio não mostra nenhuma relação com a homogeneização (figura 7.28b). Este mesmo diagrama mostra uma nítida separação entre inclusões portadoras de CH_4 , $CH_4 + N_2$ e somente N_2 (respectivamente, baixas, moderadas e altas temperaturas de homogeneização) e que não há boa correlação visível entre o percentual de CO_2 e a Th_c , de modo que o espalhamento verificado nas temperaturas e densidades, além da presença do CH_4 , deve ser explicado por outros processos.

O efeito do CH_4 na densidade do CO_2 pode ser avaliado pela figura 7.29 que corresponde ao diagrama apresentado por Swanenberg (1979). Observa-se que as densidades foram superestimadas entre 6 e 14%, quando não levada em consideração a presença do metano.

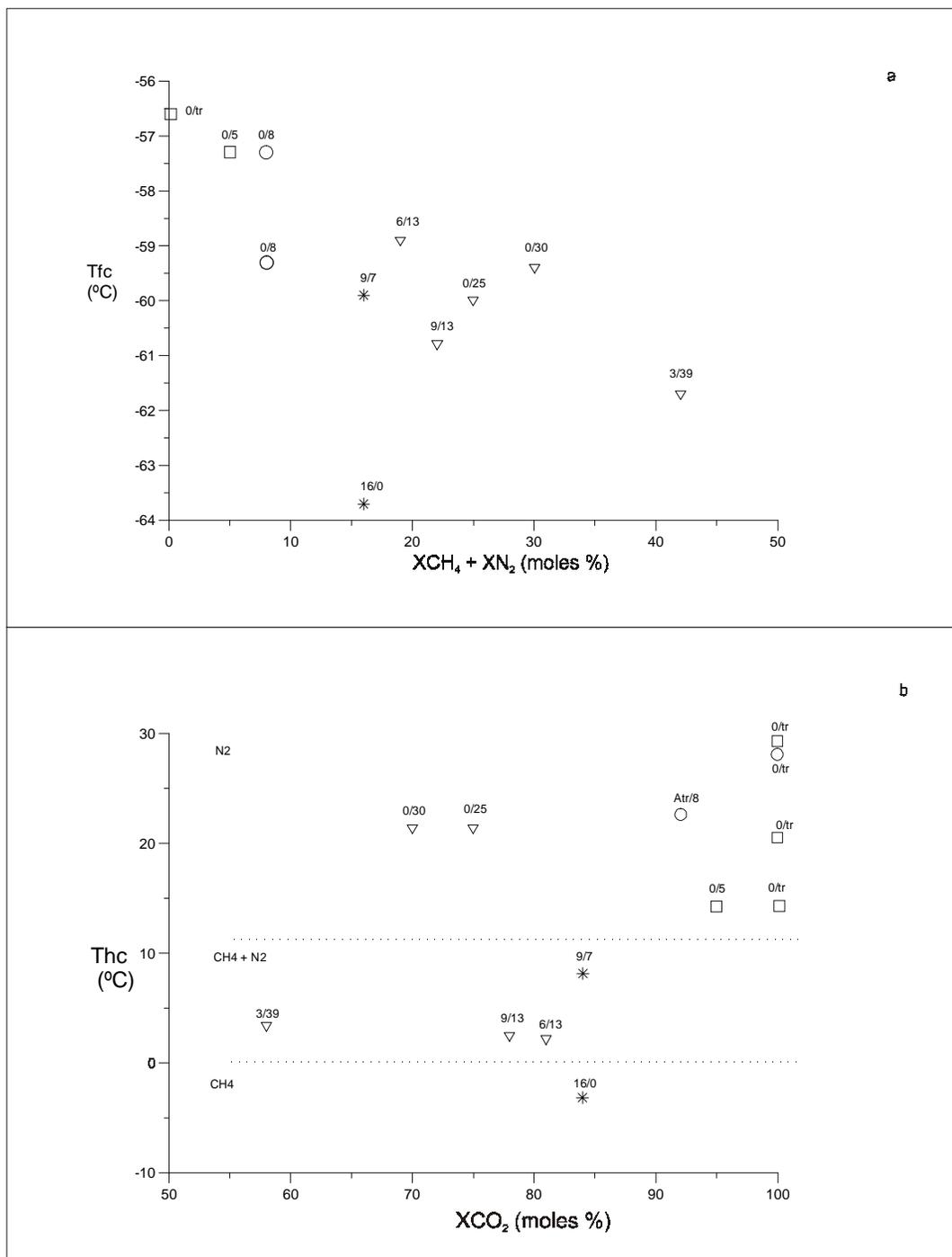


Figura 7.28: (a) Diagrama temperatura de fusão da fase carbônica versus total de compostos adicionais (metano + nitrogênio) nessa fase. (b) diagrama temperatura de homogeneização da fase carbônica versus fração molar do CO_2 . Os valores ao lado dos símbolos representam as frações molares de metano/nitrogênio na fase carbônica, obtidas por espectroscopia microRaman. Dados das inclusões tipos I e II dos garimpos Caxias-N (□), Caxias-S: EK-CX 11 (▽), EK-CX 61 (*) e Areal (○).

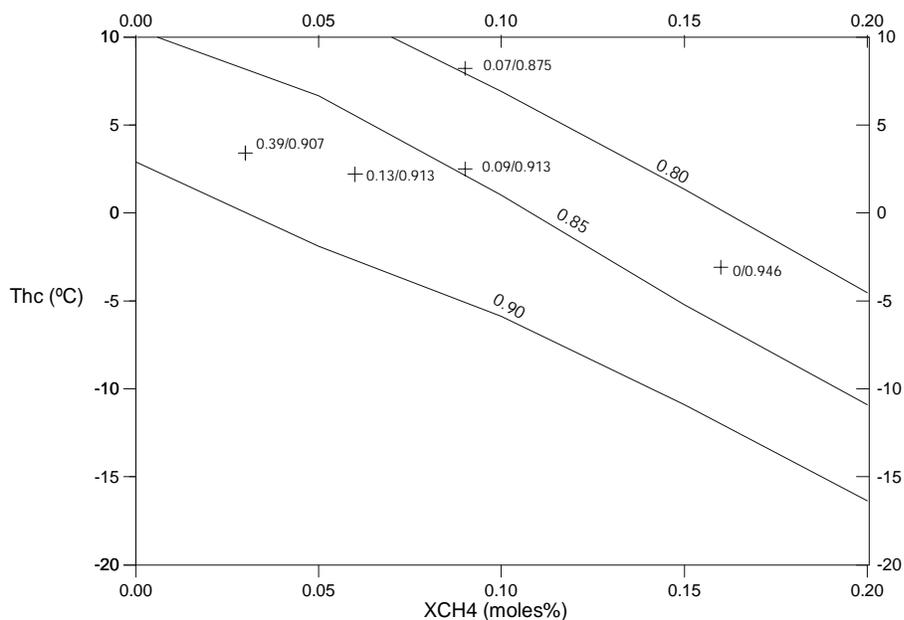


Figura 7.29. Parte do diagrama de Swanenberg (1979) contendo as curvas de densidades de CO_2 equivalente (em g/cm^3), em cujo campo de variação ocorrem as inclusões portadoras de CH_4 do Caxias-S. Os números ao lado das cruzes representam: fração molar de nitrogênio naquela amostra/densidade calculada sem levar em consideração a presença do metano.

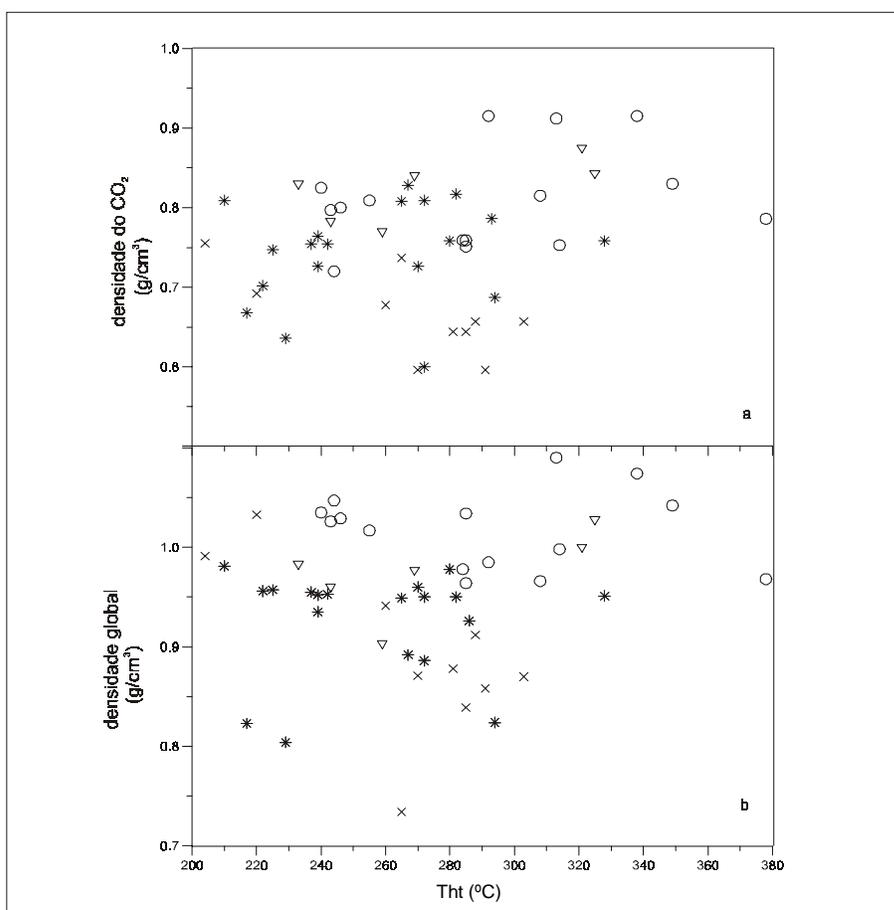


Figura 7.30: Comparação entre as temperaturas de homogeneização final e as densidades do CO_2 (a) e global (b) das inclusões aquo-carbônicas.
(*) Caxias-N; (o) Caxias-S (EK-CX 11); (∇) Caxias-S (EK-CX 61); (x) Areal.

A homogeneização final das inclusões aquo-carbônicas também mostra forte espalhamento de valores, quando comparados com as densidades de CO₂ e global (figura 7.30), sem mostrar correlação com as mesmas, não apresentando, também, modas definidas nos histogramas.

7.8 – Fontes de metano e nitrogênio em fluidos hidrotermais

São basicamente três as fontes naturais do nitrogênio encontrado em fluidos hidrotermais (Kreulen & Schuiling, 1982; Andersen *et al.*, 1993): a) destruição da matéria orgânica presente em sedimentos, quando estes são submetidos a metamorfismo de baixo grau, sendo parte retida como NH₄⁺ em argilo-minerais e parte expulsa; b) alteração de minerais potássicos, como biotitas e feldspato alcalino, portadores de NH₄⁺, que ocorre como substituição do K⁺, liberando NH₃; este composto, por sua vez, transforma-se em N₂ por oxidação, com concomitante redução de CO₂ para CH₄ (Shepherd *et al.*, 1991); c) N₂ como gás primário em magmas ou liberado no ultrametamorfismo de rochas da crosta inferior. Huston *et al.* (1993) consideram ainda uma fonte magmática sob a forma de nitrato.

Fundamentando-se em geoquímica de isótopos estáveis, Schoell (1988) e Welhan (1988) atribuem para o metano, forma reduzida do carbono, também origens biogênica e abiogênica. No primeiro caso, a fonte seria a matéria orgânica, com produção de CH₄ por atividade bacteriana (fermentação de acetatos ou redução de CO₂ presentes em sedimentos), pouco importante para sistemas hidrotermais, ou por termogênese, em níveis menos rasos da crosta. A produção abiogênica dar-se-ia por síntese inorgânica em altas temperaturas ou por desgaseificação direta do manto, já sob a forma de CH₄.

7.9 - Cálculo da composição global e densidade dos fluidos carbônicos

Nas seções anteriores já foram apresentados os principais dados físico-químicos obtidos na microtermometria e na espectroscopia Raman. Esses dados são utilizados, agora em conjunto, para o cálculo final da composição e densidades globais dos fluidos presentes nas inclusões fluidas carbônicas e aquo-carbônicas avaliadas neste estudo, além da determinação de fugacidades de oxigênio.

As estimativas composicionais foram efetuadas seguindo-se a metodologia descrita em Ramboz *et al.* (1985, apêndice) para o sistema CO₂-CH₄-N₂-H₂O e utilizando-se a equação de Holloway através do programa Flincor (Brown, 1989) quando o CO₂ na fase carbônica é igual a 100% (ausência de compostos adicionais).

Para as inclusões do tipo I assume-se a presença de 5% de H₂O, não detectável na petrografia (embora, às vezes, tênues filmes de H₂O parecem envolver o CO₂) e microtermometria, e ausência de sais. Esta assunção baseia-se em observação contida em Crawford & Hollister (1986), de que é bastante difícil o aprisionamento de inclusões em fraturas no quartzo se houver menos de 5% de H₂O para provocar a cicatrização da fratura.

Procedimento semelhante foi adotado por Xavier (1991), embora este tenha assumido 10% de H₂O. Para esse tipo também são feitas estimativas das temperaturas de homogeneização e da PCO₂ (para esse percentual assumido de H₂O), de acordo com o método de Schwartz (1989). Os resultados finais obtidos estão resumidos nas tabelas 7.4 e 7.5 (página 130).

7.10 – Caracterização e evolução do sistema de fluidos

7.10.1 – Fluidos carbônicos

Com base na composição química, homogeneização parcial e total, forma de ocorrência, distribuição e associações das inclusões, foram individualizados três fluidos carbônicos: A) CO₂-CH₄-(H₂O); B): CO₂-CH₄-N₂-H₂O-NaCl; C): CO₂-N₂-H₂O-NaCl, cujas características encontram-se resumidas na tabela 7.6.

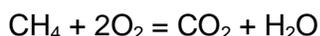
O fluido A está restrito às inclusões carbônicas da amostra EK CX-61D (Caxias-S); o fluido B foi observado em inclusões carbônicas e aquo-carbônicas do Caxias-S; o fluido C ocorre em inclusões carbônicas e, principalmente, aquo-carbônicas, e é encontrado em todas as amostras, com pequenas variações locais.

A questão que emerge deste quadro diz respeito ao que representam esses fluidos: i) diferentes fluidos mineralizantes; ii) diferentes estágios seqüenciais (evolução) de um mesmo evento mineralizador; iii) um mesmo fluido com variações locais em suas propriedades.

i) Os fluidos A e B restringem-se ao setor sul do Caxias e são bastante parecidos, ficando as diferenças por conta da ausência de nitrogênio no fluido A, e por suas temperaturas de fusão e homogeneização da fase carbônica um tanto mais baixas do que em B.

Já foi discutida a influência do nitrogênio e do metano nas propriedades das inclusões carbônicas, onde ficou claro que as maiores modificações são provocadas por este último composto, sendo que o nitrogênio afeta menos as T_fc e Th_c, de sorte que o maior conteúdo em metano em A pode explicar o maior rebaixamento desses parâmetros neste fluido. Quanto à ausência de N₂ em A, ou A e B são fluidos realmente distintos, ou pode ter havido aprisionamento diferencial mecânico casual, uma vez que as duas amostras (EK CX-11D e 61D) localizam-se bastante próximas uma da outra.

ii) Para que sejam considerados estágios de evolução de um mesmo fluido, um modelo que pode ser invocado é o da oxidação de um fluido inicialmente mais rico em CH₄, tornando-se mais rico em CO₂, através da reação:



Esta tendência pode ser sugerida pela comparação entre Th_c e T_fc (figura 7.31, A→B→C). Por outro lado, esse mesmo diagrama, visto isoladamente, mostra que essa

Tabela 7.6: Quadro resumo das características físico-químicas dos fluidos carbônicos dos garimpos Caxias (setores norte e sul) e Areal. Salinidades em % peso NaCl equiv.; temperaturas em °C: T_{cla} : fusão do clatrato; T_f : fusão da fase carbônica; T_h : homogeneização da fase carbônica; T_{ht} : homogeneização final (valores entre parênteses são estimativas); pressões em kb; V_c : volume da fase carbônica em %; densidades (globais) em g/cm^3 ; I: inclusões carbônicas; II: inclusões aquo-carbônicas. Fluido A: $CO_2-CH_4-H_2O$; Fluido B: $CO_2-CH_4-N_2-H_2O-NaCl$; Fluido C: $CO_2-N_2-H_2O-NaCl$.

tipo	XCO ₂	XCH ₄	XN ₂	XH ₂ O	salin	T _{cla}	T _f	T _h	dens	T _{ht}	P	V _c	distrib	modo de ocorrência
A	74,79	14,25		10,96			-60,7 a -63,7	-3,1 a -6,9	0,949	(180)	1,5	95	I/CX 61 (CX-S)	aleatória alinh. descont.
B	51,72 a 71,72	2,68 a 7,97	11,48 a 34,87	11,27 a 11,48			-58,9 a -61,7	0,6 a 3,4	0,912 a 0,919	(185)	1,3	95	I/CX 11 (CX-S)	aleatória
	7,45	0,81	0,62	91,12	1,4 a 5,4	7,2 a 9,3	-57,8 a -59,9	8,2 a 20,4	1,0	233 a 321	3,2 a 4,5	15 a 45	II/CX 61 (CX-S)	alinh. descont. (aleatória)
					20	-5,8 a - 5,9	-58,2 a -59,4	2,1 a 7,4	1,1	278 a 338	4,8	15 a 70	II/CX 11 (CX-S)	alinh. descont. aleatória
C	78,53 a 85,93		tr a 6,81	14,07 a 14,66			-56,6 a -57,8	-3,0 a 2,8	0,756 a 0,804	(205)	1,0	95	I/todas amostras	aleatória alinhamentos
	5,81 a 44,71		tr a 2,18	55,29 a 94,19	0,2 a 9,8	4,5 a 9,9	-56,6 a -57,5	8 a 31	0,730 a 1,0	205 a 378	2,0 a 3,8	20 a 70	II/CX-N AR	aleatória alinh. tridimens.
	5,61 a 7,65		2,40 a 2,54	89,81 a 91,99	5,8 a 14,7	0,8 a 7,0	-56,6 a -60,0	14 a 25	0,95	240 a 370	3,2 a 3,6	15 a 60	II/CX 11 (CX-S)	aleatória
					3,0 a 12,6	2,5 a 8,6	-56,6	4,9 a 17,4	1,0	325 a 404	4,5 a 5,3	15 a 60	II/CX 61 (CX-S)	alinh. tridimens. aleatória
					11,0 a 17,9	-1,8 a 3,6	-56,6	2,6 a 19	1,0	220 a 227	2,9	20 a 70	II/AR	aleatória

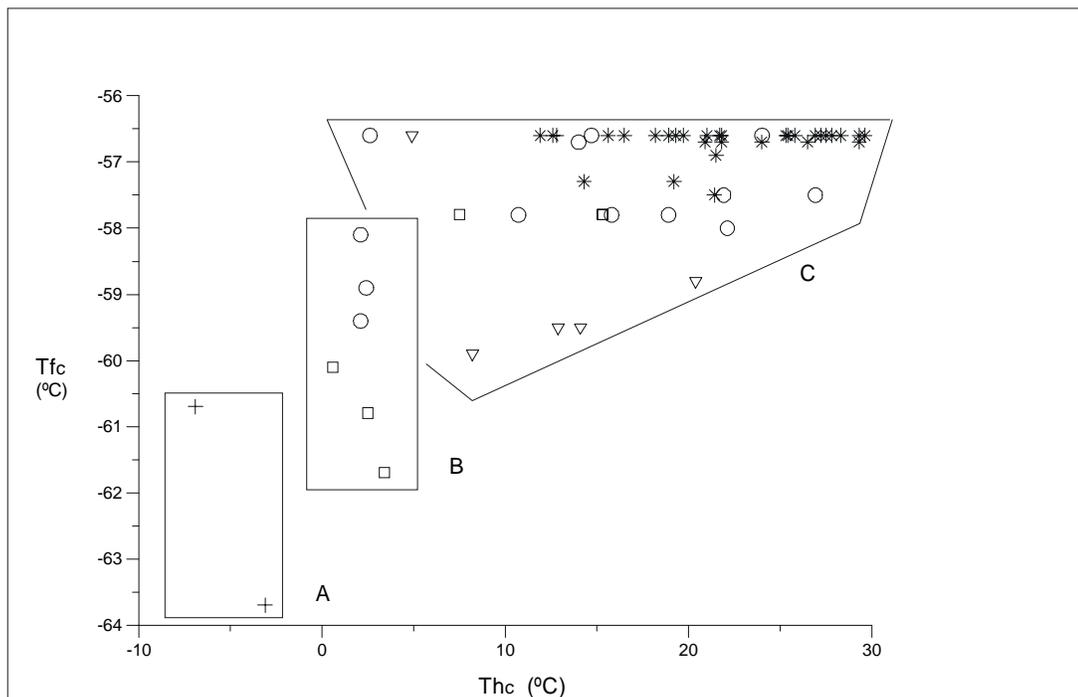


Figura 7.31: Comparação entre homogeneização parcial e fusão da fase carbônica das inclusões dos tipos I e II do garimpo Caxias, mostrando os campos dominados pelos três tipos de fluidos descritos no texto. (*) Caxias-N, tipos I e II; Caxias-S: (□) EK-CX 11d tipo I e (○) tipo II; (+) EK-CX 61 tipo I e (∇) tipo II. As IF do garimpo Areal, não representadas aqui, têm a mesma distribuição do Caxias-N.

