UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**MINERALOGIA, GEOLOGIA E GÊNESE DOS DEPÓSITOS DE
AMETISTA DA REGIÃO DO ALTO URUGUAI, RIO GRANDE DO SUL**

PEDRO LUIZ JUCHEM

Orientador: Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero

TESE DE DOUTORAMENTO

Área de concentração: Mineralogia e Petrologia

São Paulo

1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

MINERALOGIA, GEOLOGIA E GÊNESE DOS DEPÓSITOS DE
AMETISTA DA REGIÃO DO ALTO URUGUAI, RIO GRANDE DO
SUL

PEDRO LUIZ JUCHEM

Orientador: Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero
Examinadores: Prof. Dr. José Marques Correia Neves
Prof. Dr. Kazuo Fusikawa
Prof. Dr. Pedro Luiz Pretz Sartori
Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

Darcy Pedro Svisero
José Marques Correia Neves
Kazuo Fusikawa
P. L. Pretz Sartori
R. A. Schultz-Güttler

SÃO PAULO
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005072

**MINERALOGIA, GEOLOGIA E GÊNESE DOS DEPÓSITOS DE
AMETISTA DA REGIÃO DO ALTO URUGUAI, RIO GRANDE DO SUL**

PEDRO LUIZ JUCHEM

Orientador: Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

São Paulo

1999

Aos meus filhos
Luiz Artur e André Luiz

Razão de tudo!

Não longe do arroio chamado "El Sauce", vi, na borda de um barranco, no meio da planície, grande número de cristalizações brancas e violetas em prismas implantados e *engrenados* uns nos outros de maneira a formar um bloco assaz volumoso e compacto em *aparência* mas que, ao serem separados por golpe violento, deixavam ver lindos cristais de clivagem pouco dura.

Os blocos estavam fundidos na terra silicosa como se fossem peras e só deixavam ver uma superfície denegrida e áspera. Ao longo dos barrancos, recolhi, numa camada muito delgada de turfa seca, numerosos pequenos geodos quartzosos e calcedônios, em parte alveolados e pseudomórficos.

Dir-se-ia uvas e madeiras petrificadas no lugar.

Havia uma grande quantidade; o barranco estava atalhado de seixos quartzosos. É de notar que o Uruguai não pode chegar mais ao nível desta planície.

Do livro VIAGEM AO RIO GRANDE DO SUL (1833 - 1834), de Arsène Isabele. Tradução e notas de Dante de Laytano. Martins Livreiro - Editor. 1983. pg 13.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 HISTÓRICO	04
1.2 OCORRÊNCIAS DE AMETISTA NO MUNDO	06
1.3 OCORRÊNCIAS DE AMETISTA NO BRASIL	09
1.3.1 DEPÓSITOS DE AMETISTA DO PARÁ	09
1.3.2 DEPÓSITOS DE AMETISTA DA BAHIA	15
1.3.3 DEPÓSITOS DE AMETISTA DE MINAS GERAIS	16
1.3.4 DEPÓSITOS DE AMETISTA DO PARANÁ	18
1.3.5 OUTROS DEPÓSITOS DE AMETISTA	19
1.4 DEPÓSITOS DE AMETISTA NO RIO G. DO SUL	20
1.5 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ÁREA ESTUDADA	24
1.6 OBJETIVOS DA TESE	26
 CAPÍTULO 2 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO	 27
2.1 PROCESSOS DE CAMPO	27
2.2 PROCESSOS DE LABORATÓRIO	29
2.2.1 MÉTODOS ÓPTICOS	30
- Refratômetro gemológico	30
- Dicroscópio	31
- Polariscópio	32
- Lupa binocular	32
- Microscópio gemológico	33
- Microscópio petrográfico	33
- Microscópio metalográfico	34
- Radiação ultra-violeta	34
2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X - DFRX	34
2.2.3 MEDIDAS DE DENSIDADE	36
2.2.4 GONIOMETRIA	37
2.2.5 MICROTERMOMETRIA DE INCLUSÕES FLUIDAS	38
2.2.6 ANÁLISES QUÍMICAS	40
- Microsonda eletrônica	40

- Fluorescência de Raios X	41
- Espectrometria por emissão de plasma - ICP	42
- Análise instrumental por ativação de neutrons - INAA	42
- Microscopia eletrônica de varredura - MEV	43
- Análises isotópicas	44
2.2.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	45
2.2.8 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA	46
CAPÍTULO 3 - GEOLOGIA REGIONAL	48
3.1 A BACIA DO PARANÁ	48
3.1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS	48
3.1.2 ASPECTOS TECTÔNICOS	51
3.1.3 EVOLUÇÃO TECTÔNICA-ESTRATIGRÁFICA	53
3.2 O MAGMATISMO DA BACIA DO PARANÁ	58
3.2.1 PETROLOGIA, GEOQUÍMICA E ESTRATIGRAFIA	60
3.2.2 GEOCRONOLOGIA	64
3.2.3 ORIGEM DO MAGMA	65
CAPÍTULO 4 - OS DEPÓSITOS DE AMETISTA	67
4.1 ASPECTOS GEOGRÁFICOS	67
4.2 GEOLOGIA DA REGIÃO ESTUDADA	69
4.3 GEOLOGIA DOS GARIMPOS DE AMETISTA	72
4.4 MÉTODOS DE EXPLOTAÇÃO DA AMETISTA	82
CAPÍTULO 5 - MINERALOGIA DOS GEODOS	
MINERAIS DE SÍLICA	88
5.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MINERAIS DE SÍLICA	91
5.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO	96
5.3 VARIEDADES DE MINERAIS DE SÍLICA	98
5.4 A ÁGATA	100
5.5 A AMETISTA	104
5.5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E CRISTALOGRÁFICAS	104
5.5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	107

CAPÍTULO 6 – MINERALOGIA DOS GEODOS	
MINERAIS TARDIOS	118
6.1 <i>CALCITA</i>	118
6.2 <i>GIPSITA</i>	125
6.3 <i>BARITA</i>	133
CAPÍTULO 7 - INCLUSÕES NA AMETISTA	140
7.1 <i>INCLUSÕES CRISTALINAS</i>	140
7.2 <i>INCLUSÕES FLUIDAS</i>	145
7.2.1 <i>ANÁLISES MICROTERMOMÉTRICAS</i>	150
CAPÍTULO 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ISOTÓPICA	160
8.1 <i>MINERAIS DO GRUPO DA SÍLICA</i>	168
8.2 <i>MINERAIS TARDIOS</i>	175
8.3 <i>ANÁLISES ISOTÓPICAS</i>	178
CAPÍTULO 9 - ASPECTOS ECONÔMICOS	184
9.1 <i>ASPECTOS DA PRODUÇÃO NO ALTO URUGUAI</i>	185
9.2 <i>INDUSTRIALIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO</i>	190
9.2.1 <i>CLASSIFICAÇÃO COMERCIAL DA AMETISTA</i>	192
CAPÍTULO 10 - CONSIDERAÇÕES GENÉTICAS	201
10.1 <i>HISTÓRICO</i>	201
10.2 <i>ORIGEM DOS GEODOS</i>	203
10.3 <i>ORIGEM DOS FLUIDOS E DA SÍLICA</i>	203
10.4 <i>TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO</i>	205
10.5 <i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i>	210
AGRADECIMENTOS	211
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	212

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa Gemológico do Rio Grande do Sul	03
Figura 2 - Mapa de localização dos depósitos de ametista no Brasil	11
Figura 3 - Mapa de localização da área estudada	25
Figura 4 - Mapa de localização da Bacia do Paraná	49
Figura 5 - Lineamentos tectônicos da Bacia do Paraná	52
Figura 6 - Esboço geológico da Bacia do Paraná	62
Figura 7 - Perfil litológico entre Iraí e Frederico Westphalen	70
Figura 8 - Mapa de localização dos garimpos estudados	73
Figura 9 - Perfil litológico tipo do derrame portador de ametista	78
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio dos minerais do grupo da sílica	94
Figura 11 - Dados morfológicos e estruturais do quartzo	97
Figura 12 - Cristal modelo de ametista e o respectivo estereograma	105
Figura 13 - Figura de interferência “olho de boi” do quartzo	108
Figura 14 - Espectro de absorção óptica da ametista no visível	113
Figura 15 - Difratomogramas de raios X da ágata, quartzo incolor e ametista	116
Figura 16 - Hábitos da calcita e o respectivo estereograma	120
Figura 17 - Difratomogramas de raios X da calcita	124
Figura 18 - Cristal modelo da gipsita e o respectivo estereograma	127
Figura 19 - Difratograma de raios X da gipsita	130
Figura 20 - Mapa de ocorrências de gipsita no Rio G. do Sul	132
Figura 21 - Cristal modelo da barita e o respectivo estereograma	135
Figura 22 - Difratograma de raios X da barita	138
Figura 23 - Principais reflexões de Bragg da barita	139
Figura 24 - Dados das inclusões de goethita obtidos no MEV	144
Figura 25 - Mapa esquemático das inclusões fluidas na ametista	147
Figura 26 - Histograma das T _{fg} das inclusões fluidas da ametista	153
Figura 27 - Histograma das T _e das inclusões fluidas da ametista	155
Figura 28 - Teores de Fe e Al x Na+K+Li dos minerais de sílica	170

Figura 29 - Espectros no infravermelho da ágata, quartzo incolor e ametista	174
Figura 30 - Espectros no infravermelho da calcita, gipsita e barita	176
Figura 31 - Variação do $\delta^{18}\text{O}$ na ágata, quartzo incolor e ametista	180

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Contexto geológico das principais jazidas de ametista do Brasil	10
Tabela 2 - Mapas e fotografias aéreas utilizadas na investigação de campo	28
Tabela 3 - Localização geográfica dos garimpos estudados	74
Tabela 4 - Sequências de cristalização nos geodos	92
Tabela 5 - Sequências de cristalização nos geodos nos diferentes garimpos	93
Tabela 6 - Variedades microcristalinas do quartzo	99
Tabela 7 - Densidade e índices de refração de ágatas diversas	102
Tabela 8 - Densidade e índices de refração da ágata, quartzo e ametista	103
Tabela 9 - Formas cristalográficas encontradas na ametista	104
Tabela 10 - Densidade e índices de refração de quartzos diversos	107
Tabela 11 - Densidade e índices de refração de quartzo róseo	115
Tabela 12 - Principais reflexões de Bragg da ágata, quartzo incolor e ametista	117
Tabela 13 - Formas cristalográficas encontradas na calcita	119
Tabela 14 - Densidade e índices de refração da calcita	123
Tabela 15 - Densidade e índices de refração de calcitas diversas	123
Tabela 16 - Formas cristalográficas encontradas na gipsita	126
Tabela 17 - Densidade e índices de refração da gipsita	129
Tabela 18 - Densidade e índices de refração de gipsitas diversas	129
Tabela 19 - Formas cristalográficas encontradas na barita	134
Tabela 20 - Densidade e índices de refração da barita	137
Tabela 21 - Densidade e índices de refração de baritas diversas	137
Tabela 22 - Sistemas salinos mais relevantes em inclusões fluidas	154
Tabela 23 - Grupos de inclusões fluidas da ametista em função da Te	155
Tabela 24 - Composição química dos minerais de sílica obtida por FRX	162
Tabela 25 - Composição química dos minerais de sílica obtida por FRX	163
Tabela 26 - Composição química dos minerais de sílica obtida por ICP e INAA	164
Tabela 27 - Composição química dos minerais de sílica por absorção atômica	166

Tabela 28 - Composição química da calcita obtida por FRX	166
Tabela 29 - Composição química da gipsita obtida por FRX	167
Tabela 30 - Composição química da barita obtida por FRX	167
Tabela 31 - Composição química de ametista de outras regiões do RS	168
Tabela 32 - Composição química da ametista de Pau D'Arco, PA	168
Tabela 33 - Teor de Fe x intensidade de cor da ametista	172
Tabela 34 - Teor de Fe ₂ O ₃ x intensidade de cor da ametista	172
Tabela 35 - Valores de $\delta^{18}\text{O}$ da ágata, quartzo incolor e ametista	179
Tabela 36 - Valores de $\delta^{18}\text{O}$ da calcita	179
Tabela 37 - Valor comercial dos geodos	185
Tabela 38 - Critério de classificação dos geodos	193
Tabela 39 - Classificação mineralógica dos geodos	195
Tabela 40 - Critérios para classificar a ametista	197
Tabela 41 - Classificação das pontas de ametista	199

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS E FOTOMICROGRAFIAS

Fotografia 1 - Galerias de exploração de ametista	75
Fotografia 2 - Aspectos da extração dos geodos	84
Fotografia 3 - Geodos mineralizados com ametista	89
Fotografia 4 - Geodos mineralizados com ametista e quartzo róseo	90
Fotografia 5 - Sequência de cristalização ágata - quartzo	101
Fotografia 6 - Variação de cor na ametista	110
Fotografia 7 - Hábitos observados na calcita	121
Fotografia 8 - Hábitos e formas da gipsita	128
Fotografia 9 - Agregado de cristais de barita	136
Fotografia 10 - Inclusões cristalinas na ametista	142
Fotografia 11 - Inclusões fluidas na ametista	148
Fotografia 12 - Vista de geodos expostos para comercialização	191
Fotografia 13 - Aspectos do beneficiamento da ametista	194

RESUMO

No Rio Grande do Sul (RS) são conhecidos extensos depósitos de ametista, cristalizada no interior de geodos nos derrames basálticos da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná (Jurássico-Cretáceo), constituindo atualmente uma das principais fontes brasileiras desse bem mineral. A quantidade e a qualidade da ametista produzida tornou esse Estado um dos principais fornecedores dessa gema para o mercado internacional.

As principais jazidas de ametista estão situadas na região do Alto Uruguai, norte do RS, abrangendo parte dos municípios de Iraí, Frederico Westphalen, Ametista do Sul, Alpestre, Rodeio Bonito e Planalto. Nessa região, em uma área de aproximadamente 300 km², existem mais de 300 áreas de garimpos de ametista, onde a extração dos geodos é feita na rocha inalterada em galerias horizontais subterrâneas que atingem em média 50 a 100m de comprimento e por vezes em lavras a céu aberto.

Foram identificados quatro derrames mineralizado a ametista, que apresentam características estruturais e petrográficas semelhantes em toda a região. A rocha mineralizada é um basalto afanítico a afírico, com textura holocristalina seriada a porfirítica, por vezes hemicristalina, constituído de labradorita, augita ou pigeonita e mais raramente olivina muito alterada, além de opacos e por vezes vidro alterado.

Nessa região são comuns os geodos cilíndricos com dimensões métricas, que podem por vezes ultrapassar 3 metros de comprimento. A maioria dos geodos apresenta a seguinte sequência de minerais: uma primeira camada milimétrica a centimétrica de calcedônia maciça, por vezes ágata, seguida de quartzo mal cristalizado e muito fraturado, incolor a esbranquiçado, em pacotes de espessura centimétrica. Aparece em seguida a ametista, com alguns centímetros de espessura, e que constitui uma gradação progressiva do quartzo incolor ao violeta. Podem ocorrer ainda mineralizações tardias superpostas às fases minerais silicosas, representadas principalmente por calcita, ocorrendo em menor proporção gipsita e barita. Registram-se ainda algumas ocorrências esporádicas de quartzo róseo euédrico, associado aos cristais de ametista.

A produção atual na região estudada é da ordem de 100 toneladas de pedras brutas ao mês, estando incluído neste montante além dos geodos com ametista, ágata, calcita e gipsita.

A principal inclusão cristalina encontrada na ametista é a goethita, em geral marcando zonas de crescimento, ocorrendo também calcita e calcedônia em menor quantidade. As inclusões fluidas da ametista e do quartzo incolor são monofásicas aquosas (I), ocorrendo de forma muito esporádica algumas inclusões bifásicas aquosas (I-v) secundárias, ambas contendo fluidos metaestáveis, impossibilitando a obtenção da pressão e da temperatura de cristalização das fases mencionadas. Análises microtermométricas indicaram que esses fluidos aquosos contêm uma mistura complexa de sais dissolvidos, destacando-se os de Na, mas aparecendo também os de K, Ca, Mg e Fe. A salinidade dos fluidos é sempre baixa, variando em média entre 2,0 e 8,0% em equivalente em peso de NaCl.

As principais impurezas químicas encontradas nos minerais de sílica são Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Ti e P (< 1% a < 0,01%), podendo ocorrer ainda Ba, Y, Zr, Cu e Li (ppm). Nas demais fases minerais ocorrem as seguintes impurezas: calcita - Mg e Mn; gipsita - Si, Mg e K e barita - Ca, Si, Al, Sr e P. Análises complementares por meio de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho, confirmaram que os minerais presentes nos geodos são fases relativamente puras. Análises de isotópos de oxigênio na seqüência paragenética ágata, quartzo incolor e ametista, mostraram variações pouco significativas para essas diferentes fases minerais, bem como para os diferentes geodos amostrados, situando-se a média em torno de +29,32 ‰ (SMOW). Essa constância entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ indica que os minerais de sílica cristalizaram em temperaturas bastante próximas, a partir de um fluido com $\delta^{18}\text{O}$ relativamente constante e em condições geológicas pouco variáveis.

A paragénese mineral dos geodos e as características das inclusões cristalinas e fluidas, indicam que a gênese da ametista da região do Alto Uruguai (RS) deve ter ocorrido em um ambiente epitermal, provavelmente sob temperaturas em torno de 100°C ou em temperaturas inferiores a esse valor. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos minerais de sílica aplicados na fórmula de calibração de fracionamento isotópico de oxigênio entre o quartzo e a água, indicam temperaturas da ordem de 40 a 50°C para a formação desses minerais. Já o valor médio de $\delta^{18}\text{O}=+26,07$ ‰ (SMOW) obtido para a calcita, utilizado na fórmula de calibração de fracionamento isotópico de oxigênio entre carbonato e água, indica temperaturas de cristalização para esse mineral tardio da ordem de 30°C.

ABSTRACT

Rio Grande do Sul, the southernmost State of Brazil, is famous by huge deposits of amethyst associated with basalt flows of Serra Geral Formation, a late Jurassic-early Cretaceous volcanic sequence of Paraná Basin. The amount and quality of the mined gem materials has turned that State into one of the main worldwide supplier of amethyst to the international market.

The main deposits of amethyst occurs in Alto Uruguai region (north of Rio Grande do Sul) within a 300 km² area which encloses more than 300 mine fronts (diggings or *garimpos*). Currently, the minning sites are distributed along the municipalities of Iraí, Frederico Westphalen, Ametista do Sul, Alpestre, Rodeio Bonito and Planalto. The prospection is conducted by local people (*garimpeiros*) in underground galleries of 50-100 m long or more, but also in surface pits, both opened in the fresh basaltic rock.

Four amethyst bearing basaltic flows have been identified and seem to share a common structural and lithological pattern all over the region. The amethyst occurs filling geodes in an aphanitic to aphyric basalt displaying seriated to porphyritic hollocrystalline or sometimes hemicrystalline textures. Labradorite, augite or pigeonite, altered olivine, opaques and remnants of vitreous matrix comprise the mineralogical composition.

The mineralized geodes in Alto Uruguai region are usually rounded tubular cavities with one meter of lenght, but can reach two or three meters in length and up to one meter in diameter. Irregular and roundish geodes and sometimes centimetric cavities can also occur. The majority display the following mineral sequence: 1) a millimetric to centimetric massive microcrystalline quartz (chalcedony) layer, sometimes banded (agate). 2) a centimetric layer with incomplete crystallized and fractured colorless to milky quartz. 3) a centimetric layer of amethyst commonly showing progressive color increase which goes on from the last colorless quartz layer to the purple quartz. Euhedric rose quartz may occur with amethyst. Late minerals are represented by calcite and less commonly by gypsum (selenite variety) and baryte which occur over the silica minerals.

Currently the whole production of rough material in this region, including amethyst, agate, calcite and gypsum ranges around 100 tons per month.

The main crystalline inclusion in amethyst is goethite usually developed along internal plains of growth zones. Other less c phases include calcite and chalcedony.

Fluid inclusions in amethyst are predominantly mono-phase aqueous type enclosing metastable fluids, containing small amounts of salts of Na, K, Ca, Mg and Fe in the aqueous system. Although biphasic inclusions have been observed, they are very rare and usually of secondary type. Therefore, even the biphasic types could not be used for temperature and pressure determinations. Moreover, the salinity is low ranging from 2 to 8 equivalent weight % of NaCl.

Chemical analysis revealed that silica minerals have similar composition, with small amounts of impurities including Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Ti and P (< 1% up to < 0,01%), as well as Ba, Y, Zr, Cu and Li which occur only as ppm elements. Main impurities in calcite are Mg and Mn; in gypsum, Si, Mg and K; and in barite, Ca, Si, Al, Sr and P. X-ray diffraction and infrared spectroscopy data confirmed that the analysed minerals are essentially pure phases.

Isotopic oxygen analysis performed on agate, colorless quartz and amethyst have not revealed any significative variation among the mineral phases analysed. In addition, it has not been observed variations concernig the different sampled geodes. Mean value of $\delta^{18}\text{O}$ obtained ranges around + 29,32 ‰ (SMOW). As a result, the silica mineral phases might have crystallized from an original fluid which was characterized by a constant $\delta^{18}\text{O}$ value in a narrow gap of temperature under stable geological conditions.

The mineral assemblages that occur inside the geodes coupled with crystalline and fluid inclusions, suggest that amethyst from Alto Uruguai might have been deposited in epithermal conditions, at temperatures around 100⁰ C or even less. Using the calibration expression of oxygen isotope fractionation between water and silica, temperatures around 40 to 50⁰ C has been obtained for the crystallization of silica minerals. Concerning calcite, a mean value of $\delta^{18}\text{O}=+26,07\text{‰}$ (SMOW) in the calibration expression of oxygen isotope fractionation between water and carbonate points out to a 30⁰ C crystallization temperature for this late mineral.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A variedade de quartzo de cor violeta denominada ametista, é a mais apreciada e valorizada dentre os minerais da família da sílica, sendo utilizada pelo homem desde os primórdios da civilização (Fronzel, 1962; Webster, 1983). Segundo O'Donoghue (1987), existem registros de uso desse mineral já na Antiguidade, quando era utilizada ametista proveniente do Egito, Sudeste Asiático, Montes Urais e parte do Oeste Europeu.

Atualmente, dentre vários países produtores, o Brasil situa-se como um dos maiores fornecedores mundiais desse bem mineral, destacando-se o Rio Grande do Sul como o maior produtor nacional. Neste Estado são conhecidas extensas jazidas de ametista, em depósitos do tipo Geodo em Basalto (Bossi & Caggiano, 1974), na Formação Serra Geral. No mesmo tipo de depósito ocorrem grandes jazidas de ágata, que juntamente com as de ametista, são consideradas entre as mais importantes do mundo (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983). No interior dos geodos podem ainda ser encontrados o quartzo variedade cristal de rocha, quartzo leitoso, quartzo róseo, calcita, apofilita, zeólitas (heulandita, estilbita, laumontita, ptilolita e grupo da natrolita), calcedônia, ônix, jaspe, opala (comum e opala de fogo), gipsita (variedade selenita) e mais raramente quartzo citrino e barita. Nos limites dos derrames basálticos, podem ocorrer rochas vítreas e semi-vítreas de cores variadas, com um potencial de aproveitamento gemológico ainda desconhecido, por serem materiais pouco estudados e utilizados até o momento.

Os minerais destas jazidas aparecem geralmente constituindo ocorrências de grande beleza, sendo exportados para vários países do mundo como peças de coleção, como gemas ornamentais ou como gemas lapidadas (Juchem *et al.*, 1990 e 1994). Muitas amostras são disputadas por colecionadores e por museus de mineralogia de várias partes do planeta. A ametista pode ser lapidada para uso como gema em joalheria, ou os geodos que a contêm, após abertos são utilizados como peças ornamentais ou de coleção. Outro processo de beneficiamento muito utilizado na ametista é o tratamento térmico que provoca a mudança da cor, produzindo cristais amarelos, amarelo-avermelhados a vermelho-acastanhados, caracterizando a variedade de quartzo denominada de citrino. O citrino natural é de ocorrência muito

restrita nas jazidas do Rio Grande do Sul, observando-se que a totalidade do citrino comercializado com o nome de "topázio Rio Grande" ou "topázio gaúcho" é na verdade ametista tratada termicamente.

O setor de gemas no Rio Grande do Sul tem se caracterizado pela exportação de grandes quantidades de pedra bruta e de pequenas quantidades de produtos parcial ou totalmente elaborados com baixo valor agregado. A grande maioria das empresas exportadoras foram originadas a partir de famílias agrícolas que possuíam jazidas em suas terras e começaram a garimpar a ametista e a ágata, vendendo sua produção a imigrantes alemães que se instalaram neste Estado. Essas famílias deram origem às primeiras indústrias de beneficiamento de gemas, uma atividade relativamente recente que possui aproximadamente três décadas. Até hoje as condições de trabalho são bastante precárias em relação a técnica e segurança de trabalho, sendo os produtos manufaturados bastante primitivos e repetitivos, e em geral de qualidade inferior aos industrializados no exterior.

O Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 50% do volume total de gemas produzidas no Brasil e 25% do total das exportações (Souza, 1996); a ágata e a ametista são as gemas mais produzidas, respondendo esse Estado por quase a totalidade das exportações dessas duas gemas. O volume e a qualidade da ametista produzida, fazem do Rio Grande do Sul um dos mais importantes fornecedores dessa gema para o mercado internacional. Apesar da importância econômica que representam as mineralizações para a economia deste Estado, os depósitos de ágata e ametista são ainda pouco conhecidos sob o ponto de vista geológico e mineralógico, tendo como consequência o baixo grau de aproveitamento econômico dos mesmos.

A Figura 1 é um mapa de depósitos de materiais de interesse gemológico no Rio Grande do Sul, onde foram assinalados somente aqueles depósitos em exploração ou com características potencialmente favoráveis a um aproveitamento econômico. Como pode ser observado neste mapa, além dos minerais encontrados no interior dos geodos, que constituem a grande maioria das ocorrências, existem outras substâncias que merecem destaque. São os extensos depósitos de madeiras fossilizadas das rochas sedimentares Gondwânicas, que após convenientemente pesquisadas poderão ter parte de seus depósitos aproveitados como material gemológico; e serpentinitos policromados que ocorrem em depósitos de pequena extensão nas rochas cristalinas pré-cambrianas, do qual são fabricados objetos ornamentais muito procurados e valorizados no exterior, onde são considerados uma gema ornamental rara.

Figura 1 – Mapa de depósitos de gemas no Rio Grande do Sul, onde são mostradas as jazidas em exploração e as ocorrências com potencial favorável à exploração. Modificado de Juchem *et al.* (1990).

1.1 HISTÓRICO

Por serem minerais comuns e abundantes, o quartzo e todas as suas variedades, incluindo a ametista, assim como as variedades microcristalinas massivas, como calcedônia e ágata, foram os primeiros materiais a serem utilizados pelo homem primitivo como adorno pessoal, tendo historicamente ocupado sempre um lugar proeminente entre as gemas (Hurlbut Jr. & Switzer, 1980). Extensas quantidades de amuletos, carimbos, emblemas entalhados, contas, pedras de anéis e uma série de outros objetos utilitários e de ornamentação feitos em quartzo macro ou microcristalino, foram encontrados em explorações arqueológicas das civilizações asiáticas antigas, bem como das civilizações egípcia, grega, etrusca e romana (Fronzel, 1962).

Theophrastus, discípulo de Aristóteles, no seu trabalho "*A Respeito das Pedras*", escrito no século IV AC, já menciona a ocorrência de quartzo cristal de rocha, ametista e sárdio no interior de certas rochas, quando estas eram cortadas ao meio. Acredita-se que essa descrição se referia a ocorrências de mineralizações silicosas no interior de geodos (Fronzel, 1962). O naturalista romano Plínio, em seu trabalho "*História Natural*, 37^o Livro", estabeleceu a seguinte ordem entre os materiais mais valiosos da época: diamante, pérola, esmeralda, opala, sárdio, gemas vermelhas (espínelio, rubi e granadas), ouro, prata, safira e topázio, observando-se que em quarto e quinto lugar são citados minerais silicosos.