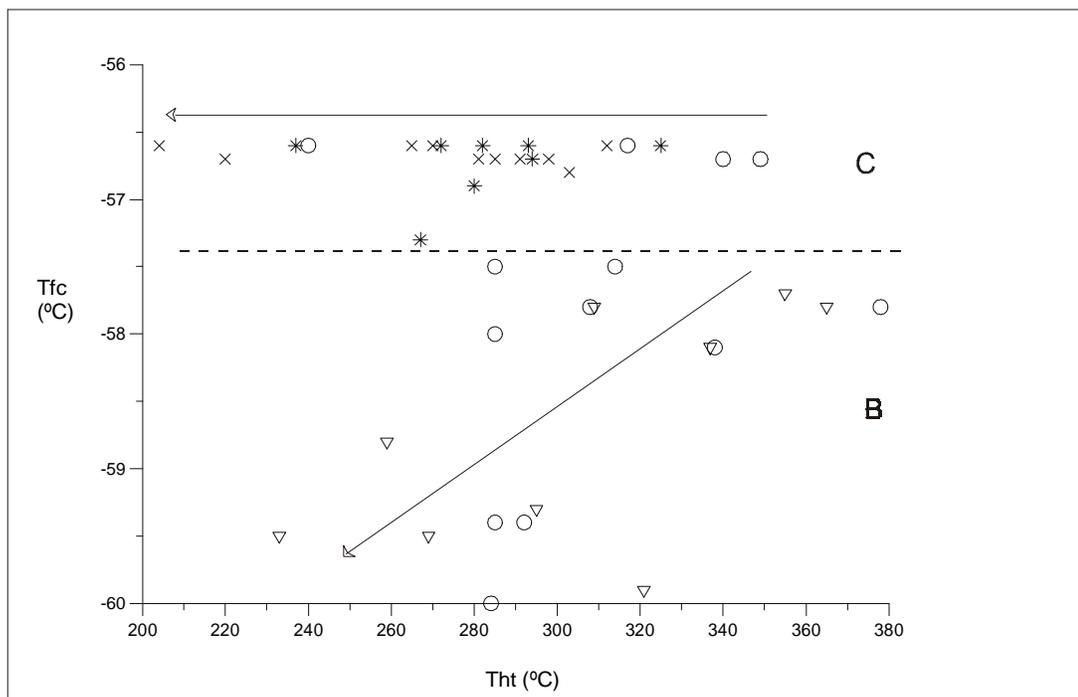
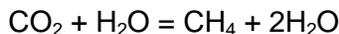


Figura 7.32: Comparação entre a homogeneização final e a fusão da fase carbônica em inclusões do tipo II dos garimpos Caxias e Areal. As setas indicam tendências possíveis para os fluidos B e C. (X) Areal. Para o Caxias, mesma simbologia da figura anterior.

tendência pode se dar no sentido contrário, com enriquecimento do fluido no componente CH₄ (diminuição de Tf_c) através de reação de hidratação:



Efetivamente, a figura 7.32 (Th_t x Tf_c) mostra essa segunda tendência, onde o aumento da depressão do ponto triplo do CO₂ (dado pelo aumento de CH₄, principalmente) é acompanhado pelo resfriamento do fluido.

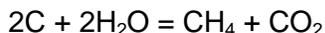
Ambos os diagramas, entretanto, sugerem também a existência de outra tendência, dada pela disposição horizontal de Tf_c (manutenção da composição) ao longo de um amplo campo de variação das temperaturas de homogeneização parcial e total, provavelmente causada por estrangulamento. As inclusões que dão esta tendência pertencem ao fluido C.

iii) Um fato marcante, demonstrado pela espectroscopia Raman e visível em todos os diagramas já apresentados, é a ausência de CH₄ no Caxias-N e no Areal.

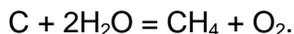
No caso do Areal poderia ser aventada a hipótese da distância ao Caxias e ser atribuído a essa mineralização um evento distinto, mas a separação entre os setores norte e sul do Caxias é pequena.

As encaixantes nos dois setores são de natureza completamente diversa, um microtonalito no Caxias-N e metassedimentos e metavulcânicas máficas no Caxias-S. É comum a presença de materiais orgânicos, carbonosos ou não, em metassedimentos. Embora esses não tenham sido encontrados durante os trabalhos de campo, há descrições de xistos grafitosos para essa região em Abreu *et al.* (1980) e em Leão Neto (1993) e xistos com material carbonoso foram identificados durante trabalhos prospectivos realizados pela empresa Unamgem na região de Aurizona (Ricardo Custódio de Souza, comunicação verbal), fatos que permitem assumir a presença desses compostos nos sedimentos originais que geraram parte dos xistos do Caxias-S.

A produção de metano a partir de rochas carbonosas pode-se dar pela hidrólise da matéria orgânica através das reações:



ou



No primeiro caso o CO₂ seria gerado também pela reação de hidrólise, enquanto que no segundo caso este composto seria de derivação externa.

Portanto, a presença do fluido aquo-carbônico do tipo C em todas as mineralizações (todas as amostras) estudadas (com pequenos percentuais de N₂) e a restrição do metano ao setor sul do garimpo Caxias, além das comparações entre as características microtermométricas anteriormente mostradas, permitem inferir uma origem externa para o fluido mineralizante aquo-carbônico (fluido C) e atribuir a diferença composicional entre os dois setores do Caxias à modificação do fluido mineralizante por infiltração localizada de

CH₄, devido à interação do fluido aquo-carbônico com as rochas metassedimentares no setor sul, gerando o fluido B.

Esse mesmo motivo pode ser utilizado para explicar os maiores teores de nitrogênio, também no setor sul, enquanto que sua presença em pequenas proporções no Caxias-N e Areal pode ser acomodada pela sua existência prévia no fluido mineralizante, antes da entrada deste no local de deposição das mineralizações, obtido a partir da alteração de minerais potássicos (micas e feldspatos) durante o metamorfismo da seqüência vulcano-sedimentar, ou por reações fluido-rocha durante a ascensão do fluido.

7.10.2 – Fluidos aquosos

Os fluidos aquosos são subordinados no Caxias-N e no Areal, vindo a dominar no Caxias-S, setor em que as venulações foram visivelmente afetadas por (repetidos?) processos de fraturamento, após a sua colocação.

Em geral, em base puramente petrográfica e na observação dos dados de fusão do gelo e homogeneização final, não foi possível a obtenção de maiores conclusões a respeito desses fluidos, exceto o fato de que a maioria deve representar episódios tardios de infiltração de fluidos, não relacionados com as mineralizações.

A quase totalidade desses fluidos apresenta temperaturas de homogeneização bem abaixo dos intervalos mostrados pelas inclusões aquo-carbônicas, tidas como representantes dos fluidos mineralizantes, e muitas inclusões estão posicionadas em estreitas fraturas transgranulares, nitidamente posteriores. Restam dúvidas ainda quanto ao papel daquelas inclusões que se encontram espacialmente associadas (grupo bastante subordinado) às inclusões carbônicas e aquo-carbônicas, o que será discutido oportunamente.

Levando-se em consideração as temperaturas do eutético (figura 7.18), três sistemas químicos ficaram definidos: um rico em CaCl₂, outro rico em NaCl (± KCl), e o último também contendo NaCl, mas com a possível presença de MgCl₂ e/ou FeCl₂ (fluidos D, F e E, respectivamente, na tabela 7.7). Algumas populações não puderam ser devidamente enquadradas nestes grupos, ou por não haver dados microtermométricos suficientes, ou por alguns dados serem incompatíveis com sistemas conhecidos.

Tabela 7.7: Quadro resumo das características físico químicas dos fluidos aquosos dos garimpos Areal (AR) e Caxias, setores norte (CX-N) e sul (CX-S). Temperaturas em °C; salinidade em % peso NaCl equiv.; *: considerando o sistema ternário H₂O-NaCl-CaCl₂ (Barker, 1995). Células em branco: dados microtermométricos inexistentes.

fluido	sistema	T _{eu}	T _{fg}	salinidade	Th _t	distribuição
D	CaCl ₂	-45 a -50	-0,1 a -12	0,2 a 16	180 a 286	CX-N,S
E	NaCl (MgCl ₂ ±FeCl ₂)	-24 a -37	-0,1 a -8,3	0,2 a 12	124 a 228	AR, CX-N,S
			-6,6 a -21,6	10 a 23		CX-S
F	NaCl (± KCl)	-21	-0,1 a -17,7	0,2 a 21	82 a 125	AR, CX-S
		-21	-4,9	7,6	155 a 208	CX-S
?	(CaCl ₂ -NaCl)*		-15,1 a -32,9	17 a 48*		CX-S

7.11 – Processos atuantes sobre o sistema hidrotermal

Primeiramente é útil o estabelecimento de alguns conceitos que possuem um uso um tanto indiscriminado na literatura. Diamond (1994) revisa esta questão, estabelecendo uma diferenciação entre **estado** do fluido e **processo**, referindo-se especialmente ao sistema H₂O-CO₂ (± sais).

Estado refere-se ao número de fases presentes à época do aprisionamento. Para o sistema químico em questão, estados de imiscibilidade e heterogêneo restringem-se ao campo de duas fases (líquido + vapor), enquanto que estados homogêneo, líquido, vapor, supercrítico, relacionam-se com o campo de uma fase. Processo é o mecanismo pelo qual o fluido atinge um determinado estado, podendo ser por mistura, exsolução, desmistura (*unmixing*), separação de fases, efervescência, ebulição (*boiling*), condensação etc.

Os estados heterogêneo e homogêneo, únicos possíveis nas condições de P-T litosféricas, são, a princípio, facilmente discerníveis em uma assembléia cogenética de inclusões, simplesmente pela avaliação das proporções entre as fases presentes nessas inclusões (Ramboz *et al.*, 1982; Diamond, 1994). Um grupo de inclusões aprisionado simultaneamente (sob iguais condições de P e T) na região de uma fase, deve apresentar a mesma composição, densidades globais e proporções entre as fases (aprisionamento homogêneo). Contrariamente, inclusões que contém misturas mecânicas aleatórias de fluidos aprisionados na região de duas fases (aprisionamento heterogêneo), podem mostrar variações naquelas propriedades (Diamond, 1994).

Levando-se em consideração o fluido C, definido como o fluido mineralizante, observou-se durante a descrição do mesmo ao longo do texto, que este apresenta como características gerais o modo de ocorrência idêntico e a associação espacial das inclusões do tipo I e II (e raras tipo III) e variações mais ou menos amplas nas propriedades volumétricas (proporções CO₂/H₂O, homogeneização parcial – densidade – e final) e composicionais (dentro do sistema C-O-H±N-sais).

Necessita-se agora determinar o processo (ou processos) que justifique as características petrográficas e físico-químicas apresentadas acima. Não é uma tarefa simples, pois um mesmo estado pode ser gerado por diferentes processos e estes podem gerar populações de inclusões com características semelhantes.

A coexistência de fluidos química e fisicamente contrastantes pode ser um bom indício de contemporaneidade e cogeneticidade. Essa característica é também atribuída ao aprisionamento sucessivo (mistura) de diferentes fluidos (Pichavant *et al.*, 1982), aprisionamento heterogêneo (Ramboz *et al.*, 1982), exsolução a partir de um único fluido parental homogêneo ou mistura parcial e aprisionamento heterogêneo de fluidos homogêneos não relacionados (Anderson *et al.*, 1992) e modificações pós-aprisionamento, com perda variável de H₂O (Crawford & Hollister, 1986; Hollister, 1990).

Variações nas proporções $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ são consideradas evidências de separação de fases e aprisionamento heterogêneo (Ramboz *et al.*, 1982; Diamond, 1994), produto de mistura de fluidos (Cassidy & Bennet, 1993), ou desenvolvimento multiestágio (McQueen & Perkins, 1995). Também seriam indício de vazamento preferencial de H_2O devido a diferenças de propriedades físicas entre H_2O e CO_2 (grau de “molhabilidade”) que fazem com que a H_2O fique aderida às paredes das cavidades que contém as inclusões e envolva o CO_2 (Crawford & Hollister, 1986; Watson & Brenan, 1987). Por esse mesmo motivo haveria enriquecimento em CO_2 durante deformação cristal-plástica do quartzo (Hollister, 1990) e são ainda considerados estrangulamento, vazamento parcial e erros na estimativa do volume da bolha de CO_2 (Walsh *et al.*, 1988).

Este problema da avaliação do volume de CO_2 já foi discutido anteriormente. Não se descarta sua influência eventual, mas a margem de erro estimada neste trabalho é considerada pequena, de forma que não possui papel preponderante nas interpretações realizadas.

Densidades (Th_c) e temperaturas de homogeneização final variáveis, são diversamente consideradas na literatura como efeitos de imiscibilidade (Ramboz *et al.*, 1982), aprisionamento sob condições de flutuações de pressão (Robert & Kelly, 1987), vazamento associado a deformação (Wilkins & Barkas, 1978; Schwartz *et al.*, 1992; Hammond & Shimazaki, 1994; Alves, 1995), modificações pós-formacionais (Dubessy, 1994) e estrangulamento com mistura de fluidos (Allibone *et al.*, 1995).

Considerando que as hospedeiras das mineralizações do Caxias e do Areal são rochas antigas (paleoproterozóicas), que as características petrográficas dessas rochas e dos veios de quartzo registram deformação dúctil pelo menos incipiente e que vários episódios sucessivos de fraturamento podem ter acontecido, a possibilidade de ocorrência de modificações e reequilíbrio pós-formacionais precisa ser avaliada. Além disso, Dubessy (1994) enfatiza que, a princípio, sob condições de pressão confinante decrescente, modificações pós-formacionais que alteram a densidade original dos fluidos aprisionados devem ter ocorrido em todas as IF que hoje se encontram em níveis superficiais e que a utilização de densidades para cálculos de isócoras em grupos de inclusões identificados como cogenéticos, sem levar tal fato em consideração, pode confundir a interpretação de inclusões reequilibradas em diferentes graus, com a de populações com evolução contínua de densidade.

Globalmente, não foram notadas no diagrama que compara salinidade e Th (figura 7.33), as tendências verticais típicas de estrangulamento e vazamento por aquecimento mostradas por Shepherd *et al.* (1985). Nos casos em que foram reconhecidas inclusões com evidências claras de estrangulamento ou vazamento parcial, as mesmas foram ignoradas durante os trabalhos microtermométricos.

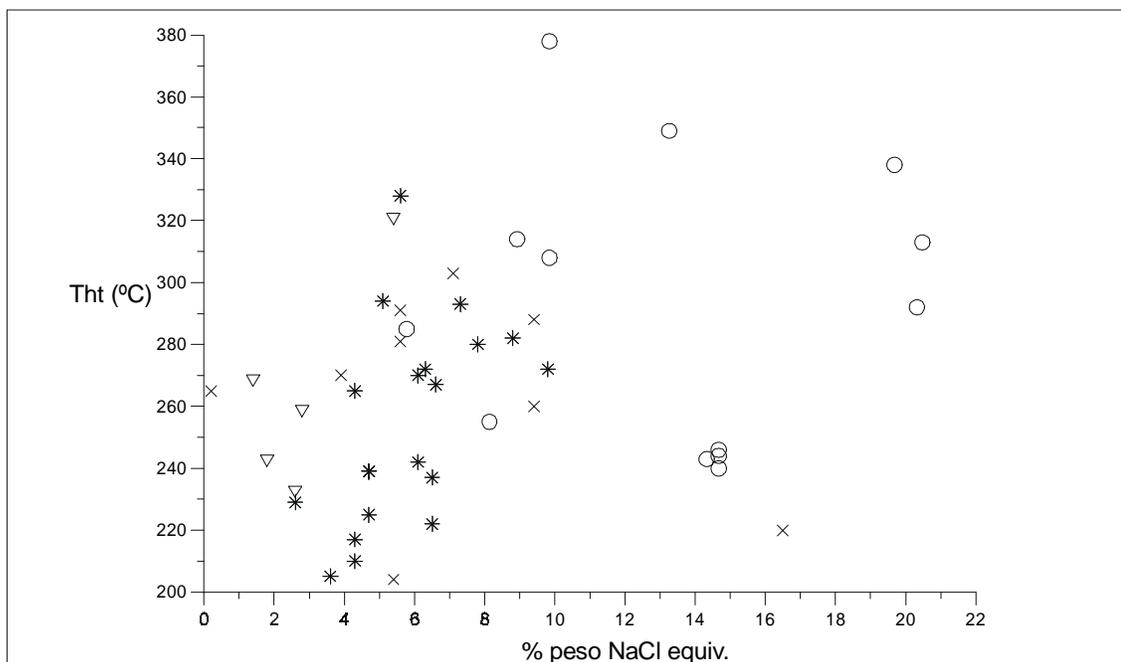


Figura 7.33: Temperatura de homogeneização final versus salinidade das inclusões aquo-carbônicas. (*) Caxias-N; (○) EK-CX 11 e (▽) EK-CX 61 (Caxias-S); (x) Areal.

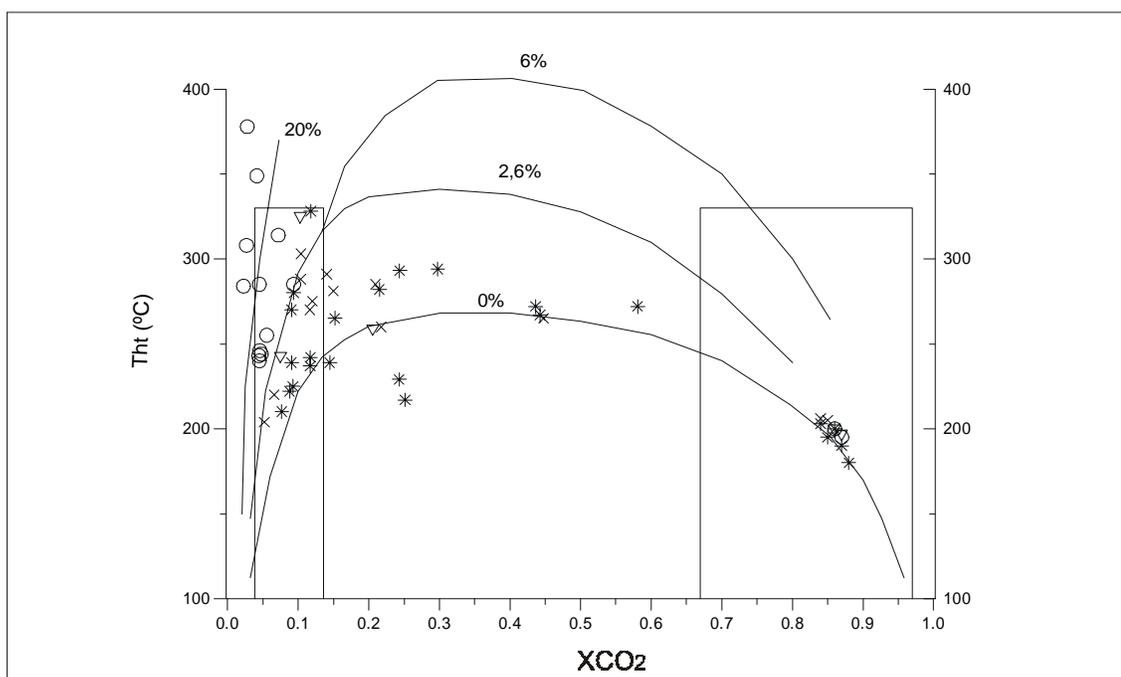


Figura 7.34: Diagrama T-X para as inclusões carbônicas e aquo-carbônicas dos garimpos Caxias e Areal, mostrando os *solvus* para o sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, sob diversas condições de salinidades (referências para os *solvus* em Crawford & Hollister, 1986). Os retângulos nos extremos do diagrama representam a variação composicional esperada para casos de imiscibilidade (segundo Walsh *et al.*, 1988). (*) Caxias-N; (○) EK-CX 11 e (▽) EK-CX 61 (Caxias-S); (x) Areal.

Ainda, vazamentos parciais aumentam o tamanho da bolha, com conseqüente aumento nas temperaturas de homogeneização final (Touret, 1994). Os histogramas das temperaturas de homogeneização das inclusões do tipo II, mostram grupos de medidas em temperaturas mais altas e visivelmente afastadas do conjunto maior e mais contínuo de variação de T_h (especialmente no Caxias-N). Estes grupos poderiam representar inclusões que tiveram vazamento parcial não detectado durante o aquecimento.

Isto também pode ser sugerido pelo amplo intervalo de variação de densidades, em que os menores valores podem representar inclusões que tiveram algum grau de vazamento durante sua evolução.

Entre todas as amostras há espalhamento dos dados de temperatura, embora no Areal haja uma boa concentração de valores num pequeno intervalo de 40°C e no Caxias-N haja um pico em torno dos 280°C.

A amostra EK-CX 42, a mais deformada entre as estudadas, contém um número muito grande de inclusões minúsculas, provavelmente resultantes desse processo de deformação, tanto que seus dados não foram utilizados para quaisquer interpretações.

Assim, embora saiba-se que para uma avaliação mais apropriada da extensão das modificações pós-formacionais sejam requeridas, pelo menos, análises por catodoluminescência, que verificam a existência ou não de domínios recristalizados e de microfissuras que possam ter facilitado a fuga de fluidos, mesmo com base puramente nas características texturais e microtermométricas, reconhece-se que provavelmente estas alterações tenham de alguma forma afetado, em parte, as gerações precoces de inclusões fluidas. Admite-se também que esses efeitos não tenham sido de intensidade tal que tivessem provocado a obliteração das propriedades avaliadas neste estudo e que, dessa forma, as feições registradas pela maioria das inclusões precoces representam ainda uma boa aproximação do fluido original e este, de acordo com as características demonstradas pelas IF, encontra-se hoje num estado heterogêneo, ou de imiscibilidade.

O estado heterogêneo, ou de imiscibilidade, é definido como a existência, em equilíbrio, de dois ou mais fluidos com propriedades e, geralmente, composições diferentes (Roedder, 1992). Esse estado, observado em condições de baixa temperatura, não implica em imiscibilidade no momento do aprisionamento (Roedder, 1984). Segundo Diamond (1994), este estado pode ser atingido por três processos distintos e contrastantes e só a presença de várias gerações de IF permite a caracterização do processo. Se apenas uma população estiver presente, somente o estado pode ser determinado.

Num primeiro caso, o estado heterogêneo seria atingido a partir de um fluido originalmente homogêneo (na região de miscibilidade), com separação de fases, por descompressão ou resfriamento, ao longo da curva do *solvus*. Evidência deste processo seria a presença de assembléias de IF representando o fluido original, os termos extremos e misturas aleatórias destes. Esse modelo é concordante com a sugestão de Crawford &

Hollister (1986) de que a presença de termos extremos indica que a imiscibilidade se deu antes do aprisionamento das inclusões.

Outra maneira de se produzir heterogeneização de fluidos (Diamond, 1994), seria por separação de fases ao longo da curva do *solvus*, causada por mudança composicional do fluido, através de reação deste com encaixante carbonatada, liberando CO₂. As assembléias aí geradas são semelhantes às produzidas pelo primeiro mecanismo.

O terceiro processo envolve a mistura de dois fluidos parcialmente miscíveis, ao longo da curva do *solvus*, o que seria evidenciado pela presença de suítes de IF representando os dois fluidos pré-mistura, misturas aleatórias de ambos e os termos extremos gerados após a mistura.

Anderson *et al.* (1992) apresentaram uma variação deste último modelo, na qual o aprisionamento heterogêneo se dá por mistura de dois fluidos abaixo da curva do *solvus* e justifica com algumas das mesmas evidências relacionadas por Ramboz *et al.* (1982) para separação de fases.

Depreende-se a partir do exposto acima, que a distinção entre separação de fases e mistura parcial é bastante difícil. Isto já havia sido ressaltado por Touray (1987), referindo-se ao sistema CO₂-N₂-H₂O-NaCl, que é exatamente o caso do fluido C aqui discutido.

Ainda, Crawford & Hollister (1986) argumentam que a imiscibilidade pode acontecer após o aprisionamento, através da lixiviação seletiva de H₂O, processo que denominam *wicking*.

Ramboz *et al.* (1982) estabeleceram vários critérios que devem ser satisfeitos para a definição do estado de imiscibilidade por separação de fases: coexistência de inclusões com propriedades e composições contrastantes, indicando contemporaneidade e cogeneticidade; aprisionamento de diferentes proporções dos fluidos, gerando espalhamento dos valores de densidades, graus de preenchimento, temperatura de homogeneização e composição global; homogeneização final ou crepitação dos termos extremos no mesmo intervalo de variação de temperatura e pressão, umas homogeneizando na fase líquida, outras (as mais ricas em CO₂), na fase vapor.

Investiga-se, para os fluidos aqui estudados, a possibilidade da ocorrência de imiscibilidade, via separação de fases, segundo esses critérios. A coexistência no mesmo espaço dos fluidos contrastantes representados pelas inclusões do tipo I e II (\pm tipo III) do fluido mineralizante, sustentam a contemporaneidade e uma origem a partir do mesmo processo, enquanto que esse modo de ocorrência e as variações nas proporções CO₂/H₂O, densidades, temperaturas de homogeneização e composição, satisfazem o quesito aprisionamento heterogêneo.

Quanto ao modo de homogeneização, as inclusões do tipo II homogeneizam virtualmente todas na fase líquida, enquanto que as do tipo I, dada a falta de H₂O visível, não permitem a visualização de sua homogeneização, além de freqüentemente crepitarem

sob aquecimento. Todavia, como são inclusões ricas em CO_2 e como não foi registrado o encolhimento da bolha de CO_2 durante o aquecimento, a tendência é de que, quando permitida, a homogeneização aconteça por expansão da bolha.

Outro modo de avaliação da ocorrência de imiscibilidade está representado na figura 7.34 (página 143), na qual foram plotadas as inclusões em função de suas temperaturas de homogeneização e composição, bem como em relação ao conteúdo de sais dissolvidos no sistema. Em caso de imiscibilidade espera-se que as inclusões aquo-carbônicas e carbônicas agrupem-se próximas aos extremos de baixo e alto XCO_2 , respectivamente, e nas proximidades do *solvus* relativo à salinidade demonstrada por estas inclusões.

No caso do Caxias-N e Areal, as IF aquo-carbônicas formam um campo na região de baixo XCO_2 , dispondo-se entre o *solvus* relativo a 0% NaCl e o de 6% NaCl (a média das salinidades dessas populações está em torno de 5% NaCl, com variação de 0 a 10%), enquanto que para o Caxias-S, onde atingem salinidades mais elevadas, aproximam-se do *solvus* de 20% NaCl.

Em todos os casos, o grupo das inclusões carbônicas define um campo na região de alto XCO_2 , sobre o *solvus* de 0% NaCl. Este campo, obviamente, foi criado artificialmente, uma vez que, devido a restrições ópticas, os baixos percentuais de H_2O sugeridos para essas inclusões, não permitem a visualização das temperaturas de homogeneização final, as quais foram estimadas a partir de diagramas experimentais (Schwartz, 1989) considerando-se salinidade zero. Mas, como são inclusões ricas em CO_2 , devem encontrar-se próximas ao seu campo real no espaço T-X.

Um terceiro grupo, formado quase que exclusivamente por inclusões do Caxias-N e do Areal, distribui-se na porção mais central do diagrama, fora dos campos previstos para o caso de imiscibilidade. Essa distribuição é atribuída por Walsh *et al.* (1988) a erros de estimativa do volume da fase carbônica, vazamento, estrangulamento, ou à inexistência do processo de desmistura (*unmixing*). Já segundo o estabelecido por Diamond (1994), esse grupo é perfeitamente aceitável dentro do processo de aprisionamento heterogêneo, visto que podem ser geradas inclusões com quaisquer proporções entre CO_2 e H_2O . Uma alternativa, ainda, seria que representassem inclusões remanescentes com composição próxima da original.

Segundo critério de Parry & Bruhn (1990), aprisionamento próximo à região do *solvus* poderia ser também indicado pelo decréscimo sistemático da fração molar de CO_2 com diminuição de temperatura de aprisionamento (figura 7.35), o que não está evidente nesse diagrama.

O processo oposto de geração da heterogeneização de fluidos, via mistura, embora não possa ser descartado, é mais difícil de ser justificado. A raridade de inclusões aquosas associadas aos tipos I e II parece diminuir as chances de haver ocorrido esse processo,

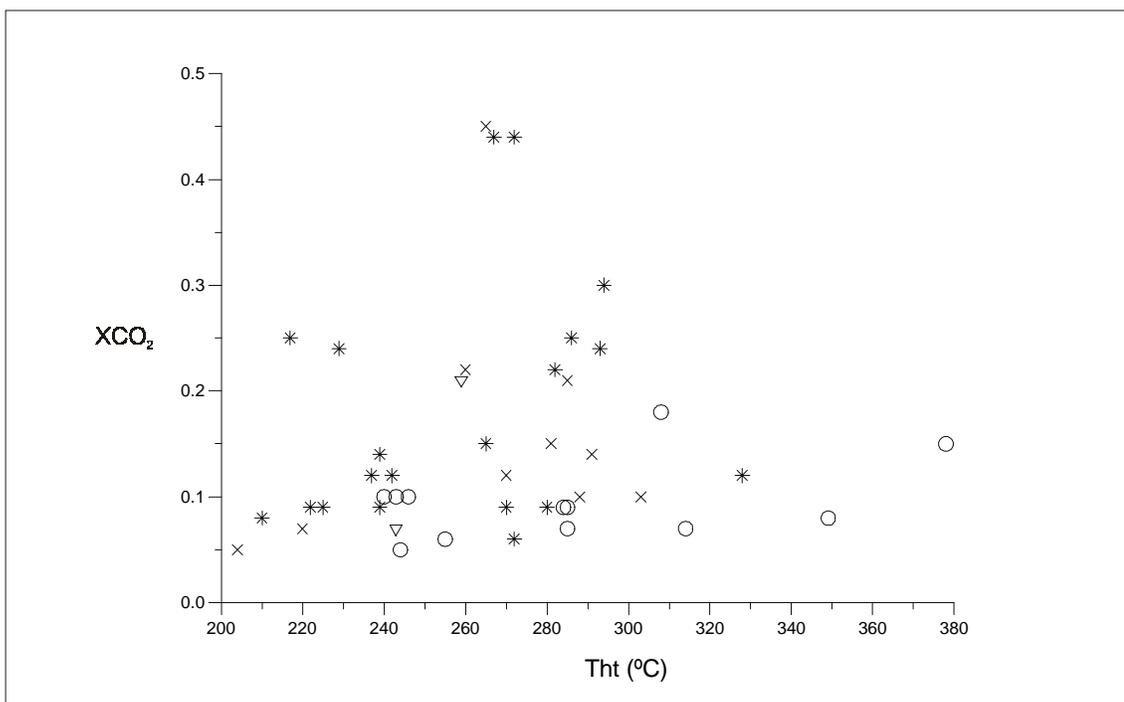


Figura 7.35: Temperatura de homogeneização final versus fração molar de CO_2 . (✱) Caxias-N; (○) EK-CX 11 e (▽) EK-CX 61 (Caxias-S); (x) Areal.

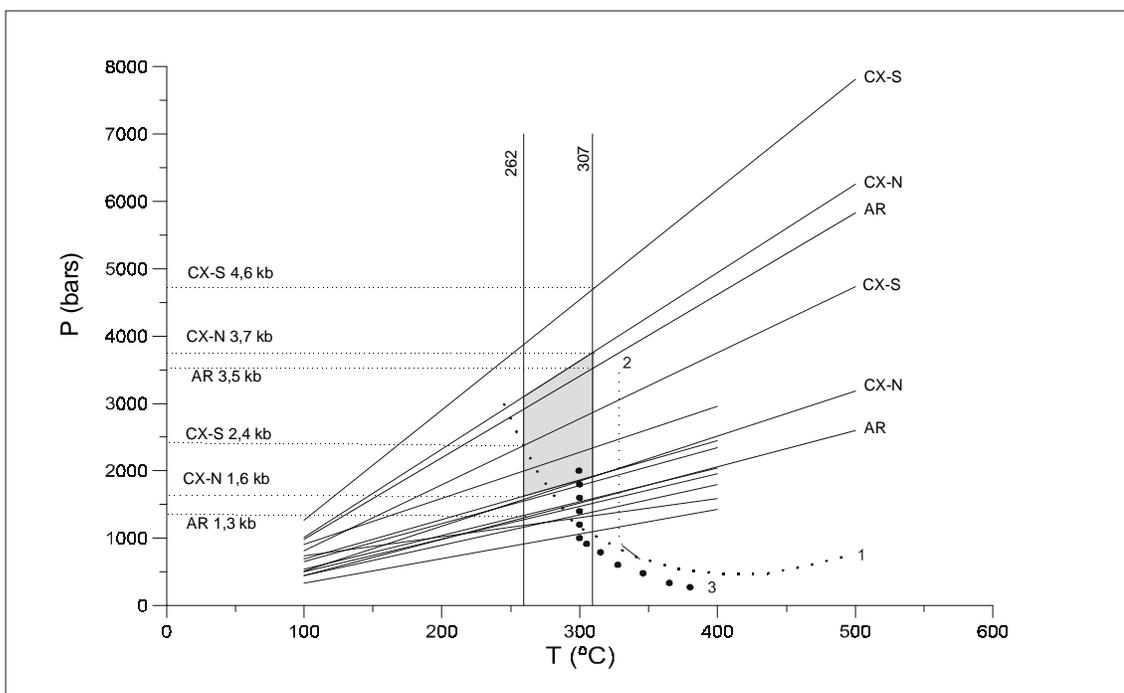


Figura 7.36: Condições de P-T das mineralizações do Caxias e Areal, dadas pela combinação entre as isócoras de menor e maior densidade das inclusões aquo-carbônicas e o intervalo de T fornecido pelo geotermômetro das cloritas (linhas verticais). A área sombreada mostra os limites de P-T para o Caxias Norte. Também é mostrado o campo de variação das isócoras das inclusões do tipo I (100 a 400°C). As curvas 1 e 2 representam os *solvus* para $\text{XCO}_2=10\%$, 6% NaCl eq. e $\text{XCO}_2=20-35\%$, 2,6% NaCl eq., respectivamente (Hagemann & Brown, 1996), enquanto que a curva 3 representa as condições da transição rúptil-dúctil (Sibson, 1977).

uma vez que seria esperada a existência dessa população de IF remanescentes com composição do fluido parental (Diamond, 1990).

Em geral, em casos de mistura de fluidos espera-se que haja correlação positiva entre temperatura de homogeneização e salinidade e também continuidade composicional entre os dois fluidos extremos. O segundo caso não foi verificado. Quanto à correlação, pode-se argumentar que há uma certa tendência à diminuição de salinidade com o resfriamento do fluido (figura 7.33), entretanto, o intervalo de variação das salinidades é relativamente restrito (1 a 10% NaCl equiv., com concentração de valores entre 4 e 7%). Por outro lado, em caso de heterogeneização por separação de fases, uma tendência diferente seria esperada nesse diagrama, ou seja, aumento de salinidade com resfriamento, o que evidentemente não ocorre.

Em suma, não se pode afirmar categoricamente que o estado heterogêneo tenha sido produzido por separação de fases ou por mistura parcial de fluidos. Todavia, um maior número de elementos concorrem para a sugestão do primeiro processo como o responsável pela imiscibilidade (ver também discussão no próximo capítulo).

Eventualmente, pode-se argumentar as já discutidas modificações pós-formacionais como responsáveis por alguns comportamentos anômalos ou complexos apresentados pela inclusões.

O papel das inclusões aquosas com distribuição aleatória, especialmente associadas a inclusões carbônicas e aquo-carbônicas, não fica totalmente definido. Em alguns casos já foram atribuídas ao processo de imiscibilidade (Robert & Kelly, 1987), mistura de fluidos (Ronchi *et al.*, 1992), ou a modificações pós-formacionais, em que a H₂O é seletivamente retirada de inclusões aquo-carbônicas, enriquecendo estas em CO₂ (Hollister, 1990), podendo ser reaprisionada em seguida, formando inclusões aquosas salinas (Crawford & Hollister, 1986).

Apesar da coexistência, as inclusões aquosas apresentam temperaturas de homogeneização bem inferiores às dos fluidos aquo-carbônicos, composicionalmente demonstram uma variedade de cátions e mostram razões entre as fases líquida e vapor praticamente constante, o que permite excluí-las do processo de heterogeneização. Sua provável origem também deve estar associada a eventos tardios. Isto é reforçado por recente estudo de Boullier *et al.* (1998), que revisam o papel das inclusões aquosas freqüentemente encontradas em veios de quartzo mineralizados, concluindo que somente aquelas com altas temperaturas de homogeneização e associação espacial e textural com inclusões carbônicas e aquo-carbônicas podem representar o extremo rico em H₂O de um sistema imiscível e de alguma forma ser relacionadas à deposição do ouro.

Algum evento de mistura posterior pode ter sido produzido pela infiltração tardia dos fluidos aquosos mais salinos, o que talvez explique a existência de alguns grupos de inclusões aquo-carbônicas com salinidade alta.

7.12-Condições de P-T do evento mineralizador

Sugerido o processo de heterogeneização de fluidos atuando sobre o sistema hidrotermal em estudo, o que implica em aprisionamento simultâneo, as condições de temperatura e pressão da deposição das mineralizações poderiam ser determinadas através do método de intersecção das isócoras dos termos extremos. Entretanto, o emprego desta técnica requer fortes contrastes de densidade, para que as isócoras tenham inclinações diferentes, o que não ocorre com as densidades dos fluidos aqui estudados. Também, o uso desse método para inclusões que tenham possivelmente sofrido reequilíbrio ou modificações pós-formacionais é questionado por Touret (1994) e por Klemd (1998) e a abordagem mais apropriada nestes casos seria a determinação das condições limitantes do processo de mineralização dentro do qual as inclusões fluidas se formaram (Schmidt Mumm *et al.*, 1998).

Devido a esse provável processo de heterogeneização de fluidos e a possíveis modificações pós-formacionais, os valores das temperaturas de homogeneização final obtidos, mostraram grande variação, em geral sem definir moda (há vários picos no Caxias-S, quando avaliadas as três amostras em conjunto – figura 7.15) ou mesmo concentração de valores (com exceção do Areal, onde mais de 50% dos valores estão agrupados num intervalo mais estreito de 40°C, entre 260 e 300°C).

Contudo, os campos de variação das temperaturas contidas no intervalo de um desvio padrão, mostram uma boa superposição dos valores para todas as amostras estudadas (entre 277 e 310°C) e estes valores são também concordantes com o intervalo de temperaturas obtido para a formação das cloritas presentes no microtonalito Caxias (262 a 307°C). Assim, estes últimos valores ficam estabelecidos como limites das condições de temperatura de formação das mineralizações do Caxias e, por extensão, do Areal.

Roedder & Bodnar (1980) estabeleceram seis técnicas para obtenção de pressões a partir de inclusões fluidas: pressão de vapor da solução; comparação com geotermômetro independente; aprisionamento simultâneo de fluidos imiscíveis; aprisionamento simultâneo de fluidos parcialmente imiscíveis; aprisionamento de fluidos que tenham sofrido ebulição; presença de minerais de saturação.

Levando-se em conta que determinações de pressão de vapor não têm uso corrente na literatura, não sendo usualmente utilizadas em depósitos auríferos do tipo aqui focado, e que neste estudo não foi caracterizada ebulição nem há ocorrência sistemática de sólidos de saturação, estes casos não serão considerados.

O aprisionamento simultâneo de fluidos imiscíveis requer aprisionamento dos dois fluidos diferentes em inclusões distintas, o que também não é o caso deste estudo, em que largamente dominam inclusões aquo-carbônicas, com raras inclusões aquosas e poucas inclusões de CO₂ puro. Além disto H₂O e CO₂ não são totalmente imiscíveis em altas

temperaturas (Roedder & Bodnar, 1980), de forma que esses fluidos podem ser considerados como parcialmente imiscíveis.

Para este caso, Hagemann & Brown (1996) sugerem o uso da intersecção de isócoras com o *solvus* do sistema, ou, na impossibilidade de se comprovar a imiscibilidade, uma combinação dessa técnica com geotermômetro independente. Nesta abordagem a pressão mínima seria dada pela intersecção entre *solvus* e a isócora de menor densidade, enquanto que a pressão máxima seria obtida pela intersecção entre a isócora de maior densidade e o geotermômetro independente.

Optou-se, neste estudo, pela combinação entre as isócoras de menor e maior densidade das inclusões aquo-carbônicas, tipo dominante, consideradas como representantes mais próximas do fluido parental a partir do qual ocorreu a heterogeneização (não obrigatoriamente representes da composição original), com as temperaturas obtidas pela geotermometria das cloritas associadas ao microtonalito Caxias. Segundo este procedimento, as condições de T-P obtidas encontram-se limitadas entre 262 e 307°C e 1,6 e 3,7 kb para o Caxias-N e 1,3 a 3,5 kb para o Areal (figura 7.36). Se utilizada a abordagem descrita no parágrafo anterior, considerando-se o *solvus* para XCO₂=10% e 6% NaCl equiv., composição próxima da do fluido mineralizante, esses limites são muito semelhantes. Para o mesmo intervalo de temperatura, o Caxias-S apresenta limites de pressão um pouco maiores (2,4 a 4,6 kb).

Como o estado de heterogeneização/imiscibilidade foi sugerido, isso implica no fato de que as inclusões foram aprisionadas nas imediações do *solvus*, o que faz com que os dados barométricos obtidos não necessitem de correção (Hagemann & Brown, 1996).

As pressões geológicas dominantes costumam variar entre condições hidrostáticas e litostáticas (Roedder & Bodnar, 1980; Sibson, 1990). Fortes variações de densidade encontradas nas inclusões fluidas poderiam ser atribuídas ao aprisionamento sob estas condições flutuantes de pressão. Entretanto, a própria heterogeneização de fluidos e modificações pós-formacionais podem causar este espalhamento.

Na falta de outras evidências, além da variação de densidades, que reforcem a primeira hipótese, prefere-se adotar as últimas como responsáveis pelas características observadas e, assumindo-se a pressão dos fluidos como litostática (segundo Hagemann & Brown, 1996, pressões maiores do que 1,5 kb, denunciando condições mesozonais a hipozonais, tendem a se aproximar da litostática), as profundidades de formação dos depósitos podem ser inferidas entre 5 e 12 km (Caxias-N e Areal) e 8 e 15 km (Caxias-S).

Esses intervalos de T-P e profundidade aqui determinados são compatíveis com condições crustais com gradiente geotermal entre 20 e 40°C/km, o primeiro valor um tanto baixo para sistemas hidrotermais, (Schmidt Mumm *et al.*, 1997) e aproximam-se das condições de transição rúptil-dúctil e de início do metamorfismo de fácies xisto verde (Sibson, 1977).

Robert & Poulsen (1997), contudo, questionam a inferência de profundidade de formação sem um conhecimento prévio dos gradientes termais operantes na época da deposição dos fluidos, pois a profundidade da transição rúptil-dúctil pode ser fortemente reduzida em áreas de alto fluxo térmico. Diante disso estimativas de profundidades a partir de inclusões fluidas estariam sujeitas a incertezas provocadas por pequenas variações nas concentrações de espécies gasosas subordinadas.

8 – MODELO GENÉTICO-DEPOSICIONAL

8.1 – Introdução

O objetivo maior deste estudo é a tentativa de interpretação das condições físico-químicas do fluido responsável pela formação das mineralizações auríferas dos garimpos Caxias e Areal. Com essa finalidade foram realizados estudos geoquímicos e de inclusões fluidas que, em conjunto com dados de campo, petrográficos, estruturais e geocronológicos, permitem a sugestão de um modelo deposicional para esses depósitos.

De posse desses dados e por comparação com depósitos semelhantes descritos na literatura, tentar-se-á especular a respeito de um modelo genético preliminar que responda pelas características descritas pelo modelo deposicional e, por fim, apontar elementos que possam ter relevância à exploração de depósitos similares na região.

8.2 – Modelo deposicional

O que diferencia os modelos deposicional e genético é o caráter descritivo do primeiro, utilizando o mínimo de interpretações (Colvine *et al.*, 1988), as quais são deixadas para o modelamento genético. Nesse sentido, serão sintetizadas as principais características já relatadas nas diversas seções desta dissertação, consideradas necessárias à construção do modelo em questão.

8.2.1 – Ambiente geológico

As mineralizações auríferas dos garimpos Caxias e Areal, além de outros prospectos e pequenas ocorrências descritas anteriormente, incluem-se nos domínios do Cráton de São Luís. Esta unidade geotectônica teve sua atividade principal ligada ao Paleoproterozóico (ciclo Transamazônico), tendo se consolidado no final desse período (Abreu, 1990) e é tida como parte fragmentada do Cráton Oeste Africano por ocasião da separação América-África, sendo suas unidades correlacionadas aos conjuntos eburneanos e birrimianos deste cráton (Hurley *et al.*, 1967; Abreu, 1990).

Em termos litológicos a região é largamente dominada por granitóides da Suíte Tromai, de composições variadas, mas com predominância de tonalitos com características ígneas bem preservadas, mais ou menos afetados por alterações tardi-magmáticas e/ou metamórficas. Subordinadamente ocorrem vulcânicas ácidas e intermediárias relacionadas a esse plutonismo e uma seqüência metavulcano-sedimentar em que predomina a componente paraderivada, composta por xistos diversos (Pastana, 1995). Os granitóides apresentam características químicas que lembram granitóides modernos de arcos vulcânicos ou colisionais.

Essas unidades apresentam metamorfismo superimposto, de fácies xisto verde, localmente alcançando anfíbolito baixo, e são largamente preservadas de deformações

tectônicas importantes, embora os pacotes de xistos encontrem-se verticalizados. Levantamentos estruturais mostram que a deformação ocorre de forma localizada, na forma de zonas de cisalhamento de pequeno porte.

As características aí descritas guardam similaridades com as de terrenos do tipo granito-*greenstone*.

8.2.2 – Associações litológicas e hidrotermalismo

Entre os garimpos estudados e naqueles em que foi realizado rápido reconhecimento, verifica-se que granitóides, xistos orto e paraderivados e metatufos constituem as encaixantes e/ou hospedeiras das mineralizações. Os depósitos são fundamentalmente constituídos por veios e vênulas de quartzo posicionados em falhas ou zonas de cisalhamento rúptil a rúptil-dúctil ou disseminações em xistos e zonas miloníticas com maior ou menor abundância de veios de quartzo. Tanto os veios quanto as estruturas hospedeiras têm orientações variáveis, não sendo observado controle estrutural com referência à orientação.