A ametista é mencionada na Bíblia como uma das doze pedras que correspondem às doze tribos de Israel; algumas das outras pedras eram também variedades de quartzo, incluindo a ágata, o sárdio e o jaspe (Fronzel, 1962). Nos círculos eclesiásticos a ametista era tida em grande estima, possuindo significado litúrgico; até hoje é a pedra oficial utilizada nos anéis dos bispos e por isso conhecida pela denominação de "pedra do bispo" (Svisero & Franco, 1991). Existem ainda registros nas eras Helenísticas e Romanas do uso de ametista para entalhar carimbos e emblemas, embora fosse mais comum o uso da calcedônia para essa finalidade. Nas jóias da Realeza Britânica, é citada a presença de duas ametistas de excepcional qualidade colocadas em meio a diamantes no Cetro Real (Webster, 1983). Segundo este autor, a ametista também foi muito utilizada como amuleto, pois acreditava-se que espantava o sono, apurava o intelecto, funcionava como um antídoto contra venenos e que protegia quem a usava em batalhas na guerra.

O nome ametista é derivado do grego " α μ ε θ υ σ τ – ο ζ " (*amethystus*), que significa "não embriagado", expressando a crença de que a pessoa que a portava estava protegida dos efeitos nocivos do vinho. Segundo Plínio, significava também que a sua cor é próxima à cor do vinho tinto. No entanto, o termo "*amethystus*" usado na Antiguidade, incluía não só a ametista verdadeira, posteriormente denominada de "ametista ocidental", mas outras pedras semelhantes, como o coríndon púrpura ou violeta ("ametista oriental") e ainda granada púrpura (Fronde, 1962).

Os nomes com que foram denominadas as variedades de quartzo desde a Antiguidade, não eram muito precisos. Tanto nos escritos de Theophrastus como nos de Plínio, as descrições são vagas e muitas vezes ambíguas, pois os únicos critérios utilizados na classificação eram a cor e a resistência ao fogo (Fronde, 1962). Segundo este autor, igualmente a nomenclatura utilizada bem mais tarde, por Agricola (*De natura fossilium*, 1546), Boetius de Boodt (*Gemmarum et lapidum historia*, Jena, 1609) e outros, também continuou confusa, ficando aparente que o significado dos nomes de certas variedades de quartzo possa ter mudado com o tempo. A identificação da ametista como uma variedade de quartzo foi mencionada pela primeira vez pelo naturalista J. J. Scheuchzer em 1708 em seu trabalho "*Helveticus, Sive Itinera per Helvetiae Alpinus Regiones*" e posteriormente confirmada e descrita por Rome de L'Isle em 1783 e R. J. Haüy em 1801 (Fronde, 1962). A prioridade a Scheuchzer é dada por Von Kobel em 1864, mas já Agricola em seu trabalho "*De natura fossilium*", publicado em 1546, descreveu a ametista como um cristal com base hexagonal e terminado em ponta, semelhante ao quartzo. Um entendimento claro das propriedades químicas e físicas e subordinadamente uma nomenclatura mais correta das diferentes variedades de minerais, só foi possível do final do século XVIII em diante, a partir dos trabalhos de Haüy (*Traité des char. phys. des pierres precieuses*, Paris, 1817).

Segundo Nassau (1980), H. de Sénarmont foi o primeiro cientista a produzir cristais microscópicos de quartzo em laboratório em 1851. Só por volta de 1940 foi produzido por Richard Nacken, na Alemanha, através de um processo hidrotermal, quartzo sintético em escala comercial destinado à indústria eletrônica durante a segunda guerra mundial. Ametista sintética hidrotermal começou a ser fabricada na Rússia a partir de 1969, produzindo-se cristais de boa qualidade e de difícil distinção dos naturais, devido à quase total ausência de inclusões (Nassau, 1980).

1.2 OCORRÊNCIAS DE AMETISTA NO MUNDO

Na Antiguidade, Plínio e outros historiadores descreveram que as melhores ametistas eram obtidas da Índia. As jazidas mais famosas no entanto, foram as de Idar-Oberstein, duas pequenas cidades geminadas junto ao Rio Nahe na Alemanha, onde ocorria ametista e ágata em geodos em basaltos permianos (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983; Bank & Milisenda, 1995). Segundo Frazier (1988), o conhecimento das primeiras ocorrências nessa região data de 1375, sendo os primeiros registros de extração de ágatas datados do século XV. Desenvolveu-se a partir de então um importante núcleo de industrialização de ágatas em Idar-Oberstein, que continua até os tempos atuais, mesmo com suas reservas já exauridas.

Muito valorizadas e caras, as ametistas decaíram de preço a partir do início do século XIX, quando começou a haver uma produção muito grande no sul do Brasil e no Uruguai. Atualmente, existem depósitos importantes na Rússia, Índia, Sri Lanka, Madagascar, Austrália, Estados Unidos, Canadá, México, Bolívia, Uruguai e no Brasil, situando-se o Brasil como o maior produtor mundial (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983; Bank & Milisenda, 1995). Outras ocorrências menores estão localizadas na China, Coreia, Japão, Zâmbia, Zimbábue, Namíbia, África do Sul, Inglaterra, Irlanda, Suíça e França.

Historicamente, gemas de boa qualidade eram provenientes de jazidas situadas nos Montes Urais, na Rússia, conhecidas no mercado como *ametistas siberianas* (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983; Bank & Milisenda, 1995). Uma das jazidas mais importantes situa-se na localidade de Chassawarka, ao sul dos Montes Urais, onde a ametista ocorre em filões de quartzo em xistos Paleozóicos. Segundo Bank & Milisenda (1995), existem outras duas ocorrências importantes na Rússia. Uma localizada no distrito de Mursinska, onde ocorre em drusas em pegmatitos e outra situada ao sul dos Montes Urais, no distrito de Transbaikalia's Nerchinsk, onde é extraída como produto secundário das areias auríferas do rio Sanarka.

Na França a ametista foi minerada desde o século XVII, em geodos de rochas vulcânicas na região de Auvergne e Banská (Bossi & Caggiano, 1974; Bank & Milisenda, 1995), havendo poucas referências a esses depósitos na literatura. Na Suíça, são conhecidas ocorrências pequenas em cavidades de veios encaixados em granitos, arenitos ou metamorfitos de baixo grau, na região dos Alpes, originadas por fluidos ligados a processos metamórficos ou a atividade ígnea (Fronzel, 1962).

Na Índia, atualmente a ametista é extraída de geodos nos derrames de lavas basálticas do Deccan (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983). Ametista de cor violeta muito profunda e de excelente qualidade para a lapidação é extraída de drusas em depósitos de pegmatitos em Madagascar, nas localidades de Vatomandry, Mahasolo, Broiziny, Tsaratanana, Soavinandriana e Ambatofinandrahana (Bossi & Caggiano, 1974; Bank & Milisenda, 1995). Em Sri-Lanka, são extraídos excelentes cristais de ametista em areias e cascalhos, associada a várias outras gemas (Bossi & Caggiano, 1974). Os maiores depósitos de ametista da África estão localizados no Distrito de Kalomo, em Zambia (Bank & Milisenda, 1995); nesses depósitos a ametista ocorre em veios hidrotermais em gnaisses granulíticos no "*Zambesi Rift Valley*", onde constitui a parte final de cristais de quartzo esbranquiçado que crescem perpendicularmente às paredes dos filões. Apesar de mineradas já algumas toneladas desse mineral, só uma porção muito pequena é apropriada à lapidação.

Na Austrália, na região de Mount Bruce, cristais bem desenvolvidos mas sem qualidade para lapidação são extraídos de extensos corpos pegmatíticos (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983).

Em Guanajuato, México, ocorrem drusas em veios epitermais, com cristais de ametista de tonalidades pálidas, associados à apofilita, calcita e minerais de prata, constituindo jazimentos de pouco volume, mais conhecidos pelas minas de prata que ocorrem na região (Fronde, 1962; Bossi & Caggiano, 1974). Segundo Bank & Milisenda (1995), os cristais de ametista mais bonitos produzidas no México, são os provenientes de Las Vigas, na cidade de Vera Cruz, onde ocorrem em fraturas em andesitos. O que mais se destaca na ametista dessa região é a ocorrência de prismas bem desenvolvidos, uma característica pouco comum nessa variedade de quartzo.

White & Cook (1990) descrevem várias ocorrências de ametista na região Leste dos Estados Unidos, onde as mineralizações podem ocorrer em pegmatitos, veios ou cavidades associadas a rochas plutônicas e metamórficas paleozóicas (como em Maine, Montana e Pensylvania) ou em geodos de rochas vulcânicas triássicas, associada à calcedônia (como no Norte da Virgínia, sudeste da Pensylvania e de Nova York, Massachusetts e Nova Escócia). Apesar da quantidade expressiva de ametista produzida nessa região, poucos são os registros de espécimens de excelente qualidade. Fronde (1962) cita ocorrências de ametista em porções ocas de troncos petrificados do Parque Yellowstone, em Wyoming. Cristais de ametista de cor excelente ocorrem em cavidades de quartzitos em Maricopa County, Arizona,

associados a quartzo enfumaçado e fluorapatita (Fron del, 1962; Lowell & Rybicki, 1976). No distrito mineiro de Creede, Colorado, ametista finamente cristalizada ocorre como ganga em veios com prata e sulfetos em zonas de falha em rochas vulcânicas (Robinson & Normanan, 1984). Bank & Milisenda (1995) descrevem uma ocorrência em Macon County, Carolina do Norte, onde a ametista é minerada em veios que cortam um gnaiss micáceo com porfiroblastos de granadas.

No Canadá, na região de Thunder Bay, Ontário, cristais euédricos límpidos de ametista de cor intensa, ocorrem em depósitos hidrotermais em zonas de falhas em granitos, associados a prata, chumbo, zinco, fluorita, calcita e barita (Fron del, 1962; Elliot, 1982; McArthur *et al.*, 1993). Na região da Nova Escócia, ocorrências de cristais claros de ametista associados a calcedônia e zeólitas, são registradas em basaltos.

Na década de 80 surgiram no mercado cristais de quartzo bicolor - ametista e citrino - denominados comercialmente de "*ametrino*", que geraram controvérsias a respeito da sua origem, se natural ou sintética, ou se as cores teriam sido induzidas por tratamento térmico ou radiação. Pough (1993) descreve que estes minerais são provenientes da mina de Anahí, na Bolívia, no Departamento de Santa Cruz, situado a 40 km a oeste da divisa com o Brasil. As mineralizações ocorrem em cavidades em zonas de falha sobre calcários dolomíticos metamorfizados e com silicificação hidrotermal. A variação da cor é atribuída a um controle químico no romboedro *r*, de cor violeta, e no romboedro *z*, de cor amarelo-alaranjado (Vasconcelos *et al.*, 1994).

No Noroeste do Uruguai, no Departamento de Artigas, ocorrem importantes depósitos de ametista. As jazidas são semelhantes às do Rio Grande do Sul, ocorrendo a ametista associada à agata e calcita em geodos nos basaltos da Formação Arapey, equivalente à Formação Serra Geral no Brasil (Bossi & Caggiano, 1974; Webster, 1983). A área mineralizada abrange cerca de 300 km² e está localizada a 60 km da cidade de Artigas, no vale do Arroyo Catalán Grande (Silva, 1997). Nessa região, geodos decimétricos mineralizados são extraídos da rocha inalterada no penúltimo e ante-penúltimo derrame da sequência, em lavras a céu aberto ou em pequenas galerias horizontais subterrâneas. Segundo o autor antes mencionado, existem também jazimentos em Salto e algumas ocorrências em Tacuarembó, Rio Negro, Paysandú e Rivera. A ametista do Uruguai tem geralmente uma cor bastante intensa e uma tonalidade azulada, sendo as inclusões bastante raras, praticamente ausentes. Bossi & Caggiano (1974) citam no entanto a presença de inclusões de cacoxenita, de esferulitos de calcedônia e de pirita em ametista da região de Catalán.

1.3 OCORRÊNCIAS DE AMETISTA NO BRASIL

No Brasil, são conhecidos depósitos de ametista no Pará, Bahia, Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás, Tocantins, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Castro *et al.*, 1974; Svisero & Franco, 1991; Cassedane, 1991a). Destes, destacam-se pelo volume de produção e qualidade dos cristais, os depósitos de Marabá e Pau D'Arco, no Pará, Jacobina, na Bahia e os do Rio Grande do Sul.

As jazidas mais importantes e mais extensas são as do Rio Grande do Sul, que junto com algumas ocorrências de Santa Catarina e do Paraná são as únicas relacionadas aos basaltos da Formação Serra Geral. Os demais depósitos ocorrem principalmente como preenchimento de fraturas em rochas graníticas ou metamórficas, em pegmatitos, ou ainda como depósitos secundários em sedimentos.

Apresenta-se a seguir um resumo das características dos principais depósitos de ametista, extraído dos poucos trabalhos existentes na literatura científica que descrevem a geologia e a mineralogia de ocorrências de ametista do Brasil. Na Tabela 1 é apresentado um sumário das características geológicas e mineralógicas das principais jazidas de ametista do país. A Figura 2 é um mapa do Brasil indicando a localização geográfica das jazidas e ocorrências citadas neste capítulo; foram considerados como jazidas os depósitos em exploração ou aqueles que, pelos dados descritos na literatura pesquisada, apresentam um potencial favorável à extração comercial de ametista.

1.3.1 DEPÓSITOS DE AMETISTA DO ESTADO DO PARÁ

Collyer & Machado (1990) citam como principais depósitos de ametista neste Estado, os garimpos do Alto Bonito e Pau D' Arco. Segundo estes autores, depósitos como o do Goiabinha (município de Alenquer), Brasil Novo e Pependaua (município de Paraupébas) e Tranzamazônica (município de Altamira), apresentam também produção significativa desse mineral. No mesmo trabalho são citadas ainda ocorrências de ametista com cores fortes mas pouca transparência em veios de quartzo, nos municípios de Monte Alegre, Portel e São Félix do Xingu, pouco exploradas até o momento. Mais recentemente, foram encontrados depósitos expressivos no município de Altamira (Sousa *et al.*, 1998).

LOCALIDADE	TIPO DE DEPÓSITO	MINERAIS ASSOCIADOS	ORIGEM
MARABÁ, PA ¹	1. Veios, geodos e drusas em zonas de falha em quartzitos proterozóicos. 2. Sedimentos recentes	Quartzo cristal de rocha, leitoso e enfumaçado; hematita, magnetita, martita e sulfetos de cobre e ferro	Hidrotermal magmático
PAU D'ARCO, PA ²	Depósitos sedimentares pleistocênicos	Hidróxidos de Fe e Mn	Hidrotermal pós metamorfismo sobre filitos e quartzitos pré-cambrianos
ALTAMIRA, PA ³	Veios hidrotermais em rochas granitóides proterozóicas	?	Hidrotermal de alta temperatura (350 ⁰ C)
JACOBINA, BA ⁴	Drusas e cavidades em zonas de falha sobre quartzitos pré-cambrianos	Quartzo hialino, leitoso, enfumaçado e hematóide	Segregação (?)
FAZENDA SOBRADO, MG ⁵	Veios hidrotermais em mica xistos e quartzitos micáceos do proterozóico inferior	Quartzo hialino, leitoso, ou enfumaçado claro	Hidrotermal de baixa temperatura e pressão
ALTO URUGUAI, RS ⁶	Preenchimento parcial de geodos em basaltos toleíticos jurássico/cretácicos	Calcedônia, ágata, quartzo cristal de rocha e leitoso, calcita, gipsita e barita	Epitermal

Tabela 1 - Contexto geológico das principais jazidas de ametista do Brasil. 1. Collyer & Mártires, 1991; 2. Collyer *et al.*, 1991; 3. Sousa *et al.*, 1998; 4. Cassedane, 1991b; 5. Chaves & Coutinho, 1992; 6. Este trabalho.

Figura 2 - Localização geográfica dos principais depósitos de ametista do Brasil.

Foram considerados como jazidas os depósitos em exploração ou aqueles que, pelos dados descritos na literatura, já foram explorados e ainda apresentam um potencial favorável à extração comercial de ametista.

1. Os depósitos de ametista de Alto Bonito

Dentre as diversas ocorrências de ametista existentes no estado do Pará, a jazida do Alto Bonito no município de Marabá, é a mais expressiva do Estado, podendo a produção atingir 48 toneladas ao ano (Collyer & Mártires, 1991). A exploração começou no início da década de 80, quando garimpeiros vindos da Bahia atingiram a região a partir do rio Itacaiúnas. Segundo os autores antes mencionados, nessa região a ametista é extraída a partir de dois tipos de depósitos distintos.

Depósitos primários - neste tipo de jazimento, a ametista aparece associada a quartzo cristal de rocha, quartzo leitoso e quartzo enfumaçado sob a forma de veios, geodos e/ou drusas, encaixados em zonas de falha que afetaram quartzitos da denominada sequência Salobo (Proterozóico inferior), que faz parte da Província Mineral dos Carajás. Os quartzitos são de coloração variada, intensamente fraturados, geralmente friáveis e podem apresentar níveis métricos a milimétricos de hematita especular, hematita compacta, pirolusita e manganita. Falhas em diversas direções, com mergulhos variando desde subverticais a subhorizontais, aparecem em toda a região onde a ametista está presente. Os autores citam ainda a ocorrência de óxidos de ferro (hematita, magnetita e martita) e sulfetos de cobre e ferro (minério de ferro de Salobo) como minerais associados aos depósitos de ametista.

Estes jazimentos seriam resultado de intensa atividade hidrotermal que afetou a área, ligada a um último evento magmático que remobilizou sílica, ferro e manganês das rochas encaixantes gerando a ametista e demais mineralizações silicosas nas zonas de falha, provavelmente reativadas durante o mesmo evento (Collyer & Mártires, 1991). Segundo estes autores, esta mesma atividade parece também ser responsável pelas fontes de águas hipertermais (40,8⁰ C) alcalino-terrosas e cálcicas que ocorrem na área.

Neste tipo de depósito, a ametista é extraída em cavidades que atingem hoje até 150 metros, abertas ao longo de barrancos na encosta de um morro. Os geodos onde a ametista cristaliza são normalmente ovalados, alongados ou não, com tamanhos desde poucos centímetros com pequenos cristais, até métricos a decamétricos, onde os cristais podem alcançar 0,5 m de comprimento, com 10 a 15 cm de diâmetro.

Depósitos secundários - são depósitos aluviais e coluviais mal selecionados, localizados nas partes mais baixas da região e derivados dos jazimentos anteriores, onde a extração se torna mais fácil devido à maior concentração de ametista e à baixa coesão dos sedimentos.

A exploração da ametista na região do Alto Bonito é feita por garimpeiros, de forma bastante rudimentar, sendo extraídos cristais lapidáveis, bem como cristais que são utilizados como peças ornamentais (Collyer & Mártires, 1991). Segundo estes autores, o aproveitamento como gema lapidada pode chegar a 20% do material extraído, enquanto que cerca de 10% é submetido a tratamento térmico artesanal produzindo o citrino, que é comercializado com o nome de Topázio Rio Grande ou citrino térmico.

2. Depósitos de ametista de Pau D'Arco

A região onde está localizado o depósito de ametista de Pau D'Arco no sudeste do Estado do Pará, é bastante conhecida pela sua potencialidade mineral. Nessa região ocorrem depósitos de ouro, ferro, manganês, estanho, calcário, argila, cromo, minerais de pegmatitos, diamante e quartzo, além da ametista (Collyer *et al.*, 1991). Segundo estes autores a ametista extraída nessa região é considerada a de melhor qualidade no comércio, sendo denominada de ametista tipo "veludo" ou ametista Pau D'Arco. A produção média de ametista deste depósito é de aproximadamente cinco toneladas ao ano.

O garimpo de ametista de Pau D'Arco está situado na localidade de Vila Esperança, no município de Conceição do Araguaia, às margens do rio Araguaia (Cassini & Costa, 1994). Segundo Collyer *et al.* (1991), a ametista é extraída de depósitos sedimentares pleistocênicos que formaram terraços no leito antigo do rio Araguaia. Estes depósitos de alta energia de transporte, geraram um conglomerado polimítico com matriz argilo-arenosa rica em hidróxidos de Fe e Mn, com seixos de até 30 cm de dimensão. Os conglomerados foram denominados por Barbosa *et al.* (1966), citado em Collyer *et al.* (1991) de Formação Araguaia e contêm seixos arredondados, angulosos e até cristais euédricos de ametista, praticamente depositados *in situ*. A concentração da ametista contida nesses depósitos sedimentares, ocorreu a partir da desagregação e transporte de material proveniente principalmente da Formação Couto Magalhães.

A Formação Couto Magalhães, de idade pré-Cambriana, é a litologia dominante na área dos depósitos, servindo como unidade basal dos depósitos de ametista; é constituída de filitos e quartzitos de baixo grau de metamorfismo, por vezes apresentando lentes finas de calcários. Segundo Collyer *et al.* (1991), as rochas da Formação Couto Magalhães antes de serem intemperizadas sofreram intenso hidrotermalismo pós-metamorfismo com grande concentração de cromóforos nos fluidos mineralizantes, o que teria dado origem à ametista com alto índice de cor, mas também grande quantidade de inclusões cristalinas e fluidas.

A gênese desta ametista condiciona o seu aproveitamento como gema. Apesar da cor intensa, fato que a coloca entre as de melhor qualidade e portanto de alto valor no mercado, o aproveitamento para a lapidação é baixo, devido à grande quantidade de fraturas, de inclusões sólidas e fluidas, além do forte zoneamento de cor. Collyer *et al.* (1991) estimam em apenas 1 a 10% o aproveitamento em pedras marteladas para lapidação, citando como muito raras amostras de ametista lapidada totalmente límpida. Apesar disso, segundo os autores referidos, por se tratar de um depósito sedimentar inconsolidado e pouco profundo, onde as escavações feitas pelos garimpeiros em geral não ultrapassam 10 metros de profundidade, o baixo custo de exploração viabiliza economicamente o depósito.

3. Depósitos de ametista de Altamira

Uma nova ocorrência de ametista tem sido explorada no município de Altamira, próximo ao rio Xingu, no estado do Pará. Os depósitos são constituídos por veios hidrotermais encaixados em rochas granitóides do complexo Xingu, de idade proterozóica, ocorrendo a ametista em agregados irregulares nesses veios (Sousa *et al.*, 1998). Segundo estes autores, os cristais de ametista apresentam as extremidades romboédricas bem formadas, enquanto que as faces dos prismas não estão muito desenvolvidas; estas são constituídas pela superposição das faces romboédricas, com intensa zonação de cor, marcada por intercalações de faixas com diferentes tonalidades de violeta e de quartzo leitoso.

Os cristais têm tamanhos variados, desde poucos centímetros até 15 centímetros de comprimento e, embora possam apresentar tons de violeta escuro, não apresentam potencial para lapidação devido ao forte zoneamento de cor e ao intenso

fraturamento; apresentam, no entanto, grande potencial para aproveitamento como artesanato mineral (Sousa *et al.*, 1998). Segundo estes autores, alguns cristais de ametista de Altamira são submetidos a tratamento térmico pelos garimpeiros que a exploram, originando cristais de cores castanho pálido a amarelados, comercializados como citrino ou topázio Rio Grande; no entanto, a ametista adquire durante o tratamento uma cor que não é apreciada no ramo joalheiro e um fraturamento muito intenso, o que gera um rendimento muito baixo, da ordem de 5% de cristais lapidáveis.

Segundo pesquisa realizada por Sousa *et al.* (1998), a ametista de Altamira se formou em condições hidrotermais de alta temperatura, sendo encontradas temperaturas de homogeneização de inclusões fluidas bifásicas aquosas do tipo "I-V" da ordem de 350⁰ C.

1.3.2 DEPÓSITOS DE AMETISTA DA BAHIA

A mina de ametista da Grotta do Coxo, localizada ao longo de uma falésia dominando o vale do rio do Coxo no município de Jacobina na Bahia, é a mais importante deste Estado. Conhecida há mais de 80 anos, a jazida está encaixada em quartzitos brancos e verdes de granulação fina, com marcas de onda comuns, pertencentes à Formação Rio do Ouro, de idade pré-cambriana (Cassedane, 1991b). Enormes blocos desse quartzito aparecem basculados uns sobre os outros, devido a uma tectônica vertical que atingiu a área.

A ametista ocorre em grandes drusas que chegam a ultrapassar 10 metros de diâmetro e alongam-se de uma maneira geral segundo a orientação dos quartzitos. Pode ocorrer também em placas espessas preenchendo as cavidades resultantes do basculamento tectônico de blocos de quartzito, onde uma base de quartzo leitoso separa a ametista da rocha encaixante (Cassedane, 1991b). Segundo descrito por este autor, existem também nesta jazida drusas de quartzo hialino ou leitoso, brechados e cimentados por quartzo hematóide; outras drusas apresentam por vezes um preenchimento por material orgânico carbonoso.

Segundo Cassedane (1991b), os cristais de ametista variam em tamanho desde alguns centímetros até 10 centímetros, podendo alcançar excepcionalmente 30 centímetros de comprimento. Crescem perpendiculares ou levemente oblíquos às paredes das cavidades e são freqüentemente biterminados, com as pontas

em forma de "pirâmide" de 6 ou 3 faces. Os cristais são sempre complexos, em razão de um crescimento em degraus, assim como da coalisão de uma série de "pirâmides" que deixam cavidades em sua superfície. A ametista exibe cor violeta escura, por vezes com reflexos avermelhados, sendo freqüente o zoneamento de cor. É muito apreciada quando lapidada, sendo confeccionadas pedras que não ultrapassam 10 quilates de peso, a fim de produzir gemas visualmente mais agradáveis. Segundo Castro *et al.* (1974), o termo "ametista Jacobina" é utilizado no comércio para descrever ametistas escuras e que possuam uma tonalidade viva.

Misi & Azevedo (1975) citam ocorrências de ametista em pegmatitos associados a rochas quartzo-feldspáticas, na localidade de Salomão, na Província Pegmatítica do extremo sul da Bahia. Castro *et al.* (1974) citam mais duas ocorrências de ametistas na Bahia. No município de Cordeiros, ametista de cor fraca a média ocorre preenchendo fraturas em quartzitos, em depósitos semelhantes aos de Jacobina. Na localidade de Brejinho das Ametistas, no município de Caetité, são conhecidos desde 1847 depósitos de ametista em quartzitos pré-Cambrianos; nessa localidade, é também extraída ametista de conglomerados aluvionares (Bank & Milisenda, 1995). Svisero & Franco (1991) citam ocorrências em Bom Jesus dos Meiras, Vitória da Conquista, Ituaçu, Macaúbas e Rio das Contas. Biondi (1993) cita ainda ocorrências de ametistas em filões em rochas metamórficas nas localidades de Licínio de Almeida e Pororoca, enquanto que Bank & Milisenda (1995) relatam ocorrências de ametista em rochas pré-cambrianas no município de Juazeiro e arredores.

1.3.3 DEPÓSITOS DE AMETISTA DE MINAS GERAIS

Veios de quartzo com ametista foram descobertos na década de 40 na região da Fazenda Sobrado, município de Felício dos Santos em Minas Gerais. Os depósitos foram garimpados desde então de forma intermitente, estando as atividades paralisadas desde 1984 (Chaves & Coutinho, 1992).

Segundo os autores antes mencionados, a ametista da Fazenda Sobrado está situada no flanco ocidental da chamada Serra Negra, uma região pouco conhecida geologicamente, que constitui um "braço" da Cordilheira do Espinhaço. Formada por rochas de médio e alto grau de metamorfismo, a região é constituída por duas unidades litoestratigráficas: o Complexo Basal e a Seqüência Serra Negra.