Um halo de alteração hidrotermal envolve os veios, sendo as dimensões do halo variáveis e, em geral, proporcionais à espessura desses veios, mas dificilmente ultrapassando alguns decímetros. Em áreas de xistos, rochas mais permeáveis, o envelope hidrotermal tende a ser um pouco maior, podendo atingir cinco metro ou mais, como no Caxias-S.

O tipo de alteração hidrotermal é variável, devendo refletir as hospedeiras. No Caxias-N a cloritização das biotitas é o principal fenômeno ocorrido, acompanhado de forte sulfetação, com disseminação de pirita e, secundariamente, esfalerita, sericitização e epidotização do plagioclásio e carbonatização, configurando uma alteração propilítica. No Caxias-S a cloritização de biotitas e epidotização foram expressivas nos xistos máficos, enquanto que no Areal a sericitização é maior, também acompanhada de piritização.

Com exceção de duas amostras (microtonalito no Caxias-N e xisto máfico do Caxias-S), o ouro foi identificado somente via análises químicas. Onde pôde ser visualizado, mostrou-se no estado livre, isolado e disperso na amostra, sem contato físico, mas espacialmente associado com as piritas que estão disseminadas nas rochas.

Quimicamente o hidrotermalismo foi caracterizado pelo enriquecimento em K_2O dos granitóides hospedeiros e adições diferenciadas de As, Cu e V no Caxias-N, As, W (\pm Cr, Co, Ni, V) no Caxias-S e As, Sb e Mo no Areal. Adições de voláteis como H_2O e CO_2 e de S foram também significativas, refletindo nas reações de hidratação, carbonatização e sulfetização.

8.2.3 – Geocronologia

A idade da mineralização não pôde ser definida com precisão. Não obstante, os dados obtidos permitem supor que a deposição tenha ocorrido no final do Paleoproterozóico, sendo esse tempo limitado pelas datações Rb-Sr na hospedeira da mineralização do Caxias-N, que fornece uma idade mínima para o evento (1800 Ma, se considerado o extremo superior do erro analítico, valor mais próximo às idades K-Ar existentes para o Cráton), e pela datação Pb-Pb em zircões, também dessa hospedeira, que estabelece a idade máxima para a deposição, como sendo algo inferior à idade de colocação do microtonalito (1982 Ma).

8.2.4 – Características dos fluidos

Estudos de inclusões fluidas demonstraram que fluidos de diversas composições e temperaturas de formação percolaram pelas hospedeiras das mineralizações em tempos diferentes. Populações precoces, que se distribuem por todas as amostras avaliadas foram consideradas como representantes dos fluidos responsáveis pelas mineralizações.

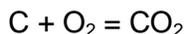
As soluções mineralizantes foram definidas como fluidos aquo-carbônicos de moderadas densidades (0,7 a 1,0 g/cm³), contendo CO₂ entre 6 e 45 moles %, e salinidade média em torno de 5% peso NaCl equiv. Nitrogênio ocorre de forma subordinada, com frações molares inferiores a 2,5%. Esses fluidos foram localmente afetados por reação com encaixantes portadoras de matéria carbonosa, o que provocou a adição de CH₄ aos fluidos, bem como seu enriquecimento em N₂.

As temperaturas de homogeneização final apresentadas pelas inclusões fluidas mostraram bastante variação, entre 205 e 404°C, concentrando-se entre 275 e 310°C. Esses valores, combinados com as temperaturas de formação das cloritas no microtonalito Caxias, entre 262 e 307°C, permitiram a estimativa das pressões atuantes durante o aprisionamento dos fluidos, entre 1,3 e 3,5 kb no Areal, entre 1,6 e 3,7 kb no Caxias-N e entre 2,4 a 4,6 kb no Caxias-S. Assumindo-se a pressão como litostática, esta indica profundidades de formação entre 5 e 12 km para os dois primeiros casos e 8 a 15 km para o Caxias-S.

8.2.5 – Condições de oxi-redução e pH dos fluidos

Parâmetros termodinâmicos como fugacidades de oxigênio, enxofre e H₂S, além do pH, são importantes, pois têm influência nos mecanismos de transporte e deposição de metais em sistemas hidrotermais. Cálculos e estimativas desses parâmetros foram feitos a partir dos dados composicionais e de P-T obtidos pelo estudo de inclusões fluidas e através de equilíbrio entre paragêneses minerais.

As fugacidades de oxigênio foram calculadas levando-se em consideração o equilíbrio



para as condições extremas de temperatura e pressão do Caxias-N, dentro dos limites de variação de XCO_2 do fluido mineralizante (fluido C). Os baixos conteúdos de N_2 nesse fluido não influenciam nessas estimativas, sendo que este composto pode ser considerado inerte (Schwartz *et al.*, 1992).

A equação utilizada para a obtenção das fugacidades foi:

$$fO_2 = (\gamma_{CO_2} \cdot XCO_2 \cdot P) / K$$

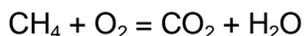
sendo γ o coeficiente de fugacidade e K a constante de equilíbrio, derivada de

$$\log K = (20586/T) + 0,0421 + 0,028 [(P - 1)/T].$$

Os valores de $\log fO_2$ obtidos, entre -29,8 e -34,2, são similares aos descritos para depósitos arqueanos do tipo *lode* (Groves & Foster, 1991) e situam-se entre os tampões pirita-pirrotita e hematita-magnetita e próximos ao tampão quartzo-fayalita-magnetita (figura 8.1), indicando condições relativamente reduzidas para o fluido.

Possíveis erros de estimativas de fO_2 advêm de incertezas nas determinações de XCO_2 , feitas a partir das análises por microRaman (vide discussões no capítulo 7) e das pressões, além de não se considerar a salinidade que, entre 5 e 10% NaCl equiv., tende a aumentar a atividade do CO_2 (Ramboz *et al.*, 1985).

Cálculos foram feitos também para o setor sul do Caxias, onde há influência de CH_4 . As condições de fO_2 foram reconstruídas para as características de pressão e composição do fluido tipo B, através do equilíbrio



utilizando-se a equação

$$fO_2 = \gamma_{H_2O} \cdot XH_2O \cdot P \cdot [(\gamma_{CO_2} \cdot XCO_2) / (\gamma_{CH_4} \cdot XCH_4 \cdot K)]^{1/2}$$

onde

$$\log K = (41997/T) + (0,719 \log T) - 2,404$$

As fontes para essas equações e para as apresentadas mais acima, encontram-se em Ohmoto & Kerrick (1977), enquanto que os coeficientes de fugacidades (γ) foram obtidos em Ryzhenko & Volkov (1971).

Como esses últimos autores não apresentam coeficientes de fugacidade para o metano na faixa de pressões mais altas do Caxias-S, os cálculos foram feitas apenas para o intervalo de mais baixa P (que tende a fornecer os valores mais negativos de fO_2), gerando resultados similares aos apresentados para o Caxias-N (-31,2 a -34,2). A presença de CH_4 , portanto, parece não ter afetado de forma significativa a fugacidade de oxigênio, embora fosse esperado que a reação do fluido com a encaixante portadora de material carbonoso provocasse uma redução maior de fO_2 , o que é comum (Hayashi & Ohmoto, 1991).

Com base nos dados calculados de fO_2 e assumindo o equilíbrio pirita-clorita para o microtonalito Caxias, pode-se estimar fS_2 através de diagramas atividade-atividade, ficando

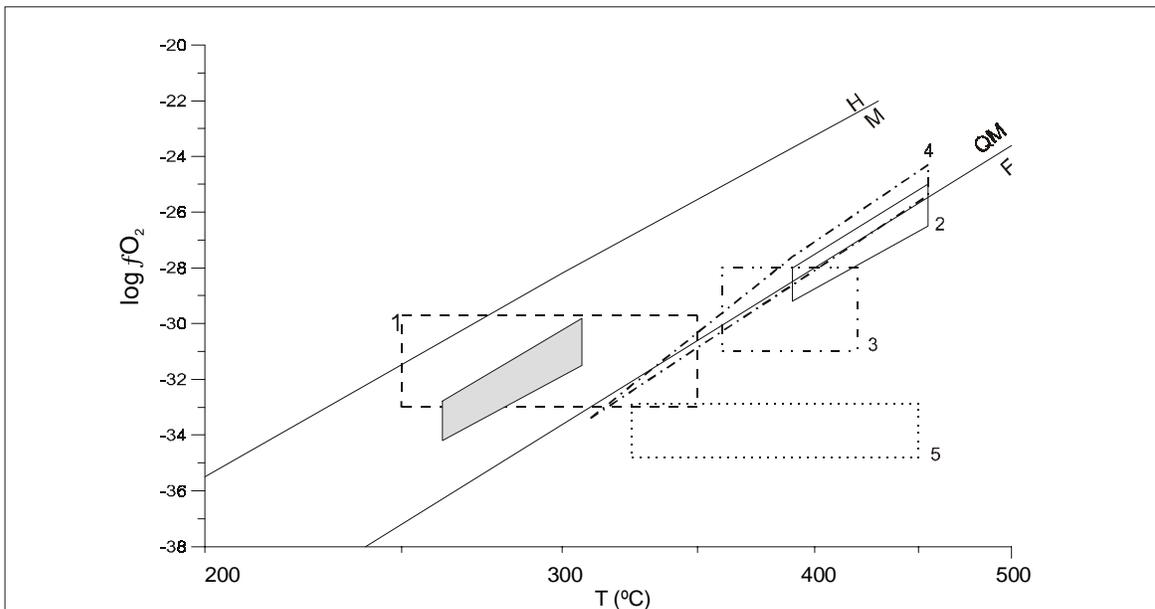


Figura 8.1: Diagrama T-fO₂ para a mineralização do Caxias (sombreado) em relação aos tampões sólidos HM (Ohmoto & Kerrick, 1977) e QFM (Hewitt, 1978, citado por Smith *et al.*, 1984) a 2 kb. Para comparação, estão dispostos os campos dos depósitos mesotermiais (1) arqueanos (Groves & Foster, 1991) e paleoproterozóicos: (2) Fazenda Brasileiro e (3) Maria Preta (Xavier, 1991), (4) Ashanti (Schwartz *et al.*, 1992) e (5) Prestea (Hammond & Shimazaki, 1994).

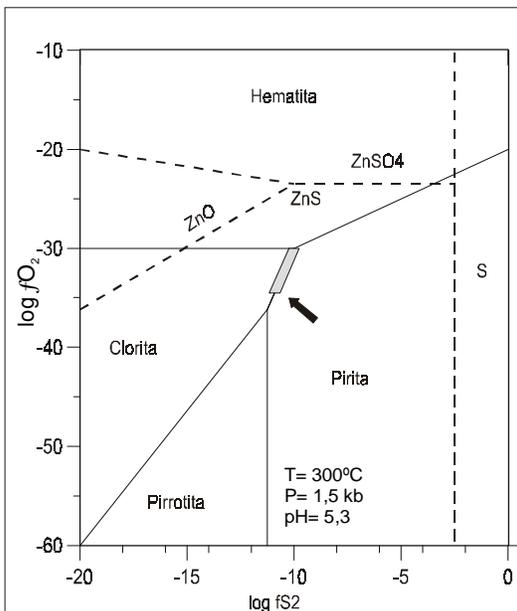


Figura 8.2: Campo de estabilidade de fases minerais selecionadas, em função de fO₂ e fS₂, mostrando as condições de redox da mineralização do Caxias, junto ao limite de coexistência pirita-clorita. A seta indica o sentido da diminuição da solubilidade do Au, transportado por complexo de enxofre, sendo mínima junto a esse limite. Diagrama modificado de Fayek & Kyser (1995 e suas referências).

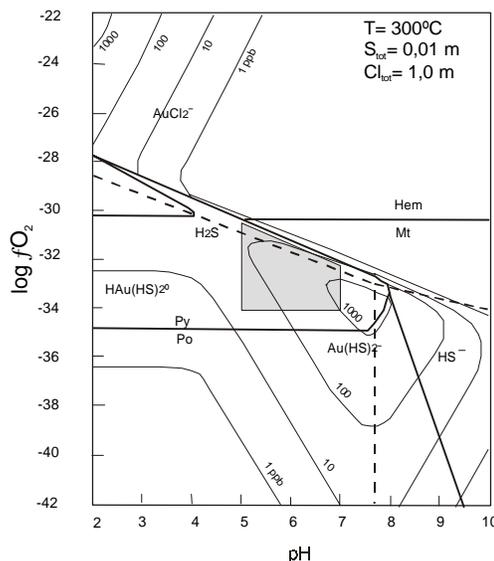


Figura 8.3: Contornos de solubilidade para o Au como função de fO₂ e pH. São mostrados também os campos de estabilidade dos complexos auríferos e de minerais selecionados, assim como as condições estimadas para a mineralização do Caxias (sombreado). Adaptado de Hayashi & Ohmoto (1991).

a mesma estabelecida entre - 10 e - 11 (figura 8.2). Esses valores demonstram também condições relativamente reduzidas para o fluido.

O pH pode ser estimado a partir das salinidades dos fluidos e da paragênese hidrotermal. Para fluidos com características similares aos aqui descritos, com salinidades entre 1 e 10% peso NaCl equiv., Mikucki & Ridley (1993) calcularam um pH entre 5,2 e 6,2, próximo da neutralidade, de acordo com a observação de Barnes & Czamanske (1967) de que fluidos hidrotermais em inclusões fluidas dão valores de pH entre uma unidade abaixo e duas unidades acima do neutro (4,5 a 7,5). Ainda, pH neutro a levemente alcalino seria indicado pela presença de carbonatos (McQueen & Perkins, 1995) e de mica branca (Romberger, 1988) na mineralogia de alteração, ambos com ocorrência no Caxias-N e no Areal.

8.3 – Considerações sobre a gênese dos depósitos

No entendimento da gênese de depósitos hidrotermais, fatores como natureza e fontes das soluções mineralizantes, fonte do ouro e mecanismos de transporte e precipitação desse metal, devem ser levados em consideração (Romberger, 1988). Esses fatores serão investigados de acordo com discussões existentes na literatura, sempre que possível utilizando-se dos dados reunidos neste trabalho.

8.3.1 – Natureza e fonte dos fluidos hidrotermais

As características das soluções mineralizantes em vários estilos de depósitos auríferos têm sido investigadas através de dados experimentais, estudos de inclusões fluidas, isótopos estáveis e radiogênicos, geoquímica e por comparação com fluidos descarregados por sistemas geotermiais ativos, a partir dos quais são sugeridas fontes para os mesmos.

Uma análise de algumas revisões relativas aos modelos genéticos e fontes de fluidos hidrotermais auríferos (Perring *et al.*, 1987; Kerrich, 1989; Kyser & Kerrich, 1990; Ho *et al.*, 1992; Kerrich & Cassidy, 1994) mostra que fluidos com as características demonstradas pelo hidrotermalismo do Caxias e do Areal têm origem em geral profunda e podem ser produzidos tanto por magmatismo quanto por metamorfismo, podendo ainda haver alguma contribuição juvenil (mantélica).

Defensores das fontes magmáticas (Burrows *et al.*, 1986; Spooner, 1991) argumentam uma derivação do Au por partição entre fusões silicáticas e fluidos magmáticos aquo-carbônicos salinos, com base em relações espaciais (depósitos hospedados em suítes shoshoníticas/cálcio-alcalinas e TTG), estruturais, geocronológicas, isótopos estáveis e comparação com a composição de voláteis emitidos por vulcões modernos.

Salinidades baixas a moderadas nesses fluidos seriam explicadas por saturação inicial em H₂O e pelo nível de cristalização do plúton gerador dos fluidos (P>1kb), mais

profundo que típicos depósitos magmáticos como os pórfiros, que cristalizam em níveis mais rasos, gerando fluidos tardios mais salinos (McQueen & Perkins, 1995).

Por sua vez, os partidários dos modelos metamórficos, essencialmente os metalogenistas da escola australiana (por exemplo Powell *et al.*, 1991; Phillips, 1993), sugerem que o metamorfismo de seqüências do tipo *greenstone belts* libera grandes volumes de fluidos, cujas características químicas são governadas pelas assembléias minerais (tipos de rochas) envolvidas nas reações de desvolatilização. A dominância de rochas máficas seria responsável pela composição rica em CO₂ dos fluidos, enquanto que a baixa porosidade, combinada com a ausência de minerais ricos em halogênios nessas seqüências, asseguraria a sua baixa salinidade.

A associação espacial e temporal entre depósitos auríferos e intrusões félsicas, comumente observada, é justificada por esses autores segundo um arranjo termal, no qual a crosta inferior atingiria temperaturas máximas, permitindo a sua fusão parcial, com produção dos granitóides, enquanto que a mesocrosta liberaria fluidos gradativamente para níveis crustais mais rasos.

Outra observação retirada dessas revisões é o fato de que esses tipos de depósitos formam-se em ambientes complexos, onde desgaseificação mantélica, magmatismo, metamorfismo e deformação ocorrem de forma grosseiramente contemporânea, fluidos hidrotermais e intrusões se utilizam das mesmas estruturas para sua ascensão e onde a interação entre fluidos ascendentes e encaixantes diversas é inevitável, podendo afetar de várias maneiras a composição isotópica de dados elementos.

A natureza dos fluidos presentes nas mineralizações do Caxias e do Areal é incompatível com fonte a partir de águas meteóricas (superficiais), conatas ou de formação e marinhas, embora autores como Nesbitt (1990) sugiram a dominância dessas águas superficiais para a maioria dos sistemas de fluidos. Contudo, estas águas são em geral de elevada salinidade e/ou muito oxidadas e contém baixo CO₂ (Phillips, 1993).

Considerando-se o conjunto dos dados obtidos e os aspectos mencionados, sugere-se uma origem metamórfica para os fluidos dos depósitos estudados, em que H₂O e CO₂ foram produzidos por reações de desidratação e descarbonização, respectivamente, acompanhados da hidrólise de micas, anfibólios e feldspatos, que forneceram íons para a solução (Na, K, Ca, Cl, algum N). Adição de CH₄ e enriquecimento em N₂ ocorreu no sítio deposicional, por reação do fluido com material carbonoso presente em metassedimentos encaixantes da mineralização.

Envolvimento de fonte magmática não é descartado e pode até ser reforçado pela suíte de metais enriquecidos pelo processo hidrotermal, composta por W, Mo e Zn.

8.3.2 – Fontes do ouro

A princípio, o ouro não possui uma fonte específica privilegiada, sendo a ocorrência de um depósito fruto de condições especiais de enriquecimento desse metal em épocas e situações geológicas favoráveis. Sua média crustal é de apenas 2,5 ppb (Wedepohl, 1995) e estimativas para o manto mostram valores em torno de 1 ppb (Crocket, 1991). Segundo revisões de Tilling *et al.* (1973) e Crocket (1991), as rochas máficas tendem a ser um pouco mais ricas do que as félsicas, podendo refletir a origem mantélica das primeiras e participação de material crustal nas últimas, o que é contraditório. Ainda, rochas vulcânicas seriam algo mais enriquecidas do que as plutônicas e rochas vulcânicas pré-cambrianas seriam mais ricas do que as recentes. Segundo essa visão, o ouro seria derivado de grandes massas crustais, através de reações fluido-rocha (Romberger, 1988).

O ouro possui um isótopo natural, mas com meia-vida extremamente elevada, na faixa de trilhões de anos (Boyle, 1979), de modo que em geral é assumido que a proveniência desse metal seja a partir da mesma fonte em que se originaram os isótopos radiogênicos (Pb, Sr, Nd) que o acompanham no depósito mineral.

A composição isotópica do Pb de piritas associadas ao hidrotermalismo no garimpo Caxias, ocupa espaço entre as curvas de crescimento do manto e da crosta inferior, para o chumbo uranogênico, e próximo à curva da crosta superior, para o chumbo toriogênico (figura 4.4), segundo critérios de Zartman & Doe (1981). Esse dado, que parece sugerir fonte profunda para o chumbo, com envolvimento de materiais crustais mais rasos, serve apenas como uma sugestão e deve ser visto com bastante cautela, pois é um dado isolado, sem elementos para comparação (ver também problemas que afetam a composição isotópica do chumbo no capítulo 4).

8.3.3 – Complexação e condições de transporte do ouro

Fluidos hidrotermais são soluções eletrolíticas multicomponentes contendo espécies que podem formar complexos estáveis com o ouro, que o transportam de sua área fonte até um sítio deposicional em algum ponto da crosta (Seward, 1991).

Os principais ligantes, transportadores do ouro e outros metais, são complexos de cloro e de enxofre reduzido. Outras espécies menos efetivas ou menos estudadas incluem os complexos de As, Sb, Te, CN, NH₃, OH⁻, entre outros (Romberger, 1990; Seward, 1991; Tossell, 1996).

O transporte do ouro como complexo de cloro AuCl₂⁻, requer altas concentrações do halogênio (alta salinidade), baixo pH (<4,5), alta atividade de oxigênio, baixas concentrações de H₂S no fluido e temperaturas elevadas (Shenberger & Barnes, 1989; Hayashi & Ohmoto, 1991). Essas características são mais apropriadas aos sistemas magmáticos (Romberger, 1988) e ao transporte de metais base.

Já em condições mais reduzidas, de salinidades baixas a moderadas (pH mais próximo da neutralidade), de conteúdos de H_2S moderados a altos e temperaturas na ordem de 200 a 350°C, o ouro tende a ser transportado por complexos reduzidos de enxofre. Outras características do ouro, como seu grande raio iônico, alta polaridade e facilidade de deslocar elétrons na orbital externa, também favorecem sua ligação preferencial ao enxofre reduzido (Seward, 1988). Entre esses ligantes, o $Au(HS)_2^-$ domina sob condições de pH neutro (Seward, 1973; Romberger, 1988; Hayashi & Ohmoto, 1991; Benning & Seward, 1996; Tossell, 1996), o $HAu(HS)_2^0$ em valores de pH um pouco menores do que 5,5 (Hayashi & Ohmoto, 1991) e o $Au(HS)^0$ também em pH bem menor e com baixos conteúdos de enxofre (Shenberger & Barnes, 1989; Benning & Seward, 1996).

A presença dos sulfetos pirita e esfalerita na assembléia de alteração do microtonalito Caxias e a abundância de pirita nos xistos do Caxias-S, bem como sua ocorrência no Areal, demonstra que o H_2S (ou o HS^-) foi um componente importante do fluido mineralizante, mesmo que esse composto não tenha sido detectado pela espectroscopia microRaman. Essa suposição, as características composicionais, a temperatura de formação mostradas pelas inclusões fluidas e o baixo conteúdo de metais base na alteração hidrotermal, sugerem que o ouro do Caxias e do Areal foi transportado sob a forma de complexo reduzido de enxofre e que esse complexo pode ter sido tanto o $HAu(HS)_2^0$ quanto o $Au(HS)_2^-$.

Indo mais adiante, visto que a deposição do ouro deve ter acontecido sob condições de $fO_2 - fS_2$ próximas ao limite entre os campos de estabilidade da pirita e da clorita (figura 8.2) e de acordo com as estimativas de pH, o último complexo é ainda mais provável (figura 8.3).

Dada a presença de N_2 nos fluidos, a influência do complexo de amônia $Au(NH_3)_2^+$ poderia ser sugerida. Entretanto, os conteúdos desse composto são em geral baixos (<3 moles%, quantidades maiores devem refletir infiltrações no sítio deposicional) e não há dados termodinâmicos disponíveis para altas temperaturas (Seward, 1991), de sorte que é difícil a avaliação de sua influência.

8.3.4 – Mecanismos de precipitação do ouro

Os complexos que transportam os metais são estáveis dentro de condições químicas e termodinâmicas limitantes. A estabilidade dos complexos e a solubilidade do ouro e outros metais são controladas pela temperatura, pressão, pH, atividades (ou fugacidades) de oxigênio e enxofre e composição do fluido. Modificações nesses parâmetros físico-químicos levam à precipitação dos metais. É difícil avaliar o efeito de cada um desses parâmetros isoladamente, pois não são variáveis independentes, agindo provavelmente em conjunto.

Entre os mecanismos de precipitação do ouro, os mais efetivos são a oxidação ou redução do fluido e a queda na atividade do H_2S , seguidos por variação no pH. Temperatura e pressão têm efeitos menos importantes.

Por último, os processos que produzem esses efeitos são quase que invariavelmente interações fluido-rocha, mistura de fluidos e separação de fases. Redução do fluido se dá por reação deste com encaixantes ricas em material carbonoso ou em minerais de Fe. Oxidação ocorre por mistura com fluidos mais oxigenados, contato com hospedeiras que contém minerais oxidados (magnetita, hematita) e até por separação de fases. Queda na atividade do H_2S é dada pela precipitação de sulfetos, diluição (mistura), oxidação ou separação de fases. Variações de pH podem ocorrer por reações de hidrólise (por exemplo, sericitização de feldspatos) e de carbonatização, que provocam perdas, respectivamente, de H^+ e CO_2 por parte do fluido, ou por separação de fases imiscíveis, onde há perda de CO_2 (Romberger, 1988; Shenberger & Barnes, 1989; Hayashi & Ohmoto, 1991; Seward, 1991; Benning & Seward, 1996).

Com relação às mineralizações auríferas do Caxias (setores norte e sul) e do Areal, as seguintes características e processos puderam ser identificados:

- a) existência de um processo de heterogeneização de fluidos, provavelmente por separação de fases, conforme mostrado pelo estudo de inclusões fluidas;
- b) extensa piritização e cloritização das encaixantes e hospedeiras da mineralização nos dois setores;
- c) forte sericitização dos plagioclásios e carbonatização do microtonalito Caxias e do Granito Areal e sericitização e epidotização dos xistos do Caxias-S;
- d) disseminações de magnetita restritas ao Caxias-S e localmente ao Areal;
- e) possível existência de matéria carbonácea nos xistos do Caxias-S, conforme sugerido pela presença de metano e enriquecimento em N_2 nas inclusões fluidas desse setor;
- f) alto teor de Fe no microtonalito.

Considerando que efeitos de T, P e pH são menos importantes (Romberger, 1990), as evidências acima sugerem que pelo menos três mecanismos concorreram para a deposição do ouro no garimpo do Caxias: separação de fases (com ou sem resfriamento), redução da atividade do H_2S (por sulfetização da encaixante e/ou separação de fases) e redução do fluido (queda de fO_2 por rebaixamento de T, P e XCO_2 , e/ou por reação com encaixantes ricas em ferro ou material orgânico). Oxidação do fluido, como poderia ser sugerido pela presença de magnetita no Caxias-S, não encontra outros elementos para reforçar a hipótese e a própria presença desse mineral pode ser resultado de evento posterior, não relacionado com a deposição do ouro. Inclusive os baixos valores de fO_2 indicam que não houve contato com fluidos mais oxigenados.

Conforme foi discutido no estudo de inclusões fluidas, a separação de fases pode-se dar por descompressão e/ou resfriamento, mudança composicional por reação com encaixante ou por mistura.

Embora não possa ser descartada, não foram encontrados elementos que caracterizem mistura. Separação de fases por queda de temperatura e/ou pressão pode levar à redução da atividade do enxofre (Shenberger & Barnes, 1989) e, portanto, à desestabilização do complexo e precipitação do ouro. Entretanto, a separação de fases isoladamente pode não provocar a deposição do ouro devido ao concomitante aumento no pH (Drummond & Ohmoto, 1985).

Uma alternativa seria a mudança composicional por reação com a encaixante. Efetivamente a reação com as rochas encaixantes está bem marcada tanto no Caxias-N quanto no sul. No microtonalito há forte sulfetização (precipitação de pirita e esfalerita) e cloritização, além de carbonatização (que provoca a diminuição de X_{CO_2} no fluido), enquanto que no Caxias-S há também piritização e sulfetização, além da reação com material carbonoso. Todas essas reações provocam redução na atividade do enxofre e queda de fugacidade de oxigênio (redução do fluido), podendo levar também à separação de fases, todos mecanismos efetivos de desestabilização de complexos e de precipitação do ouro.

Pode-se ainda aventar a possibilidade de que a separação de fases tenha realmente ocorrido por queda de T e/ou P, com concomitante interação com as encaixantes, provocando os mesmos efeitos descritos no parágrafo anterior.

Não há, portanto, como provar se a imiscibilidade foi o agente que provocou os demais processos, se ocorreu simultaneamente ou se foi induzida por eles. Todavia, qualquer que seja o caso, teve participação importante no processo de mineralização.

Com relação à piritização e à cloritização das encaixantes/hospedeiras, a figura 8.2 mostra claramente a diminuição da solubilidade do ouro em condições de $f_{O_2} - f_{S_2}$ próximas ao limite entre os campos de estabilidade da pirita e clorita, quando esse metal é transportado como complexo reduzido de enxofre, o que favorece largamente a sua precipitação sob essas condições.

Ainda com respeito à imiscibilidade, é sabido que o CH_4 tende a expandir o campo de atuação desse processo (Crawford & Hollister, 1986; Samson *et al.*, 1997), o que talvez explique o maior volume de alteração hidrotermal no Caxias-S e seu maior apelo econômico, embora esse fenômeno possa ser também devido à maior permeabilidade dos xistos.

Assim, entende-se que separação de fases, redução da atividade de H_2S por precipitação de pirita e esfalerita e redução do fluido por reações diversas com as encaixantes tenham contribuído em maior ou grau para a deposição do ouro no garimpo Caxias.

Para o garimpo Areal vale raciocínio semelhante, entretanto com a exclusão da cloritização da encaixante, bem como a reação com material carbonoso, o que mostra que sulfetização e separação de fases foram preponderantes e que se houve queda de fO_2 , essa se deu por rebaixamento de temperatura ou pressão.

8.4 – Modelo e classificação dos depósitos

Depósitos auríferos como os do Caxias e Areal, constituídos por disseminações ou veios e vênulas de quartzo em zonas de cisalhamento rúptil a rúptil-dúctil, hospedados em rochas metamórficas de fácies xisto verde e em granitóides, gerados a partir de fluidos aquo-carbônicos de baixa salinidade, com temperaturas e pressões de formação entre 200 e 400°C e 1 e 4 kb, têm sido relatados em terrenos de idade Arqueana a Fanerozóica e descritos como depósitos mesotermiais ou tipo *lode*. Extensas revisões sobre esses depósitos são encontradas em Colvine *et al.* (1988), Groves & Foster (1991), Nesbitt (1991), Kerrich & Cassidy (1994), Robert & Poulsen (1997), além de estudos regionais mais específicos, como os de Goldfarb *et al.* (1988), de Ronde *et al.* (1991), Xavier (1991), Milési *et al.* (1992), Foster & Piper (1993), Oberthür *et al.* (1994), Klemd *et al.* (1996), Poutiainen & Grönholm (1996), Vinyu *et al.* (1996) e Murphy & Roberts (1997).

Uma comparação com depósitos mesotermiais arqueanos a fanerozóicos (tabela 8.1) demonstra similaridades entre esses e as mineralizações estudadas neste trabalho, em quase todos os níveis, incluindo aí as mineralizações do Cráton Oeste Africano.

Mineralizações dessa classe têm sua gênese ligada a fluidos produzidos em profundidade através do metamorfismo de seqüências vulcano-sedimentares com maior ou menor contribuição de fluidos derivados de magmatismo granítico contemporâneo e o papel das estruturas regionais (falhas e zonas de cisalhamento) é fundamental. As mesmas servem como o corredor para o transporte focalizado de fluidos a partir dos níveis mais inferiores da crosta, onde são gerados, até porções mais rasas, onde são depositados em estruturas ativas menores (Eisenlohr *et al.*, 1989; Hodgson, 1989), em sítios estruturais/litológicos favoráveis, freqüentemente por reação com rochas encaixantes de composição adequada (ricas em Fe e/ou matéria carbonácea).

É reconhecido que esse tipo de depósito pode ser gerado em todo espectro de profundidade dentro da crosta, o que levou Groves (1993) a estabelecer o modelo de crosta contínua (*crustal-continuum model*), pelo menos para os depósitos auríferos tardi-arqueanos, em que sistemas hidrotermais gigantes, de escala crustal, atuariam na formação desses depósitos. Como alternativa, Robert & Poulsen (1997) sugerem a deposição do ouro em níveis crustais variáveis, em diferentes épocas e por processos distintos, durante episódios sucessivos de soterramento, soerguimento e deformação, concentrados em áreas tectonicamente ativas.

Tabela 8.1: Comparação entre os depósitos Caxias e Areal e mineralizações mesotermiais de várias idades e localizações. *Lodes* arqueanos (Colvine *et al.*, 1988; Groves & Foster, 1991; Ho *et al.*, 1992); *lodes* fanerozóicos (Nesbitt, 1991); Paleozóico da Zona Ibérica Central (Murphy & Roberts, 1997); Paleoproterozóico da Finlândia (Poutianien, 1993; Poutianien & Grönholm, 1996); Paleoproterozóico do Cráton Oeste Africano: Burkina Faso (Klemd *et al.*, 1996; Klemd & Ott, 1997), Ashanti e Prestea (Schwartz *et al.*, 1992; Hammond & Shimazaki, 1994; Oberthür *et al.*, 1994; Schmidt Mumm *et al.*, 1997); Paleoproterozóico do Cráton São Francisco: Fazenda Brasileiro e Maria Preta (Xavier, 1991).

	lodes arqueanos	lodes fanerozóicos	Zona Ibérica Central (Herciniano)	Finlândia (Escudo Svecofeniano)	Burkina Faso (Birimiano)	Ashanti/Prestea (Birimiano)	Fazenda Brasileiro/Maria Preta	Caxias/Areal
composição	H ₂ O CO ₂ (5 a 30%) CH ₄ (< 5%)	H ₂ O CO ₂ (5 a 20%) (CH ₄ , N ₂)	H ₂ O CO ₂ (1 a 20%) CH ₄ N ₂	H ₂ O CO ₂ (< 30%) CH ₄ (< 1%) N ₂	H ₂ O CO ₂ CH ₄ (< 5%) N ₂ (< 11)	H ₂ O CO ₂ (13 a >90%) CH ₄ (< 10%) N ₂ (5 a 30%)	H ₂ O CO ₂ (11 a 40%) CH ₄ (< 1%) N ₂ (< 8%)	H ₂ O CO ₂ (6 a 45%) N ₂ (< 3%)
% NaCl equiv,	< 6	< 5	< 5	< 7	< 5	< 8	< 6	≈ 5
T (°C)	200 - 400	250 - 350	150 - 350	270 - 380	160 - 323	270 - 450	360 - 420	260 - 310
P (kb)	1 - 4,5	> 1		0,7 a 2,8		1 a 5	2 a 4,1	1,3 a 4,6
pH	5,2 - 6,8					5,4	≈ 5,5	5 a 7
log <i>f</i> O ₂	-29,7 a - 37					-24,3 a -34,8	-28 a -31	-29,8 a -34,2
densidade	0,7 a > 1,0			0,7 a 1,0	0,28 a 1,13	0,6 a 1,2	0,6 a 1,0	0,7 a 1,0
hidrotermalismo	carb,ser,alb,clo	carb,alb,ser,clo,	carb,alb	ser,clo	clo,carb,ser	carb,clo	carb,ser,clo	clo,carb,ser,ep
mineralogia	py,po,aspy	aspy, py, gal, sph	py,aspy	aspy,löl,po,py, gal,sph,capy	aspy,py	aspy,py,po	aspy,py,po,sph	py (sph)
química	B,W,Sb,Te,Mo,As	Ag,Sb,As,W,Hg, Bi,Mo,Pb,Cu,Zn, Ba	As,Sb,Mo	Te		As, S		As, Sb, Mo
encaixante	metassedimentos metavulcânicas BIF granitóides	sedimentos vulcânicas plutônicas (fc. Xisto Verde)	metassedimentos granitóides (fc. Xisto Verde)	xistos	dacito	metassedimentos	metassedimentos metavulcânicas	granitóides xistos (fc. Xisto Verde)
estrutural	zonas cisalham	estrut subsidiária	falhas	zonas cisalham	zonas cisalham.	zonas cisalham	zonas cisalham	Zonas cisalham
idade (relação ao metamorfismo e deformação)	tardio	tardio na orogênese (pós- metam/deform)	sin a pós metamorfismo	sin a tardi- deformacional		tardio	tardio	tardio
fonte fluidos	metamórficos (± magmáticos ± mantélicos)	metamórficos (± meteórficos)	metamórficos	metamórficos + magmáticos		metamórficos (± magmáticos)	metamórficos (± magmáticos ± mantélicos)	metamórficos (± magmáticos)
amb. tectônico	greenstone belt	margem cont. arco de ilha		greenstone belt arco de ilha cont.		greenstone belt	greenstone belt (bacia trás-arco)	≈ greenstone belt

O fato de que as mineralizações ocorrem com estilos deposicionais e características composicionais de fluidos similares nos diferentes níveis crustais, levou a um questionamento sobre a utilização do termo mesotermal para sua classificação (Gebre-Mariam *et al.*, 1993), uma vez que as condições de P-T são obviamente diferentes para depósitos formados a, por exemplo, 3, 10 e 20 km de profundidade. O uso da classificação epitermal, mesotermal e hipotermal, em função de profundidades, também se mostrou inadequada, já que epitermal é um termo arraigado na literatura para descrever mineralizações em níveis crustais rasos associadas a vulcanismo e plutonismo epizonal, classe de depósito totalmente diferente da dos depósitos tipo *lode*. Isso levou a uma nova proposição de nomenclatura, baseada na profundidade de formação (Gebre-Mariam *et al.*, 1995), em que depósitos epizonais formam-se nos primeiros seis quilômetros da crosta, em temperaturas entre 150 e 300°C, 0,5 a 1,5 kb de pressão, sob condições metamórficas de fácies xisto verde baixo ou menor; depósitos mesozonais são gerados entre 6 e 12 km, sob temperaturas entre 300 e 475°C, pressões de 1,5 a 3 kb e no fácies xisto verde a anfibolito baixo, enquanto que os depósitos hipozonais formam-se em profundidades maiores do que 12 km, sob temperaturas e pressões entre 475 e 700°C e 3 e 6 kb, em fácies anfibolito a granulito baixo.

De acordo com essa visão, os depósitos do Caxias e Areal reúnem características que os enquadram parcialmente na categoria mesozonal (condições de pressão, profundidade e fácies metamórfico) e parcialmente na categoria epizonal (temperatura de formação).

A geração de um depósito aurífero se dá em resposta a um conjunto de mecanismos e processos envolvendo concentração, transporte e deposição do ouro, que devem ser vistos em função dos fenômenos magmáticos, metamórficos e tectônicos com os quais se relaciona a mineralização (Foster, 1996).

A observação em escala planetária das características de depósitos tipo *lode* de qualquer idade (que incluem o Caxias e Areal), mostra que estes associam-se espacial e temporalmente a episódios de magmatismo, metamorfismo, deformação e acreção crustal, portanto a processos orogênicos, podendo ser sincrônicos ou, principalmente, tardios em relação à evolução desses processos (Colvine *et al.*, 1988; Milési *et al.*, 1992; Groves, 1993; Kerrich & Cassidy, 1994, Miller *et al.*, 1994). Isso levou Groves *et al.* (1997) à proposição de uma classificação unificada para esses depósitos, reunindo-os sob a simples denominação de *orogênicos*, sugerindo ainda a manutenção da terminologia epi, meso e hipozonal proposta por Gebre-Mariam *et al.* (1995).

A verificação da relação temporal entre os depósitos e fases mais tardias da evolução das orogêneses (tardi a pós-orogênicos), fez com que adquirissem expressão idéias que vêm demonstrando com alguma segurança a associação de épocas metalogenéticas importantes às fases colisional e/ou de cratonização dos terrenos (Colvine

et al., 1988; Foster & Piper, 1993; Kerrich & Cassidy, 1994; Kent *et al.*, 1996; Vinyu *et al.*, 1996).

Mais amplamente, depósitos orogênicos de ouro estariam relacionados a ciclos de formação de supercontinentes (Barley & Groves, 1992), que envolveriam períodos de alto fluxo térmico global, movimentação rápida de placas, agregação e estabilização de grandes massas continentais. Nesse sentido, três grandes períodos na história geodinâmica da Terra conteriam as províncias metalogenéticas mais importantes: final do Arqueano, Paleozóico inferior e o Meso-Cenozóico. Esses períodos corresponderiam a épocas de ocorrência de processos acrescionários do tipo Cordilheirano (orogênese acrescionária ou periférica), com interações entre placas continentais e oceânicas. Orogenias colisionais, ou internas, envolvendo continentes, apresentariam estilos de mineralização similares mas com uma metalogenia mais pobre (Barley & Groves, 1992; Kerrich & Cassidy, 1994; Groves, *et al.*, 1997). A diferença entre as duas seria a presença de sistemas hidráulicos profundos em orogenias externas, enquanto que as internas apresentariam sistemas menores, mais rasos e menos conectados (Kerrich & Cassidy, 1994).

Nessa concepção, as mineralizações do Caxias e Areal estariam ligadas às fases finais de agregação de massas que levaram à formação do supercontinente Atlantica (Rogers, 1996) por volta de 2,0 Ga, envolvendo os crátons Amazônico, São Francisco, São Luís e Oeste Africano, entre outros. Os modelos tectônicos para os crátons São Luís e Oeste Africano, entretanto, são ainda controversos e não conclusivos (vide capítulos 2 e 3).

8.5 – O papel do microtonalito Caxias

A associação espacial e freqüentemente temporal entre corpos intrusivos sin a tarditectônicos de pequeno porte e mineralizações do tipo *lode* é descrita como muito comum nos crátons tardiarqueanos do Canadá (Colvine *et al.*, 1988), Zimbabwe (Vinyu *et al.*, 1996) e da Austrália (Perring *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 1993), mas é incomum no Paleoproterozóico. Essas intrusões englobam rochas félsicas a intermediárias, porfíricas a equigranulares, além de rochas subsaturadas em sílica e possuem um caráter tardio, ocorrendo entre 10 a 40 Ma após o término do vulcanismo cálcio-alcálico dos *greenstone belts*.

Essas rochas são em geral largamente indeformadas, mas tendem a ocorrer em zonas de deformação, nas próprias estruturas que contêm depósitos auríferos e muitas vezes são cortadas localmente por zonas de cisalhamento rúptil-dúctil estreitas, também hospedeiras de mineralizações.

Apesar da clara associação espacial e, às vezes, temporal, o relacionamento genético dessas intrusões menores com a mineralização aurífera é controverso. Colvine *et al.* (1988) descartam ligação genética com base em diferenças de idade, onde as mineralizações seriam tardias em relação ao posicionamento dos plútons. Perring *et al.*

(1991) também descartam a ligação genética e visualizam essa associação, assim como Powell & Phillips (1991), como a expressão de evento tectono-termal profundo, em que magmatismo e mineralizações ocupam as mesmas estruturas para sua colocação. Já Wang *et al.* (1993) sugerem envolvimento genético pelo menos em escala provincial, atribuindo aos granitóides ou a suas fontes, a origem do chumbo presente nos fluidos mineralizantes.

Não há elementos suficientes para assegurar ou descartar uma ligação genética entre o microtonalito Caxias e a mineralização aurífera nele contida, bem como a da hospedada nos xistos vizinhos. Em bases essencialmente geocronológicas essa rocha é entendida como uma intrusão tardia dentro do evento magmático e metamórfico que gerou as rochas hospedeiras das mineralizações auríferas do Cráton de São Luís, e está afetada por zona de cisalhamento rúptil-dúctil localizado que contém a mineralização, sendo essa zona entendida como uma estrutura ativa sinmineralização, ou, pelo menos, penecontemporânea à mesma, dadas as características já descritas dos veios de quartzo.

A composição isotópica das piritas sugere, com reservas, uma fonte profunda com possível envolvimento de material crustal superior, enquanto que as características dos fluidos mineralizantes e a tipologia geral do depósito, quando comparadas com as de mineralizações semelhantes descritas na literatura, apontam para uma gênese a partir de fluidos metamórficos.

Sugere-se, pelo exposto acima, uma dificuldade em se associar os fluidos mineralizantes a fluidos produzidos pelo microtonalito, embora esse possa ter contribuído com elementos para o fluido ou para o minério, por reações diversas com soluções de derivação externa, no sítio de deposição do ouro.

8.6 – Implicações para exploração

O Cráton de São Luís constitui-se basicamente de largas áreas de granitóides e ocorrências subordinadas de rochas supracrustais com características, guardadas algumas ressalvas, que lembram seqüências do tipo *greenstone belt*. Isso já traz uma importância intrínseca, visto que esse ambiente é favorável a uma metalogenia aurífera, especialmente para depósitos mesotermiais.

Neste item, os dados reunidos ao longo do trabalho serão avaliados sob o ponto de vista de seu significado para a exploração de depósitos similares dentro dos limites do Cráton de São Luís.

8.6.1 – Litotipos

Em princípio qualquer tipo litológico pode hospedar as mineralizações. Todavia, observa-se largamente que alguns tipos de rocha são mais reativas com respeito a fluidos hidrotermais, entre as quais incluem-se aquelas mais ricas em Fe, ou de alta razão

Fe/(Fe+Mg), como rochas máficas e formações ferríferas (Groves & Foster, 1991), além de granitóides com composição mais tonalítica ou granodiorítica.