Segundo Uhlein (1987), citado em Chaves & Coutinho (1992), o Complexo Basal é de idade arqueana, sendo constituído principalmente por biotita gnaisses leucocráticos e melanocráticos, com estrutura foliada. A Seqüência Serra Negra, de idade proterozóica inferior, compreende um conjunto de metassedimentos subdividido em duas unidades de mapeamento - a inferior, constituída de quartzitos finos e grosseiros recristalizados, com lâminas ferruginosas, e a unidade superior, que apresenta biotita-quartzo-muscovita xistos com intercalações de quartzitos micáceos. Segundo Chaves & Coutinho (1992), é nesta última unidade que aparecem as mineralizações de ametista, encaixadas em veios de quartzo de origem hidrotermal concordantes com a rocha hospedeira, formados a baixa pressão e baixas temperaturas. Estes veios apresentam espessuras variando entre alguns centímetros e pouco mais de um metro. São ricos em drusas de quartzo hialino, leitoso ou enfumaçado claro, cujos cristais individuais podem atingir até 30 cm de comprimento. A ametista ocorre como manchas irregulares nestes cristais de quartzo ou localiza-se na extremidade dos mesmos, sempre em zonas ricas em caolim. De acordo com descrição feita pelos autores antes mencionados, essa jazida de ametista produz principalmente amostras para coleção, mas peças com uma cor violeta escura muito intensa originaram também gemas lapidadas muito bonitas e apreciadas.

Além deste depósito de ametista na Cordilheira do Espinhaço, só é conhecido um outro depósito em Montezuma, no município de Rio Pardo de Minas (Chaves & Coutinho, 1992). Segundo observado por estes autores, tanto no depósito de ametista da Fazenda Sobrado como no de Montezuma, existem fontes de águas termais localizadas muito próximas das áreas mineralizadas, que poderiam estar relacionadas com a origem dos fluidos hidrotermais que formaram as mineralizações. Embora não esteja relatado em nenhum trabalho científico, sabe-se por informações obtidas junto a mineradores e comerciantes, que a ametista de Montezuma adquire a cor verde quando submetida a tratamento térmico.

Campos *et al.* (1998) consideram a jazida de ametista da Serra do Sudário, nas proximidades do município de Vermelho Novo, como a maior do estado de Minas Gerais. Segundo estes autores, nessa região as mineralizações de ametista aparecem sem nenhuma orientação preferencial no interior de um quartzito cisalhado, sempre junto a uma argila amarela ocre. A partir de dados químicos, mineralógicos e de espectros de infravermelho, é sugerida uma origem hidrotermal de baixa temperatura para essas mineralizações.

Em Minas Gerais são conhecidos ainda depósitos de ametista em Viçosa, Ataléia e Itamarandiba (Svisero & Franco, 1991). Cassedane (1991a) cita também ocorrências em Marambaia, Serro e Matias Barbosa, onde uma pequena produção é registrada em pegmatitos enquanto que Biondi (1993) cita ocorrências de ametista em filões em rochas metamórficas em Sete Lagoas, Curvelo e Diamantina. Karfunkel *et al.* (1998) descrevem uma ocorrência de ametista na região de Grão Mogol, norte de MG, em veios de quartzo pouco espessos que cortam quartzitos da Formação Resplandecente, do Supergrupo Espinhaço. Segundo descrito por estes autores, a ametista é em geral de cor fraca, existindo porém registros de cristais de cor violeta intensa. Esta ocorrência foi explorada de forma esporádica e artesanal nos últimos anos, estando atualmente praticamente paralisada.

1.3.4 DEPÓSITOS DE AMETISTA DO PARANÁ

Segundo relatório da Empresa Minerais do Paraná - MINEROPAR (1989), o sudoeste do Paraná possui um bom potencial para pesquisa de jazidas de ágata e ametista. Semelhante às jazidas do Rio Grande do Sul, nessa região a ametista e outras mineralizações silicosas (calcedônia, ágata e quartzo incolor a leitoso) ocorrem preenchendo parcialmente geodos em basaltos pertencentes à Formação Serra Geral. No relatório antes mencionado, é citado o distrito de Passa Quatro, no município de Chopinzinho como produtor de ametista de boa qualidade, havendo atualmente atividade extrativa na rocha sã, a céu aberto ou em pequenas galerias subterrâneas. De acordo com as características das mineralizações, da rocha e da cota do derrame em que aparecem, estas ocorrências foram divididas em três grupos distintos.

Grupo I, tipo Passa Quatro - é onde se concentra o maior número de ocorrências de ametista, em geodos decimétricos no interior de lavas básicas negras, em cotas em torno de 800 m; além das jazidas do distrito de Passa Quatro, no município de Chopinzinho, estão incluídas neste grupo as ocorrências de Coronel Vivida, Quedas do Iguaçu, Três Barras e Laranjeiras do Sul. Em Coronel Vivida são registradas ainda ocorrências de quartzo esverdeado.

Grupo II, tipo Marquinho - possuem maior distribuição em área e são constituídas predominantemente por geodos decimétricos com mineralizações espessas de calcedônia cinza e quartzo hialino, ocorrendo geodos com ametista em quantidades subordinadas. Estão localizadas na metade basal da sequência vulcânica, em cotas em torno de 650 m em basaltos de cor cinza média a clara. Neste grupo, além da ocorrência tipo na localidade de Marquinho, município de Cantagalo, existem outras em Chopinzinho e nos municípios de Clevelândia, Coronel Vivida, São Jorge D'Oeste, Cascavel, Foz do Iguaçu, Santa Terezinha Iguaçu, Quedas do Iguaçu, Guaraniaçu, Laranjeiras do Sul e Capitão Leônidas Marques.

Grupo III, tipo Honório Serpa - Nesse grupo foram enquadradas as ocorrências de geodos decimétricos maciços preenchidos por calcedônia e subordinadamente por quartzo hialino e ametista, sendo registradas algumas ocorrências em fraturas e brechas; ocorrem nos derrames ácidos da Formação Serra Geral no vale do Rio Chopim, em cotas superiores a 700 m. Além da ocorrência tipo em Honório Serpa, município de Mangueirinha, são registradas ocorrências nos municípios de Clevelândia e Palmas.

1.3.5 OUTROS DEPÓSITOS DE AMETISTA

Em Santa Catarina, existem referências a depósitos de ametista em geodos nos basaltos da Formação Serra Geral, em Pinhalzinho, Saudades, Palmitos, Maravilha, São Miguel do Oeste, Chapecó e São Carlos, todos localizados no sudoeste deste Estado e limítrofes aos depósitos do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul, separados destes pelo Rio Uruguai que é o divisor estadual (Castro *et al.*, 1974). São depósitos até o momento pouco conhecidos e explorados, onde eventualmente são extraídos alguns geodos mineralizados.

Na região do Seridó, no Rio Grande do Norte, a ametista é extraída principalmente como subproduto da garimpagem de pegmatitos para a produção de minerais estratégicos como columbita-tantalita e berilo (Diniz & Nesi, 1990). Segundo estes autores, duas outras ocorrências de ametista são também conhecidas no município de Tenente Ananias, no Alto Oeste potiguar, nas localidades de Conceição e Carnaubinha; em ambos os depósitos a ametista é encontrada junto a veios de quartzo que cortam biotita gnaisses.

A jazida de ametista de Batoque, no município de Santa Quitéria no estado do Ceará, está associada a rochas graníticas e é lavrada a céu aberto (Cassedane, 1991a). Segundo este autor, a ametista ocorre em pequenas lentes esparsas em um granito, próximo a uma zona cataclasada. Já Castro *et al.* (1974) citam esta ocorrência como uma mineralização de ametista preenchendo cavidades e fissuras em um granito, cuja origem estaria relacionada a uma fase pegmatítica da rocha encaixante.

Ocorrências de ametista em granitos são citadas também por Cassedane (1991a) no Espírito Santo, onde são lavradas nos aluviões derivados dessas rochas em Santa Tereza e Santa Leopoldina. Neste mesmo Estado, existem ocorrências de ametista em pegmatitos, com pouco interesse econômico, localizados em Mimoso do Sul, Fundão e Itaguaçu.

Bossi & Caggiano (1974) citam ainda ocorrências de ametista em Cristalina, no Estado de Goiás. Pequena produção de ametista extraída de pegmatitos é registrada também por Cassedane (1991a) em Goiás, no Ceará e no Rio de Janeiro. Santos *et al.* (1982) descrevem ocorrências de ametista em veios hidrotermais e pegmatitos na região de Xambioá-Lontra, no norte de Goiás (hoje Estado de Tocantins), associada a cristal de rocha, monazita, epidoto e titanita. Embora de baixo interesse econômico, já foram extraídos por garimpeiros quartzo nas variedades ametista e cristal de rocha, nas décadas de 50 e 60.

1.4 DEPÓSITOS DE AMETISTA NO RIO GRANDE DO SUL

Segundo Agostini & Fiorentini (1995), a ametista e a ágata do Rio Grande do Sul teriam sido os primeiros materiais gemológicos exportados pelo Brasil. A história da ametista no Rio Grande do Sul está intimamente ligada à exploração da ágata neste Estado, que por sua vez está ligada à industrialização desse mineral em Idar-Oberstein, na Alemanha. Conforme já citado anteriormente, estas duas cidades desenvolveram um importante centro mundial de lapidação de ágata, devido aos depósitos de preenchimento de geodos que existiam na região e onde também ocorria ametista associada. Esta situação perdurou até o início do século XIX, quando a indústria sofreu um declínio devido à escassez crescente de matéria-prima; nesta mesma época foram descobertas as jazidas de ágata e ametista no Rio Grande do Sul.

Entre 1820 e 1830, um grupo de músicos alemães, oriundos de Idar, teriam encontrado por acaso os ricos depósitos de ágata no Rio Grande do Sul (Agostini & Fiorentini, 1995). Segundo Frazier & Frazier (1988) no entanto, os descobridores da ágata brasileira não eram jovens aventureiros que a encontraram por acaso, mas cidadãos de meia idade que viajaram ao Brasil com o objetivo específico de encontrar ágata. Os imigrantes alemães que chegaram a Porto Alegre vieram da tradicional Vila dos Lapidários do Palatinado de Idar-Oberstein e teriam conhecimento ou fortes suposições da existência de grandes quantidades desse bem mineral no sul do Brasil. Em suas andanças, verificaram no cascalho do rio Guaíba fragmentos de ágata das mais diversas tonalidades, trazida dos terrenos basálticos da Formação Serra Geral pelos rios Jacuí e Taquari. Já os colonos alemães que se instalaram nas áreas cobertas pelos basaltos, como na região onde hoje estão situados os municípios de Lajeado, Estrela, Salto do Jacuí e outros, encontraram geodos com mineralizações silicosas em suas propriedades quando aravam a terra para fins agrícolas, descobrindo assim as primeiras ocorrências *in situ* desses bens minerais (Kellermann, 1990).

Descobertas as jazidas, em 1834 foi enviado o primeiro carregamento de ágata a Idar; em 1840 iniciou-se o envio para a Alemanha de grandes quantidades de ágata, posteriormente de ametista e mais tarde de outras gemas brasileiras. Os primeiros carregamentos de ágata eram transportados como lastro de navio, não pagando frete algum, mas com o propósito de abastecer o comércio e a indústria alemã (Agostini & Fiorentini, 1995). Graças ao suprimento da matéria-prima brasileira, a industrialização de ágata na Alemanha se recuperou e apresentou um grande desenvolvimento, com uma expansão de toda a indústria de lapidação.

Junto com a extração da ágata, começaram a ser descobertas as ocorrências de ametista, que era encontrada como mineral associado nos geodos. Posteriormente, foram descobertas as jazidas onde predomina a ametista, e onde a ágata é um sub-produto. Segundo relatado por descendentes dos imigrantes, os comerciantes alemães estabelecidos em cidades tinham mais acesso aos meios de comunicação e por isso conheciam melhor o valor dos cristais de ametista. Esses comerciantes quando selecionavam geodos mineralizados com ágata trazidos pelos colonos para revendê-los aos exportadores, desprezavam aqueles com ametista. Posteriormente, o "lixo" deixado em seu pátio pelos agricultores, era vendido por valores muitas vezes superiores ao da ágata, o que teria enriquecido muitos desses comerciantes (Úrsula Baumgart, Santa Cruz do Sul - comunicação verbal).

No mapa da Figura 1 é possível visualizar as principais ocorrências de ametista no Estado do Rio Grande do Sul, além de outros materiais de interesse gemológico. Apesar do número de ocorrências assinaladas, devem ser destacadas três regiões principais: a região entre os municípios de Lajeado e Soledade, a região do município de Salto do Jacuí e arredores (região central do RS) e a região do Alto Uruguai, no norte do Estado.

Na região compreendida entre os municípios de Lajeado e Soledade, se instalaram os primeiros garimpos e as primeiras indústrias de beneficiamento da ágata e ametista no Rio Grande do Sul. Atualmente não existem muitas áreas em exploração nessa região, registrando-se apenas alguns garimpos esporádicos e dispersos geograficamente. Nessa região, é comum a camada da rocha basáltica produtora constituir o solo atual, onde podem aflorar os geodos inteiros ou quebrados, mineralizados principalmente com ágata e onde a ametista pode ocorrer como um sub-produto. Existem no entanto registros de alguns depósitos de ametista que aparecem na rocha inalterada. A pequena produção atual de ágata e ametista nessa região, é decorrência da descoberta das grandes jazidas de ágata no município de Salto do Jacuí e das extensas jazidas de ametista na região do Alto Uruguai. Como nessas regiões a qualidade das mineralizações e a produtividade dos garimpos é muito alta, as áreas de exploração na região entre Lajeado e Soledade se tornaram menos atraentes e portanto mais escassos os garimpos. Apesar da menor produção atual de ágata e ametista, as principais indústrias de beneficiamento ainda estão localizadas no município de Soledade, o que gerou também a instalação de um forte comércio, voltado principalmente ao mercado exterior.

No município de Salto do Jacuí e arredores, é atualmente registrado o maior volume de extração de ágata no Rio Grande do Sul, sendo esta considerada a maior jazida no mundo desse bem mineral (Webster, 1983). Os geodos mineralizados são extraídos da rocha alterada, ocorrendo a ametista de forma muito restrita. Em algumas frentes de lavra, como no município vizinho de Campos Borges, foram encontrados recentemente geodos mineralizados com ametista de excelente qualidade, encaixados em basalto inalterado (Geól. Cladir Kellermann, Salto do Jacuí - comunicação verbal). Segundo informações obtidas junto a alguns mineradores e comerciantes, o volume das mineralizações aparentemente viabiliza uma exploração na área, o que leva a crer que também essa região apresente um bom potencial para a produção de ametista e não somente de ágata.

As principais jazidas de ametista do Rio Grande do Sul estão localizadas na região denominada de Alto Uruguai, norte do Estado, abrangendo parte dos municípios de Ametista do Sul, Planalto, Frederico Westphalen, Iraí e Rodeio Bonito; existem também áreas de produção nos municípios vizinhos de Alpestre, Cristal do Sul, Gramado dos Loureiros e Trindade do Sul. Nessa região a ametista ocorre como cristais centimétricos bem desenvolvidos, preenchendo parcialmente geodos de dimensões decimétricas a métricas. Segundo um catálogo da Prefeitura de Ametista do Sul, principal município produtor da região, esta cidade é conhecida no exterior como a "capital mundial da ametista"; este mesmo catálogo descreve que as primeiras ocorrências de ametista na região teriam sido descobertas por acaso na década de 30 por caçadores e agricultores pioneiros que se instalaram na região e que encontraram mineralizações sob as raízes das árvores, córregos e nas áreas lavradas. A atividade garimpeira teria surgido há mais de 50 anos como consequência dessas primeiras descobertas.

Existem ainda referências a depósitos de ametista nos municípios de Fontoura Xavier, Encantado, Sobradinho, Caxias do Sul, Erechim, Aratiba, Palmeira das Missões, Carazinho, Itaqui, Alegrete, Uruguaiana, Livramento, São Borja e Quaraí. Em todas essas localidades há relatos de extração esporádica de geodos com ametista; no entanto, na maioria das vezes não existem registros sobre a qualidade das mineralizações e sobre a destinação que foi dada aos geodos – se comercializados como peças de ornamentação ou se os cristais foram lapidados. Em Fontoura Xavier, município localizado próximo a Soledade, são conhecidos vários depósitos que produziram ametista comercialmente há algumas décadas e que hoje são explorados eventualmente. Em Caxias do Sul são extraídos com uma certa frequência geodos com cristais de ametista pouco desenvolvidos, mas muito límpidos e com uma excelente qualidade de cor; grande parte dessa produção é destinada à lapidação, podendo também os geodos serem utilizados como gema ornamental (Geól. Fernando Fasoli, comunicação verbal). A região de Quaraí, na fronteira sudoeste do Estado, também tem se destacado no comércio como produtora de ametista com excelente qualidade para a lapidação; no entanto, acredita-se que grande parte dessa ametista na verdade seja proveniente da vizinha cidade de Artigas, no Uruguai, que faz fronteira com Quaraí e que é um importante produtor desse mineral. Nos três municípios antes citados, embora haja vários relatos de exploração de jazidas, não existem até o momento registros de uma produção regular desse bem mineral.

1.5 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ÁREA ESTUDADA

Após serem desenvolvidos trabalhos preliminares de pesquisa geológica e mineralógica em várias jazidas e ocorrências de ametista no Rio Grande do Sul, optou-se por concentrar estudos mais detalhados nos extensos depósitos de ametista situados no norte do Estado. A região é denominada geograficamente de Alto Uruguai (também conhecida como Médio Alto Uruguai), em alusão ao rio Uruguai que faz a divisa deste Estado com Santa Catarina. Nessa região, indicada nas Figuras 1 e 3, estão situadas as principais jazidas de ametista do Rio Grande do Sul e é onde ocorre atualmente a maior produção desse bem mineral. Em um estudo feito em 1990 pelo 1^o Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) de Porto Alegre, em uma área de aproximadamente 500 km² dessa região, foram catalogadas 328 frentes de lavra de ametista.

A região estudada é servida por uma boa malha rodoviária, como pode ser visto na Figura 3. O acesso a partir de Porto Alegre é feito pela BR 386, a chamada Estrada da Produção, com direção geral NW e que corta vários municípios de importante produção agrícola, passando também por Soledade, principal centro de comércio de gemas no Estado. Nas proximidades do acesso principal à cidade de Frederico Westphalen, distante cerca de 450 km de Porto Alegre, segue-se pela estrada RS 591, de direção geral E. Essa estrada está asfaltada até o acesso a Castelinho, localidade que pertence ao município de Frederico Westphalen; a partir daí, por estrada de chão transitável o ano todo e atravessando-se o rio da Várzea por balsa (divisa dos municípios de Frederico Westphalen e Ametista do Sul), chega-se à sede dos municípios de Ametista do Sul e Planalto, onde se concentram a maior parte dos garimpos. A partir de Castelinho, em ambas as margens da estrada antes mencionada, situam-se vários acessos às áreas de mineração, sendo estas muitas vezes avistadas da estrada. Outra opção é seguir pela BR 386 até o município de Iraí e daí tomar a estrada não pavimentada que aparece no mapa da Figura 3, que também leva aos municípios de Ametista do Sul e Planalto, evitando-se assim a passagem pela balsa. O acesso aos municípios vizinhos e às várias áreas de garimpo em Ametista do Sul e Planalto é feito por estradas de chão municipais ou vicinais, que podem apresentar dificuldades de trânsito em dias de chuva.

O município de Ametista do Sul foi emancipado recentemente, sendo sua atual sede o antigo distrito de São Gabriel, que pertencia ao município de Planalto.

Figura 3 - Localização geográfica da área estudada.

1.6 OBJETIVOS DA TESE

As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral têm sido estudadas por vários pesquisadores, abordando aspectos litogeoquímicos, tectônicos, geocronológicos, genéticos e evolutivos. Apesar da importância econômica que representam para o Rio Grande do Sul as mineralizações dos geodos, principalmente ametista e ágata, poucos são os estudos sobre as características geológicas e mineralógicas desses depósitos, podendo ser citados alguns trabalhos de cunho regional como Castro *et al.* (1974), Szubert, *et al.* (1978) e Juchem *et al.* (1987 e 1990). Tendo em vista esses fatos, optou-se por realizar um estudo mais aprofundado dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, por ser a maior região produtora no Rio Grande do Sul. Espera-se dessa forma obter um significativo avanço no conhecimento científico desses depósitos minerais, bem como contribuir para um melhor aproveitamento desse bem mineral.

O objetivo central desta pesquisa envolve a caracterização mineralógica da ametista, visando a obtenção de dados que permitam determinar as condições geoquímicas que deram origem aos processos de cristalização no interior dos geodos. Nesse sentido, foi realizado um levantamento das características geológicas dos depósitos, bem como estudos mineralógicos na ametista e nos minerais que ocorrem associados no interior dos geodos, envolvendo a determinação de suas características físicas, cristalográficas, morfológicas, ópticas e químicas.

Considerando que as inclusões internas de um mineral refletem as condições ambientais em que ocorreu a cristalização do hospedeiro, foram realizados estudos microscópicos de detalhe das inclusões cristalinas, morfológicas e fluidas na ametista e quartzo incolor associado. Uma ênfase especial foi dada ao estudo de inclusões fluidas, buscando informações sobre a composição química original do fluido mineralizante e sobre as possíveis condições geoquímicas em que ocorreu a cristalização da ametista. Foram realizadas ainda análises de fracionamento isotópico de oxigênio na ametista, quartzo incolor, ágata e nos carbonatos associados, para melhor definir o ambiente termal e os mecanismos de formação dessas mineralizações. Foram obtidos também difratogramas de raios X e espectros de absorção no infravermelho dos minerais que preenchem os geodos. Estas análises, além de contribuírem para as interpretações genéticas, são técnicas cada vez mais empregadas na caracterização de minerais, servindo como parâmetros na comparação entre materiais de diferentes origens e inclusive para diferenciá-los de substâncias sintéticas.

CAPÍTULO 2 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

O levantamento de dados sobre os depósitos de ametista da região estudada, foi executado com base em diversos trabalhos de campo, sendo as amostras submetidas a análises em diferentes laboratórios de várias instituições de pesquisa.

A pesquisa bibliográfica sobre o tema, foi executada por meios convencionais em bibliotecas, além da utilização dos arquivos de dados *GeoRef*, que fornecem referências na área de ciências da terra publicadas em diferentes línguas. Nesta fase, foram utilizados os arquivos *GeoRef* que se encontram nas bibliotecas do IG/UFRGS e do IG/USP. Com essa metodologia, foram obtidas cerca de 500 referências bibliográficas envolvendo basicamente os temas ametista, ágata, calcita, gipsita, barita, mineralizações em basaltos, inclusões fluidas, isotopia e depósitos hidrotermais. Os textos selecionados foram obtidos principalmente nas bibliotecas do IG/UFRGS e do IG/USP, além de se buscarem artigos nas bibliotecas da UNICAMP e UFOP, e inclusive em editôras ou bibliotecas da França, Alemanha e Austrália.

2.1. PROCESSOS DE CAMPO

Os estudos de campo da região foram planejados e realizados com o uso de fotografias aéreas, mapas topográficos e mapas geológicos, do acervo do Laboratório de Gemologia e do Departamento de Geodésia do IG/UFRGS, cujas especificações aparecem na Tabela 2. O posicionamento espacial dos garimpos amostrados foi definido a partir da determinação das suas coordenadas geográficas, realizado com auxílio dos mapas e fotografias aéreas e através de um sistema de posicionamento global (*GPS - Global Position System*). Foi utilizado um receptor *GPS* que consiste em um microprocessador manual para uso em campo (*personal navigator*) que através de uma antena apropriada capta sinais de satélites disponíveis na região naquele momento e calcula a melhor configuração geográfica do ponto amostrado bem como a sua altitude. Empregou-se o aparelho fabricado pela GARMIN CORPORATION, dos EUA, modelo 45 XL, que na área de trabalho captava sinais de até 7 satélites e calculava o posicionamento através de um programa de computador próprio.

O erro de posicionamento acusado nas várias medidas efetuadas ficou em média entre 30 e 50 metros, o que pode ser considerado aceitável, uma vez que

mesmo os menores garimpos estudados têm uma área em torno de 1.000 m² e a grande maioria deles ultrapassa os 5.000 m². Para a determinação da altitude do derrame portador de ametista, além dos dados do GPS, foram utilizadas informações obtidas com um altímetro marca WALLACE & TIERNAN, modelo FA.181, efetuando-se a correção da maré barométrica, admitindo-se que sua variação é linear. Todas essas medições foram verificadas nos mapas 1:50.000 do Serviço Geográfico do Exército, que têm as curvas de nível equidistantes de 20 m. Esses mapas são considerados como de classe A, com um erro médio quadrático de 6,7 m como Padrão de Exatidão Cartográfico para cada interpolação equivalente a um quarto de 20 m. As medidas efetuadas no campo e as verificações nos mapas indicaram resultados bastante próximos, admitindo-se que o erro altimétrico seja da ordem de 2 a 3 metros. Os equipamentos aqui mencionados pertencem ao Departamento de Geodésia do IG/UFRGS.

MAPA ou FOTOGRAFIA AÉREA	ESCALA	EDIÇÃO	ANO
Mapa topográfico - Folha de Iraí MI-2885/1 - SG.22-Y-C-II-1	1:50.000	Serviço Geográfico do Exército	1979
Mapa topográfico - Folha F. Westphalen MI-2885/3 - SG.22Y-C-II-3	1:50.000	Serviço Geográfico do Exército	1979
Mapa topográfico - Folha de Planalto MI-2885/4 - SG.22Y-C-II-4	1:50.000	Serviço Geográfico do Exército	1979
Mapa topográfico - Folha de Chapecó SG.22-Y-C	1:250.000	Serviço Geográfico do Exército	1981
Mapa Geológico do Rio Grande do Sul	1:1.000.000	MEC - IG/UFRGS	1974
Mapa Geológico do Rio Grande do Sul	1: 500.000	DNPM/RS	1986
Mapa de localização de garimpos da região de Ametista do Sul e Planalto	1:50.000	DNPM/RS	1990
Fotografias Aéreas da região estudada	1:60.000	Secretaria da Agricultura / RS	1965
Fotografias Aéreas da região estudada	1:100.000	Secretaria da Agricultura / RS	1975

Tabela 2 - Mapas e fotografias aéreas utilizados na investigação de campo.

Os trabalhos de campo consistiram em descrever as litologias e mineralizações dos geodos em diversas áreas de mineração. A extração de geodos na região do Alto Uruguai é feita principalmente através de lavra subterrânea, em túneis horizontais e às

vezes em trincheiras a céu aberto. Qualquer um desses tipos de lavra se desenvolve no basalto inalterado, o que faz com que existam boas exposições das mineralizações. O derrame portador de geodos mineralizados apresenta boas exposições, enquanto que os derrames superiores muitas vezes estão cobertos pela vegetação; os derrames inferiores não são visíveis nas áreas de garimpo por estarem abaixo da frente de lavra aberta nas encostas dos morros.

Em cada mina estudada foi feita uma ficha descritiva contendo sua localização geográfica e a altitude do derrame produtor, bem como uma caracterização das rochas e das mineralizações. Para a rocha de onde são extraídos os geodos foi feita uma descrição e classificação petrográfica macroscópica, além de uma descrição detalhada dos vários níveis desse derrame, de acordo com suas características estruturais internas. Atenção especial foi dada à caracterização do nível em que ocorrem os geodos dentro do derrame produtor e, sempre que possível, foi determinada a posição estratigráfica desse derrame em relação às demais rochas vulcânicas da área. Nas zonas mineralizadas foram descritos tamanho e forma dos geodos, proporção aproximada entre geodos e rocha encaixante, mineralizações internas (proporções de preenchimento, fases de cristalização, sequência de cristalização, tamanho e forma dos cristais) e uma avaliação preliminar da qualidade gemológica dos minerais. Em todos os garimpos estudados, foram coletadas amostras representativas das mineralizações e do derrame portador, para estudos em laboratório.

2.2. PROCESSOS DE LABORATÓRIO

Em laboratório, procedeu-se à descrição detalhada das amostras de geodos, o que incluiu a determinação das características cristalográficas e morfológicas das mineralizações presentes, bem como um levantamento das diferentes associações mineralógicas existentes nos geodos. Nessa etapa, foram selecionadas amostras representativas de geodos mineralizados, a fim de se extraírem cristais de ametista e de seus minerais associados, para serem submetidos a diversas análises, conforme descrito a seguir.

2.2.1. MÉTODOS ÓPTICOS

As propriedades ópticas dos minerais, além de auxiliar na sua identificação, estão intimamente relacionadas com sua estrutura cristalina, sendo por isso importante o seu conhecimento em qualquer estudo mineralógico. As propriedades ópticas da ametista e minerais associados foram obtidas a partir de estudos feitos com os equipamentos abaixo descritos.

⇒ Refratômetro gemológico - O refratômetro gemológico é um equipamento bastante simples mas extremamente útil, pois permite leituras rápidas e confiáveis dos valores numéricos dos índices de refração de minerais, com precisão de 0,001 (Read, 1978; Anderson, 1984). A partir dessas medidas obtidas em superfícies planas e polidas de cristais, é possível determinar a birrefringência e o caráter óptico dos minerais. Foi utilizado um refratômetro de contato marca TOPCON, que se baseia no princípio de reflexão total da luz. Este aparelho é constituído de um corpo metálico no interior do qual existe uma semiesfera de vidro com chumbo com índice de refração de 1,81, uma lente ocular e uma escala graduada; a parte plana da semiesfera de vidro fica exposta na superfície do refratômetro, sobre a qual é colocado o mineral a ser examinado. Um feixe de luz monocromática amarela (5893 Å) incide obliquamente sobre o cristal depois de atravessar a semiesfera de vidro com chumbo, quando parte da luz é refratada para dentro do cristal e parte da luz é refletida para o interior do aparelho; este fenômeno depende da relação entre os índices de refração da semiesfera de vidro e do mineral examinado. Segundo Anderson (1984), a partir de dois meios que estejam em íntimo contato óptico, conhecendo-se o ângulo crítico em que se inicia a reflexão total da luz e o índice de refração do meio mais denso (no caso, o vidro com chumbo), é possível calcular o índice de refração do meio menos denso (no caso, o mineral examinado). Os refratômetros, no entanto, são projetados de tal maneira que não é necessário efetuar nenhum cálculo. Os raios refletidos de volta ao interior do aparelho são projetados por um sistema de lentes sobre uma escala que é observada através da lente ocular. A parte da escala onde incide a luz refletida fica iluminada, enquanto que o resto da escala fica sombreada, correspondendo à luz refratada. A escala é posicionada de tal maneira que a linha divisória entre a zona iluminada e a zona sombreada corresponde ao índice de refração do mineral estudado.

Fronzel (1962) e Palache *et al.* (1957) descrevem pequenas variações dos índices de refração de quartzo, calcita e gipsita quando medidos em diferentes temperaturas; estas variações no entanto são desprezíveis, uma vez que só ocorrem na terceira ou quarta casa decimal e em temperaturas extremas, abaixo de 0°C ou acima de 50°C . Podem também ocorrer variações nas leituras dos índices de refração, se a superfície do mineral em que é feita a leitura apresentar estrias de polimento, inclusões sólidas aflorantes ou se não for perfeitamente plana.

⇒ Dicroscópio - O dicroscópio é um aparelho utilizado para identificar a presença de pleocroísmo em minerais. A cor observada em um mineral birrefringente, é o resultado do somatório de dois feixes de raios de luz polarizados que se propagam no interior do cristal vibrando segundo direções perpendiculares entre si, mas que chegam ao mesmo tempo ao olho do observador. Cada um desses feixes de luz pode sofrer uma absorção seletiva de comprimentos de onda pelo mineral, o que implica em cores diferentes transmitidas segundo diferentes direções cristalográficas. Para se ver as diferentes cores que emergem do cristal, usa-se o dicroscópio, um aparelho que permite ver duas das cores de pleocroísmo de cada vez. Foi utilizado um dicroscópio marca SCHNEIDER, constituído de um pequeno tubo metálico cilíndrico com 4,0 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro, com dois polaróides em uma extremidade e uma lente na outra, que funciona como ocular. Cada polaróide é constituído de uma película de acrílico que tem a propriedade de polarizar a luz em uma só direção; os dois polaróides estão colocados lado a lado e com planos de polarização perpendiculares entre si. Colocando-se um mineral colorido em frente ao aparelho e utilizando-se luz transmitida comum é possível observar-se separadamente os raios luminosos que depois de atravessar a gema se propagam através dos polaróides; cada um desses polaróides transmite uma só das direções de propagação da luz e portanto só uma das cores resultantes da absorção seletiva do mineral. A linha que separa os dois polaróides separa também as duas cores do mineral, que são vistas ao mesmo tempo através da ocular. Dessa forma, pode-se observar uma gema lapidada, um cristal ou fragmento de cristal em diferentes posições cristalográficas através deste aparelho e assim identificar as cores e a intensidade do pleocroísmo, determinando-se inclusive se o mineral é dicróico ou tricróico.

⇒ Polariscópio com lente convergente - este aparelho consiste em uma plataforma com uma fonte de luz comum que é transmitida através de dois polaróides. Estes polaróides estão colocados um sobre o outro e com planos de polarização perpendiculares entre si; essa disposição não permite a passagem de qualquer luz pelo segundo polaróide, produzindo o efeito de "extinção" nos minerais examinados, semelhante ao obtido com "luz polarizada" ou "nicóis cruzados" no microscópio petrográfico (Read, 1978). A vantagem do polariscópio é que permite a identificação rápida e direta de substâncias monorrefringentes ou birringentes ou ainda de anomalias ópticas de cristais, fragmentos de cristais ou de substâncias isotrópicas, quando colocadas sobre uma platina giratória de vidro entre os dois polaróides, dispensando a confecção de lâmina delgada. Durante os trabalhos desta pesquisa foi utilizado um polariscópio marca SCHNEIDER modelo PK-3 que possui ainda um lente móvel que pode ser inserida entre os dois polaróides; esta lente produz o mesmo efeito de luz convergente do microscópio petrográfico, sendo então possível obter-se figuras de interferência que permitem observar se o mineral examinado é uniaxial ou biaxial e inclusive a determinação do seu sinal óptico.

⇒ Lupa binocular - Para a análise de imperfeições de crescimento dos minerais, bem como para a observação mais detalhada da morfologia dos cristais, foi utilizada uma lupa binocular marca ZEISS, modelo CITOVAL 2 com dispositivo de aumento progressivo (*zoom*) de 7,5 a 80 vezes que dispõe de um sistema de luz transmitida e luz incidente. Para fotografar cristais e inclusões morfológicas e cristalinas da ametista, foi utilizada uma lupa binocular marca ZEISS, modelo STEMI 2000 C-SV-6, com sistema progressivo de aumento (*zoom*) de 8,0 até 200 vezes, do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - CPGQ/UFRGS. Esta lupa dispõe de luz transmitida com dois filtros que permitem diminuir ou aumentar a sua intensidade; dispõe ainda de um sistema de iluminação incidente (marca ZEISS, modelo KL 750), com duas fontes flexíveis de fibra óptica, com intensidade de luz também variável. A variação na intensidade da luz transmitida e incidente e a flexibilidade das fontes de iluminação incidentes, permitem que se obtenha os melhores efeitos de nitidez, cor e brilho nas fotografias dos cristais e de suas inclusões.

⇒ Microscópio gemológico - um microscópio binocular marca SCHNEIDER, modelo DE-3 de luz transmitida, com aumento de 20 até 200 vezes, foi utilizado para estudo das inclusões sólidas e fluidas, bem como de outras imperfeições internas da ametista e dos minerais associados. Para amenizar os fenômenos de reflexão da luz incidente e permitir uma melhor transmissão da luz através do cristal examinado e conseqüente exame de suas características internas, a amostra é imersa em um líquido com índice de refração próximo ao da refração do mineral estudado, dentro de uma cuba de acrílico transparente. O líquido utilizado nas análises durante esta pesquisa foi o *monobromonaftaleno* ($C_{10}H_7Br$; $d=1,49$; $n_D=1,66$), indicado para o exame de berilos, mas que permite também análises em quartzo, calcita, gipsita e barita. A análise com esse líquido de imersão apresentou melhores resultados do que a utilização de álcool, por exemplo, também indicado para análise de inclusões em quartzo.

A fonte de luz do microscópio é móvel, permitindo a incidência de luz oblíqua, o que facilita o exame de fenômenos ópticos produzidos com luz refletida; essa técnica é muito utilizada para identificação preliminar de inclusões opacas, através da intensidade e cor da reflexão da luz.

⇒ Microscópio petrográfico - lâminas delgadas de ametista, quartzo incolor e da ágata associada, foram examinadas sob microscópio petrográfico binocular marca LEITZ, dotado de luz transmitida e acessórios convencionais, com aumentos de 28 a 1.000 vezes. Este exame permitiu estudar com mais detalhes certas características internas que são melhor observadas sob luz polarizada, tais como feições de crescimento na ametista e quartzo e disposição das estruturas microcristalinas e fibrosas da ágata. Ao microscópio petrográfico, foram descritas também seções de ametista polidas em ambos os lados, com o objetivo de realizar o mapeamento das inclusões fluidas, identificando as várias formas e dimensões com que aparecem e a cronologia relativa de formação das mesmas.

Além das mineralizações silicosas, foram examinadas seções de calcita, de gipsita e de barita, a fim de determinar imperfeições internas e as características ópticas desses minerais. Lâminas delgadas de amostras do basalto portador de ametista foram descritas com o mesmo microscópio petrográfico, para identificação e descrição das texturas e das diferentes fases minerais presentes e posterior classificação petrográfica das rochas.

⇒ Microscópio metalográfico - ao microscópio petrográfico antes descrito pode ser acoplado dispositivo de luz refletida, funcionando então como microscópio metalográfico. Nesta configuração, o referido microscópio foi utilizado para identificar minerais opacos presentes no derrame portador de ametista e para identificar inclusões de minerais opacos na ametista.

⇒ Radiação ultravioleta – certos minerais quando submetidos à radiação de luz ultravioleta emitem luz, sendo este fenômeno conhecido como fluorescência. Esta propriedade pode ser utilizada para identificar os minerais, para diferenciar certos minerais de seus equivalentes sintéticos ou para caracterizar minerais provenientes de uma determinada região, já que a cor emitida e sua maior ou menor intensidade podem ser causadas por pequenas variações na composição ou na estrutura cristaloquímica desses minerais. Amostras de ametista da região estudada foram analisadas sob uma lâmpada ultravioleta de onda longa (UVL) marca KRÜSS, que emite radiação com comprimentos de onda entre 3150 e 4000 Å.

Os equipamentos ópticos até aqui descritos, com exceção da lupa utilizada para fotografar os minerais, estão instalados e foram utilizados no Laboratório de Gemologia do IG/UFRGS.

2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica muito utilizada para a identificação rotineira de minerais e estudos de sua estrutura cristalina. A difração de raios X pelos cristais é um processo em que esses raios são dispersos pelos elétrons dos átomos, sem haver mudança em seu comprimento de onda (dispersão de Bragg). Os raios X são difratados pelos diversos planos atômicos do cristal, onde qualquer família de planos correspondente a uma face (hkl) pode ser considerada. Se forem considerados dois ou mais planos de átomos, a condição para que haja difração em fase é determinada pela lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$

Nessa fórmula, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do raio X utilizado (aproximadamente monocromático), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg, que corresponde ao ângulo entre o raio X incidente e o plano atômico considerado.

Os espaçamentos interplanares (valores de d) são uma propriedade física fundamental de um mineral (como a densidade, os índices de refração, etc.), servindo para sua identificação e para o estudo de sua estrutura (Formoso, 1984). A técnica utilizada foi a do método do pó que consiste em incidir um feixe de raios X sobre uma pequena quantidade de amostra pulverizada na granulometria aproximada de 200 Mesh. Os raios difratados são mostrados em diagramas que registram os valores de 2θ e as intensidades relativas das reflexões; diagramas ou tabelas com a resolução direta da equação de Bragg (hoje já inseridos em programas de computador), transformam 2θ em valores de d , permitindo a leitura e a identificação do mineral. Essa identificação é feita comparando-se os valores das distâncias interplanares lidas, com os valores de d e das intensidades relativas dos diferentes minerais que estão registrados em cartões (*X-ray powder data file*), obtidos a partir de fases minerais puras utilizadas como padrão, estabelecidos pelo JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction System*) uma comissão representada por várias entidades internacionais.

Foram analisadas amostras de cada uma das zonas sucessivas de cristalização no interior dos geodos, constituídas de ágata, quartzo incolor e ametista, a fim de se verificar possíveis variações existentes desde o bordo até a zona mais central da cavidade. Também foram analisadas amostras dos minerais tardios dos geodos (calcita, gipsita e barita), a fim de caracterizar essas fases e identificar possíveis misturas com outros minerais. Para este trabalho, as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata até a granulometria aproximada de 200 Mesh; posteriormente foram analisadas em um difratômetro marca SIEMENS, controlado por computador, onde os dados são tratados através do programa DIFFRAC - AT da SOCABIM, que compara as leituras das amostras com as informações existentes nos registros dos padrões JCPDS armazenadas em um disco de leitura óptica a laser, o que permite uma identificação rápida do material analisado. Todas as análises foram executadas sob uma tensão de 30 kV e com corrente de 30 mA, com 2θ variando entre 2 e 80° . As análises de calcita, gipsita e barita foram feitas com tubo de Co ($\lambda K\alpha=1,7902$), enquanto que as análises nas mineralizações silicosas foram feitas com tubo de Cu ($\lambda K\alpha=1,5418$). Este equipamento, que identifica qualquer mineral que ocorra em uma proporção a partir de 5% na amostra analisada, encontra-se em operação no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGQ) do IG/UFRGS.

A partir dos dados de difratometria de raios X é possível calcular os parâmetros e o volume da cela unitária, além dos ângulos entre os eixos cristalográficos, no caso de minerais monoclinicos ou triclinicos. Para determinar essas características, foi utilizado um programa de computador denominado *Least-Squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters - LCLSQ*, versão 8.4 criado por Burnham (1991), do Laboratório de Difratometria de Raios X do IG/USP. Este programa calcula os parâmetros da cela unitária do mineral estudado comparando os dados dos difratogramas com os dados de um mineral padrão; utilizaram-se como padrão os parâmetros dos registros *JCPDS* para os diferentes minerais analisados.

2.2.3 MEDIDAS DE DENSIDADE

A densidade relativa (ou peso específico) de um mineral é um número que exprime a relação entre seu peso e o de um volume igual de água pura a 4° C (Dana, 1976; Webster, 1983). Para determinações rápidas e precisas da densidade, o método da balança hidrostática é o mais prático, desde que as amostras não sejam muito pequenas (Webster, 1983). As medidas de densidade dos minerais estudados foram obtidas com uma balança hidrostática MARTE, modelo A200CT, com capacidade de 200 g e precisão de 0,001 g, instalada no Laboratório de Gemologia do IG/UFRGS.

O método consiste em pesar a amostra no ar e depois obter o seu peso quando imersa em água destilada; a diferença de sua massa (peso no ar) e de seu peso medido na água fornece o peso do volume de água igual ao volume da amostra. O valor da densidade é obtido dividindo-se o peso da amostra (P_{ar}) pelo peso do volume de água ($P_{v.ág.} = P_{ar} - P_{ág.}$), através da fórmula $d = P_{ar} / P_{v.ág.}$.

Em trabalhos científicos o peso específico em geral é expresso em g/cm³ e a densidade é expressa sem nenhuma unidade. A temperatura indicada para a água é de 4° C porque essa é a temperatura crítica em que a água apresenta sua maior densidade (Webster, 1983); na prática esta temperatura nunca é utilizada, porque a variação da densidade é da ordem de 0,0002 por grau Celsius, o que implica em erros insignificantes. Segundo este mesmo autor, um fator que pode influenciar nas medidas de densidade de determinadas substâncias, é a temperatura em que são feitas as medidas. No entanto, como o coeficiente de expansão dos minerais é em geral muito baixo, à temperatura ambiente não ocorrem variações significativas nas medidas. Outro fator que pode influenciar, principalmente em cristais muito pequenos, é a tensão superficial que a água exerce sobre a amostra, que pode ser amenizada

adicionando-se algumas gotas de detergente à água utilizada para as medidas, ou substituindo-se a água por outros líquidos mais densos e que exercem menos tensão sobre as amostras.

Para esta pesquisa foram realizados vários testes utilizando-se água destilada, água deionizada (Farrimond, 1996), ambas com e sem detergente, além de medidas feitas em diferentes temperaturas ambiente e da água, não tendo sido registradas variações significativas. A partir de temperaturas ambiente superiores a 30⁰ C, verificou-se pequenas variações em algumas medidas, da ordem de 0,001 a 0,002. Para uniformizar as medidas, utilizaram-se fragmentos de cristais com dimensões aproximadas de 2 cm de comprimento e 1 cm de largura, água destilada a temperatura entre 10 e 15⁰ C e temperatura ambiente entre 15 e 20⁰ C.

2.2.4 GONIOMETRIA

Para a identificação das diferentes formas cristalinas nos minerais estudados, procedeu-se a várias observações com lupa binocular e efetuou-se medidas de ângulos entre as faces dos cristais. Para estas medidas, foi utilizado um GONIÔMETRO de contato com 0,1 grau de precisão, fabricado por STOE & Cie, F. RHEINHEIMER, de Heidelberg, do Laboratório de Gemologia do IG/UFRGS. A partir da orientação dos eixos cristalográficos dos minerais estudados e da identificação dos seus elementos de simetria, foram construídos diagramas com a rede estereográfica de Wulff. Lançando-se nesses estereogramas os ângulos entre as diferentes faces, a partir de uma forma cristalina inicialmente identificada obteve-se a projeção das demais formas presentes nos cristais. Com o auxílio de bibliografia especializada, como Goldschmidt (1918), Frondel (1962) e Palache *et al.* (1962), foram identificados os nomes, os símbolos e as coordenadas dos pólos das faces correspondentes às formas simples dos cristais.

Como os minerais encontrados no interior dos geodos são centimétricos a decimétricos, não houve dificuldades na utilização do goniômetro de contato. A única exceção foram alguns cristais de barita de dimensões muito reduzidas, onde foram identificadas à lupa minúsculas faces em torno do eixo cristalográfico "a"; neste caso os cristais foram fixos à base do goniômetro com cera e para uma maior precisão das medidas foi utilizada uma lupa de mão de 10 aumentos no manuseio das amostras e na leitura dos ângulos.

2.2.5 MICROTERMOMETRIA DE INCLUSÕES FLUIDAS

A microtermometria é uma das técnicas mais utilizadas para o estudo das inclusões fluidas em minerais. Através desse estudo, observam-se as mudanças que ocorrem nos fluidos (líquidos e/ou gases) ou sólidos aprisionados em cavidades nos minerais, causadas por variações de temperaturas; obtém-se assim medidas de temperatura das mudanças de fase dos fluidos a partir do seu congelamento, seguido da fusão a temperatura ambiente, e posterior homogeneização dos mesmos por aquecimento. Com as medidas assim obtidas, comparadas a sistemas estudados experimentalmente em laboratório, é possível obter-se a composição química, a salinidade e a densidade das fases fluidas, bem como valores mínimos de pressão e de temperatura reinantes durante a cristalização ou recristalização do mineral hospedeiro (Fuzikawa, 1985). Quando as inclusões fluidas são aprisionadas a partir de fluidos originalmente heterogêneos, a análise por microtermometria permite a determinação da temperatura de cristalização do hospedeiro com valores bastante próximos aos reais (Roedder, 1984).

A análise microtermométrica de inclusões fluidas foi realizada na ametista e quartzo incolor associado, seguindo a metodologia estabelecida por Roedder (1984) e Fuzikawa (1985). Após uma primeira análise de fragmentos dos cristais ao microscópio gemológico de imersão, foram selecionadas grãos com maior concentração de inclusões fluidas e então serradas fatias paralelas ao eixo cristalográfico "c" do cristal e outras perpendiculares a este eixo, que foram desgastadas até aproximadamente 1,0 mm de espessura e polidas em ambos os lados. Estas seções foram então descritas ao microscópio petrográfico, com o objetivo de realizar um mapeamento das inclusões fluidas, com uma documentação detalhada através de desenhos e fotomicrografias. Este mapeamento consiste na identificação das várias formas e dimensões com que aparecem as cavidades e na determinação da cronologia de formação das mesmas, selecionando-se então aquelas a serem analisadas.

O corte das amostras foi feito no IG/UFPR, em Curitiba, com equipamento para corte de minerais especialmente desenvolvido pelo Prof. Nelson Luiz Chodur, que consiste de um porta-amostra com avanço micrométrico o qual posiciona o mineral de modo a cortá-lo em seções finas, de aproximadamente 1 cm de espessura, através de uma serra circular diamantada de pequeno diâmetro. Para o corte dos cristais de

quartzo foi utilizada uma serra diamantada com 10 cm de diâmetro, a mesma utilizada por lapidários para cortar cristais de berilo. O desgaste e polimento das fatias foi realizado no Laboratório de Laminação do IG/UFRGS. O desgaste consistiu em friccionar manualmente as fatias dos cristais embebidas em abrasivo e água, sobre placas de vidro com 1,5 cm de espessura. Foi utilizado como abrasivo o carborundum, em granulometrias sucessivas de 150, 180, 300, 1500 e 3000, até as fatias atingirem espessuras em torno de 1 a 1,5 mm. O polimento final foi obtido pressionando-se suavemente com a mão as fatias desgastadas embebidas em pó de alumina e água, sobre um disco com feltro em uma politriz elétrica. Para não quebrar as fatias finas dos cristais, foi utilizada uma velocidade baixa da politriz, em torno de 150 a 200 rotações por minuto.

As análises microtermométricas foram realizadas no Laboratório de Inclusões Fluidas do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP, em uma platina marca CHAIX-MECA, modelo MTM 85, utilizada para aquecimento e resfriamento da amostra, acoplada a um microscópio petrográfico binocular marca LEITZ de luz transmitida, com aumentos de 20 a 1000 vezes. Essa platina tem um dispositivo que mantém o mineral examinado isolado do meio ambiente, impedindo o embaçamento da amostra e da objetiva do microscópio; possui ainda um mecanismo capaz de realizar pequenos movimentos horizontais na amostra, o que permite fazer análises em várias inclusões, sem a abertura do sistema. O congelamento dos fluidos é feito passando-se nitrogênio líquido através da platina onde é acondicionada a amostra, o que faz baixar a temperatura até $-180,0^{\circ}\text{C}$. A fusão do gelo formado no interior das cavidades analisadas é feita por aquecimento gradual da amostra a temperatura ambiente, observando-se ao microscópio o momento do início da fusão do gelo, definido como temperatura do eutético $-T_e$ e o término da fusão do gelo, denominado de temperatura de fusão do gelo $-T_{fg}$ - (Roedder, 1984); esses valores são registrados em um papel no próprio aparelho, acionando-se um botão no momento em que inicia e finaliza a fusão. O aquecimento para homogeneização de inclusões bifásicas é realizado por meio de uma resistência elétrica instalada na platina, que permite a elevação da temperatura em até 600°C . Conforme será discutido mais adiante, não foram realizadas medidas de homogeneização dos fluidos na ametista e quartzo associado, não se utilizando portanto o equipamento de aquecimento aqui referido.

2.2.6 ANÁLISES QUÍMICAS

Para caracterizar o minério e auxiliar no entendimento da origem das mineralizações, foram realizadas análises químicas das diferentes fases minerais dos geodos, com ênfase nos minerais de sílica. Esta foi uma das etapas mais difíceis desta pesquisa, devido à dificuldade em se obter dados químicos das mineralizações silicosas, onde os elementos menores aparecem em proporções muito pequenas, difíceis de serem detectados. À medida que os trabalhos de investigação evoluíram, foram utilizadas diferentes técnicas de análise, conforme relatado a seguir.

⇒ Microsonda eletrônica - é um equipamento onde a amostra analisada é bombardeada com um feixe de elétrons estável focalizado sobre a superfície do mineral, penetrando em seu interior por alguns microns cúbicos, originando uma radiação de raios X. Através da identificação das linhas do espectro de raios X características para os diferentes elementos químicos, é possível fazer uma análise química qualitativa; se a radiação emanada pela amostra for comparada com aquela de uma substância de composição química conhecida tomada como padrão, tem-se então uma análise quantitativa (Gomes, 1984). O feixe eletrônico pode operar de forma estática, realizando análises pontuais, ou fazer uma varredura (*scanning*) em determinada área da amostra. As amostras são visualizadas durante as análises em um sistema de microscopia óptica que dispõe de luz transmitida e luz refletida, com uma platina de movimentação horizontal graduada, que permite a localização precisa das fases de interesse analítico. As análises podem ser feitas em lâminas delgadas de minerais ou rochas, com espessura de 30 μm , ou em seções polidas de minerais opacos. Após o polimento final feito com pasta de diamante, as amostras são cobertas com uma fina película de grafita, da ordem de 250 Å; essa metalização é feita devido à baixa condutividade que os minerais geralmente apresentam, evitando assim a geração local de carga eletrostática quando do bombardeio do feixe de elétrons. Assim como a platina onde são colocadas as amostras, o sistema de ampliação e focalização das mesmas tem um sistema de graduação micrométrico, permitindo assim o retorno, se necessário, a uma dada posição de análise. As principais vantagens em se utilizar este equipamento são a rapidez, a visualização, a preservação da amostra durante a análise e a possibilidade de se analisar pequenos pontos com diâmetro inferior a 1 μm .

Foi utilizado um equipamento marca CAMECA, modelo SX 50, com controle das análises feito por computador, que se encontra em operação no Laboratório de Microsonda Eletrônica do IG/UFRGS. As análises com microsonda eletrônica foram realizadas em lâminas delgadas de amostras de cada uma das zonas sucessivas de cristalização no interior dos geodos - ágata, quartzo incolor e ametista - a fim de se verificar variações de Al e Fe, principais impurezas químicas do quartzo, ao longo das diferentes fases de cristalização e nas diferentes zonas ou setores em que a cor da ametista se distribui. Mas as análises não forneceram resultados satisfatórios, mesmo para estes dois elementos químicos, que podem ocorrer com teores em torno de 1% nos minerais de sílica.

⇒ Fluorescência de raios X - através desta técnica, as amostras a serem analisadas são irradiadas com um feixe de raios X, o que provoca a produção de uma radiação secundária pela amostra, através da emissão de luz (fluorescência) na região do espectro eletromagnético correspondente também aos raios X (de 0,1 a 100 Å); as radiações produzidas podem ser utilizadas para identificação e estimativa da concentração de elementos químicos de minerais e rochas (Dutra & Gomes, 1984). Segundo estes autores, uma série de vantagens como alta exatidão, reprodutibilidade boa, limite de sensibilidade baixo (da ordem de ppm), ampla capacidade de detecção (que cobre um número considerável de elementos químicos), fizeram da fluorescência um método analítico de uso universal. Somando-se a essas vantagens os grandes avanços tecnológicos das últimas décadas, é possível a determinação dos elementos leves, de número atômico inferior a 12. As amostras de minerais podem ser analisadas na forma de pó ou na forma de pastilhas prensadas produzidas a partir desse pó, sendo todos os picos da radiação fluorescente registrados em computador. Uma análise semiquantitativa pode ser processada pela comparação das alturas dos picos registrados com espectros-padrão ou então por meio de curvas analíticas.

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de Fluorescência de Raios X marca PHILLIPS, modelo PW 2.400, todo automatizado e com controle por computador, do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP. A voltagem e a corrente utilizadas durante as análises variaram entre 30 e 40 kV e 60 a 80 mA e a radiação utilizada é a produzida por um tubo de ródio. Foram analisadas amostras de cada uma das zonas sucessivas de cristalização no interior dos geodos - ágata,

quartzo incolor e ametista - além de amostras dos minerais tardios - calcita, gipsita e barita. Como os elementos presentes nas mineralizações silicosas são da ordem de ppm, optou-se por não confeccionar as pastilhas, devido ao risco de contaminação das amostras. As amostras reduzidas a pó em almofariz de ágata, foram então analisadas sobre uma fita *Mayler* com 6µm de espessura, específica para esse tipo de análise.