Considerando os dois garimpos estudados e os demais visitados, é marcante a maior envergadura do garimpo Caxias. Nesse local as hospedeiras são efetivamente rochas ricas em Fe, tanto o microtonalito quanto os clorita-biotita xistos, enquanto que as ocorrências do Granito Areal, um granito mais evoluído, e dos tufos ácidos a intermediários do garimpo Pedra de Fogo, são expressivamente menos importantes, pelo menos dentro do estágio atual de conhecimento que se possui sobre essas mineralizações.

Os xistos representam potencialidade ainda maior, por várias razões: entre eles há xistos derivados de protólitos máficos (mais reativos que os sedimentares); por serem rochas mais permeáveis, permitem maior acesso aos fluidos, gerando um maior volume hidrotermalizado; pela existência de matéria carbonácea associada aos xistos, agindo como barreira geoquímica que favorece a deposição de metais pela desestabilização dos complexos transportadores, além de aumentar o campo de atuação dos processos de imiscibilidade de fluidos, provocando também a deposição de metais

8.6.2 – Aspectos estruturais e metamórficos

As estruturas têm papel fundamental na gênese das mineralizações auríferas, atuando como conduto para o transporte das soluções hidrotermais e controlando a colocação e geometria dos corpos de minério.

A região estudada não possui feições deformacionais expressivas. Entretanto, trabalhos regionais (Pastana, 1995; Gorayeb & Abreu, 1996) reconheceram várias zonas de cisalhamento de pequeno porte, de caráter rúptil a dúctil, afetando os granitóides das suítes Tromai e Rosário, portando mineralogia que indica condições deformacionais em fácies xisto verde. Essas zonas não têm um controle preferencial no que se refere à orientação.

A observação de que a maioria dos depósitos mesotermiais forma-se na região crustal de transição entre os domínios deformacionais rúptil e dúctil, sob condições metamórficas de fácies xisto verde dominante, tornam essas zonas mais favoráveis, inclusive pelo alargamento das mesmas em profundidade e pela maior permeabilidade, propiciando maior envolvimento e disseminação de fluidos.

8.6.3 – Geoquímica

Por se tratar de uma região amplamente lateritizada e com carência de afloramentos, a geoquímica da alteração supergênica deve ter um papel preponderante na prospecção e até no mapeamento de unidades. Os processos de lateritização promovem redistribuição e diferenciação química do ouro e de outros elementos ao longo do perfil intempérico, de forma que é fundamental o reconhecimento do nível do perfil em que se está realizando a

amostragem (Costa, 1993). Segundo essa concepção, mesmo valores baixos ou negativos de determinados elementos podem ser significativos.

Na área estudada os perfis encontram-se truncados no nível do saprólito e, no caso deste trabalho, além de rochas sãs, foram trabalhadas as partes mais profundas desses saprólitos, já próximas à rocha-mãe, com estruturas e às vezes mineralogia bem preservadas. Nesse nível, segundo o entendimento de Costa (1993), as concentrações de ouro são bastante semelhantes às do protólito, mas tendem a cair até cerca de um terço do valor original à medida em que se sobe no perfil.

Nas áreas do Caxias e Areal, além do ouro, os elementos As, Ba, W, Zn e Mo mostraram, com variações locais, ser os elementos mais promissores para a prospecção. Deve-se prestar atenção também nos elementos V, Cr, Co e Ni, que sugerem a existência de xistos ortoderivados e, quando em concentrações mais altas, podem indicar a presença de mineralização. Outro elemento que merece observação é o antimônio, mas pelo seu sinal negativo, pois aparentemente mostra uma correlação negativa com o ouro, exceto no Areal, onde encontra-se enriquecido.

Vale a pena lembrar que, em se tratando de depósitos estruturalmente controlados, com truncamento do perfil de alteração na região do saprólito, o que indica pequena dispersão lateral (halo secundário mimetiza o primário), anomalias alongadas e estreitas devem ser esperadas.

Em termos litoquímicos, o estudo da alteração hidrotermal mostrou enriquecimento em K_2O , CO_2 , e S, além de H_2O , alguns desses efeitos refletidos na perda ao fogo, devendo-se estar atentos também a esses elementos.

8.6.4 – Inclusões fluidas

O estudo de inclusões fluidas não é uma técnica difundida na prospecção de depósitos minerais, mas sim no estudo de sua gênese. Alguns trabalhos, contudo, vêm mostrando sua potencialidade como ferramenta exploratória (Ho *et al.*, 1987; Khin Zaw *et al.*, 1994). Segundo Lattanzi (1994), a própria ocorrência de inclusões fluidas, sugerindo que volumes de rochas estiveram em contato com fluxo de fluidos, já pode representar indício de mineralização. A distinção entre veios de quartzo estéreis e auríferos também já foi verificada, pelo menos em escala de depósitos (Sherlock *et al.*, 1993; Mavrogenes *et al.*, 1995; Klemd & Ott, 1997).

O reconhecimento geral de que depósitos mesotermiais são intimamente associados a fluidos ricos em CO_2 e dada a característica ausência de variações detectáveis nas condições físico-químicas desses depósitos, pelo menos numa distância vertical de 200 m (Ho *et al.*, 1990), abre-se um espaço para a realização de estudos orientativos, qualitativos, que podem indicar potencialidade. Um estudo relativamente rápido em laboratório pode

levar à verificação da presença de inclusões ricas em CO₂, bem como à sugestão de processos como imiscibilidade, que reconhecidamente favorecem a precipitação de metais.

A observação da presença de metano em inclusões é também importante, visto que a ocorrência desse composto em depósitos mesotermiais tende a estar associada a quartzo de veios hospedados em metassedimentos portadores de matéria carbonácea, como é o caso do Caxias-S, fato também sugerido por Ho *et al.* (1990).

Outra técnica de laboratório, já testada, é a crepitemetria (monitoramento óptico ou acústico do vazamento súbito e explosivo de inclusões fluidas submetidas a aquecimento), na qual, numa comparação feita por Mavrogenes *et al.* (1995), os picos ou campos de variação da crepitação coincidiram com os intervalos de variação de temperaturas de homogeneização de inclusões aquo-carbônicas, previamente reconhecidas como associadas à mineralização, e são ausentes em veios estéreis.

Técnicas qualitativas de campo também são conhecidas, como a do esmagamento, em que fragmentos de quartzo de veio imersos em óleo mineral são esmagados, liberando os fluidos contidos nas inclusões, que se expandem pela liberação da pressão. A quantidade de bolhas liberadas depende, entre outros, de fatores como a quantidade de inclusões presentes no quartzo, que por sua vez é função do volume de fluido que percolou quando da cristalização do mineral hospedeiro. É uma técnica útil para identificar potencialidade e na delimitação de halos hidrotermais, pois uma maior produção de bolhas deve estar associada a locais mais alterados hidrotermalmente (Diamond & Marshall, 1990).

Devido às diferenças composicionais (fases gasosas, salinidades) existentes entre depósitos geneticamente distintos, o estudo de fluidos pode sugerir também, os possíveis tipos de depósitos em uma região (Lattanzi, 1994).

Em suma, estudos de inclusões fluidas podem ser utilizados na fase de prospecção táctica, especialmente em áreas desprovidas de afloramentos, como regiões de floresta tropical e em terrenos profundamente intemperizados, onde técnicas convencionais de mapeamento de alteração hidrotermal não podem ser usadas (Mavrogenes *et al.*, 1995; Klemd & Ott, 1997), o que é o caso de maior parte da Amazônia.

9 – SUMÁRIO DAS CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O objetivo maior perseguido neste trabalho foi a caracterização das condições de formação das mineralizações auríferas dos garimpos Caxias e Areal. Estudos de campo, petrográficos, geoquímicos, geocronológicos e de fluidos foram as ferramentas utilizadas para a obtenção desse objetivo, assim como comparação com depósitos similares descritos na literatura. A principal contribuição deste estudo reside no fato de ser o primeiro trabalho a buscar informações sobre a gênese de mineralizações auríferas no Cráton de São Luís, trazendo um aporte inédito de dados, sendo as principais observações e conclusões obtidas relacionadas abaixo.

9.1 – Sumário das conclusões

1. A mineralização do garimpo Caxias encontra-se associada a uma zona de cisalhamento rúptil-dúctil N25E;80NW de pequena espessura e a seu envelope hidrotermal, tendo como encaixantes diferentes litotipos. No setor norte do garimpo (Caxias-N) ocorre um pequeno corpo intrusivo de dimensões exatas desconhecidas (dique, *sill*, pequeno *stock*), constituído por um microtonalito equigranular hidrotermalizado, recortado por venulações de quartzo centimétricas e descontínuas. A cloritização dos minerais máficos é o efeito principal da alteração hidrotermal, juntamente com carbonatização e epidotização (alteração propilítica), além de piritização generalizada e disseminações subordinadas de esfalerita. No setor sul (Caxias-S) ocorrem xistos diversos (quartzo-sericita xistos, clorita-biotita xistos) fortemente hidrotermalizados e intemperizados em intensidades variáveis, contendo disseminações de pirita e alguma magnetita. Ocorre venulação multidirecional de quartzo, de espessura milimétrica a centimétrica. Neste setor, xistos com foliação N40W;75NE também contém mineralização.

2. A deformação intensa é extremamente localizada, restrita aos estreitos domínios das zonas de cisalhamento. Fora dessas zonas os litotipos apresentam evidências petrográficas de deformação apenas incipiente.

3. No garimpo Areal a mineralização está contida num estreito halo hidrotermal que circunda veios decimétricos e subparalelos de quartzo, encaixados em sieno a monzogranitos hidrotermalizados e não deformados. Sericitização, carbonatização e piritização são os principais efeitos observados.

4. Quimicamente, o microtonalito caracteriza-se por ser rico em Fe_2O_3 , pobre em K_2O e pelo seu caráter metaluminoso. O comportamento dos elementos de terras raras e elementos incompatíveis (LILE e HFSE) mostra algumas similaridades com os padrões desses

elementos na unidade regional dominante, o Tonalito Cândido Mendes e com granitóides eburneanos do Cráton Oeste Africano, sendo essas assinaturas semelhantes às de granitóides relacionados a subducção em arcos vulcânicos modernos. O granitóide Areal, por sua vez, tem caráter peraluminoso e mais evoluído, similar a granitóides sincolisionais.

5. Os xistos do Caxias-S foram caracterizados como uma seqüência em que se alternam componentes orto e paraderivados. Os baixos conteúdos em ETR e Zr, os altos teores de V, Cr, Co e Ni, a paragênese anfibólio+plagioclásio+epidoto+carbonato em fragmentos de rochas máficas metamorfizadas e pouco deformadas ocorrendo associados a alguns dos xistos, sugerem lavas máficas como protólitos de desses xistos, intercaladas às camadas pelítico-psamíticas.

6. O hidrotermalismo caracterizou-se no Caxias-N pela introdução de K_2O , CO_2 , H_2O e S, além da silicificação, mostrada pela venulação de quartzo, e pela potassificação e sulfetação no Areal. No Caxias-S, devido à falta de protólitos não hidrotermalizados, essa avaliação não foi possível, mas por comparação com o setor norte desse garimpo, houve certamente adições maciças de H_2O e S. A sílica presente nos veios de quartzo, pode ter tanto origem externa quanto a partir de sua redistribuição nas rochas originais, por hidrotermalismo e deformação. A primeira sugestão é, contudo, mais plausível, havendo maiores evidências em seu favor.

7. Entre o conjunto de elementos que acompanharam a deposição do ouro, As, Sb, Mo e algum Br mostraram enriquecimento no Areal, enquanto que As, Ba, W, Zn e Mo foram enriquecidos no Caxias, com variações locais em função das encaixantes. Nesse garimpo, o antimônio apresenta sinal baixo e correlação negativa com o ouro. No setor sul, além dos elementos acima, Co, Cr e Ni apresentam também altas concentrações, indicando não só o protólito básico, mas a própria mineralização. Esse grupo de elementos, além do próprio ouro, são os indicados para a prospecção em domínios similares aos estudados, dentro dos limites do Cráton e São Luís.

8. Dados geocronológicos obtidos pelo método de evaporação de Pb em zircões forneceram uma idade mínima de cristalização e colocação do microtonalito Caxias por volta de 1982 ± 6 Ma. Razões iniciais dos isótopos de Sr apontam para uma origem no manto pare esse elemento, com posterior envolvimento crustal. A unidade regional dominante, Suíte Tromai, possui idades Rb-Sr em torno de 2000 Ma e K-Ar em torno de 1945 Ma, similares às existentes para outros granitóides do Cráton de São Luís a ela correlacionáveis, como Tracuateua, Mirasselas e Rosário, enquanto que as idades Pb-Pb da Suíte Rosário agrupam-se entre 2050 e 2150 Ma. Esses dados mostram uma diferença de idade

considerável entre a colocação do microtonalito Caxias e as rochas da Suíte Tromai, mas perfeitamente aceitável dentro de um esquema evolutivo de uma orogênese, através da sucessão de diversos arcos magmáticos. Apesar de o microtonalito Caxias possuir similaridades químicas com o magmatismo Tromai, sua associação a esse não é conclusiva. Pode tratar-se tanto de uma fase tardia desse magmatismo, dentro da evolução citada acima, quanto de um magmatismo não relacionado ao Tromai, ainda não caracterizado na região, podendo até estar associado ao vulcanismo de caráter mais básico da seqüência metavulcano-sedimentar Aurizona.

9. A idade da mineralização do Caxias não pôde ser determinada de forma precisa. Isócronas internas (minerais + rocha total) geradas pelo método Rb-Sr apontaram idades entre 1737 e 1834 Ma para o hidrotermalismo, mas com erros muito grandes. Essas idades podem ser interpretadas como a idade da mineralização, ou do resfriamento do sistema hidrotermal, portanto, algo inferiores à da deposição do minério, ou ainda, relacionadas a um evento posterior de infiltração de fluidos.

10. A idade modelo de 1175 Ma obtida pelo método Pb-Pb em piratas é considerada irreal, visto que não é conhecido evento com essa idade no Cráton de São Luís e pelo fato do sistema Rb-Sr, mais frágil, registrar idade mínima muito superior a esse valor. A interpretação que se dá a esse dado é a de que o Pb contido nas piratas não evoluiu segundo o modelo assumido e que, possivelmente, tenha evoluído em múltiplos estágios.

11. A despeito das imprecisões quanto às idades do hidrotermalismo e mineralização, que necessitam de melhorias e confirmações futuras, o sistema Rb-Sr posiciona esses eventos no mínimo no final do Transamazônico, portanto junto aos estágios finais de estabilização do Cráton de São Luís, descartando envolvimento do Brasiliano nesse episódio, o que corrobora a idéia já difundida na literatura da estabilidade desse fragmento crustal quanto a esse ciclo mais jovem.

12. Análises de cloritas por microsonda eletrônica mostraram que esses minerais possuem relativa uniformidade composicional, são ricos em Fe (altas razões $Fe/(Fe+Mg)$), mas não oxidados, apresentando pouca correlação entre os diversos parâmetros químicos. A geotermometria, baseada na composição química das cloritas, forneceu temperaturas de formação para esses minerais entre 262 e 307°C.

13. O estudo das inclusões fluidas presentes em quartzo de vênulas e veios associados ao processo de mineralização evidenciou a existência de três tipos composicionais de inclusões: carbônicas (monofásicas), aquo-carbônicas (bi ou trifásicas) e aquosas (bi ou

monofásicas). As inclusões aquo-carbônicas são o tipo dominante no Caxias-N e no Areal, enquanto que as aquosas dominam no setor sul do Caxias. As inclusões carbônicas são subordinadas nos três casos.

14. Com base em sua distribuição, forma de ocorrência e relações texturais com o quartzo hospedeiro, as inclusões carbônicas e aquo-carbônicas foram consideradas as mais precoces, com características mais próximas de primárias e representantes, pelo menos em parte, dos fluidos que percolaram pelas rochas durante o evento hidrotermal mineralizante. As inclusões aquosas são, em sua maioria, tardias e secundárias.

15. Investigações microtermométricas e espectrográficas revelaram para as inclusões carbônicas e aquo-carbônicas a existência de pelo menos dois fluidos distintos, com relação à composição da fase carbônica: um constituído por CO₂ quase puro, com pequenas proporções de N₂, outro contendo CH₄ e proporções maiores de N₂, tendo também o CO₂ como o componente dominante. O primeiro tipo de fluido ocorre em todas as amostras estudadas, enquanto que o segundo está restrito ao Caxias-S. No Caxias-N e no Areal, as mineralizações estão hospedadas em granitóides e no Caxias-S hospedam-se em metassedimentos e em metavulcânicas máficas, sendo conhecidas descrições de matéria carbonácea associada aos xistos do Grupo Aurizona, aos quais as encaixantes da mineralização do Caxias-S é relacionada. Com base nesses fatos, considera-se que o fluido carbônico desprovido de metano seja o responsável pelas mineralizações e que tenha sido modificado no Caxias-S por reação com encaixantes possivelmente portadoras dessa matéria carbonácea, adquirindo CH₄ e enriquecendo em nitrogênio.

16. A forte variação em diversas propriedades apresentadas pelas inclusões fluidas, como razão CO₂/H₂O, densidades e temperaturas de homogeneização final, é atribuída a processo de heterogeneização de fluidos através da separação de fases imiscíveis, com alguma contribuição produzida por modificações pós-formacionais, visto que os veios de quartzo hospedeiros das inclusões mostram efeitos deformacionais pelo menos incipientes.

17. Três sistemas químicos foram reconhecidos para as inclusões aquosas, com base nas temperaturas de fusão do eutético: um rico em CaCl₂, outro rico em NaCl e um terceiro contendo NaCl e outros compostos adicionais. A maioria das inclusões aquosas tem características nitidamente secundárias. Poucas inclusões ocorrem de forma aleatória e espacialmente associadas aos tipos portadores de CO₂, podendo sugerir que sejam remanescentes do processo de imiscibilidade. Embora seu papel não fique claramente definido, julga-se que sejam também produto de infiltração tardia de fluidos, não

relacionados à mineralização, uma vez que apresentam temperaturas de homogeneização bem inferiores.

18. As condições de temperatura e pressão do evento mineralizador foram determinadas através da combinação das isócoras de maior e menor densidade global das inclusões aquo-carbônicas com as temperaturas obtidas pela geotermometria de cloritas. Esse arranjo limita os intervalos de temperatura entre 262 e 307°C e pressões entre 1,3 e 3,5 kb para o Areal, 1,6 e 3,7 kb para o Caxias-N e entre 2,4 e 4,6 kb para o Caxias-S. Esses intervalos permitiram a estimativa da profundidade de formação dos depósitos entre 5 e 15 km e, em seu conjunto, aproximam-se das condições crustais de transição rúptil-dúctil e do início do metamorfismo de fácies xisto verde.

19. O fluido mineralizante ficou, portanto, definido como um fluido aquo-carbônico contendo entre 6 e 45 moles % de CO₂ e menos de 2,5 moles % de N₂, com salinidade variando entre 1 e 10 % peso NaCl equiv. (média de 5%) e apresentando densidades moderadas (0,7 a 1,0 g/cm³). No sítio deposicional do Caxias-S esse fluido foi afetado por reação com encaixantes, enriquecendo em metano e nitrogênio.

20. Fugacidades de oxigênio e enxofre calculadas a partir dos dados de inclusões fluidas e equilíbrio mineral, revelaram um fluido mineralizante relativamente reduzido (log fO_2 entre -29,8 e -34,2 e log fS_2 entre -10 e -11), enquanto que estimativas baseadas na salinidade do fluido e em assembléias de minerais de alteração, conferem a esse fluido um pH em torno da neutralidade.

21. O fluido mineralizante apresenta características que o aproximam de uma derivação metamórfica a partir de reações de desidratação, descarbonização e hidrólise de seqüências supracrustais, mas sem se descartar envolvimento de fontes magmáticas. O ouro tem fonte possivelmente profunda e foi transportado como complexo reduzido de enxofre, do tipo H₂Au(HS)₂⁰ ou, mais provavelmente, Au(HS)₂⁻ e foi precipitado da solução pela desestabilização desses complexos que se deu em resposta a separação de fases, redução da atividade de H₂S por precipitação de pirita e diminuição da fO_2 do fluido por reações de diversos tipos com as encaixantes, mecanismos que devem ter operado em conjunto.

22. As características apresentadas pelos depósitos do Caxias e Areal, no que concerne a associações litológicas, ambiente geológico, hidrotermalismo, mineralogia, estilo estrutural, posicionamento cronológico e comportamento físico-químico e genético dos fluidos, são semelhantes às de depósitos do tipo *lode* de idades diversas (entre Arqueano e Cenozóico)

que ocorrem em crátons e cinturões metamórficos de toda a Terra, formados a partir do fluxo canalizado de fluidos com deposição em falhas e zonas de cisalhamento. Esses depósitos são largamente conhecidos como mesotermiais, ou, segundo propostas mais recentes, como depósitos orogênicos mesozonais (com algumas características epizonais neste estudo).

9.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Durante o desenvolvimento deste trabalho diversas dificuldades foram encontradas, e algumas questões ficaram sem conclusões ou com respostas parciais, de modo que algumas sugestões são feitas para uma melhoria do entendimento das mineralizações estudadas, já prevendo também um desenvolvimento do conhecimento geológico e metalogenético do Cráton de São Luís.

1. Como a região NW do Maranhão é bastante carente de afloramentos de rocha, a utilização da geoquímica de superfície (solos e saprólitos) como ferramenta auxiliar no mapeamento geológico pode ser de grande utilidade.
2. Por essa mesma dificuldade e visto que as estruturas são peças fundamentais no controle das mineralizações, métodos geofísicos como a magnetometria terrestre são indicados para o reconhecimento de falhas, zonas de cisalhamento e veios encobertos pela lateritização.
3. Estudos petrográficos e químicos em outros prospectos, como forma de melhorar o entendimento do hidrotermalismo responsável pelas mineralizações.
4. Realização de estudos orientativos de inclusões fluidas nos outros prospectos conhecidos, tanto para verificação da existência ou não de similaridades em termos de fluidos, como para avaliação prévia do potencial dos prospectos em função do modelo esperado, além da verificação da possibilidade de existência de outros modelos de mineralização.
5. Estudos de inclusões fluidas em veios não associados a mineralizações, como forma de comparação entre sistemas de fluidos produtivos e estéreis.
6. Estudos de catodoluminescência nas amostras do Caxias e Areal, para verificação da existência ou não de diferentes domínios deformacionais, como forma de testar algumas hipóteses discutidas neste trabalho.

7. Como a fonte dos fluidos hidrotermais não ficou totalmente definida, estudos de isótopos estáveis (C, O, H, S) podem contribuir nesse sentido, também avaliando a possibilidade de envolvimento de fluidos magmáticos durante o evento de mineralização.