⇒ Espectrometria por Emissão de Plasma (*ICP - Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry*) - neste método, a amostra a ser analisada sofre um processo de solubilização com ácidos ou por técnicas de fusão em fluxo, a fim de liberar os elementos químicos da estrutura cristalina. Essa solução é então analisada por radiofrequência com aproximadamente 8.000⁰ K (*radio frequency excited plasma*) produzindo um espectro. Cada elemento químico presente na solução produz um espectro característico, onde a intensidade das linhas espectrais é proporcional à quantidade de cada elemento presente. Esse método permite a determinação da grande maioria dos elementos químicos dos minerais formadores de rochas e de vários elementos traços importantes, com uma precisão superior à da fluorescência de raios X. Análises por essa técnica foram realizadas na sequência de cristalização silicosa dos geodos - ágata, quartzo incolor e ametista - no ACTALABS - *Activation Laboratories Ltd.*, em Ontário, Canadá.

⇒ Espectrofotometria de Absorção Atômica - nessa técnica analítica, as amostras são inicialmente solubilizadas em ácidos - ácido nítrico (HNO₃), ácido perclórico (HClO₄), ou ácido fluorídrico (HF). Após, no interior de uma câmara de nebulização, a solução é transformada em pequeníssimas gotículas que são levadas a uma chama produzida por uma mistura de ar e acetileno; nessa chama são separados os átomos que compõem os diferentes elementos químicos dissolvidos na solução. Esses átomos são então submetidos sucessivamente à radiação de lâmpadas especiais, cada qual produzindo luz com o elemento químico que se pretende determinar. Ocorre então que o elemento químico analisado absorve energia da fonte luminosa, sendo essa diferença de energia medida e quantificada pelo equipamento. Como a diferença de energia absorvida é proporcional à quantidade do elemento pesquisado na amostra, comparando-se os valores registrados com padrões conhecidos, é possível calcular o teor do elemento químico que se está analisando. Essa metodologia é bastante

precisa, obtendo-se resultados da ordem de ppb. Essa técnica analítica, no entanto, só pode ser empregada quando já se tem um conhecimento prévio dos elementos químicos presentes na amostra e que se pretende quantificar, pois para cada elemento existe uma lâmpada especial para irradiar a amostra na chama.

Foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica marca *PERKIN ELMER* modelo 3300, do Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da UFRGS.

⇒ Análise Instrumental por Ativação de Nêutrons (*INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis*) - por esta técnica analítica, as amostras a serem analisadas são irradiadas em um reator nuclear, provocando a emissão de radiação gama pelos isótopos radioativos. Cada elemento ativado produz uma radiação característica de raios gama, que pode ser medida e quantificada. Uma das vantagens é que dentre os métodos considerados de determinações multielementares, a ativação neutrônica é um dos que apresenta os menores custos de análise e não requer nenhum procedimento químico prévio, evitando assim os problemas de contaminação das amostras. Outra vantagem é que na maioria dos materiais, permite a determinação de cerca de 35 elementos simultaneamente, além de ser excepcionalmente sensível a um grande número de elementos traços como Au, Pt, As, U, terras raras e outros, que normalmente requerem procedimentos analíticos complicados e caros para sua identificação. Análises utilizando essa técnica foram realizadas na sequência de cristalização silicosa dos geodos - ágata, quartzo incolor e ametista - no ACTALABS - *Activation Laboratories Ltd.*, em Ontário, Canadá.

Para aplicar nas mineralizações silicosas as técnicas de fluorescência de raios X, ICP, Absorção Atômica e INAA antes descritas, inicialmente foram extraídas fatias finas de ágata, quartzo incolor e ametista dos geodos, sendo feito à lupa binocular um controle para evitar misturas entre as diferentes fases minerais; a análise à lupa permitiu também que fossem eliminadas porções onde houvessem inclusões cristalinas ou fraturas preenchida com óxido de ferro. Cada uma das amostras foi então embebida por cerca de 5 minutos em ácido nítrico (HNO_3) em concentração de 50%, com o objetivo de por em suspensão elementos metálicos que pudessem estar contaminando sua superfície, tendo em vista que os minerais foram cortados com serra de aço diamantada. Após, foram lavadas três vezes com água deionizada, e então deixadas embebidas nesse mesmo tipo de água por mais 4 horas, a fim de

eliminar outras possíveis contaminações superficiais que estivessem aderidas às amostras (Lu *et al.*,1997). As amostras após sofrerem nova lavagem com água deionizada e secas à estufa, foram reduzidas a pó em almofariz de ágata, que também foi previamente lavado com ácido nítrico e água deionizada. Tendo em vista que foram identificados sais de Na, K e Mg nas inclusões fluidas do quartzo incolor e da ametista, as amostras após pulverizadas foram submetidas a um tratamento para eliminar esses íons dos fluidos aprisionados nas cavidades, conforme metodologia de Lu *et al.* (1997). A metodologia sugerida por estes autores, consiste em aquecer as amostras em um forno, a fim de decrepitar as inclusões fluidas ainda existentes após a pulverização, e então submetê-las a uma série de lavagens com ácido nítrico a 5%, álcool etílico e água deionizada. A metodologia foi testada pelos autores antes mencionados para gipsita (aquecimento até 105⁰ C), mas pode ser aplicada em outros minerais. Em minerais de sílica a sugestão do primeiro autor, obtida através de correspondência pessoal, é de usar aquecimento até 400⁰ C, que deve ser suficiente para romper todas as inclusões fluidas. Neste trabalho, os elementos traços só foram analisados nos minerais de sílica e por isso as outras fases minerais dos geodos não foram submetidas a este procedimento.

⇒ Microscopia eletrônica de varredura com análise química - O microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou *scanning electron microscope (SEM)* é análogo ao de luz refletida mas forma imagens a partir da incidência de um feixe de elétrons com comprimento de onda muito curto, gerando informações de alta resolução, o que permite aumentos grandes, acima de 100 mil vezes. Por esta técnica foi possível superar os problemas de profundidade de foco, comuns em óptica, gerando imagens tridimensionais nítidas. As imagens reproduzidas em tela de computador podem ser fotografadas ou digitalizadas, permitindo que sejam trabalhadas ou reproduzidas posteriormente em outro computador. Com esse microscópio podem ser feitas análises de fragmentos de minerais sem necessidade de polimento, permitindo obter-se informações sobre a textura e a topografia da amostra. Além disso, os equipamentos mais modernos como o utilizado neste trabalho, são dotados de um espectrômetro capaz de detectar os raios X produzidos pela amostra quando excitada com o feixe eletrônico, o que permite a análise química dos elementos presentes na amostra.

Foi utilizado um equipamento marca JEOL, modelo JSM 5800, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, que opera com energia de 0,2 kV até 30 kV e permite ampliações desde 19 vezes até 300 mil vezes, todo automatizado e controlado por computador. Com este equipamento é possível realizar uma análise química semiquantitativa pela técnica de EDS (*Energy Dispersive System*). Esta análise pode ser realizada em apenas um ponto, reduzindo-se o feixe analítico a menos de 1 μm de espessura, ou em áreas maiores através do sistema de varredura (*scanning*) do feixe de elétrons na amostra. O equipamento dispõe ainda de um sistema de análise de elétrons retroespalhados BEI (*Backscattering Energy Image*) que refletem as diferenças de número atômico dos elementos nas fases analisadas.

Este equipamento foi utilizado basicamente para a identificação de inclusões cristalinas na ametista. Para isso foram selecionadas amostras que foram desgastadas até as inclusões aflorarem na superfície do mineral; estas amostras foram então metalizadas a vácuo com ouro para permitir uma melhor condutibilidade dos elétrons na superfície do mineral e então submetidas a análise no MEV.

⇒ Análises isotópicas - Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que têm o mesmo número de prótons (Z) e elétrons mas um diferente número de nêutrons (N) e conseqüentemente um diferente número de massa ($A = Z + N$); essa diferença de massa provoca pequenas variações nas propriedades químicas e nos fatores de fracionamento dos isótopos. Em estudos isotópicos em minerais e rochas o que se determina normalmente não é a quantidade absoluta de um determinado isótopo, mas a diferença entre o isótopo mais pesado e o mais leve, em comparação com um padrão, chamada de razão isotópica e expressa em unidades per mil (‰). Tomando-se como exemplo isótopos de oxigênio, a razão isotópica, designada pela letra grega delta (δ), representa a diferença relativa entre as razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ medidas na amostra e as razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de uma amostra padrão, sendo definida pela equação abaixo:

$$\delta A \text{ ‰} = \frac{RA}{Rpd} - \frac{Rpd}{Rpd} = \left(\frac{RA}{Rpd} - 1 \right) \times 10^3$$

RA = Razão isotópica da amostra

Rpd = Razão isotópica de uma amostra padrão

As razões isotópicas de D/H (Deutério - H_2 e Hidrogênio - H), $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$ e $^{34}S/^{32}S$ têm sido muito utilizadas em estudos de depósitos minerais, porque envolvem elementos químicos abundantes na crosta terrestre e por isso componentes principais das rochas e fluidos mineralizantes, além de não dependerem do tempo geológico como os isótopos radiogênicos.

Nesta pesquisa foram realizadas análises de fracionamento isotópico de oxigênio nas mineralizações silicosas - ágata, quartzo incolor e ametista - e em cristais de calcita cristalizados sobre a ametista. As amostras selecionadas foram inicialmente trituradas com almofariz e pistilo de ágata até a granulometria aproximada de 150 Mesh, no Laboratório de Gemologia do IG/UFRGS.

O carbono e o oxigênio da calcita são extraídos através de uma reação química com ácido ortofosfórico (H_3PO_4) puro, que solubiliza a amostra e libera CO_2 gasoso. A solução é então levada para a linha de extração de CO_2 , constituída de vários tubos de vidro *Pyrex* interconectados entre si e com uma série de válvulas, que permitem ou obstruem a passagem de gases em uma determinada direção. Nessa linha é feita a captura do CO_2 liberado da calcita, após passar por várias fases de purificação criogênica com nitrogênio líquido a uma temperatura de $-195,8^{\circ}C$, para retirar água, ar ou outros gases indesejáveis que porventura estejam presentes.

Os minerais silicosos são submetidos a uma reação com compostos de flúor em uma câmara especial à temperatura de $800^{\circ}C$, onde o material analisado é fundido, permitindo a liberação do oxigênio da estrutura cristalina; este é submetido então a uma reação com carbono, que o transforma em CO_2 . Semelhante ao procedimento com os carbonatos, o CO_2 é capturado em tubos de *pyrex* e submetido a várias fases de purificação criogênica, a fim de retirar substâncias indesejáveis à análise.

As amostras do CO_2 capturado nos minerais de sílica e na calcita foram então analisados em um Espectrômetro de massa, para determinar as razões isotópicas entre $^{18}O/^{16}O$, cujos resultados finais são fornecidos em comparação com um padrão convencional internacionalmente aceito, conhecido como *SMOW* (*Standard Mean Ocean Water*), que corresponde razão $^{18}O/^{16}O$ média obtida para a água do mar. O procedimento analítico de extração do oxigênio dos minerais e determinação das razões isotópicas foi realizado no *Isotope Geosciences Unit* da *Scottish Universities Research and Reactor Centre*, na Escócia.

2.2.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Através desta técnica, amostras de minerais são submetidas à radiação eletromagnética de comprimento de onda correspondente ao infravermelho, obtendo-se o registro dos níveis de energia vibracional existentes na estrutura atômica dos minerais. O método parte do princípio que uma molécula não é uma associação rígida de átomos; os átomos são comparados a esferas de massas variadas e as ligações químicas a molas de diferentes comprimentos. As moléculas possuem dois modos básicos de vibração: o estiramento, quando há variação da distância entre dois átomos, porém sem sair do eixo de ligação, e a deformação, quando a posição do átomo muda em relação ao seu eixo original.

Análises de espectroscopia no infravermelho têm sido utilizadas como um dado importante para a caracterização de minerais. Através desses espectros, que relacionam o número de ondas com a absorção da onda pelo material analisado, é possível estudar o arranjo e a simetria de grupamentos atômicos e moleculares, a influência de substituições iônicas na estrutura dos minerais, bem como determinar a presença de impurezas na rede cristalina, o que pode ser importante na história geológica evolutiva de um depósito mineral. Como complemento às propriedades físicas, químicas e mineralógicas, os espectros no infravermelho são utilizados cada vez mais na caracterização de substâncias gemológicas, como uma marca característica de um mineral de determinada procedência ou para diferenciá-los de produtos sintéticos.

Foram realizadas análises por Espectroscopia no Infravermelho com transformação de Fourier (FTIR) em todas as fases minerais que aparecem cristalizadas no interior dos geodos. O equipamento utilizado é de marca GALAXY, série 3.000, que opera a temperatura ambiente e com uma precisão de 4 cm^{-1} por medida, do Instituto de Química da UFRGS. As amostras inicialmente foram pulverizadas em almofariz e pistilo de ágata até a granulometria aproximada de 200 Mesh, sendo então confeccionadas pastilhas feitas a partir do pó dos cristais e KBr na proporção de 1:100. Antes da confecção das pastilhas, as amostras pulverizadas foram secas em dissecador a vácuo durante 24 horas, a fim de eliminar a água superficial aderida aos minerais, que poderia influenciar nos resultados das análises.

CAPÍTULO 3 - GEOLOGIA REGIONAL

A ametista no Rio Grande do Sul ocorre cristalizada no interior de geodos nos basaltos da Formação Serra Geral. Essas rochas, originadas por vulcanismo fissural, tiveram uma significativa contribuição na geração de nova crosta continental. A Formação Serra Geral cobre e em parte se intercala com as rochas da Bacia do Paraná, uma das maiores e mais importantes bacias sedimentares brasileiras.

3.1 A BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná é constituída por um espesso pacote de rochas sedimentares, depositadas sobre uma vasta região da Plataforma Sul-Americana durante o Paleozóico e o Mesozóico, associadas ao maior derrame de lavas basálticas do planeta, a Formação Serra Geral. Os primeiros trabalhos científicos datam do século passado e a primeira coluna estratigráfica foi estabelecida por White (1908). Desde então, foram publicados centenas de trabalhos sobre a geologia da bacia, resultando em dezenas de colunas estratigráficas, com diferentes nomes para sequências, séries, grupos, formações, membros e fácies sedimentares, todas estabelecendo um relacionamento espaço-temporal entre as unidades litológicas e adicionando progressos ao entendimento da sua evolução tectônica e estratigráfica.

Neste capítulo apresenta-se uma síntese da geologia da Bacia do Paraná, sem estabelecer uma evolução histórica dos conhecimentos, o que seria por demais extenso. A estratigrafia apresentada é de caráter regional, sem se ater a variações faciológicas locais, sendo portanto uma compilação de vários trabalhos, com ênfase na nomenclatura utilizada por Schneider *et al.*(1974), Zalán, *et al.*(1990), Milani *et al.* (1994 e 1997).

3.1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

A Bacia do Paraná está localizada na região centro-leste da América do Sul, cobrindo uma região que ocupa aproximadamente 1.400.000 km², estendendo-se pelo Brasil por cerca de 1.100.000 km² e o restante pela Argentina, Uruguai e Paraguai (Petri & Fúlfaro, 1983; Milani *et al.*, 1997), como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Localização geográfica da Bacia do Paraná e distribuição das superseqüências. Modificado de Milani *et al.* (1997).

No Brasil, a Bacia do Paraná cobre parte dos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Possui um formato alongado na direção NE-SW, com cerca de 1.750 km de comprimento e com uma largura média da ordem de 900 km, sendo seu nome derivado do Rio Paraná, que corre paralelo ao seu eixo de deposição por cerca de 1.500 km. A Bacia Chaco-Paraná, na Argentina (assinalada na Figura 4), era interpretada como parte integrante da Bacia do Paraná; no entanto, por apresentar uma origem e evolução geológica distinta, atualmente é considerada separada do restante desta bacia (Zalán *et al.*, 1990).

A evolução geológica da Bacia do Paraná foi complexa, controlada por fatores climáticos e tectônicos. Durante o Paleozóico houve a deposição de três seqüências sedimentares de caráter transgressivo-regressivo, controladas por variações do nível do mar, glaciação e por movimentações tectônicas, enquanto que o Mesozóico está representado por duas seqüências sedimentares continentais - uma de ambiente desértico e outra de natureza fluvial/eólica - intercaladas por espesso pacote de rochas basálticas. A origem das lavas está relacionada aos processos tectônicos responsáveis pela ruptura do Gondwana e conseqüente separação da América do Sul da África, com a abertura do Oceano Atlântico Sul, o que gerou intenso vulcanismo fissural (Minioli, 1971; Sial, 1976; Petri & Fúlfaro, 1983; Zalán, *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 1997). Os derrames cobrem 75% da porção brasileira da bacia, podendo atingir até 2.000 metros de espessura, enquanto que o terço restante é representado por um cinturão de rochas sedimentares que se dispõem em torno da capa de lava (Almeida, 1986; Milani, 1997). A espessura total de rochas sedimentares e vulcânicas pode atingir 8.000 metros nas porções mais centrais da bacia (Zalán *et al.*, 1990).

Os limites da bacia foram variáveis no tempo, resultado de sua evolução tectono-estratigráfica, sendo atualmente demarcados por estruturas de origem tectônica ou de natureza erosiva (Zalán *et al.*, 1990). Segundo estes autores, o limite oeste é representado pelo Arco de Assunção, de direção N-S. O limite ao norte é o Arco de Goiânia/Alto Parnaíba, de direção NW. A leste o limite foi determinado pelo soerguimento da região costeira sudeste do Brasil durante o Cretáceo, derivado de pulsos tectônicos recorrentes provavelmente relacionados à separação entre a América do Sul e a África. O limite noroeste da bacia é o cinturão de dobramentos do Paraguai-Araguaia, de idade pré-cambriana superior/ordoviciano.

3.1.2 ASPECTOS TECTÔNICOS

A Bacia do Paraná representa a superposição de rochas formadas em diferentes ambientes tectônicos, decorrentes da dinâmica de placas que conduziu a evolução do supercontinente Gondwana no tempo geológico (Zalán *et al.*, 1990). É classificada por vários autores como uma bacia intracratônica (Asmus & Porto, 1972; Almeida, 1981, 1986; Fúlfaro *et al.*, 1982; Melfi *et al.*, 1988; Zalán *et al.*, 1990, dentre outros). Milani (1997), no entanto, considera que o conceito de bacia intracratônica - subsidência desvinculada de mecanismos tectônicos relacionados a bordos de placas - não se aplica a grande parte da bacia; este tipo de comportamento teria ocorrido somente no Cretáceo, devido à carga dos basaltos Serra Geral.

O embasamento da bacia é formado por uma área de escudo do então recém criado supercontinente Gondwana, que unia o que é hoje a América do Sul, África, Antártica, Madagascar, Austrália e Índia, constituído por vários terrenos, diversificados em sua origem e petrologia. Através de tectônica compressional, vários núcleos cratônicos se uniram, deformando e metamorfisando os cinturões de dobramentos interpostos, originando considerável magmatismo e remobilizações isotópicas (Cordani *et al.*, 1984; Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 1997). Esse evento tectono-magmático que ocorreu do Proterozóico superior (800-650 Ma) até o Ordoviciano (700-450 Ma), é conhecido no Brasil como orogenia Brasileira e na África como orogenia Pan-Africana.

Segundo Zalán *et al.* (1990), a origem dos processos de sedimentação na Bacia do Paraná devem estar relacionados ao fim do ciclo Brasileiro, quando a diminuição dos esforços tectônicos, juntamente com o "resfriamento" da crosta continental recém-formada, teriam sido suficientes para iniciar um processo de subsidência, levando à deposição da primeira sequência sedimentar durante o Siluriano, cuja carga favoreceria a continuidade dos movimentos subsidentes. Milani (1997), no entanto, considera que a subsidência inicial da bacia teria ocorrido durante reativações de feições tectônicas de direção NE-SW no Ordoviciano superior.

Os principais elementos tectônicos atualmente identificáveis na Bacia do Paraná podem ser vistos na Figura 5, onde pode ser observado um padrão marcante de feições lineares se cruzando segundo três direções principais, NW-SE, NE-SW e E-W. As duas primeiras direções são as mais importantes, representadas por falhas, zonas de falhas, arcos, sinclinais e lineamentos magnéticos (Zalán *et al.* (1990).

Figura 5 - Mapa estrutural da Bacia do Paraná, onde são mostrados os principais lineamentos atualmente identificáveis. Modificado de Zálan *et al.* (1990).

Segundo Zalán *et al.* (1990), as direções NW-SE e NE-SW foram herdadas do embasamento e sofreram várias reativações tectônicas durante o Paleozóico e o Mesozóico. Já Milani *et al.* (1997), consideram os lineamentos NE-SW como os mais antigos, derivados do embasamento, enquanto que as estruturas NW-SE seriam mais jovens, originadas pela dissipação dos esforços provocados pela ruptura do Gondwana durante o Mesozóico. Movimentações tectônicas ao longo dessas duas direções de lineamentos, provocaram movimentos horizontais e verticais em centenas de blocos rochosos, controlando a maior parte da evolução estratigráfica-estrutural da Bacia do Paraná (Zalán *et al.*,1990; Milani *et al.*,1997).

Os lineamentos E-W, que se desenvolveram a partir do Triássico, são ainda pouco compreendidos. Segundo Zalán *et al.* (1990), pela idade e paralelismo com as zonas de fraturas oceânicas, sugerem uma ligação com o desenvolvimento do Oceano Atlântico Sul. A única estrutura com direção N-S é o Arco de Assunção, uma extensa flexura do embasamento, originada no início da história da Bacia do Paraná, como resposta da crosta aos primeiros movimentos orogênicos da margem ocidental da América do Sul (Zalán *et al.*,1990).

3.1.3 EVOLUÇÃO TECTONO-ESTRATIGRÁFICA

Vários foram os episódios sedimentares propostos por diferentes autores para interpretar a estratigrafia da Bacia do Paraná. Milani (1997) e Milani *et al.* (1997), a partir de vários trabalhos anteriores, principalmente os de Soares (1992) e Milani *et al.* (1994), com modificações, propõem que o pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná é constituído de seis grandes superseqüências, cada uma representando um intervalo temporal de algumas dezenas de milhões de anos e limitadas por discordâncias regionais de origem tectônica. As seis superseqüências são:

1. Superseqüência Rio Ivaí (RI) - Ordoviciano/Siluriano, 450 - 428 Ma
2. Superseqüência Paraná (P) - Devoniano, 410-365 Ma
3. Superseqüência Gondwana I (GI) - Carbonífero-Eotriássico, 310-245 Ma
4. Superseqüência Gondwana II (GII) - Neotriássico, 237-218 Ma
5. Superseqüência Gondwana III (GIII) - Jurássico-Eocretáceo, 150-128 Ma
6. Superseqüência Bauru (B) - Neocretáceo, 115-65 Ma

As seis superseqüências são descritas a seguir e sua distribuição espacial na Bacia do Paraná pode ser vista no mapa da Figura 4, que apresenta também uma coluna cronolitoestratigráfica simplificada da bacia.

Superseqüências Paleozóicas - ciclos transgressivos/regressivos

1. Superseqüência Rio Ivaí - Ordoviciano/Siluriano, 450 - 428 Ma

Esta superseqüência corresponde a um ciclo transgressivo, tendo os sedimentos se depositado sobre a primeira discordância, de idade Ordoviciano média (Soares, 1991, em Milani *et al.*, 1994), correspondendo à primeira fase de subsidência da bacia.

As litologias características correspondem àquelas conhecidas sob o nome de Grupo Ivaí (Assine *et al.*, 1993, em Milani *et al.*, 1994), ocorrendo em uma ampla porção da bacia, porém com seções incompletas e descontínuas. A porção mais inferior, denominada Formação Alto Garças, constituída por um arenito conglomerático e arcoseano na base a fino e quartzítico no topo, é considerada de origem fluvial, sendo seguida por rochas diamictíticas da Formação Iapó, terminando por pelitos fossilíferos marinhos da Formação Vila Maria.

2. Superseqüência Paraná - Devoniano, 410-365 Ma

Após um episódio regressivo ordovício-siluriano que originou uma discordância no topo da Superseqüência Rio Ivaí, depositou-se a seqüência Devoniana, representada pelo Grupo Paraná, constituído pelas formações Furnas e Ponta Grossa.

A Formação Furnas é representada por arenitos caoliníticos de granulação média a grossa, às vezes conglomeráticos, depositados em ambiente fluvial; em direção ao topo gradam para pelitos depositados em ambientes costeiros, marcando uma transição para ambiente marinho (Bergamaschi, 1992, em Milani *et al.*, 1994). Essa unidade passa gradacionalmente para a Formação Ponta Grossa, constituída por folhelhos, folhelhos silticos, siltitos e arenitos, com marcas de ondulação e bioturbações, indicando deposição em condições marinhas. Um novo episódio regressivo provocou a deposição de arenitos no topo desta unidade.

3. Superseqüência Gondwana I - Carbonífero-Eotriássico, 310-245 Ma

No Eocarbonífero, uma conjugação de fatores paleogeográficos, climáticos e tectônicos (Zalán, *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 1997), geraram o episódio de maior instabilidade da bacia, provocando a discordância com maior hiato de tempo, estimada em 45 Ma (Daemon *et al.*, 1991, em Milani, 1994). Segundo Zalán *et al.*, antes citado, a coincidência geográfica da Bacia do Paraná com o pólo sul terrestre ocorrida nesta fase, ocasionou a formação de imensa calota de gelo, o que provocou a segunda fase de subsidência da bacia.

A superseqüência Gondwana I começou a se depositar a partir do degelo da calota polar e a conseqüente subida do mar. As litologias mais basais, representadas pelo Grupo Itararé (ao sul) e Formação Aquidauana (ao norte), são marcadas ainda por influência do clima glacial, caracterizando-se por pacotes diamictíticos, intercalados a espessas seções de arenitos (Milani *et al.*, 1994).

O Grupo Itararé é constituído em sua base pela Formação Lagoa Azul, formada por arenitos, folhelhos e diamictitos, seguida pela Formação Campo Mourão, o maior intervalo arenoso do Grupo (França & Potter, 1988, em Milani *et al.*, 1994); o topo é representado pela Formação Taciba, constituída por folhelhos com intercalações arenosas na parte sul da bacia e por diamictitos nas suas porções central e norte.

A característica transgressiva dessa superseqüência foi quebrada por um episódio de reativação tectônica das áreas-fonte, depositando-se as rochas do Grupo Guatá, representados em sua base por sedimentos deltaicos - arenitos associados a leitos de carvão, siltitos e folhelhos localmente carbonosos - caracterizando a Formação Rio Bonito (Zalán *et al.*, 1990; Milani, 1997). O processo transgressivo foi retomado posteriormente, quando depositou-se a Formação Palermo, representada por siltitos e siltitos arenosos bioturbados, interpretados por Schneider *et al.* (1974) como depositados em uma plataforma marinha rasa. Milani *et al.* (1994), citam ainda a Formação Dourados, depositada na porção centro-oeste da bacia e representada por arenitos finos caoliníticos e levemente calcíferos, como cronocorrelata às formações Rio Bonito e Palermo. Em seguida são depositados folhelhos, folhelhos betuminosos, arenitos, margas, carbonatos e anidritas, em golfos e baías de profundidades e salinidades variáveis, caracterizando a Formação Irati, que em seu topo é rica em fósseis de répteis mesossaurídeos (Daemon *et al.*, 1991, citado em Milani *et al.*, 1994).

A porção mais superior dessa superseqüência indica uma progressiva continentalização da bacia. É representada pela Formação Teresina, constituída de argilitos e siltitos, depositados sob a ação de ondas e marés, seguidos de calcários oolíticos e coquinas (Milani *et al.*, 1994); sobre esta, aparece a Formação Rio do Rasto, formada por arenitos, siltitos e folhelhos, interpretada como depósitos deltaicos (Gama Jr., 1979, citado em Milani *et al.*, 1994). Para alguns pesquisadores, estas três últimas formações constituem o Grupo Passa Dois (Milani, 1997). No norte da bacia, a Formação Corumbataí, constituída de sedimentos areno-argilosos é considerada cronoequivalente às formações Teresina e Rio do Rasto (Milani *et al.*, 1994).

Segundo Milani *et al.* (1994), a partir deste período a Bacia do Paraná com sua subsidência já fortemente atenuada, um avançado estado de arrasamento das áreas-fonte e uma aridez crescente, passou a ter paulatinamente seus mecanismos de dinâmica sedimentar controlados de maneira exclusiva por condições continentais.

Superseqüências Continentais Mesozóicas

4. Superseqüência Gondwana II - Neotriássico, 237-218 Ma

Durante o Triássico médio, reativações tectônicas provocaram movimentações positivas em alguns setores da Bacia do Paraná e em áreas-fonte adjacentes, gerando uma superfície erosional sobre a qual assentam as unidades neotriássicas. A sedimentação nesse período tem ocorrência restrita à porção sul da bacia (Rio G. do Sul e Uruguai), provavelmente confinada a grabens distensivos, enquanto o resto da bacia estava exposto e sofrendo severa erosão (Milani, 1997). Milani *et al.* (1997), descrevem como representativa dessa superseqüência a Formação Santa Maria, formada em ambientes flúvio-lacustres e constituída por arenitos finos a médios, localmente conglomeráticos, intercalados com pacotes de siltitos e folhelhos, apresentando subordinadamente camadas de calcretes e de gipso. Essa unidade, no Rio Grande do Sul, contém fósseis de uma abundante e diversificada fauna de répteis triássicos, sem analogia nas demais rochas dessa bacia. Gamermann (1973), denominou as rochas triássicas do Rio Grande do Sul de Formação Rosário do Sul, termo ainda muito empregado em vários trabalhos, constituída por duas fácies - uma arenosa, fluvial e outra pelítica e fossilífera, lacustre ("fácies Santa Maria") - correlacionando essa formação com o arenito Pirambóia, na porção paulista da bacia.

5. Superseqüência Gondwana III - Neojurássico-Eocretáceo, 150-128 Ma

Esta superseqüência é representada pelo Grupo São Bento, constituído em sua base pela Formação Botucatu, seguida da Formação Serra Geral. A Formação Botucatu representa um episódio de desertificação da Bacia do Paraná (Zalán *et al.*, 1990), e cobre uma área de cerca de 1.300.000 km², sendo considerado como um dos maiores depósitos de sedimentos continentais do mundo (Milani *et al.*, 1997). É formada por arenitos quartzosos médios a grossos com estratificação cruzada de grande porte, típica de depósitos de dunas.

Em direção ao topo desses depósitos eólicos, começam a aparecer intercalações com os derrames de lavas basálticas da Formação Serra Geral, o que marca os primeiros estágios de manifestação magmática da ruptura do Gondwana e abertura do Oceano Atlântico Sul (Milani *et al.*, 1997). Em uma sucessão de vários derrames, as lavas da Formação Serra Geral cobriram as rochas sedimentares da Bacia do Paraná, além de se intrudirem entre as várias seqüências de sedimentos, formando uma intrincada rede de diques e *sills*. Esse evento magmático teve ainda continuidade no continente Africano, na região de Etendeka, na Namíbia, onde ocorre também na forma de derrames e diques (Gomes, 1996). O peso das lavas marca o terceiro e último período de subsidência da bacia, concomitante aos processos de ruptura da crosta continental do Gondwana (Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 1997).

Por se tratar da unidade litológica onde são encontrados os depósitos de ametista, objeto desta pesquisa, a Formação Serra Geral será descrita com detalhe mais adiante.

6. Superseqüência Bauru - Neocretáceo, 115-65 Ma

Depósitos sedimentares do Cretáceo e do Terciário, indicam que a evolução estrutural da Bacia do Paraná não foi interrompida ao final da separação entre a África e a América do Sul há 115 Ma, refletindo o gradual soerguimento da região costeira no sudeste do Brasil, provocado por pulsos tectônicos recorrentes (Zalán *et al.*, 1990). Segundo Milani *et al.* (1997), as rochas representativas dessa superseqüência se depositaram na depressão gerada pelo peso das lavas, nas porções mais centrais da bacia, correspondendo litoestratigraficamente aos grupos Baurú e Caiuá, com rochas predominantemente arenosas.

Segundo Fernandes & Coimbra (1996), citado em Milani (1997), o Grupo Baurú foi depositado em condições alúvio-fluviais, sendo representado por três unidades: Formação Adamantina, constituída de depósitos arenosos finos com intercalações argilosas e magmatismo alcalino associado; Formação Marília, caracterizada por arenitos conglomeráticos com clastos de basaltos, arenitos, pelitos e rochas cristalinas do embasamento, com cimento carbonático e concreções e, Formação Uberaba, constituída de arenitos associados a siltitos, argilitos e rochas vulcanoclásticas. Já o Grupo Caiuá, assenta discordantemente sobre o grupo Baurú e foi dominado por processos de sedimentação eólica. É constituído por arenitos finos a médios muito uniformes - formações Rio Paraná e Goio Erê - e arenitos quartzosos finos a muito finos com siltitos subordinados, denominados de Formação Santo Anastácio.

Aparecem ainda unidades sedimentares arenosas mais novas, como a Formação Cachoeirinha ao norte e a Formação Tupanciretã, na porção sul da bacia, interpretadas como de idade Terciária (Milani *et al.*, 1994).

3.2 O MAGMATISMO DA BACIA DO PARANÁ

As primeiras descrições do vulcanismo da Bacia do Paraná foram feitas por Derby em 1878 e sua definição como Formação Serra Geral, estabelecida por White (1908). Os derrames cobrem 75% da bacia e ocupam uma área da ordem de 1.200.000 km², constituindo o Planalto Meridional Brasileiro (Almeida, 1986; Cordani *et al.*, 1980). Considerado como um dos mais importantes eventos vulcânicos da Terra, as rochas da Formação Serra Geral formam a maior área de rochas ígneas continuamente expostas no Brasil (Almeida, 1986), recobrimdo parte dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais, totalizando cerca de 734.000 km². O vulcanismo tem ainda continuidade no sul do Paraguai, norte da Argentina e região oeste do Uruguai. Numerosos diques e *sills* de diabásio aparecem intrudidos em fraturas relacionadas a essa atividade nos sedimentos paleozóicos e no embasamento pré-cambriano na região que circunda os derrames (Minioli *et al.*, 1971). Os derrames inferiores estão sobrepostos e por vezes intercalados aos arenitos eólicos da Formação Botucatu, embora localmente sejam observados contatos com sedimentos de outras formações da Bacia do Paraná e inclusive com o embasamento cristalino (Petri & Fúlfaro, 1983).

As lavas teriam ascendido através de falhas pré-existentes, reativadas durante a ruptura do Gondwana. A sinclinal de Torres, mostrada na Figura 5, conhecida também como alinhamento Posadas-Torres, é considerada como a principal zona emissora de lavas (Leinz, 1949; IBGE, 1977); outra zona emissora citada nessa bibliografia é o eixo do médio rio Uruguai.

A Formação Serra Geral é constituída por derrames superpostos, descontínuos, geralmente subhorizontais, com uma leve inclinação (menos de 5^0) em direção ao centro da bacia; localmente podem existir inclinações maiores, devido à paleotopografia irregular e, mais raro, relacionadas à atividade tectônica (Bellieni *et al.*, 1983). Os derrames apresentam espessuras unitárias da ordem de 1 a 50 metros, existindo na literatura registros de unidades com até 100 metros de espessura. No entanto, estudos geológicos, paleomagnéticos e geoquímicos de detalhe, indicam espessuras médias não superiores a 10-20 metros para um único derrame (Melfi *et al.*, 1988). O número de derrames é variável de uma região para outra, sendo citadas mais de 20 ocorrências em determinadas áreas. A espessura total é também variável, da ordem de 350 metros nos bordos da bacia, podendo atingir valores próximos a 2.000 metros nas porções mais centrais, como na região do Pontal de Paranapanema, em São Paulo (Milani, 1997).

Uma característica marcante na região sul são as escarpas abruptas que aparecem a SE de Santa Catarina e NE do Rio Grande do Sul, onde paredões de basalto com direção geral NE elevam-se a mais de 1.100 metros acima do litoral, formando os chamados "aparados" da serra (IBGE, 1977). Essa escarpa abrupta, considerada às vezes como de origem erosiva, parece estar ligada a reativações de antigos falhamentos relacionados possivelmente à tectônica terciária responsável pela escarpa da Serra do Mar. Nessa região do planalto, vários rios que drenam para o litoral correm ao longo de "*canyons*" profundos (como o Itaimbezinho) que se abrem transversalmente à escarpa; aparecem como rasgos abruptos na superfície plana da rocha basáltica, com mais de 700 metros de desnível do topo ao fundo do desfiladeiro e parecem estar também relacionados à mesma atividade tectônica que originou as escarpas. Na altura de Osório, RS, a escarpa toma a direção E-W, perde altitude em direção ao centro-sul do Estado (sendo então denominada de "encosta da serra"), chegando a cotas em torno de 300 metros na região de Santa Maria.

3.2.1 PETROLOGIA, GEOQUÍMICA E ESTRATIGRAFIA

As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral foram consideradas durante muito tempo como homogêneas do ponto de vista petrográfico e geoquímico. A partir das décadas de 70 e 80, com a obtenção de um grande volume de dados de campo e de laboratório, foi possível dividir os derrames em três grandes grupos de rochas (Piccirillo & Melfi, 1988):

- **Basaltos toleíticos** - representam 90 % do volume total de rochas
- **Andesitos toleíticos** - representam 7 % do volume total de rochas
- **Riodacitos-riolitos** - representam 3 % do volume total de rochas

Os dois primeiros grupos têm características bastante semelhantes entre si quando observados no campo, sendo praticamente diferenciados só em laboratório. Apresentam cores cinza escuro (quase preto), a cinza médio e cinza acastanhado, estando localizados sempre nas partes mais inferiores na seqüência dos derrames. As rochas básicas e intermediárias são afíricas a subafíricas, por vezes porfiríticas, com fenocristais (0,5-2,0 mm) e/ou microfenocristais (0,2-0,5 mm) de augita e plagioclásio (An 52-78), mais raro de pigeonita e opacos (magnetita titanífera e ilmenita) e esporadicamente de olivinas, estas sempre muito alteradas. As texturas comuns são a intergranular, a intersertal e hialofítica, onde a matriz apresenta as mesmas fases cristalinas encontradas como fenocristais. Neste grupo, foram identificados basaltos toleíticos, basaltos andesíticos, andesitos, latíandesitos e latitos, sempre com predomínio dos basaltos toleíticos (Comin-Chiaramonti *et al.*, 1988; Melfi *et al.*, 1988).

As rochas ácidas que compõem o terceiro grupo, são em geral facilmente distinguíveis das rochas mais básicas. Apresentam cores em tons de cinza mais claro, estruturas de fluxo comuns e diaclasamento horizontal a subhorizontal quase sempre marcante, formando placas com espessura da ordem de centímetros. Por serem mais resistentes ao intemperismo, tendem a apresentar encostas abruptas e sem cobertura vegetal, distinguindo-se das rochas mais básicas, que apresentam encostas mais suavizadas e cobertas de vegetação (Roisenberg, 1989). Segundo Bellieni *et al.* (1986), essas rochas podem ser divididas em dois grupos, conforme descrito a seguir.

Rochas ácidas tipo Palmas - PAV (*Palmas Acid Volcanics*) - são constituídas predominantemente por riolitos e ocorrem principalmente no Rio Grande do Sul, prolongando-se também por Santa Catarina e Paraná.

Rochas ácidas tipo Chapecó – CAV (*Chapecó Acid Volcanics*) - são rochas constituídas predominantemente por riodacitos, ocorrendo principalmente no norte da Bacia do Paraná e em menor proporção em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul.

A Figura 6 mostra um esboço geológico da Bacia do Paraná, com a indicação das áreas de ocorrência de rochas básicas e dos dois grupos de rochas ácidas.

As ácidas do tipo Palmas são rochas afíricas a subafíricas com cor cinza claro, apresentando por alteração uma pigmentação típica que lhe confere uma textura do tipo "sal e pimenta", o que faz com que sejam conhecidas como "basalto carijó" (Melfi *et al.*, 1988). Já as ácidas do tipo Chapecó são mais freqüentemente porfiríticas (macrofenocristais com até 20 mm), de cor cinza esverdeado em amostra fresca e marrom avermelhado em amostra alterada. As encostas abruptas e sem cobertura vegetal são mais evidentes nas ácidas PAV, uma vez que os derrames CAV se encontram em regiões que sofreram erosão mais intensa (Chies, 1992); as ácidas PAV apresentam também uma maior intensidade e freqüência do diaclasamento horizontal, características que facilitam a sua distinção no campo. Segundo Roisenberg (1989) as rochas ácidas do tipo Palmas, no Rio Grande do Sul apresentam características que permitem interpretá-las como unidades de ignimbritos inteiramente soldados, o que lhes confere características semelhantes às de derrames de lavas.

Nos derrames ácidos PAV, não são registrados macrofenocristais; podem ocorrer fenocristais ou microfenocristais de plagioclásio (An 49-62), augita, pigeonita, opacos (titanomagnetita e ilmenita) e apatita (Comin-Chiaramonti *et al.*, 1988). A matriz é predominantemente hialina, podendo ser hipocristalina e exibir as mesmas fases cristalinas dos fenocristais; por vezes a matriz é felsítica, sendo também registrada por Sartori *et al.* (1976) a presença de sanidina. Nas rochas tipo CAV, ocorrem desde macro a microfenocristais de plagioclásio (An 33-43) e subordinadamente augita, pigeonita, opacos e apatita, que também ocorrem na matriz dessa rochas; é comum a matriz hialina e felsítica. Em ambos os tipos de rochas ácidas - PAV e CAV - foram identificados riodacitos e riolitos, prevalecendo um ou outro tipo petrográfico em determinadas regiões (Comin-Chiaramonti *et al.*, 1988; Roisenberg, 1989).

Figura 6 - Esboço geológico da Bacia do Paraná, indicando as áreas de ocorrência de rochas básicas e de rochas ácidas. Modificado de Melfi *et al.* (1988).

Do ponto de vista geoquímico, as rochas da Bacia do Paraná foram divididas em dois grupos por Rüegg (1975), classificação também adotada posteriormente por Comin-Chiaramonti *et al.* (1983), Bellieni *et al.* (1984), Piccirillo, *et al.* (1987 e 1988), com algumas modificações.

- **HTiB (High Ti-Basalts)** - são os basaltos toleíticos considerados como possuindo teores "elevados" de TiO_2 (maior ou igual a 2 % em peso) e de elementos incompatíveis com essas rochas (Ba, La, Ce, Sr, Zr, Hf, Ta, Nd, Sm, Tb e Y). -

LTiB (Low Ti-Basalts) - basaltos com teores baixos de TiO_2 (menor ou igual a 2 % em peso) e dos mesmos elementos incompatíveis antes citados.

Com base nessa divisão e na associação com as rochas ácidas, Piccirillo *et al.* (1988) dividiram a Bacia do Paraná em três subprovíncias:

- **Província Setentrional** - situada ao norte do lineamento Rio Piquiri, caracterizada por basaltos com teores altos de TiO_2 (HTiB), associados a rochas ácidas tipo Chapecó (CAV) também enriquecidas em TiO_2 e elementos incompatíveis.

- **Província Meridional** - situada ao sul do lineamento Rio Uruguai, predominam basaltos com teores baixos de TiO_2 (LTiB) que podem ser cobertos por lavas ácidas do tipo Palmas (PAV) também com teores baixos de TiO_2 e de elementos incompatíveis.

- **Província Central** - situada entre os lineamentos Rio Piquiri e Rio Uruguai, é caracterizada por apresentar ambas as suítes - HTiB - CAV e LTiB - PAV.

Posteriormente, Peate (1989) e Peate *et al.* (1990), a partir de novos dados geoquímicos, propuseram uma classificação complementar que leva em conta não só o TiO_2 , mas também o conteúdo de Sr e as razões Ti/Y e Zr/Y, resultando em seis tipos magmáticos diferentes, conforme o quadro abaixo:

TIPO MAGMÁTICO	TiO_2 (%)	Ti/Y	Zr/Y	Sr ppm
Urubici - HTiB	> 3,3	> 500	> 6,5	> 550
Pitanga - HTiB	> 2,9	> 350	> 5,5	> 350
Paranapanema- TiO_2 intermediário	1,7-3,2	> 330	4,0 - 7,0	200 - 450
Ribeira - TiO_2 intermediário	1,5-2,3	> 300	3,5 - 7,0	200 - 375
Gramado - LTiB	0,75-1,9	< 300	3,5 - 6,5	140 - 400
Esmeralda - LTiB	1,1-2,3	< 330	2,0 - 5,0	120 - 250

Hawkesworth *et al.* (1992) e Peate *et al.* (1992) utilizaram esses tipos magmáticos para estabelecer uma estratigrafia química dos derrames da Bacia do Paraná, sugerindo que a fonte magmática teria evoluído com o tempo de sul para norte, com a superposição das seqüências Gramado para Esmeralda e desta para Pitanga e para Paranapanema. No entanto, dados geocronológicos apresentados por Turner *et al.* (1994) e Stewart (1994), discordam do uso dessa estratigrafia química. Para esses autores, tipos de magmas quimicamente semelhantes poderiam ser gerados em tempos e locais distintos e magmas quimicamente diferentes podem ter sido gerados simultaneamente em distintas áreas. Segundo estes autores, os magmas quimicamente semelhantes podem refletir a distribuição espacial de fontes magmáticas e não a evolução temporal de uma única fonte magmática.

As lavas se intrudiram também entre as várias formações sedimentares da bacia, formando uma intrincada rede de diques e *sills*. Existem duas áreas principais de ocorrências de diques - no Arco de Ponta Grossa e ao longo da costa entre Santos e Rio de Janeiro - que são atualmente alvo de vários estudos geoquímicos e isotópicos, pois são importantes para o entendimento da geração dos basaltos e da sua relação com a separação dos continentes. No Arco de Ponta Grossa encontram-se centenas de diques toleíticos de direção NW-SE, sendo a maioria de composição semelhante aos HTiB Paranapanema e Pitanga. Poucos diques têm composição LTiB tipo Gramado e Esmeralda e na seção Santos-Rio de Janeiro, alguns diques têm composições não encontradas nas lavas (Gomes, 1996).

3.2.2 GEOCRONOLOGIA

Numerosas datações radiométricas das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral existem na literatura, podendo-se citar Creer *et al.* (1965), Amaral *et al.* (1966), Cordani & Vandomos (1967), Sartori *et al.* (1975), Fodor *et al.* (1985), Melfi (1967), Cordani *et al.* (1980), Mantovani *et al.* (1985), Piccirillo *et al.* (1987) e Rocha Campos *et al.* (1988). Com base em determinações pelo método K/Ar, durante muito tempo essas rochas foram consideradas com idades entre 106 e 149 Ma, com um pico de maior atividade vulcânica situando-se entre 120 e 123 Ma. Segundo Roisenberg (1989), o vulcanismo teria sido ativo por um período não menor que 20 Ma (no intervalo 110 a 145 Ma) com variações de idade que não se relacionam com a

distância da zona de ruptura, com o sentido da deriva continental ou com o tipo litológico. Datações feitas pelo método Ar-Ar, considerado atualmente um método mais preciso, foram obtidas por Turner *et al.* (1994) e Mantovani *et al.* (1995) para os diferentes tipos magmáticos propostos por Peate *et al.* (1990) em uma ampla área da bacia. Os resultados indicaram que o magmatismo ocorreu no intervalo entre 137 e 127 Ma, com uma duração de 10 Ma e uma taxa de erupção aproximada de 0,1 km³/ano. Segundo Turner *et al.* (1994), as rochas mais antigas estariam situadas a noroeste da bacia, onde predominam os tipos Pitanga e Paranapanema, enquanto que as mais jovens estão a sudeste e correspondem aos tipos Gramado e Esmeralda, contrapondo-se ao modelo estabelecido por Peate *et al.* (1992), citado anteriormente.

3.2.3 ORIGEM DO MAGMA

A maioria das rochas basálticas da Bacia do Paraná têm características bem marcantes quanto aos elementos traços, tais como baixas razões Nb/La e Nb/Ba, bem como teores relativamente altos de Sr, Nd e Pb (Mantovani & Hawkesworth, 1990). Como estas características não são registradas em basaltos oceânicos e ocorrem em basaltos livres de contaminação na crosta continental, devem representar então fusões em regiões diferentes do manto continental. Segundo Piccirillo *et al.* (1988), as diferenças entre elementos incompatíveis e TiO₂ nas diferentes províncias citadas anteriormente, seriam devidas a taxas de fusão distintas de uma fonte mantélica heterogênea. Os principais modelos de fusão parcial existentes na literatura sugerem que cerca de 95% dos magmas são gerados dentro do manto superior subcontinental (McKenzie & Bickle, 1988, citado em Gomes, 1996), o que não seria condizente com os dados de elementos menores e traços do vulcanismo Serra Geral que indicam uma derivação de fontes litosféricas. Hawkesworth *et al.* (1992) discutem dois possíveis modelos para a origem do magmatismo Serra Geral, ambos porém não conclusivos.

1. O primeiro explica as rochas vulcânicas como originadas a partir de magmas derivados da astenosfera (responsável pelos elementos maiores), que provocariam pequenas fusões no manto continental, este responsável pela composição isotópica e de elementos menores e traços. Este modelo, no entanto, não é consistente com a química dos basaltos com baixo teor de titânio (LTiB) tipo Gramado e Esmeralda, que têm pouca ou nenhuma contribuição da astenosfera.

2. O segundo modelo, de Gallagher & Hawkesworth (1992), citado em Gomes (1996), considera que a fusão de peridotitos empobrecidos em elementos maiores poderia produzir basaltos saturados em sílica na presença de água. Nesse modelo, as rochas da Formação Serra Geral teriam sido originadas a partir de magmas gerados sobre uma área anormalmente quente do manto continental, chamada de pluma do manto e atualmente associada ao magmatismo da ilha Tristão da Cunha (Gibson *et al.*, 1995). O magmatismo teria progredido perpendicularmente à direção de ruptura do continente durante 10 milhões de anos, como resultado do movimento da placa sobre a pluma. A presença dos diferentes tipos magmáticos já citados anteriormente, refletiriam a distribuição geográfica das diferentes fontes no manto litosférico.

Chies & Roisenberg (1993), estudando os derrames da Formação Serra Geral na região ocidental do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, a partir de dados geológicos, petrográficos e geoquímicos testaram vários modelos matemáticos para os processos de cristalização das rochas vulcânicas básicas e intermediárias. Segundo estes autores, as rochas básicas podem ter sido originadas a partir da fusão de rochas mantélicas do tipo granada-peridotitos e lherzolitos; já as rochas intermediárias teriam sido geradas a partir da cristalização fracionada dos magmas basálticos, combinada à assimilação parcial de crosta total ou superior, no caso dos basaltos com baixo teor de titânio (LTiB) e, de crosta inferior no caso dos basaltos com alto teor de titânio (HTiB).

Os autores antes citados aplicaram também vários modelamentos matemáticos para explicar a origem do vulcanismo ácido, sendo os processos de fusão crustal os que apresentam maior compatibilidade com as características dessas rochas. Segundo Roisenberg (1989), a partir da reconstituição geológica do vulcanismo, é possível admitir que a fusão da crosta tenha sido decorrente do vulcanismo básico tipo baixo titânio (LTiB) do setor meridional da bacia. A geração dos magmas ácidos estaria associada a mecanismos de aquecimento regional, ao calor difundido por corpos intrusivos básicos e ao afinamento crustal na zona de ruptura continental. As diversas realimentações da câmara magmática permitiriam uma constante mistura entre os pulsos de magma básico injetados e os resíduos, provocando uma variação composicional dos tipos ácidos. Roisenberg (1989) e Chies & Roisenberg (1993) concluem que as rochas ácidas do tipo Chapecó (alto TiO_2) teriam sido originadas pela fusão da crosta inferior, enquanto que as vulcânicas ácidas do tipo Palmas (baixo TiO_2) seriam provenientes de uma fonte crustal mista, de composição heterogênea.

CAPÍTULO 4 - OS DEPÓSITOS DE AMETISTA

Os estudos desenvolvidos durante esta pesquisa, objetivaram a caracterização dos depósitos de ametista sob o ponto de vista mineralógico, geoquímico e genético. Dessa forma os estudos de campo e de laboratório foram direcionados para as mineralizações. Para uma melhor compreensão dos fenômenos que deram origem aos minerais no interior dos geodos, foi feita uma caracterização geológica das jazidas, relacionando-as com o contexto geológico regional e com a geologia da área pesquisada.

4.1 ASPECTOS GEOGRÁFICOS

A região do Alto Uruguai, norte do Rio Grande do Sul, está geograficamente localizada no Planalto Meridional Brasileiro, que corresponde à área dos derrames da Formação Serra Geral, cuja paisagem domina grande parte da região sul do Brasil (IBGE, 1977). De uma maneira geral, a região do Planalto Meridional se caracteriza por apresentar um relevo relativamente plano onde podem ser observados patamares de pouco desnível formados pela erosão diferencial na sucessão dos derrames basálticos. Na região estudada, no entanto, a topografia se mostra bastante acidentada, com rios e arroios entalhando vales bastante profundos com desníveis de até 200 metros. Apesar da falta de estudos tectônicos na região, acredita-se que esta topografia irregular possa estar relacionada a reativações ao longo dos lineamentos tectônicos que passam pela região e que são mostrados na Figura 5 (lineamento rio Uruguai, sinclinal de Torres e zona de falha Lancinha-Cubatão).

Os principais rios que drenam a região estudada são o rio da Várzea e o rio do Mel, afluentes do rio Uruguai (ver Figura 3). Este último, junto com o rio Paraná, forma a principal rede hidrográfica da parte meridional da América do Sul (IBGE, 1977). O rio Uruguai, que pode ser visto em grande parte de sua extensão na Figura 1, nasce com o nome de rio Pelotas no nordeste do Rio Grande do Sul, na região dos Aparados da Serra, a mais de 1.000 m de altitude e próximo ao Oceano Atlântico; corre em direção NW fazendo a divisa deste Estado com Santa Catarina e aos poucos, na forma de um grande arco se inflete gradativamente para SW, quando separa o Rio Grande do Sul da Argentina. Mais ao sul se interliga com o rio Paraná e com a Bacia do Rio da Prata, no Uruguai, que por sua vez deságua no Oceano Atlântico.

A região é dominada por condições climáticas subtropicais, com um clima Mesotérmico temperado, onde as estações do ano são bem nítidas (IBGE, 1977). O regime de chuvas é intenso e como na maioria da região sul, bastante uniforme, registrando-se uma altura média das precipitações anuais de 2.000 a 2.250 mm. A temperatura média anual se situa entre os 18 e 20°C, podendo ocorrer no verão máximas de 38 a 40°C e no inverno temperaturas inferiores a 10°C, que podem eventualmente descer até -4°C, quando é possível a ocorrência de geadas e mais raramente a precipitação de neve. Sob estas condições climáticas, existem condições para a formação de solos espessos oriundos da decomposição dos basaltos, formando as chamadas "terras roxas", muito férteis para a agricultura. Segundo um mapa de distribuição da vegetação na região sul feito pelo IBGE (1977), a região do Alto Uruguai está situada em uma área de transição, sem limites muito nítidos, entre a zona de *floresta subcaducifólia subtropical* e a zona dessa mesma floresta contendo ainda *Araucária angustifólia*. Apesar de uma certa exuberância as florestas não alcançam grande porte, registrando-se como espécies arbóreas mais importantes o alecrim, o angico, vários tipos de canelas, a canjerana, o gatambu, o cedro, a guaçatinga, além do pinheiro (*Araucária*). Ocorrem ainda vários tipos de palmeiras como o jerivá e o palmito. O sub-bosque é rico em pteridófitas como samambaias e xaxim, bem como em gramíneas como a taquara e o bambu, além de apresentar uma grande riqueza em epífitas, principalmente Bromeliáceas, Aráceas e Orquidáceas.