8. Aprimorar o conhecimento geocronológico das unidades litoestratigráficas do Cráton de São Luís, bem como o de sua evolução, através da utilização de métodos mais robustos de datação, como o de evaporação de Pb em zircões, Pb-Pb em feldspatos e rocha total, Sm-Nd. Esses estudos permitiriam também a construção de idades-modelo confiáveis para as mineralizações, auxiliando também na busca da fonte dos elementos envolvidos nos processos metalogenéticos.

10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUCAMI, W. *et al.* A major 2.1 Ga event of mafic magmatism in West Africa: an early stage of crustal accretion. *Journal of Geophysical Research*, v. 95 nº B11, p 17605-17629, 1990.
- ABREU, F. de A.M. de. *Evolução geotectônica do Pré-Cambriano da região Meio Norte do Brasil e sua correlação com a África Ocidental*. Belém:1990. 440 p. Tese (Doutorado em Geologia) CPGC/UFPA.
- ABREU, F. de A.M. de, LESQUER, A. Considerações sobre o Pré-Cambriano da região sudoeste do Cráton São Luís. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2, Belém, 1985. *Anais do ...* Belém: SBG, 1985. v.1, p. 7-21.
- ABREU, F. de A.M. de, VILLAS, R.N.N., HASUI, Y. Esboço estratigráfico do Precambriano da região do Gurupi, Estados do Pará e Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriú, SC, 1980. *Anais do ...*Camboriú, SC: SBG, 1980. v.2. p. 647-658.
- ALLIBONE, A.H. *et al.* Synchronous advanced argillic alteration and deformation in a shear zone-hosted magmatic hydrothermal Au-Ag deposit at the Temora (Gidginbung) Mine, New South Wales, Australia. *Economic Geology*, v. 90, p. 1570-1603, 1995.
- ALMARAZ, J.S.U., CORDANI, U.G. Delimitação entre as Províncias Geocronológicas Pré-Cambrianas ao longo do Rio Gurupi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 23, Salvador, 1969. *Resumo das Conferências e Comunicações*. Salvador: SBG (Boletim Especial, 1).
- ALMEIDA, F.F.M. *et al.* Radiometric age determinations from northern Brazil. *Bol. da Soc. Bras. Geol.* São Paulo, v. 17, nº 1, p. 3-14, 1968.
- ALMEIDA, F.F.M. de, HASUI, Y., BRITO NEVES, B.B. de. The Upper Precambrian of South America. *Boletim Inst. Geoc. USP*, São Paulo, v. 7, p. 45-80, 1976.
- ALVES, J.V. *Estudo das inclusões fluidas em veios de quartzo da mina de ouro de São Bento, Santa Bárbara, MG*. Belo Horizonte, 1995, 99 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) UFMG.
- ANDERSEN, T. *et al.* N₂ and CO₂ in deep crustal fluids: evidence from the Caledonides of Norway. *Chemical Geology*, v.108, p. 113-132, 1993.
- ANDERSON, M.R. *et al.* Fluid mixing in the generation of mesothermal gold mineralization in the Transvaal Sequence, Transvaal, South Africa. *European J. Mineralogy*, v. 4, p. 933-948, 1992.
- ANSDALL, K.M., KYSER, T.K. Plutonism, deformation, and metamorphism in the Proterozoic Flin Flon greenstone belt, Canada: limits on timing provided by the single-zircon Pb-evaporation technique. *Geology*, v. 19, p. 518-521, 1991.
- ANSDALL, K.M., KYSER, T.K. Mesothermal gold mineralization in a Proterozoic greenstone belt: Western Flin Flon domain, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology*, v. 87, p. 1496-1524, 1992.
- ARAÚJO, C.C de. *Projeto Ouro e Gemas. Área do 10º distrito do DNPM. Relatório anual de atividades*. Fortaleza: DNPM/CPRM. 1987. 74 p.
- BARKER, A.J. Post-entrapment modification of fluid inclusions due to overpressure: evidence from natural samples. *J. Metamorphic Geology*, v. 13, p. 737-750, 1995.
- BARLEY, M.E., GROVES, D.I. Supercontinent cycles and the distribution of metal deposits through time. *Geology*, v. 20, p. 291-294, 1992.
- BARNES, H.L., CZAMANSKE, G.K. Solubilities and transport of ore minerals. In: BARNES, H.L. ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1967. p. 334-381.
- BELKIN, H. E. Microthermometric investigation: Th and Tm. Practical and theoretical aspects. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds.. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg. 1994. p. 7-24.
- BENNING, L.G., SEWARD, T.M. Hydrosulphide complexing og Au(I) in hydrothermal solutions from 150-400°C and 500-1500 bar. *Geochimica et Cosmoch. Acta*, v. 60, p. 1849-1871, 1996.

- BIERLEIN, F.P. *et al.* Lead isotope study on hydrothermal sulfide mineralisation in the Willyama Supergroup, Olary Block, South Australia. *Australian J. Earth Sciences*, v. 43, p. 177-187, 1996.
- BOHER, M., *et al.* Crustal growth in West Africa at 2.1 Ga. *Journal of Geophysical Research*, v. 97, n° B1, p. 345-369, 1992.
- BOIRON, M.C., DUBESSY, J. Determination of fluid inclusion compositions: microanalytical techniques. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano-Siena. Blacksburg: Virginia Tech, 1994. p. 45-72.
- BORNHORST, T.J., THORPE, R.I., JOHNSON, R.C. Lead isotope study of veins in the Archean Ishpeming greenstone belt, Michigan. *Economic Geology*, v. 93, p. 102-107, 1998.
- BOULLIER, A.M., FIRDAOUS, K., ROBERT, F. On the significance of aqueous fluid inclusions in gold-bearing quartz vein deposits from the southeastern Abitibi Subprovince (Quebec, Canada). *Economic Geology*, v. 93, p. 216-223, 1998.
- BOYLE, R.W. *The geochemistry of gold and its deposits*. Geol. Survey of Canada, Bull. v. 280. 1979. 584 p.
- BROWN, G.C., THORPE, R.S., WEBB, P.C. The geochemical characteristics of granitoids in contrasting arcs and comments on magma sources. *Journal of the Geological Soc. of London*, v. 141, p. 413-426, 1984.
- BROWN, P.E. Flincor: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *American Mineralogist*, v. 74, p. 1390-1393, 1989.
- BROWN, P.E., HAGEMANN, S.G. MacFlinCor: a computer program for fluid inclusion data reduction and manipulation. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg, 1994. p. 231-250.
- BROWN, P.E., LAMB, W.M. P-V-T properties of fluids in the system $H_2O \pm CO_2 \pm NaCl$: New graphical presentations and implications for fluid inclusions studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 1209-1221, 1989.
- BURKE, E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions: the daily practice. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg, 1994. p. 25-44.
- BURKE, E.A.J., LUSTENHOUWER, W.J. The applications of a multichannel laser Raman microprobe (Microdil-28) to the analysis of fluid inclusions. *Chemical Geology*, v. 61, p. 11-17, 1987.
- BURROWS, D.R., WOOD, P.C. SPOONER, E.T.C. Carbon isotope evidence for a magmatic origin for Archean gold-quartz vein ore deposits. *Nature*, v. 321, p. 851-854, 1986.
- BURRUSS, R.C. Analysis of fluid inclusions: phase equilibria at constant volume. *American Journal of Science*, v. 281, p. 1104-1126, 1981.
- CARIGNAN, J., GARIÉPY, C. Pb isotope geochemistry of the Slidor and Launay gold deposits: implications for the source of Archean Au in the Abitibi Subprovince. *Economic Geology*, v. 88, p. 1722-1730, 1993.
- CASSIDY, K.F., BENNETT, J.M. Gold mineralisation at the Lady Bountiful Mine, Western Australia: an example of a granitoid hosted Archean lode gold deposit. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 388-408, 1993.
- CATHELINÉAU, M. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, v. 23, p. 471-485, 1988.
- CATHELINÉAU, M., NIEVA, D. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 91, p. 235-244, 1985.
- CHRISTENSEN, J.L. *et al.* Testing models of large-scale crustal fluid flow using direct dating of sulfides: Rb-Sr evidence for early dewatering and formation of Mississippi Valley-type deposits, Canning Basin, Australia. *Econ. Geol.* v. 90, p. 877-884, 1995.
- COHEN, H.A., GIBBS, A.K. Is the equatorial Atlantic discordant? *Precambrian Research*, v. 42, p. 353-369, 1989.
- COLVINE, A.C. *et al.* Archean lode gold deposits in Ontario. Ontario Geol. Survey Misc. Paper, v. 139, 1988. 136 p.

- CONDIE, K.C. *Plate tectonics and crustal evolution*. New York, Pergamon Press, 1982. 310 p.
- CORDANI, U.G., MELCHER, G.C., ALMEIDA, F.F.M. de. Outline of the Precambrian geochronology of South America. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 5, p. 629-632, 1968.
- COSTA, J.B.S., HASUI, Y. Evolução geológica da Amazônia. In: COSTA, M.L. da, ANGÉLICA, R.S. coord. *Contribuições à Geologia da Amazônia*. Belém, FINEP/SBG-NO, 1997. p. 15-90.
- COSTA, J.L. da. *Projeto Gurupi* ; Relatório final de etapa. Belém, DNPM/CPRM, 1977. 258 p. v. 1.
- COSTA, J.L. da, ALMEIDA, H.G. de, RICCI, P.S.F. Compartimentação tectônica do Orógeno Gurupi e das janelas pré-cambrianas da Província Parnaíba. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5, Belém, 1996. *Boletim de Resumos...* Belém: SBG, 1996. p. 290-293.
- COSTA, J.L.da, RICCI, P.S.F. A Faixa de Cisalhamento Gurupi e o cenário colisional do Cráton São Luís. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 5, Gramado, RS, 1995. *Boletim de Resumos...* Gramado, RS: SBG, 1995. p. 18-20.
- COSTA, M.L. da. A dinâmica de formação de lateritas: o exemplo do NE do Pará e do NE do Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984. *Anais do...* Rio de Janeiro: SBG, 1984. v. 10, p. 4823-4837.
- COSTA, M.L.da. Gold distribution in lateritic profiles in South America, Africa, and Australia: applications to geochemical exploration in tropical regions. *J. Geochemical Exploration*, v. 47, p. 143-163, 1993.
- COSTA, M.L. da *et al.* Abundância e fracionamento dos elementos terras raras em lateritos maduros (crostas ferro-aluminosas e aluminosas) da Amazônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, São Paulo, 1991. *Resumos...* São Paulo: SBGq, 1991. v. 2, p. 651-653.
- CRAWFORD, M.L., HOLLISTER, L.S. Metamorphic fluids: the evidence from fluid inclusions. In: WALTHER, J.V., WOOD, B.J. eds. *Fluid rock interaction during metamorphism. Physical Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 1986. v. 5. p. 1-35.
- CROCKET, J.H. Distribution of gold in the Earth's crust. In: FOSTER, R.P. ed. *GOLD METALLOGENY AND EXPLORATION*. Glasgow: Blackie & Son. p. 1-36. 1991.
- DAVIS, D.W. *et al.* U-Pb age constraints on deposition and provenance of Birimian and gold-bearing Tarkwaian sediments in Ghana, West Africa. *Precambrian Research*, v. 67, p. 89-107, 1994.
- DE CARITAT, P., HUTCHEON, I., WALSHE, J.L. Chlorite geothermometry: a review. *Clays and Clay Minerals*, v. 41, p. 219-239, 1993.
- DE RONDE, C.E.J. Mafic-ultramafic hosted, shear zone related, Au-quartz vein deposits in the Barberton greenstone belt, South Africa: Structural style, fluid properties and light stable isotope geochemistry. In: LADEIRA, E.A. ed. *Brasil gold'91*. Rotterdam: Balkema, 1991. p. 279-286.
- DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds.. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Short course of the working group (IMA) "inclusions in minerals"*. Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg. 1994. 376 p.
- DEBON, F., LE FORT, P. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, v. 73, p. 135-149, 1983.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. *An introduction to the rock forming minerals*. London: Longman. 1966. 528 p.
- DIAMOND, L.W. Fluid inclusion evidence for P-V-T-X evolution of hydrothermal solutions in late-Alpine gold-quartz vein at Brusson, Val D'Ayas, northwest Italian Alps. *American J. Sciences*, v. 290, p. 912-958, 1990.
- DIAMOND, L.W. Introduction to phase relations of CO₂-H₂O fluid inclusions. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds.. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano-Siena. Blacksburg: Virginia Tech, 1994. p. 131-158.

- DIAMOND, L.W., MARSHALL, D.D. Evaluation of the fluid-inclusion crushing-stage as an aid in exploration for mesothermal gold-quartz deposits. *J. Geochemical Exploration*, v. 38, p. 285-297, 1990.
- DOUMBIA, S. *et al.* Petrogenesis of juvenile-type Birimian (Paleoproterozoic) granitoids in Central Côte-d'Ivoire, West Africa: geochemistry and geochronology. *Precambrian Research*, v. 87, p. 33-63, 1998.
- DROOP, G.T.R. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, v. 51, p. 431-435, 1987.
- DRUMMOND, S.E., OHMOTO, H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, v. 80, p. 126-147, 1985.
- DUBESSY, J. Single component systems: phase diagrams and their application to fluid inclusions. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg, 1994. p. 95-115.
- DUBESSY, J. *et al.* Determinations of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. *European Journal of Mineralogy*, v. 4, p. 885-894, 1992.
- EISENLOHR, B.N. Conflicting evidence of the timing of mesothermal and paleoplacer gold mineralisation in Early Proterozoic rocks from southwest Ghana, West Africa. *Mineralium Deposita*, v. 27, p. 23-29, 1992.
- EISENLOHR, B.N., GROVES, D., PARTINGTON, G.A. Crustal-scale shear zones and their significance to Archaean gold mineralization in Western Australia. *Mineralium Deposita*, v. 24, p. 1-8, 1989.
- EISENLOHR, B.N., HIRDES, W. The structural development of the Early Proterozoic Birimian and Tarkwaian rocks of southwest Ghana, West Africa. *Journal of African Earth Sciences*, v. 14, n° 3, p. 313-325, 1992.
- FAURE, G. *Principles of Isotope Geology*. New York, John Wiley & Sons. 1986. 589 p.
- FAYEK, M., KYSER, T.K. Characteristics of auriferous and barren fluids associated with the Proterozoic Contact Lake lode gold deposit, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology*, v. 90, p. 385-406, 1995.
- FOSTER, R.P. Gold in the year 2000: a global overview. *Australian J. Earth Sciences*, v. 43, p. 1-14, 1996.
- FOSTER, R.P., PIPER, D.P. Archaean lode gold deposits in Africa – Crustal setting, metallogenesis and cratonization. *Ore Geology Reviews*, v. 8: p. 303-347, 1993.
- FRIMMEL, H.E. Chlorite thermometry in the Witwatersrand Basin: constraints on the Paleoproterozoic geotherm in the Kaapvaal Craton, South Africa. *The Journal of Geology*, v. 105, p. 601-615, 1997.
- FUZIKAWA, K. Inclusões fluidas: métodos usuais de estudo e aplicações. *Contribuições à Geologia e à Petrologia*, Belo Horizonte: SBGM, 1985. p. 29-44.
- GAUDETTE, H.E. *et al.* Dados geocronológicos Pb-Pb em zircão de granitóides da Suíte Rosário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, Salvador, BA, 1996. *Anais do ...* Salvador, BA: SBG, 1996. v. 6. p. 508-511.
- GEBRE-MARIAM, M. *et al.* Archaean Au-Ag mineralisation at Racetrack, near Kalgoorlie, Western Australia: a high-crustal level expression of the Archaean composite lode-gold system. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 375-387, 1993.
- GEBRE-MARIAM, M., HAGEMANN, S.G., GROVES, D.I. A classification scheme for epigenetic Archaean lode-gold deposits. *Mineralium Deposita*, v. 30, p. 408-410, 1995.
- GOLDFARB, R.J. *et al.* Origin of lode-gold deposits of the Juneau gold belt, southeastern Alaska. *Geology*, v. 16, p. 440-443, 1988.
- GORAYEB, P.S.S., ABREU, F.A.M. de. Feições magmáticas e transformações tectono-metamórficas em granitóides da Suíte Rosário – Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, Salvador, BA, 1996. *Anais do...* Salvador, BA: SBG, 1996. v. 2. p. 94-97.
- GROVES, D.I. The crustal continuum model for late-Archaean lode-gold deposits of the Yilgarn Block, Western Australia. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 366-374, 1993.

- GROVES, D.I. *et al.* Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposits types. *Ore Geology Reviews*, 1997 (no prelo).
- GROVES, D.I., FOSTER, R.P. Archean lode gold deposits. In: FOSTER, R.P. ed. Gold metallogeny and exploration. Glasgow: Blackie & Son. 1991. p. 63-103.
- HAGEMANN, S.G., BROWN, P.E. Geobarometry in Archean lode-gold deposits. *European J. Mineralogy*, v. 8, p. 937-960, 1996.
- HAMMOND, N. Q., SHIMAZAKI, H. Geology and geochemical aspects of ore formation at the Prestea mesothermal vein gold deposit in the Birimian system of Ghana. *International Geology Reviews*, v. 36, p. 715-731, 1994.
- HASUI, Y., ABREU, F. de A.M. de, VILLAS, R.N.N. *Província Parnaíba*. In: O PRÉ-CAMBRIANO NO BRASIL. São Paulo: Edgard Blücher, 1984. p. 36-45.
- HATTORI, K. Diverse metal sources of Archean gold deposits: evidence from in situ lead-isotope analysis of individual grains of galena and altaite in the Ross and Kirkland Lake deposits, Abitibi Greenstone belt, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 113, p. 185-195, 1993.
- HAYASHI, K.I., OHMOTO, H. Solubility of gold in NaCl- and H₂S-bearing aqueous solutions at 250 – 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2111-2126, 1991.
- HEDENQUIST, J.W., HENLEY, R.W. The importance of CO₂ on freezing point measurements of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Economic Geology*, v. 80, p. 1379-1406, 1985.
- HEY, M. H. A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, v. 30, p. 277, 1954.
- HIRDES, W., *et al.* Two generations of Birimian (Paleoproterozoic) volcanic belts in northeastern Côte d'Ivoire (West Africa): consequences for the 'Birimian controversy'. *Precambrian Research*, v. 80, p. 173-191, 1996.
- HO, S.E. Fluid inclusions: Their potential as an exploration tool for Archaean gold deposits. In: HO, S.E., GROVES, D.I. eds. Recent advances in understanding Precambrian gold deposits. Geol. Dept. Univ. Extension, Univ. of Western Australia, Publ. 11, 1987. p. 239-264.
- HO, S.E. *et al.* The source of ore fluids and solutes in Archaean lode-gold deposits of Western Australia. *J. Volcanology and Geothermal Research*, v. 50, p. 173-196, 1992.
- HO, S.E., GROVES, D.I., PHILLIPS, G.N. Fluid inclusions in quartz veins associated with Archaean gold mineralization: clues to ore fluids and ore depositional conditions and significance to exploration. In: HERBERT, H.K., HO, S.E. eds. Stable isotopes and fluid processes in mineralization, Queensland, 1985. *Proceedings of the Conference on...* Queensland: Geol. Dep. & University Extension, The Univ. of Western Australia, 1990. Publ. no. 23. p. 35-50.
- HO, S.E., McNAUGHTON, N.J., GROVES, D.I. Criteria for determining lead isotopic compositions of pyrite in Archaean lode-gold deposits: a case study at Victory, Kambalda, Western Australia. *Chemical Geology*, v. 111, p. 57-84, 1994.
- HODGSON, C.J. The structure of shear-related, vein-type gold deposits: a review. *Ore Geology Reviews*, v. 4, p. 231-273, 1989.
- HOLLISTER, L.S. Enrichment of CO₂ in fluid inclusions in quartz by removal of H₂O during crystal-plastic deformation. *J. Structural Geology*, v. 12, p. 895-901, 1990.
- HOLLISTER, L.S., CRAWFORD, M.L. eds. Fluid Inclusions: Applications to Petrology. Mineralogical Assoc. of Canada, Short Course Handbook, v. 6, 1981. 304 p.
- HOLLOWAY, J.R. Composition and volumes of supercritical fluids in the Earth crust. In: HOLLISTER, L.S., CRAWFORD, M.L. eds. Fluid inclusions: applications to petrology. Mineralogical Assoc. of Canada, Short Course Handbook, v.6. 1981. p. 13-38.
- HURLEY, P.M. *et al.* Test of continental drift by comparison of radiometric ages. *Science*, v. 157, nº 3788, p. 495-500, 1967.
- HUSTON, D. L., BOLGER, C., COZENS, G. A comparison of mineral deposits at the Gecko and White Devil deposits: implications for ore genesis in the Tennant Creek District, Northern Territory, Australia. *Economic Geology*, v. 88, p. 1198-1225, 1993.