A região do Alto Uruguai é caracterizada pelo plantio de grandes áreas com trigo e soja, aparecendo também a cultura do milho e do fumo. Particularmente na região estudada, compreendendo os municípios de Planalto, Ametista do Sul, Iraí e Frederico Westphalen, observa-se que a população é constituída predominantemente por colonos descendentes de italianos, alemães e poloneses. Estes possuem em geral pequenas propriedades onde desenvolvem culturas de subsistência ou destinadas ao comércio local, plantando principalmente milho, feijão, aipim, frutas e verduras, além de criarem gado leiteiro, aves domésticas e suínos. Em algumas propriedades observou-se o plantio de extensas áreas de fumo orientadas tecnicamente por grandes indústrias de cigarro. A atividade mineira surgiu como mais uma alternativa econômica na região. Os garimpeiros em sua maioria são os próprios colonos que alternam as atividades mineiras com a agricultura de subsistência que mantêm em suas terras, estas em geral situadas próximas às jazidas de ametista.

4.2 GEOLOGIA DA REGIÃO ESTUDADA

Gomes (1996), realizou uma pesquisa geológica na região de Frederico Westphalen, com o objetivo de individualizar e correlacionar os diversos derrames basálticos e determinar suas características estruturais, petrográficas e geoquímicas. O estudo abrange parcialmente a área objeto desta pesquisa, sendo desenvolvido a partir de 7 perfis geológicos realizados entre as cidades de Caiçara, Frederico Westphalen, Iraí, Ametista do Sul e Planalto.

Nestes perfis, foram individualizados 12 derrames basálticos, do intervalo da cota de 212 m, próximo ao rio Uruguai, que é o nível de erosão mais baixo da área, até a cota de 580 m. Dados obtidos pela CPRM em perfurações de poços profundos para água subterrânea, estimaram a presença de pelo menos mais cinco derrames abaixo do nível do rio Uruguai, o que daria um total de 17 derrames basálticos para a região. Gomes (1996) estabeleceu uma geometria tabular para os derrames, concluindo que as lavas devem ter extrudido sobre uma superfície bastante horizontalizada. Verificou ainda que o contato entre as unidades é freqüentemente marcado pela presença de arenitos vermelhos, com espessuras que variam desde 10 a 30 centímetros, até 3 a 4 metros. Também descreve que é freqüente a ocorrência de brechas constituídas por fragmentos de basalto vesicular e arenito, marcando o contato entre os derrames.

A Figura 7 apresenta um dos sete perfis geológicos estabelecidos por Gomes (1996), que vai de Iraí a Frederico Westphalen. Este perfil é o mais completo de todos, pois inclui os 12 derrames identificados e o maior intervalo de altitudes dentre os perfis realizados.

A partir de estudos da estruturação interna dessas rochas vulcânicas, Gomes (1996) identificou dois tipos diferentes de derrames nessa seqüência, que foram denominados de tipo I e tipo II.

Derrames tipo I - são os de menor espessura, entre 15 e 35 metros, com cores preto a cinzentas, apresentando da base para o topo, um nível basal composto de rocha vesicular com pequena espessura, um nível central maciço com poucas fraturas irregulares e geralmente marcado na sua parte superior pela ocorrência de geodos, seguido de um nível vesicular de topo. São considerados do tipo I os derrames de números 2, 3, 6, 7, 8, 9 e 10 da Figura 7, e dentre estes, os derrames 2, 6, 8 e 9 contêm geodos com ametista (Gomes, 1996; Scopel, 1997).

Perfil Iraí-Frederico Westphalen

Figura 7 - Perfil geológico entre Iraí e Frederico Westphalen, mostrando a sequência de derrames. Modificado de Gomes (1996).

Derrames tipo II - São os maiores derrames da área, com espessuras da ordem de 30 a 50 metros e cores marrom avermelhadas. Apresentam um nível basal vesicular, seguido de uma zona maciça intermediária com um padrão de fraturamento que divide a rocha em três níveis: nível "colunado" inferior e superior, onde as fraturas dividem a rocha em prismas regulares com faces pentagonais e hexagonais, e um nível intermediário denominado de "nível de entablamento", por apresentar um fraturamento irregular, formando prismas estreitos e de faces curvas com terminações tetragonais. O topo desses derrames é marcado por um nível vesicular bem estruturado. São do tipo II os derrames 1, 4, 5, 11 e 12 mostrados na Figura 7.

Além das características estruturais, existem variações petrográficas entre os derrames do tipo I e do tipo II, atribuídas por Gomes (1996) à história de resfriamento e processos magmáticos de cada derrame individual. De uma maneira geral, os derrames do tipo I são constituídos por cristais tabulares a ripiformes de labradorita, associados à augita, olivina, magnetita, titano-magnetita e ilmenita, envoltos por uma matriz de composição mais ácida, onde pode aparecer apatita. As texturas são predominantemente intersertais a intergranulares e mais raro traquíticas. Uma característica marcante destes derrames é a presença de minerais de alteração, especialmente argilo-minerais do tipo celadonita, como produto de alteração da olivina e dos piroxênios, comum nos níveis vesiculares, associados aos geodos com ametista.

Os derrames do tipo II são constituídos de labradorita, augita, magnetita, titano-magnetita e ilmenita e por uma matriz microcristalina de quartzo, feldspato alcalino, argilo-minerais apatita e opacos, sendo as principais texturas a intersertal e a intergranular. Somente em um desses derrames é marcante a presença de olivina, e em dois deles foi registrada a presença de pigeonita, além da augita.

Os dados químicos obtidos por Gomes (1996) para os basaltos do tipo I e do tipo II, permitiram classificá-los dentro da estratigrafia química proposta por Peate (1989) para as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná. No entanto os dados químicos de Gomes (1996), mostram que nessa região não há rochas com baixo Ti, sendo os derrames classificados como do tipo Pitanga (valores altos de Ti) e tipo Paranapanema (valores intermediários de Ti), contrapondo-se ao apresentado por Peate (1989), que estabeleceu que estes dois tipos de basaltos são característicos somente do norte da Bacia do Paraná. Segundo Scopel (1997), dos derrames que contêm ametista (2, 6, 8 e 9), o derrame 9 é do tipo Paranapanema e os demais derrames têm características geoquímicas correspondentes aos derrames tipo Pitanga.

4.3 GEOLOGIA DOS GARIMPOS DE AMETISTA

A maior concentração de garimpos de ametista na região do Alto Uruguai está situada nos municípios de Planalto e Ametista do Sul, embora ocorram várias frentes de lavra nos municípios de Iraí, Frederico Westphalen, Rodeio Bonito e em menor escala em Alpestre, Cristal do Sul, Trindade do Sul e Gramado dos Loureiros.

A Figura 8 é um mapa de localização dos garimpos situados entre Planalto e Ametista do Sul, feito pelo 1^o distrito do DNPM, de Porto Alegre. Sobre este mapa estão assinaladas as áreas de garimpo estudadas no decorrer desta pesquisa, com numeração de N11 a N36, correspondendo cada uma na maioria das vezes a várias frentes de lavra. Os pontos N01 a N10 e o ponto N19 não estão assinalados no mapa, porque são áreas estudadas em outros municípios, não incluídos nesta pesquisa. A Tabela 03 relaciona as áreas estudadas, indicando a localidade, o município, as coordenadas geográficas e a altitude de cada uma das frentes de lavra estudadas.

A distinção entre os derrames portadores de ametista e os demais derrames foi feita no campo com base nos diferentes padrões estruturais, como fraturamento, presença ou não de níveis vesiculares, cor, espessura, características mineralógicas e texturais que resultaram em diferentes feições de alteração, como cor e granulação da rocha alterada ou do solo residual. As observações de campo e os perfis geológicos realizados nos garimpos, indicaram características dos derrames portadores de ametista concordantes com os derrames do tipo I descritos por Gomes (1996).

Na região onde foram concentrados os estudos, situada entre os municípios de Ametista do Sul, Planalto, Iraí e Frederico Westphalen, observa-se facilmente a partir das estradas municipais, a posição dos vários garimpos de ametista instalados nas encostas dos morros. Na Fotografia 1A se observam dezenas de garimpos ao longo de um mesmo nível da encosta de um morro, colocando em evidência a tabularidade dos derrames, como proposto por Gomes (1996).

Pelas cotas das frentes de trabalho registradas na Tabela 3, observa-se que a maioria das jazidas coincide com a estratigrafia dos derrames proposta por Gomes (1996) para a região. A maior parte dos garimpos estudados podem ser relacionados aos derrames 8 e 9 de Gomes (1996), estando alguns deles situados nos derrames 2 e 6. Existem no entanto duas exceções. Os garimpos N18 e N26 estão localizados em cotas de aproximadamente 520 metros, o que os situaria em um dos derrames do tipo II proposto por Gomes (1996).

Figura 8 - Localização das áreas amostradas e dos garimpos da região estudada, compreendendo parte dos municípios de Iraí, Frederico Westphalen, Planalto e Ametista do Sul (RS), com base em mapa do DNPM (1990). Base topográfica - Folhas SH 22-Y-C-II-3 e SH 22-Y-C-II-4 do Serviço Geográfico do Exército Brasileiro.

DRENAGEM

ESTRADAS

GARIMPOS

GARIMPOS PESQUISADOS

Nº	LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE GARIMPO ESTUDADAS				
GARIMPO	LOCALIDADE	MUNICÍPIO	LATITUDE	LONGITUDE	ALTITUDE
N-11	Barreirinho	Ametista do Sul	- 27° 20' 16,2"	53° 12' 27,3"	450 m
N-11a	Barreirinho	Ametista do Sul	- 27° 20' 06,6"	53° 11' 22,9"	440 m
N-12	Barreirinho	Ametista do Sul	- 27° 20' 18,3"	53° 12' 40,6"	450 m
N-13	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 21' 32,8"	53° 12' 35,9"	400 m
N-14	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 21' 28,1"	53° 11' 33,9"	400 m
N-14a	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 21' 41,5"	53° 12' 01,3"	400 m
N-15	Rio da Várzea	F. Westphalen	- 27° 17' 45,4"	53° 19' 05,4"	260 m
N-16	Rio da Várzea	F. Westphalen	- 27° 17' 28,8"	53° 19' 53,7"	260 m
N-17	Getúlio Vargas	F. Westphalen	- 27° 18' 52,6"	53° 18' 29,7"	260 m
N-18	Santa Cruz	Planalto	- 27° 19' 34,1"	53° 09' 46,7"	530 m
N-20	Santa Dorotéia	Iraí	- 27° 17' 15,9"	53° 14' 12,7"	450 m
N-21	Santa Dorotéia	Iraí	- 27° 18' 01,8"	53° 13' 40,0"	430 m
N-21a	Santa Dorotéia	Iraí	- 27° 18' 25,3"	53° 14' 52,7"	430 m
N-22	Santa Dorotéia	Iraí	- 27° 18' 11,5"	53° 13' 25,5"	450 m
N-23	Tres Coqueiros	Ametista do Sul	- 27° 19' 21,9"	53° 13' 30,3"	450 m
N-24	Castelinho	F. Westphalen	- 27° 20' 42,0"	53° 17' 03,6"	370 m
N-25	Castelinho	F. Westphalen	- 27° 21' 55,2"	53° 15' 57,8"	360 m
N-26	Santa Lúcia	Planalto	- 27° 20' 18,0"	53° 06' 59,5"	520 m
N-27	Santa Lúcia	Planalto	- 27° 20' 52,0"	53° 06' 11,6"	450 m
N-28	Palmital	Rodeio Bonito	- 27° 23' 29,1"	53° 13' 25,4"	360 m
N-29	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 21' 43,6"	53° 10' 16,4"	460 m
N-30	Uvaieira	Iraí	- 27° 16' 47,6"	53° 10' 21,9"	420 m
N-31	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 22' 16,2"	53° 10' 21,6"	450 m
N-32	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 22' 28,3"	53° 10' 28,5"	420 m
N-33	São Roque	Planalto	- 27° 21' 55,2"	53° 06' 48,4"	460 m
N-34	São José	Planalto	- 27° 24' 53,4"	53° 07' 33,4"	360 m
N-35	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 21' 44,2"	53° 12' 10,4"	440 m
N-36	próx. Sede	Ametista do Sul	- 27° 21' 06,6"	53° 11' 22,9"	400 m

Tabela 3 - Localização geográfica e altitude das áreas de garimpo estudadas na região do Alto Uruguai (RS), marcadas no mapa da Figura 8

A

"Biju" ←
 "Cascalho" ←
 "Laje" ←

B

Fotografia 1 – Garimpos de ametista na região do Alto Uruguai, RS.

A – Vista geral de várias frentes de lavra ao longo de um corte na rocha. Observa-se o rejeito jogado nas encostas dos morros.

B – Túneis horizontais abertos no nível central do derrame - "laje". No topo das galerias observa-se o "cascalho" e logo acima o "biju", seguido do nível de topo.

Acredita-se que a diferença de altitude obtida nesses dois garimpos, não indique necessariamente a presença de novos derrames mineralizados na região. Scopel (1997) constatou que alguns derrames mineralizados a ametista na região do Alto Uruguai podem apresentar variações laterais de espessura da ordem de 5 metros. Acredita-se que localmente essas variações possam ser mais significativas, o que poderia ser um fator responsável pelas diferenças de cotas registradas. Além disso, dois garimpos estudados, N14 e N36, apresentam cotas de aproximadamente 400 m, o que os situaria no derrame 7, do tipo I, mas não produtor de ametista, segundo Gomes (1996) e Scopel (1997). Essas áreas deverão ser retomadas em futuros trabalhos de campo mais detalhados, investigando-se a presença ou não de outros derrames produtores de ametista na região ou a possível influência de atividade tectônica, que pode ter deslocado verticalmente alguns desses derrames.

Apesar de ocorrerem depósitos de ametista em diferentes derrames basálticos, os padrões estruturais dos derrames portadores de ametista são repetitivos na região, uma característica também observada por Scopel (1997). De um modo geral, a sequência de características estruturais da base em direção ao topo dos derrames é muito semelhante em todos os garimpos estudados, parecendo muitas vezes tratar-se sempre do mesmo derrame. A persistência das características estruturais, verificada através de perfis litológicos feitos em todos os garimpos estudados, tornou possível a confecção de um perfil litológico-tipo para os derrames portadores de ametista da região do Alto Uruguai, que pode ser visto na Figura 9. Os derrames portadores de ametista apresentam uma variação estrutural da base para o topo como descrita a seguir.

- Nível basal - Em média com 50 cm de espessura, é constituída de basalto vesicular de cor cinza acastanhado que representa a base do derrame portador de ametista. As vesículas são milimétricas a centimétricas e por vezes abundantes, conferindo então à rocha um aspecto poroso. Esse nível em geral não é visível nos garimpos, uma vez que está situada abaixo da zona explorada.

- Nível central - a região mais central do derrame é constituída de basalto cinza a cinza esverdeado, com poucas fraturas horizontais e verticais, às vezes irregulares, mas sempre muito espaçadas, o que confere ao conjunto um aspecto maciço. Em afloramentos de cortes de estradas, verificou-se que este nível pode eventualmente ultrapassar 10 metros de espessura. Nos garimpos, no entanto,

observa-se somente a porção mais superior deste nível, que possui 2 a 3 metros de espessura, correspondente à zona mineralizada e onde se instalaram as frentes de lavra. Essa zona é marcada pela presença de geodos mineralizados com ametista, que serão descritos com mais detalhe a seguir. Em alguns locais foi observada a presença de pequenas vesículas milimétricas a centimétricas, preenchidas por quartzo e eventualmente por um argilo-mineral verde (celadonita), disperso nesse nível. Por ser uma rocha relativamente maciça e a mais resistente do derrame, é denominada pelos garimpeiros de "laje".

- Nível superior - logo acima da zona mineralizada, o basalto passa a apresentar um sistema um pouco mais pronunciado de fraturas horizontais, verticais e inclinadas, que dá origem a blocos centimétricos irregulares, sendo por isso denominado pelos garimpeiros de "cascalho". Essa zona, com 0,5 a 1,0 metro de espessura em média, tem rochas de cores cinza a cinza escuro, passando por alteração a cinza acastanhado; em geral marca o topo das galerias subterrâneas abertas no nível mineralizado para extração dos geodos, que por isso têm sempre o "teto" marcado por uma superfície bastante irregular. Essa zona por vezes é pouco espessa ou pode estar ausente, sendo então o topo das galerias sustentado pela zona imediatamente superior, constituída de um basalto em geral muito alterado e com um sistema de fraturas horizontais muito pronunciado, com espaçamento da ordem de centímetros. Este nível, que na maioria das frentes de trabalho estudadas exibiu espessuras variando também entre 0,5 e 1,0 metro, é chamado pelos garimpeiros de "biju" ou "bijuzinho". Quando a alteração é mais pronunciada, deixando a rocha friável, é denominado de "bolacha". Nesse nível superior, tanto o "cascalho" como o "biju" podem apresentar vesículas milimétricas a centimétricas em pequenas concentrações.

- Nível de topo - acima da camada com fraturamento horizontal, aparece uma zona que apresenta espessura variável - de 1 a 5 metros - constituída de um basalto cinza escuro a cinza claro, bastante alterado, com poucas fraturas verticais e horizontais muito espaçadas, marcando o topo do derrame mineralizado. Uma característica marcante nesse nível é a presença de vesículas pequenas, milimétricas a centimétricas, vazias ou parcialmente preenchidas por calcedônia, quartzo, calcita, argilo-minerais e por vezes zeólitas. O fluxo da lava pode estar marcado por vesículas ovóides ou elipsoidais orientadas ou por níveis de alteração diferencial da rocha.

Figura 09 - Perfil litológico tipo para os derrames portadores de ametista da Região do Alto Uruguai (RS).

Foi observado que entre o derrame mineralizado e o derrame superior, pode ocorrer uma camada de arenito e por vezes uma brecha. Essas rochas aparecem em geral constituindo camadas irregulares e descontínuas, freqüentemente lenticulares. A brecha é constituída por fragmentos irregulares de basalto ou de arenito, cimentados por material silicoso, por rocha vulcânica ou por uma mistura de ambos, em níveis que podem ser decimétricos ou atingir até 2 metros de espessura. O arenito ocorre em camadas de até 2 metros de espessura e apresenta granulação fina a média, com grãos exibindo um bom arredondamento. Das amostras examinadas, algumas são de arenitos constituídos de clastos de quartzo com muito pouco ou nenhum feldspato presente; outras amostras apresentam clastos de quartzo, feldspatos e micas alteradas, caracterizando arenitos subarcoseanos. Estes podem apresentar laminação fina, marcada por pequenas variações na granulometria dos clastos ou por diferentes concentrações de minerais micáceos.

Esses arenitos provavelmente representam manifestações finais de deposição da Formação Botucatu. Conforme descrito por vários pesquisadores, é bastante comum a ocorrência dos chamados arenitos "*inter-trap*" na Formação Serra Geral, indicando que as condições ambientais do deserto Botucatu continuaram a existir durante um certo espaço de tempo entre as manifestações vulcânicas, principalmente no início do vulcanismo. Apesar da altitude em que ocorrem e do número expressivo de derrames na região, a espessura e a continuidade de algumas ocorrências de arenito parecem indicar condições ambientais de deposição que afetaram uma região maior e não pequenos ambientes de deposição sedimentar isolados. Os arenitos quartzíticos apresentam características de deposição eólica enquanto que os arenitos subarcoseanos parecem representar a deposição de areia em pequenos lagos localizados. As brechas representam produtos de alteração dos basaltos e do arenito acumulados "*in situ*" ou com transporte muito curto, no intervalo temporal entre um derrame e outro. O material silicoso que muitas vezes cimenta os clastos é constituído de areia depositada entre os fragmentos e que foi litificada (cozida) pelo calor do derrame superior, ou é formado por areia misturada com a lava. Essas brechas foram observadas também por Gomes (1996), Scopel (1997) e outros pesquisadores, tendo sido inclusive interpretadas por Szubert *et al.* (1978) como um guia de prospecção de ametista para a região do Alto Uruguai. A referida brecha no entanto, assim como os arenitos, não foi observada em todas as jazidas estudadas.

Os geodos que ocorrem na parte superior do nível central dos derrames portadores de ametista, têm em geral dimensões decimétricas a métricas e estão parcialmente preenchidos com mineralizações silicosas, constituídas de calcedônia, quartzo incolor e ametista, podendo aparecer ainda calcita, gipsita e barita como minerais tardios. Uma descrição mais detalhada dessas mineralizações será apresentada nos próximos capítulos.

A forma mais comum dos geodos é a cilíndrica, estando dispostos vertical ou subverticalmente dentro da rocha vulcânica, representando bolhas de gás que se alongaram no sentido do topo do derrame, que é também o sentido de esfriamento da lava. A parte superior desses geodos cilíndricos é mais afinada e na parte inferior eles se tornam mais largos, tendendo a ficar com a base plana e horizontalizada, como se tivessem sido alargados pelo fluxo da lava. Essa porção basal dos geodos é utilizada para apoiar as peças quando expostas nas lojas e por isso é denominada pelos garimpeiros e comerciantes de "sapata". Muitas vezes, a partir da "sapata", os geodos podem desenvolver dois ou mais cilindros verticais, ou ainda, dois ou mais geodos cilíndricos podem estar parcialmente unidos, lembrando a coalisão de bolhas de gás. São comuns na região os geodos com algumas centenas de quilos e 1,0 a 2,0 metros de comprimento; eventualmente podem atingir 3,0 metros de comprimento, apresentando diâmetro entre 0,50 e 1,0 metro e ultrapassar então 1.000 kg de peso. Embora incomuns, podem também ocorrer geodos com formas arredondadas ou irregulares e sem orientação preferencial dentro do derrame, e ainda geodos com dimensões centimétricas. Na Fotografia 2D observa-se um geodo cilíndrico sendo extraído da rocha, e as Fotografias 3, 4 e 12 mostram geodos abertos expostos para venda, onde é possível ver as diferentes formas e dimensões aqui descritas. Na fotografia 12 observa-se um geodo cilíndrico com 3,16 m de comprimento e que teve a ponta superior quebrada para caber na loja em que foi exposto. Segundo os donos da loja, foi o geodo de maior comprimento já registrado, embora Scopel (1997) cite a ocorrência de um geodo com 3,80 m de comprimento.

Os geodos têm distribuição errática na parte superior do nível central do derrame produtor, podendo ser abundantes em uma determinada área e raros ou até ausentes em outras. Uma outra característica desses depósitos é a irregularidade na ocorrência das mineralizações dentro dos geodos. Assim, na mesma frente de trabalho, certos geodos podem apresentar mineralizações de ametista de excelente qualidade, enquanto que em outros a ametista pode ser de baixa qualidade ou estar

ausente. Ocorre ainda, que muitas vezes os geodos podem apresentar-se vazios, ou então recobertos apenas por uma fina camada interna de minúsculos cristais incolores de quartzo, sem qualquer valor econômico. Essas características dos depósitos dificultam a realização de trabalhos de cubagem dessas jazidas, uma vez que se desconhecem até o momento os mecanismos que controlaram a distribuição dos geodos e das mineralizações.

Uma outra característica é a presença eventual de água no interior dos geodos, em qualquer um dos garimpos estudados. A exceção são os garimpos N26 e N27, únicos na região com gipsita como mineral tardio, onde todos os geodos contêm água que em geral jorra com força quando estes são perfurados. Como essas cavidades são em geral abertas próximos à “sapata” e devido ao comprimento dos geodos, o próprio peso da água deve ser reponsável pela força com que a água sai da cavidade e não uma suposta “pressão interna”, como imaginado pelos mineradores. Conforme será descrito no Capítulo 8, foi coletada água em um geodo do garimpo N27, a qual foi submetida a determinações isotópicas de oxigênio.

De modo análogo às características estruturais, observou-se que os derrames portadores de ametista são petrograficamente bastante semelhantes entre si. São constituídos de basaltos afaníticos a afíricos, com cores que variam de cinza escuro a cinza claro, apresentando por vezes tonalidades esverdeadas. A textura em geral é holocristalina seriada a porfirítica, podendo ser intergranular, intersertal e por vezes localmente glomeroporfirítica e traquítica. Foram identificados também ao microscópio petrográfico, alguns basaltos hemicristalinos. Registra-se ainda a ocorrência de algumas vesículas milimétricas, ovóides a irregulares, preenchidas por argila verde e/ou ágata e quartzo e ocasionalmente zeólitas, geralmente contornadas por um halo da matriz de cor mais acastanhada.

Os fenocristais (0,5-1,2 mm) raramente perfazem 5% da rocha e são de difícil identificação macroscópica, sendo constituídos de labradorita com hábito ripiforme e grãos subédricos a anédricos de máficos muito alterados, representados principalmente por augita e olivina em menor quantidade. Os produtos de alteração são óxidos de ferro avermelhados que ocorrem ao longo das fraturas e clivagens, bem como nos bordos dos grãos; também é comum a alteração da olivina e por vezes do piroxênio para uma argila verde, identificada como celadonita. Muitas vezes os fenocristais mostram feições de desequilíbrio com a matriz, produzindo reações que formam massas argilosas e de óxidos de ferro nos seus bordos.

Na matriz podem ocorrer as mesmas fases minerais identificadas como fenocristais, as quais muitas vezes constituem uma textura seriada com os fenocristais, gradando desde microcristais ou micrólitos até grãos com 0,5 mm de comprimento. Além do plagioclásio e dos máficos, é comum a presença de minerais opacos, identificados como ilmenita, magnetita titanífera e hematita. Todos esses minerais em geral estão envoltos por uma massa muito fina e confusa, identificando-se por vezes vidro muito alterado e outras vezes massas que lembram feldspato e quartzo com baixa cristalinidade. Em algumas amostras examinadas, na massa vítrea foram identificadas estruturas esqueléticas e às vezes cristalizações de minerais félsicos com aspecto radiado, resultantes do resfriamento muito rápido da lava.

4.4 MÉTODOS DE EXPLOTAÇÃO DA AMETISTA

A exploração de ágata e ametista no Rio Grande do Sul é realizada por garimpagem ou em lavras semimecanizadas. Nas regiões onde são extraídos os geodos, praticamente inexistem estudos geológicos que possam indicar as potencialidades econômicas da área, bem como os melhores métodos de exploração. Além disso, a lavra é feita sempre sem nenhum acompanhamento técnico, o que além de provocar danos ao meio ambiente, reduz em muito o aproveitamento econômico da jazida. No processo de extração dos geodos, muitos minerais ou mesmo geodos inteiros são danificados, por vezes destruídos, já que as técnicas de exploração utilizadas em geral não são as mais adequadas.

A prospecção da ágata e da ametista tem sido feita de maneira empírica, sendo comum as ocorrências descobertas ao acaso. O início de uma lavra ocorre em áreas onde aparecem indícios de mineralizações, que podem ser silicificações aflorantes no solo, nas encostas dos morros, ao longo de cortes nas estradas, ou concentrações de pedregulhos de ágata ou quartzo nas drenagens. Como a distribuição dos geodos é errática e nem sempre os geodos são mineralizados ou contêm mineralizações comercialmente aproveitáveis, vários garimpos são abandonados após um certo tempo, por não oferecerem retorno econômico. Quando um garimpo se instala e apresenta boa produtividade, outras frentes de lavra vão sendo abertas nas proximidades, acompanhando a camada de rocha mineralizada.

Foram identificados os seguintes tipos de lavra para extração de geodos mineralizados com ágata e ametista no Rio Grande do Sul (Juchem *et al.*, 1987):

I. Lavra no manto de alteração da rocha

- ⇒ No solo - lavra a céu aberto
- ⇒ Na rocha alterada (regolito) - lavra a céu aberto e subterrânea;

II. Lavra na rocha inalterada

- ⇒ Lavra a céu aberto
- ⇒ Lavra subterrânea.