- JIANG, W.T., PEACOR, D.R., BUSECK, P.R. Chlorite geothermometry? – contamination and apparent octahedral vacancies. *Clays and Clay Minerals*, v. 42, p. 593-605, 1994.
- KENT, A.J.R., CASSIDY, K.F., FANNING, C.M. Archean gold mineralization synchronous with the final stages of cratonization, Yilgarn Craton, Western Australia. *Geology*, v. 24, n° 10, p. 879-882, 1996.
- KERKHOF, A.M. van den. Isochoric phase diagrams in the system CO₂-CH₄ and CO₂-N₂: Application to fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 621-629, 1990.
- KERKHOF, F. Van Den, THIÉRY, R. Phase transitions and density calculation in the CO₂-CH₄-N₂ system. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano-Siena, 1994. Blacksburg: Virginia Tech, 1994. p. 171-190.
- KERRICH, R. Geochemical evidence on the source of fluids and solutes for shear zone hosted mesothermal Au deposits. In: BURNSALL, J.T. ed. Mineralization and shear zones. Montreal: Geological Association of Canada, Short Course Notes, v. 6, p. 129-197, 1989.
- KERRICH, R., CASSIDY, K.F. Temporal relationships of lode gold mineralization to accretion, magmatism, metamorphism and deformation-Archean to present-A review. *Ore Geology Reviews*, v. 9, p. 263-310, 1994.
- KERRICH, R., FRYER, B.J. Archean precious-metal hydrothermal systems, Dome Mine, Abitibi Greenstone Belt. II. REE and oxygen isotope relations. *Canadian J. Earth Sciences*, v. 16, p. 440-458, 1979.
- KESLER, S.E. ed: Fluid inclusion gas analyses in mineral exploration. Special issue. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 42, n° 1, 1991. 225 p.
- KHIN ZAW *et al.* Microthermometry and geochemistry of fluid inclusions from the Tennant Creek gold-copper deposits: implications for ore deposition and exploration. *Mineralium Deposita*, v. 29, p. 288-300, 1994.
- KLEMD, R. Comment on the paper by Schmidt Mumm *et al.* High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? *Mineralium Deposita*, v. 33, p. 317-319, 1998.
- KLEMD, R., HÜNKEN, U., OLESCH, M. Fluid composition and source of Early Proterozoic lode gold deposits of the Birimian Volcanic Belt, West Africa. *Intern. Geology Review.*, v. 38, p. 22-32, 1996.
- KLEMD, R., OTT, S. Compositional characteristics of fluid inclusions as exploration tool for Au-mineralization at Larafella, Burkina Faso. *J. Geochemical Exploration*, v. 59, p. 251-258, 1997.
- KOBER, B. Whole-grain evaporation for ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-age-investigations on single zircons using a double-filament source. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 93, p. 482-490, 1986.
- KOBER, B. Single grain evaporation combined with Pb + emitter bedding for ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications for zirconology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 96, p. 63-71, 1987.
- KRANIDIOTIS, P., MACLEAN, W.H. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, v. 82, p. 1898-1911, 1987.
- KRAUSKOPF, K. Source rocks for metal-bearing fluids. In: BARNES, H.L. ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1967. p. 1-33.
- KREULEN, R., SCHUILING, R.D. N₂-CH₄-CO₂ fluids during formation of the Dôme de l'Agout, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, p. 193-203, 1982.
- KRÖNER, A., TEGTMEYER, A. Gneiss-greenstone relationships in the Ancient Gneiss Complex of southwestern Swaziland, southern Africa, and implications for early crustal evolution. *Precambrian Research*, v. 67, p. 109-139, 1994.
- KYSER, T.K., KERRICH, R. Geochemistry of fluids in tectonically active crustal regions. In: NESBITT, B.E. ed. Fluids in tectonically active regimes of the continental crust. Short course, Mineralogical association of Canada, Vancouver, 1990. v. 18, p. 133-230.
- LAFON, J.M., RODRIGUES, E., SCHELLER, T. Geocronologia Pb-Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: CONGRESSO

- BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 4, Brasília, 1993. *Boletim de Resumos do...*Brasília: SBG, 1993. p. 242-244.
- LATTANZI, P. Fluids in ore deposits. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg, 1994. p. 297-307.
- LEÃO NETO, R. *Projeto Carutapera*; Baixada Maranhense, informe anual de projeto, 1992. Recife: CPRM/DEPEM, 1993. (relatório inédito).
- LESQUER, A., BELTRÃO, J.F., ABREU, F. de A.M. de. Proterozoic links between northeastern Brazil and West Africa: a plate tectonic model based on gravity data. *Tectonophysics*, v. 110, p. 9-26, 1984.
- LEUBE, A. *et al.* The Early Proterozoic Birimian Supergroup of Ghana and some aspects of its associated gold mineralization. *Precambrian Research*, v. 46, p. 139-165, 1990.
- LIAGHAT, S., MACLEAN, H. Litho geochemistry of altered rocks at the New Inscó VMS deposit, Noranda, Quebec. *Journal of Geochem. Explor.*, v. 52, p. 333-350, 1995.
- MACAMBIRA, M.J.B. *et al.* O método Pb-Pb por evaporação em zircão: avaliação dos dados obtidos no laboratório de geologia isotópica da UFPA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, Camboriú, SC, 1994. *Anais do...*Camboriú, SC: SBG, 1994. v. 2, p. 404-406, 1994.
- MACLEAN, W.H., BARRETT, T.J. Litho geochemical techniques using immobile elements. *Journal of Geochem. Explor.*, v. 48, p. 109-133, 1993.
- MANIAR, P.D., PICCOLI, P.M. Tectonic discriminants of granitoids. *Geol. Soc. Of America Bull.*, v. 101, p. 635-643, 1989.
- MARCOUX, E., MOELO, Y. Lead isotope geochemistry and paragenetic study of inheritance phenomena in metallogenesis: examples from base metal sulfide deposits in France. *Economic Geology*, v. 86, p. 106-120, 1991.
- MAVROGENES, J.A. *et al.* Comparison of decrepitation, microthermometric and compositional characteristics of fluid inclusions in barren and auriferous mesothermal quartz veins of the Cowra Creek Gold District, New South Wales, Australia. *J. Geochemical Exploration*, v. 54, p. 167-175, 1995.
- McCULLOCH, M.T., BENNETT, V.C. Progressive growth of the Earth's crust and depleted mantle: geochemical constraints. *Geochimica et Cosmoch. Acta*, v. 58, p. 4717-4738, 1994.
- McMILLAN, P.F., HOFFMEISTER, A.M. Infrared and Raman spectroscopy. *Reviews in Mineralogy*, v. 18, p. 99-159, 1988.
- McNAUGHTON, N.J., DAHL, N. A geochronological framework for gold mineralization in the Yilgarn Block, Western Australia. In: HO, S.E., GROVES, D.I. eds. Recent advances in understanding Precambrian gold deposits. Geol. Dept. Univ. Extension, Univ. of Western Australia, n^o. 11, 1987. p. 29-50.
- McNAUGHTON, N.J., GROVES, D.I., WITT, W.K. The source of lead in Archaean lode gold deposits of the Menzies-Kalgoorlie- Kambalda region, Yilgarn Block, western Australia. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 495-502, 1993.
- McQUEEN, K.G., PERKINS, C. The nature and origin of a granitoid-related gold deposit at Dargue's Reef, Major's Creek, New South Wales. *Economic Geology*, v. 90, p. 1646-1662, 1995.
- MERNAGH, T.P., WILDE, A.R. The use of laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochim. Cosmoch. Acta*, v. 53, p. 765-771, 1989.
- MIKUCKI, E.J., RIDLEY, J.R. The hydrothermal fluid of Archaean lode-gold deposits at different metamorphic grades: compositional constraints from ore and wallrock alteration assemblages. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 469-481, 1993.
- MILÉSI, J.P. *et al.* Early Proterozoic ore deposits and tectonics of the Birimian orogenic belt, West Africa. *Precambrian Research*, v. 58, p. 305-344, 1992.
- MILLER, L.D. *et al.* Genetic links among fluid cycling, vein formation, regional deformation, and plutonism in the Juneau gold belt, southeastern Alaska. *Geology*, v. 22, p. 203-206, 1994.
- MUROWCHICK, J.B., BARNES, H.L. Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology. *American Mineralogist*, v. 72, p. 1241-1250, 1987.

- MURPHY, P.J., ROBERTS, S. Evolution of a metamorphic fluid and its role in lode gold mineralisation in the Central Iberian Zone. *Mineralium Deposita*, v. 32, p. 459-474, 1997.
- NEALL, F.B., PHILLIPS, G.N. Fluid-wall interaction in an Archean hydrothermal gold deposit: a thermodynamic model for the Hunt Mine, Kambalda. *Economic Geology*, v. 82, p. 1679-1694, 1987.
- NESBITT, B.E. Fluid flow and chemical evolution in the genesis of hydrothermal ore deposits. In: NESBITT, B.E. ed. Fluids in tectonically active regimes of the continental crust. Short course, Mineralogical association of Canada, Vancouver, v. 18, p. 261-297, 1990.
- NESBITT, B.E. Phanerozoic gold deposits in tectonically active continental margins. In: FOSTER, R.P. ed. Gold metallogeny and exploration. Glasgow: Blackie & Son, p. 104-132. 1991.
- OBERTHÜR, T. *et al.* The Ashanti gold mine at Obuasi in Ghana: mineralogical, geochemical, stable isotope and fluid inclusion studies on the metallogenesis of the deposit. *Geologische Jahrbuch*, Hannover, D100, 31-129. 1994.
- OHMOTO, H., KERRICK, D. Devolatilization equilibria in graphitic systems. *American J. Sciences*, v. 277, p. 1013-1044, 1977.
- PARK, R.G. *Foundations of Structural Geology*. Glasgow: Blackie & Son Ltd., 1989. 148 p.
- PARRY, W.T., BRUHN, R.L. Fluid pressure transients on seismogenic normal faults. *Tectonophysics*, 179: 335-344. 1990.
- PASTANA, J.M. do N. (org.) *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil*. Programa Grande Carajás. Turiaçu/Pinheiro, folhas SA.23-V-D/SA.23-Y-B. Estados do Pará e Maranhão. Brasília: CPRM. 1995. 205 p.
- PASTANA, J.M. do N., JORGE JOÃO, X. da S., ARAÚJO, O.J.B. de. Características litológicas das unidades rochosas integrantes do Cinturão de Cisalhamento Chega Tudo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, Camboriú, SC, 1994. *Anais do...Camboriú*, SC: SBG, 1994. v. 1. p. 212-214.
- PEARCE, J.A., HARRIS, N.B.W., TINDLE, A.G. Trace elements discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, v. 25, p. 956-983, 1984.
- PERRING, C.S. *et al.* The "porphyry-gold" association in the Norseman-Wiluna Belt of Western Australia: implications for models of Archaean gold metallogeny. *Precambrian Research*, v. 51, p. 85-113, 1991.
- PERRING, C.S., GROVES, D.I., HO, S.E. Constraints on the source of auriferous fluids for Archean gold deposits. In: HO, S.E., GROVES, D.I. eds. Recent advances in understanding Precambrian gold deposits. Geol. Dept. Univ. Extension, Univ. of Western Australia, n^o. 11, 1987. p. 287-306, 1987.
- PHILLIPS, G.N. Metamorphic fluids and gold. *Mineralogical Magazine*, v. 57, p. 365-374, 1993.
- PICHAVANT, M., RAMBOZ, C. WEISBROD, A. Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. I. Phase equilibria analysis – A theoretical and geometrical approach. *Chemical Geology*, v. 37, p. 1-27, 1982.
- POUTIAINEN, M. Fluid inclusion geochemistry of the early Proterozoic Pirilä gold deposit in Rantasalmi, southeastern Finland. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 129-135, 1993.
- POUTIAINEN, M., GRÖNHOLM, P. Hydrothermal fluid evolution of the Paleoproterozoic Kutemajärvi gold telluride deposit, southwest Finland. *Economic Geology*, v. 91, p. 1335-1353, 1996.
- POWELL, R., WILL, T.M., PHILLIPS, G.N. Metamorphism in Archaean greenstone belts: calculated fluid compositions and implications for gold mineralization. *J. Metamorphic Geology*, v. 9, p. 141-150, 1991.
- RAMBOZ, C., PICHAVANT, M., WEISBROD, A. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data. II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chemical Geology*, v. 37, p. 29-48, 1982.
- RAMBOZ, C., SCHNAPPER, D., DUBESSY, J. The P-V-T-X-fO₂ evolution of H₂O-CO₂-CH₄-bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 49, p. 205-219, 1985.

- RAMSEY, J.G., HUBER, M.I. *The techniques of modern Structural Geology*. Academic Press, 1987. 2 v.
- ROBERT, F., KELLY, W.C. Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma Mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Canada. *Economic Geology*, v. 82, p. 1464-1482, 1987.
- ROBERT, F., POULSEN, K.H. World-class Archean deposits in Canada: an overview. *Australian J. Earth Sciences*, v. 44, p. 329-351, 1997.
- RODRIGUES T.L. das N. *et al.* Programa Levantamentos Geológicos Básicos. São Luís. Folha SA.23-Z-A. Cururupu. Folha SA.23-X-C. Estado do Maranhão – Escala 1:250.000. Brasília: CPRM, 1994. 114 p.
- ROEDDER, E. *Fluid Inclusions*. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, v. 12, 1984. 644 p.
- ROEDDER, E. Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 5-20, 1992.
- ROEDDER, E., BODNAR, R.J. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Annual Reviews in Earth and Planetary Sciences*, v. 8, p. 263-301, 1980.
- ROGERS, J.J.W. A history of continents in the past three billion years. *The Journal of Geology*, v. 104, p. 91-107, 1996.
- ROMBERGER, S.B. Geochemistry of gold in hydrothermal deposits. *U.S. Geological Survey Bull.*, 1857-A. 1988. p. A9-A25.
- ROMBERGER, S.B. Transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In: ROBERT, F. ed. Greenstone, gold and crustal evolution, NUNA conference on..., Val D'Or, 1990. p. 61-66.
- RONCHI, L.H. *et al.* Caracterização físico-química dos fluidos associados aos veios de quartzo auríferos de Costa Sena–MG. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 22, p. 129-138, 1992.
- RONCHI, L.H., BÉNY, C. Espectroscopia Raman: aplicações em geologia e limitações. *Acta Geologica Leopoldensia*, v. 44, p. 5-25, 1997.
- RYZHENKO, B.N., VOLKOV, V.P. Fugacity coefficients of some gases in a broad range of temperature and pressures. *Geochimica International*, v. 8, p. 468-481, 1971.
- SAMSON, I.M., BAS, B., HOLM, P.E. Hydrothermal evolution of auriferous shear zones, Wawa, Ontario. *Economic Geology*, v. 92, p. 325-342, 1997.
- SCHIFFMAN, P., FRIDLEIFSSON, G.O. The smectite-chlorite transition in drillhole NJ-15, Nesjavellir geothermal field, Iceland: XRD, BSE and electron microprobe investigations. *J. Metamorphic Geology*, v. 9, p. 679-696, 1991.
- SCHMIDT MUMM, A. *et al.* High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? *Mineralium Deposita*, v. 32, p. 107-118, 1997.
- SCHMIDT MUMM, A. *et al.* High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? – a reply. *Mineralium Deposita*, v. 33, p. 320-322, 1998.
- SCHOBENHAUS, C. *et al.* *Geologia do Brasil*. Texto explicativo do Mapa Geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais. Escala 1:2.500.000. Brasília: DNPM, 1984. p. 131-189.
- SCHOELL, M. Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology*, v. 71, p. 1-10, 1988.
- SCHWAB, R.G., COSTA, M.L. da, OLIVEIRA, N.P. Über die entwicklung von bauxiten und phosphat-lateriten der region Gurupi (Nordbrasilien). *Zbl. Geol. Paläont.*, part I, v. 3/4, p. 563-580, 1983.
- SCHWARTZ, M.O. Determining phase volumes of mixed CO₂-H₂O inclusions using microthermometric measurements. *Mineralium Deposita*, v. 24, p. 43-47, 1989.
- SCHWARTZ, M. O. *et al.* Fluid inclusion re-equilibration and P-T-X constraints on fluid evolution in the Ashanti gold deposit, Ghana. *European J. Mineralogy*, v. 4, p. 1017-1033, 1992.

- SEITZ, J.C., PASTERIS, J.D., CHOU, I-M. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. I. Quantitative composition and pressure determination of CH₄, N₂ and their mixtures. *American Journal of Science*, v. 293, p. 297-321, 1993.
- SEITZ, J.C., PASTERIS, J.D., CHOU, I-M. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. II. Quantitative composition and pressure determination of the CO₂-CH₄ system. *American Journal of Science*, v. 296, p. 577-600, 1996.
- SEITZ, J.C., PASTERIS, J.D., WOPENKA, B. Characterization of CO₂-CH₄-H₂O fluid inclusions by microthermometry and laser Raman microprobe spectroscopy: inferences from clathrate and fluid equilibria. *Geochim. Cosmoc. Acta*, v. 51, p. 1651-1664, 1987.
- SEWARD, T.M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 379-399, 1973.
- SEWARD, T.M. The hydrothermal chemistry of gold and its implications for ore formation. In: BICENTENNIAL GOLD 88. *Extended Abstracts Oral Programme*. Geol. Soc. Australia Inc. Abstr., v. 22, p. 197-198. 1988.
- SEWARD, T.M. The geochemistry of gold. In: FOSTER, R.P. ed. Gold metallogeny and exploration. Glasgow: Blackie & Son, p. 37-62. 1991.
- SHENBERGER, D.M., BARNES, H.L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 269-278, 1989.
- SHEPHERD, T.J., BOTTRELL, S.H., MILLER, M.F. Fluid inclusion volatiles as an exploration guide to black shale-hosted gold deposits, Dollgelau gold belt, North Wales, U.K. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 42, p. 5-24, 1991.
- SHEPHERD, T.J., RANKIN, A.H., ALDERTON, D.H. A practical guide to fluid inclusion studies. Glasgow: Blackie and Son, 1985. 239 p.
- SHERLOCK, R.S. *et al.* Distinguishing barren and auriferous veins in the Sigma Mine, Val-d'Or, Quebec. *Canadian J. Earth Sciences*, v. 30, p. 413-419, 1993.
- SIBSON, R.H. Fault rocks and fault mechanisms. *J. of the Geological Society of London*, v. 133, p. 191-214, 1977.
- SIBSON, R.H. Fault structure and mechanics in relation to greenstone gold deposits. In: ROBERT, F. ed. Greenstone, gold and crustal evolution, NUNA conference on..., Val D'Or, 1990. p. 54-60.
- SIMPSON, C. Determination of movement sense in mylonites. *Journal of Geological Education*, v. 34, p. 246-261, 1986.
- SMITH, T.E. Volcanic rocks of Early Proterozoic greenstone belts. In: CONDIE, K. C. ed. Proterozoic Crustal Evolution. Amsterdam, Elsevier. 1992. p. 7-54.
- SMITH, T.J., CLOKE, P.L., KESLER, S.E. Geochemistry of fluid inclusions from the McIntyre-Hollinger gold deposit, Timmins, Ontario, Canada. *Economic Geology*, v. 79, p. 1265-1285, 1984.
- SPOONER, E.T.C. The magmatic model for the origin of Archean Au-quartz vein ore systems: Na assessment of the evidence. In: LADEIRA, E.A. ed. Brazil Gold'91. Rotterdam: Balkema. 1991. p. 313-318.
- STACEY, J.S., KRAMERS, J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sciences Letters*, v. 26, p. 207-221, 1975.
- STENDAL, H. Contrasting Pb isotopes of Archean and Palaeoproterozoic sulphide mineralisation, Disko Bugt, central West Greenland. *Mineralium Deposita*, v. 33, p. 255-265, 1998.
- SWANENBERG, H.E.C. Phase equilibria in carbonic systems, and their application to freezing studies of fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol*, v. 68, p. 303-306, 1979.
- TAYLOR, P.N. *et al.* Pb/Pb, Sm-Nd and Rb-Sr geochronology in the Archean Craton of Zimbabwe. *Chemical Geology (Isotope Geology Sections)*, v. 87, p. 175-196, 1991.
- TAYLOR, P.N. *et al.* Early Proterozoic crustal evolution in the Birimian of Ghana: constraints from geochronology and isotope geochemistry. *Precambrian Research*, v. 46, p. 97-111, 1992.
- TAYLOR, S.R., McLENNAN, S.M. *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Geoscience Texts, Blackwell Scientific Publications, 1985. 312 p.

- TILLING, R.I., GOTTFRIED, D., ROWE, J.J. Gold abundance in igneous rocks: bearing on gold mineralization. *Economic Geology*, v. 68, p. 168-186, 1973.
- TOMKINSON, M.J. Gold mineralization in phyllonites at the Haile Mine, South Carolina. *Economic Geology*, v. 83, p. 1392-1400, 1988.
- TOSSELL, J.A. The speciation of gold in aqueous solution: a theoretical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 17-29, 1996.
- TOURAY, J.C. Transport et dépôt de l'or dans les fluides de la croûte continentale, l'apport des études d'inclusions fluides. *Chronique Recherche Min.*, v. 488, p. 43-53, 1987.
- TOURET, J. An empirical phase diagram for a part of the N₂-CO₂ system at low temperature. *Chemical Geology*, v. 37, p. 49-58, 1982.
- TOURET, J.L.R. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic environments. In: DE VIVO, B., FREZZOTTI, M.L. eds. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano-Siena, Virginia Tech, Blacksburg, 1994. p. 251-269.
- VINYU, M.L., FREI, R., JELSMA, H.A. Timing between granitoid emplacement and associated gold mineralization: examples from the ca. 2.7 Ga Harare-Shamva greenstone belt, northern Zimbabwe. *Canadian J. Earth Sciences*, v. 33, p. 981-992, 1996.
- WALSH, J.F. *et al.* Fluid inclusion geochemistry of high grade, vein hosted gold ore at the Parmour Mine, Porcupine Camp, Ontario. *Economic Geology*, v. 83, p. 1347-1367, 1988.
- WALSHE, J.L. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*, v. 81, p. 681-703, 1986.
- WALSHE, J.L., HEDGES, M.M., HARROLD, B.P. Evaluating the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. In: FIFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER-ROCK INTERACTION. Reykjavic, Iceland. *Extended Abstracts*. Reykjavic: 1986. p. 605-608.
- WANDERLEY F^o, J.R. Geocronologia do Granito de Mirasselas, Nordeste do Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriú-SC, 1980. *Bol. Esp...* Camboriú-SC: SBG, 1980. v. 2, p. 426.
- WANG, L.G., MCNAUGHTON, N.J., GROVES, D.I. An overview of the relationship between granitoid intrusions and gold mineralisation in the Archaean Murchinson Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 482-494, 1993.
- WATSON, E.B., BRENNAN, J.M. Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO₂-H₂O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 85, p. 497-515, 1987.
- WEDEPOHL, K.H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 1217-1232, 1995.
- WELHAN, J.A. Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, v. 71, p. 183-198, 1988.
- WHITE, S.H., EVANS, D.J., ZHONG, D.L. Fault rocks of the Moine Thrust Zone: microstructures and textures of selected mylonites. In: *Textures and microstructures*. Gordon and Breach Science Publishers. Great Britain. v. 5. p. 33-61. 1982.
- WILKINS. R.W.T. The relative chronology of fluid inclusions in minerals. In: HERBERT, H.K., HO, S.E. eds. Stable isotopes and fluid processes in mineralization, Queensland, 1985. Proceedings of the conference on... Queensland: Geol. Dep. & University Extension, The Univ. of Western Australia, 1990. n^o. 23. p. 371-382.
- WILKINS, R.W.T., BARKAS, J.P. Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 65, p. 293-299, 1978.
- WINDLEY, B.F. *The evolving continents*. London, Wiley, 1977. 385 p.
- WOOD, P.C. *et al.* The Hollinger-McIntyre Au-quartz vein system, Timmins, Ontario, Canada; geologic characteristics, fluid properties and light stable isotope geochemistry. In: MACDONALD, A.J. ed. Proceedings of gold'86, an international symposium on the geology of gold. Konsult International Inc., Ontario. 1986. p. 56-80.

- XAVIER, R.P. *The role of microstructural and fluid processes in the genesis of gold-bearing shear-zones: Fazenda Maria Preta mine, Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil.* Southampton: 1991. 241 p. Tese (PhD) Universidade de Southampton.
- YARDLEY, B.W.D. *Introdução à petrologia metamórfica.* Trad. R.A. Fuck. Brasília: Universidade de Brasília, 1994. 340 p.
- YORK, D. Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sciences Letters*, v. 5, p. 320-324, 1969.
- ZANG, W., FYFE, W.S. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, v. 30, p. 30-38, 1995.
- ZARTMAN, R.E. & DOE, B.R. Plumbotectonics – The model. *Tectonophysics*, v. 75, p. 135-162, 1981.