A lavra no manto de alteração da rocha é realizada principalmente na região do município de Salto do Jacuí, onde existem atualmente as maiores jazidas de ágata, estando a metodologia de extração descrita em Juchem *et al.* (1987).

A extração de geodos na rocha inalterada é realizada principalmente na região do Alto Uruguai. Na lavra a céu aberto, geralmente é retirada toda a capa de alteração com um trator de esteira, incluindo o solo e o regolito, até atingir o nível de rocha inalterada e mineralizada, como pode ser observado na Fotografia 2A. As frentes de trabalho vão se desenvolvendo então ao longo de trincheiras abertas na rocha, que em geral tem 1 a 2 metros de profundidade e podem atingir algumas dezenas de metros de comprimento. Explosivos caseiros, marteletes pneumáticos, picaretas, martelos, talhadeiras e ponteiros são utilizados para a abertura e avanço das trincheiras bem como na extração dos geodos que vão aflorando na rocha, à medida que esta é destruída. Observou-se que às vezes as trincheiras avançam em profundidade e largura, evoluindo para uma frente de trabalho onde passam a ser abertas galerias subterrâneas.

O método de extração de geodos mais utilizado na região do Alto Uruguai é a lavra subterrânea, como mostrado nas Fotografias 1A, 1B, 2B, 2C e 2D. Nesse processo, inicialmente são abertas rampas com tratores de esteira nas encostas dos morros, ao longo dos níveis de rocha que se supõem mineralizados, para retirada do solo e da rocha alterada, até atingir o nível mineralizado localizado na rocha sã. Este material é acumulado na base do nível produtor, formando um aterro horizontalizado que permite acesso aos trabalhos futuros (Fotografia 1A). Havendo ocorrências de geodos, são abertos túneis horizontais na rocha inalterada, com as mesmas ferramentas utilizadas para a abertura das trincheiras, ou seja, explosivos caseiros, marteletes pneumáticos, picaretas, martelos, ponteiros e talhadeiras.

Fotografia 2 – Extração de geodos mineralizados a ametista na região do Alto Uruguai (RS)

- A** - Abertura de trincheiras na rocha inalterada após a remoção da camada de solo e regolito com trator de esteira.
- B** - Túneis horizontais cavados na rocha inalterada, na encosta dos morros, observando-se o rejeito jogado em frente às galerias.
- C** - Entrada de um túnel, com um “pilar” de basalto sustentando o seu teto, que é constituído de basalto com fraturas irregulares, denominado pelos garimpeiros de “cascalho”.
- D** - Garimpeiro “descascando” um geodo, observando-se um papel cobrindo o orifício que foi utilizado para observar o seu interior.

A abertura das galerias subterrâneas (chamadas pelos garimpeiros de "brocas") segue a direção em que aparece a maior quantidade de geodos mineralizados, sem obedecer a nenhum planejamento prévio de desmonte, o que pode ocasionar a ramificação das galerias e intercomunicações entre galerias vizinhas. Essas intercomunicações, inicialmente esporádicas e ao acaso, hoje já são freqüentes e inclusive provocadas pelos mineiros, pois facilitam a circulação do ar no interior dos túneis e a eventual retirada de pessoas no caso de um desmoronamento. A entrada das galerias mostra em geral uma configuração grosseiramente arredondada, tendo largura média em torno de 2 a 3 metros, altura de 1,5 a 2 metros e extensão variável, com a média situando-se entre 50 e 100 metros, embora já sejam comuns galerias com 150 a 200 metros de comprimento. O teto das galerias é sustentado por "pilares" da própria rocha, deixados aleatoriamente à medida que a galeria vai sendo aberta. Por medida de segurança, os garimpeiros normalmente deixam uma distância de 3 a 4 metros entre galerias vizinhas. Caso a galeria não apresente geodos ou mineralizações em boa quantidade e de forma constante, é considerada improdutiva e portanto abandonada.

O desmonte da rocha e conseqüente avanço em extensão de uma galeria é propositadamente lento, a fim de evitar a destruição dos geodos mineralizados que se encontram dispersos no interior do basalto. Para tanto, os garimpeiros utilizam um explosivo caseiro feito a base de salitre, carvão e enxofre (na proporção de 25:6:1) menos destruidor que dinamite. A mistura explosiva é colocada em buracos ou fendas abertas na rocha com marteletes pneumáticos ou com ponteiros e talhadeiras (geralmente 10 furos para cada detonação) e posteriormente coberta com terra socada com uma barra de ferro. A detonação é provocada por uma faísca produzida por fios elétricos deixados junto ao explosivo e ligados a uma bateria de carro ou à rede elétrica, sendo operados manualmente pelos garimpeiros, geralmente sem nenhum equipamento de segurança.

Após a detonação, uma parte da rocha é destruída aflorando os geodos nela contidos. Cabe ao garimpeiro decidir pela extração dos geodos ou pela continuidade da abertura da galeria, com nova explosão. Para isso, é feito um pequeno orifício em cada geodo, com diâmetro em torno de 5 cm. Em seguida introduz-se uma lâmpada de bateria ou às vezes uma pequena vela de cera presa a um arame no interior do geodo, para avaliar a qualidade da mineralização, ou seja, tamanho, variedade e cor dos cristais, bem como a dimensão da cavidade.

Decidindo pela extração do geodo, o garimpeiro começa a "descascar" o mesmo, que consiste em retirar manualmente a rocha encaixante que o envolve, com o uso de marretas, ponteiros e talhadeiras, tal como mostrado na Fotografia 2D. Esta operação é feita com cuidado para não danificar o geodo a fim de não diminuir o seu valor de comercialização. Dependendo da forma e das dimensões do geodo, o trabalho de "descascar" e extraí-lo da rocha pode levar desde alguns dias até semanas, podendo eventualmente se estender por mais de um mês. Os garimpeiros denominam de "bojo" ao geodo que pode ser extraído inteiro da rocha e de "tatú" o geodo que aflora trincado e que ao ser extraído se quebra em vários fragmentos. Denominam de "morrudo" ou "morrudinho" os geodos menores, de dimensões decimétricas, quando o seu formato é semelhante ao de pequenos morros.

O trabalho de retirada do minério e do rejeito de dentro das galerias, este último constituído da rocha desmontada e de fragmentos de geodos não aproveitados, é difícil e demorado. O carregamento e transporte para fora da galeria pode ser feito manualmente com carrinho de mão, ou então mecanizado, quando são utilizadas pequenas "carretas" acionadas por motores a diesel, que têm capacidade em torno de 1 a 2 m³ e geralmente estão em precário estado de manutenção (Fotografia 1B). Esses veículos são montados sobre chassis de antigas camionetes "*Rural Willis*" ou de "*Jeeps*", e acionados por motores velhos de pequenos caminhões ou "*Jeeps*", geralmente reconicionados .

O rejeito pode ser acumulado de duas maneiras. Em alguns garimpos é amontoado poucos metros em frente às galerias, formando elevações de 1 a 3 metros de altura próximo às frentes de trabalho, como pode ser visto na Fotografia 2B. Com o passar do tempo, formam-se "corredores" de acesso às várias galerias, limitados de um lado pela encosta do morro onde estão os túneis horizontais e de outro lado pelos montes de rejeito. Nessa situação, as áreas em frente aos túneis podem ficar estreitas, permitindo somente a passagem de um veículo transportador do estéril de cada vez. Em outros garimpos o rejeito é jogado nas encostas dos morros, como pode ser visto na Fotografia 1A, o que compromete mais o meio ambiente, principalmente devido ao assoreamento das drenagens. Nesse último processo, a deposição do rejeito vai aumentando gradativamente a rampa aberta inicialmente pelo trator de esteira, avançando a frente de trabalho sobre as encostas dos morros, tornando-a ampla e de fácil acesso a veículos. Em muitos garimpos, foram observados ambos os processos de deposição do estéril.

É importante registrar que embora os garimpeiros sejam pessoas de baixo nível cultural e portanto totalmente leigas em assuntos referentes à geologia, as observações que fazem nas rochas e nas mineralizações, são muitas vezes interessantes, fornecendo informações úteis para o entendimento de certos aspectos da geologia da região. Assim, os garimpeiros descrevem que por vezes, a partir de um determinado ponto que a galeria alcança dentro do derrame, a zona mineralizada pode começar a "descer" e desaparecer por completo depois de mais alguns metros de avanço da frente de trabalho. Essa descrição parece indicar que a zona mineralizada (ou o próprio derrame) tem uma forma lenticular, adelgaçando-se na direção em que a frente de lavra está avançando. Embora a observação das frentes de lavra ao longo das encostas dos morros indique uma estrutura tabular para os derrames, conforme já comentado anteriormente e descrito por Gomes (1996), Scopel (1997) constatou que alguns derrames mineralizados podem apresentar lateralmente variações de espessura da ordem de 5 metros, o que não descarta portanto a hipótese do "rebaixamento" da zona mineralizada, tal como observado por esses garimpeiros em algumas galerias subterrâneas.

Outros garimpeiros relatam que pode aparecer um "liso" nas frentes de trabalho das galerias, também denominado por alguns de "divisa", a partir do qual não há mais mineralizações. Encontrada essa feição, a galeria se torna improdutiva e pode ser abandonada. Tal como descrito pelos garimpeiros, o "liso" ou "divisa" é uma parede vertical com uma superfície mais plana que surge na rocha após uma detonação. Essa descrição indica que a parede pode representar um plano de fratura na rocha, que marca o limite da zona mineralizada. Essa parede pode representar um plano de falha, que tenha deslocado a camada mineralizada verticalmente por alguns metros, impedindo o aparecimento de geodos no nível em que vinha sendo aberta a galeria. Infelizmente, até o momento esta feição não foi observada diretamente, já que não foi possível fazer um acompanhamento sistemático da exploração da ametista. Uma análise estrutural de detalhe deverá ser realizada futuramente na área, estudando-se a ocorrência de possíveis reativações ao longo de antigos lineamentos tectônicos que ocorrem na região e que podem ser vistos na Figura 5 (lineamento rio Uruguai, sinclinal de Torres e zona de falha Lancinha-Cubatão). Acredita-se que reativações ao longo desses lineamentos sejam responsáveis pela topografia acidentada da região, e que possam estar relacionadas com a origem da atividade hidrotermal que gerou as mineralizações dos geodos.

CAPÍTULO 5 – MINERALOGIA DOS GEODOS

MINERAIS DE SÍLICA

A maioria dos geodos da região do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul, são ocos na sua parte interna e apresentam três seqüências de mineralização silicosa:

1. A primeira fase mineral que ocorre no interior dos geodos é constituída por uma camada milimétrica a centimétrica de calcedônia maciça ou bandada, esta última caracterizando a variedade ágata.

2. Logo após a camada de calcedônia/ágata, aparecem massas de cristais de quartzo intercrescidos e mal cristalizados, muito fraturados, incolores a leitosos, em pacotes de espessura centimétrica.

3. Na seqüência, aparece a ametista, constituindo uma camada de alguns centímetros de espessura, que em geral ocorre como uma gradação progressiva do quartzo incolor para ametista, com tonalidades cada vez mais intensas de violeta em direção à parte apical dos cristais.

A parte mais externa dos geodos é em geral revestida por uma fina camada de argila verde a verde azulada, que por vezes pode alcançar espessura em torno de um centímetro, identificada como celadonita e interpretada por Scopel (1997) como resultante da alteração hidrotermal do basalto encaixante.

Foi observada ainda a ocorrência de outros minerais crescidos sobre a ametista, representando episódios de mineralização mais tardios. Destes, a calcita é o mais comum, sendo registrada sua presença em todos os garimpos estudados. Em dois garimpos da região, são extraídos grandes cristais hialinos de gipsita, variedade selenita, em associação com ametista, calcita e quartzo incolor (Juchem *et al.*, 1992). Registram-se ainda algumas ocorrências de quartzo róseo (Juchem *et al.*, 1994), bem como mineralizações esporádicas de barita associada a quartzo, calcita e eventualmente gipsita (Juchem *et al.*, 1993). Meunier *et al.* (1988) e Scopel (1997) citam ainda a ocorrência de zeólitas nos geodos dessa região. Durante esta pesquisa, no entanto, foi constatada somente uma ocorrência de pequenos tufo de zeólitas fibrosas do grupo da natrolita, em um geodo exposto em uma loja, o que indica que sua ocorrência é mais rara. As Fotografias 3 e 4 mostram geodos típicos da região estudada, onde é possível a visualização das características acima descritas.

A

B

C

Fotografia 3 – Geodos mineralizados da região do Alto Uruguai (RS).

A - Geodo bifurcado onde a camada de ágata é praticamente ausente.

B - Geodo com fina camada de ágata, seguida de quartzo incolor, ametista e calcita.

C - Fragmento de geodo mostrando em detalhe a sequência de cristalização de ágata (Ag), quartzo incolor (Qz) e ametista (Am); tamanho da amostra: 10 X 8 cm.

A **B**

Fotografia 4 – Geodos mineralizados da região do Alto Uruguai (RS).

A - Geodo com ametista de cor "super-extra". Como a camada de quartzo Incolor é muito espessa, o geodo é rebaixado para "primeira qualidade".

B - Fragmento de geodo com quartzo róseo. Tamanho dos cristais: 2 a 3 cm.

As sequências de minerais descritas são as mais comuns nos geodos da região estudada, podendo no entanto ocorrer outras associações entre os minerais presentes, com diferentes sucessões mineralógicas. Na Tabela 4 são mostradas as diferentes sucessões de minerais encontradas nos geodos e a Tabela 5 indica os garimpos onde foram encontradas cada uma dessas associações. Essas tabelas foram criadas com os dados obtidos durante os trabalhos de campo, a partir das mineralizações identificadas nos garimpos. No entanto, em vários desses garimpos que foram visitados por mais de uma vez, foram encontradas associações e sucessões mineralógicas diferentes daquelas que já haviam sido descritas. Como até o momento não foi possível realizar um trabalho sistemático de acompanhamento da extração dos geodos, o que permitiria uma melhor quantificação do zoneamento das mineralizações presentes na área, os resultados aqui apresentados devem ser considerados como informativos mas não conclusivos.

5.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MINERAIS DE SÍLICA

Oxigênio e silício, nessa ordem, são considerados os elementos mais abundantes da litosfera. Como a ligação Si-O é consideravelmente mais forte do que outras ligações do oxigênio com qualquer outro elemento químico, temos como consequência que os silicatos constituem os minerais mais abundantes da grande maioria das rochas (Putnis, 1995). Dentre os silicatos, destaca-se o quartzo e suas variedades macro e microcristalinas como um dos principais constituintes da crosta terrestre.

Segundo Branco (1982), a origem do termo “quartzo” é incerta, sendo a palavra incorporada ao português através do alemão *quarz*. Durante mais de vinte séculos o termo “cristal” foi utilizado para designar o que hoje é reconhecido como sendo cristais euédricos incolores de quartzo (Fronzel, 1962). Segundo este autor, o termo *quartz* ou *quartzum* se referindo ao mineral quartzo, foi utilizado pela primeira vez na Idade Média para descrever ocorrências de veios desse mineral na Saxônia, e durante muito tempo, foi usado ambigualmente com o termo “cristal”, ambos designando o mesmo mineral. No entanto, as variedades gemológicas como ametista, cristal de rocha, morion e outras, só passaram a ser identificadas como variedades de quartzo a partir do final do século XVIII, e somente a partir da metade do século XIX passou-se a ter um melhor conhecimento sobre o quimismo e a cristalografia dos minerais de sílica.

Nº	SIMBOLOGIA	SUCESSÃO MINERALÓGICA
01	Ag	Ágata
02	Ag-Qmc	Ágata - quartzo microcristalino
03	Ag-Q	Ágata - quartzo incolor
04	Ag-Q-Ag-Q	Ágata - quartzo incolor - ágata - quartzo incolor
05	Ag-Q-Cal	Ágata - quartzo incolor - calcita
06	Ag-Qmc-Cal	Ágata - quartzo microcristalino - calcita
07	Ag-Q-Am	Ágata - quartzo incolor - ametista
08	Ag-Q-Qmc	Ágata - quartzo incolor - quartzo microcristalino
09	Ag-Qmc-Am	Ágata - quartzo microcristalino - ametista
10	Ag-Q-Am+Qmc	Ágata - quartzo incolor - ametista com recobrimento de quartzo microcristalino
11	Ag-Q-Am-Ag-Q-Am	Ágata - quartzo incolor - ametista - ágata - quartzo incolor - ametista
12	Ag-Q-Am-Cal	Ágata - quartzo incolor - ametista - calcita
13	Ag-Q +Cal-Am	Ágata - quartzo incolor e calcita - ametista
14	Ag-Q-Am-Cal-Qmc	Ágata - quartzo incolor - ametista - calcita - quartzo microcristalino
15	Ag-Q-Am-Cal+Qmc	Ágata - quartzo incolor - ametista - calcita com recobrimento de quartzo microcristalino
16	Ag-Q-Am+Qrs	Ágata - quartzo incolor - ametista e quartzo róseo
17	Ag-Q-Am+Qrs+Cal	Ágata - quartzo incolor - ametista, quartzo róseo e calcita
18	Ag-Q-Am-Cal-mA-G	Ágata - quartzo incolor - ametista - calcita - moldes de anidrita (?) - gipsita
19	Ag-Q-Cal-mA-G	Ágata - quartzo incolor - calcita - moldes de anidrita (?) - gipsita
20	Ag-Q-Cal+mA	Ágata - quartzo incolor - calcita e moldes de anidrita
21	Ag-Q-Am-Cal+G+B	Ágata - quartzo incolor - ametista - calcita, gipsita e barita
22	Ag-Q-Cal-B	Ágata - quartzo incolor - calcita - barita
23	Ag-Q-Pir	Ágata - quartzo incolor - pirita

Tabela 4 - Diferentes sucessões mineralógicas encontradas em geodos da região do Alto Uruguai (RS)

SUCESSÃO MINERALÓGICA		ÁREAS DE GARIMPO ESTUDADAS																									
		N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18	N20	N21	N22	N23	N24	N25	N26	N27	N28	N29	N30	N31	N32	N33	N34	N35	N36	
01	Ag					X				X		X		X			X			X	X	X			X		
02	Ag-Qmc	X		X					X					X	X		X			X	X	X	X	X	X	X	X
03	Ag-Q		X		X	X		X	X	X	X	X		X			X			X	X	X	X	X	X	X	
04	Ag-Q-Ag-Q											X															
05	Ag-Q-Cal							X	X	X				X		X	X			X				X			
06	Ag-Qmc-Cal																		X		X						
07	Ag-Q-Am	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
08	Ag-Q-Qmc									X																	
09	Ag-Qmc-Am																				X						
10	Ag-Q-Am+Qmc																				X						
11	Ag-Q-Am-Ag-Q-Am						X				X																
12	Ag-Q-Am-Cal	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
13	Ag-Q+Cal-Am										X																
14	Ag-Q-Am-Cal-Qmc																				X						
15	Ag-Q-Am-Cal+Qmc																	X			X						
16	Ag-Q-Am+Qrs																									X	
17	Ag-Q-Am+Qrs+Cal																									X	
18	Ag-Q-Am-Cal-mA-G															X	X										
19	Ag-Q-Cal- mA-G															X	X										
20	Ag-Q-Cal+mA	X														X	X										
21	Ag-Q-Am-Cal+G+B															X											
22	Ag-Q-Cal-B									X															X		
23	Ag-Q-Pir							X								X											

Tabela 5 – Sucessões mineralógicas encontradas no interior dos geodos, nas diferentes áreas de garimpo estudadas.

Existem vários polimorfos de sílica na natureza, que podem ser separados em dois grupos principais: os de baixa pressão e os de alta pressão. A Figura 10 mostra os campos de estabilidade para esses polimorfos, estabelecidos em função da pressão e da temperatura.

Figura 10 - Campos de estabilidade dos polimorfos de sílica. Extraído de Heaney (1994).

Os polimorfos de baixa pressão são o quartzo, a tridimita e a cristobalita, que sofrem transformações que envolvem contrações estruturais com o rebaixamento de temperatura na passagem de cristobalita para quartzo (Heaney, 1994). O polimorfo que é estável a pressão ambiente e temperaturas inferiores a 573°C é denominado de quartzo α ou quartzo de baixa temperatura (*low-quartz*) e cristaliza no subsistema romboédrico, com estrutura hexagonal (Fronzel, 1962). Segundo este autor, a temperaturas superiores a 573°C mas inferior a 870°C e pressão baixa, o quartzo α se transforma em quartzo β , ou quartzo de alta temperatura (*high quartz*), cristalizando no sistema hexagonal. Pesquisas mais recentes demonstraram que existe uma fase intermediária nessa transformação, estável somente no intervalo de temperatura entre 573°C e $574,3^{\circ}\text{C}$ (Heaney, 1994).

O quartzo α é o mais comum dos polimorfos de sílica, sendo um constituinte comum nas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (Fron­del, 1962; Klein & Hurlbut, 1993). Ocorre ainda como mineral comum na ganga de veios hidrotermais, como produto final de cristalização diagenética em sedimentos oceânicos e como macrocristais ou microcristais fibrosos (calcedônia) preenchendo cavidades de rochas (Heaney, 1994); à temperatura ambiente na superfície da crosta terrestre e no assoalho oceânico, pode ocorrer ainda sílica amorfa ou parcialmente cristalizada. O termo quartzo muitas vezes é utilizado de forma genérica tanto para o polimorfo de baixa temperatura (quartzo α) quanto para o polimorfo de mais alta temperatura (quartzo β) (Fron­del, 1962).

Entre 870°C e 1470°C e baixa pressão forma-se a tridimita, com estrutura hexagonal (a transição ocorreria a 867°C, segundo Heaney, 1994) enquanto o polimorfo estável acima dessa temperatura é denominado de cristobalita, que possui estrutura cúbica; semelhante ao quartzo, ambos têm formas de alta e de baixa temperatura. A tridimita quando sofre resfriamento tende a persistir como forma metaestável até a temperatura ambiente, sofrendo modificações a 163°C (*middle-tridymite*, com estrutura hexagonal) e a 117°C (*low-tridymite*, com estrutura rôm­bica). A cristobalita também persiste como forma metaestável quando é resfriada até a temperatura ambiente, sofrendo uma modificação estrutural a temperaturas entre 267°C e 200°C (ou menos), quando passa para a estrutura tetragonal, sendo conhecida como *low-cristobalite* (Fron­del, 1962). Segundo este autor, a tridimita e a cristobalita são encontradas em rochas vulcânicas de diferentes idades geológicas, o que indica que esses polimorfos podem existir como formas metaestáveis durante longos períodos geológicos.

Quartzo e cristobalita quando aquecidos e na ausência de fluxo ou de agentes mineralizadores, persistem como formas metestáveis até a temperatura de fusão (Fron­del, 1962). Segundo este autor, o ponto de fusão do quartzo não é conhecido com precisão, situando-se entre 1670°C (temperatura de fusão da tridimita) e 1723°C (temperatura de fusão da cristobalita). Putnis (1995) descreve como 1713°C a temperatura em que a sílica funde, enquanto Heaney (1994) cita como 1727°C a temperatura de fusão da cristobalita. Se for submetida a um resfriamento rápido, a sílica fundida solidifica formando vidro, conhecido por vários termos, como sílica vítrea, vidro de sílica, vidro de quartzo ou lechatelierita (Fron­del, 1962).

As formas estáveis de sílica a altas pressões são a coesita, com estrutura monoclinica e estável na crosta inferior e a stishovita, com estrutura tetragonal e estável no manto, ambas encontradas também em crateras de impacto de meteoritos (Putnis, 1995). A stishovita é um dos poucos materiais em que o silício ocorre em coordenação octaédrica com o oxigênio. A coesita foi encontrada ainda como inclusão em diamante e em piropo de rochas metamórficas de alto grau, bem como em xenólitos de eclogitos em kimberlitos (Klein & Hurlbut, 1993). Heaney (1994), cita o polimorfo keatita (tetragonal) sintetizado em laboratório e cuja ocorrência na natureza ainda é incerta. Graetsch (1994) descreve a moganita, um novo polimorfo microcristalino, pseudo-ortorrômbico, encontrada em um ignimbrito em Gran Canaria, cuja característica é a repetição periódica da geminação lei do Brasil a nível de cela unitária.

5.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO

Quartzo é óxido de silício cristalizado, conhecido como sílica e que tem como fórmula química SiO_2 . Na sílica os átomos de silício estão em coordenação 4 com o oxigênio, constituindo um tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que é a unidade básica da estrutura de todos os polimorfos de sílica e dos demais silicatos. Neste tetraedro, cada um dos quatro vértices é ocupado por um átomo de oxigênio, enquanto que o centro é ocupado por um átomo de silício. A ligação Si-O é parcialmente covalente e parcialmente iônica, com uma distância média entre os átomos de 1,61 Å (Fron del, 1962). Segundo Putnis (1995), a presença de outros cátions tende a atrair o oxigênio e faz com que a distância Si-O no tetraedro possa variar entre 1,60 Å e 1,62 Å. No quartzo, os tetraedros de sílica se ligam entre si pelos vértices; assim, cada oxigênio é compartilhado com o tetraedro vizinho, formando uma rede tridimensional de sílica, com a proporção final de um oxigênio para cada dois átomos de silício (Fron del, 1962; Putnis, 1995).

A estrutura cristalina do quartzo tem um arranjo hexagonal, com a cela unitária apresentando as seguintes dimensões: $a_0=4,913 \text{ Å}$ e $c_0=5,405 \text{ Å}$ (Fron del, 1962). O quartzo α cristaliza no sistema de simetria hexagonal, subsistema romboédrico, classe trigonal trapezoédrica, cujo grau completo de simetria é $E_3 3E_2$, sendo o grau mínimo 32 (na notação de Hermann-Mauguin). Nessa classe o eixo cristalográfico "c" é também um eixo de simetria ternário, e os eixos horizontais, perpendiculares ao eixo

"c" (a_1 , a_2 e a_3), são também eixos de simetria binários e estão separados entre si por ângulos de 120° ; não há centro e nem planos de simetria (Klein & Hurlbut, 1993).

Os tetraedros de sílica formam no quartzo arranjos helicoidais em torno do eixo ternário, gerando cadeias de silício e oxigênio em espiral, como pode ser visto na Figura 11. Essas cadeias produzem canais intersticiais paralelos ao eixo cristalográfico "c" dos cristais e formam diferentes arranjos, originando dois grupos espaciais enantiomorfos, um levógiro (*left-handed*) - $P3_12_1$ - e outro dextrógiro (*right-handed*) - $P3_22_1$ (Verhoogen, 1952; Frondel, 1962; Baran *et al.*, 1987; Heaney, 1994). Este enantiomorfismo pode também se manifestar externamente através da simetria do cristal, como mostrado na Figura 11 abaixo.

Figura 11 – Estrutura cristaloquímica e morfologia externa do quartzo

A - Disposição helicoidal dos átomos de silício e oxigênio em torno do eixo ternário no quartzo, formando um arranjo levógiro. À esquerda, visto paralelamente ao eixo cristalográfico "c" e à direita, perpendicular ao eixo "c". No arranjo dextrógiro, a posição da espiral Si-O é invertida. Modificado de Baran *et al.* (1987).

B - Morfologia do quartzo levógiro (*left-handed*) e dextrógiro (*right-handed*). As formas cristalográficas são o prisma hexagonal (*m*), o romboedro positivo (*r*), o romboedro negativo (*z*), a pirâmide trigonal (*s*) e o trapezoedro trigonal (*x*). A posição do trapezoedro indica a orientação do quartzo - levógira, quando situado na porção superior esquerda do prisma e dextrógira quando na porção superior direita do prisma. Extraído de Frondel (1962) e Heaney (1994).

5.3 VARIEDADES DE MINERAIS DE SÍLICA

O número de variedades de quartzo descritas na literatura é muito extenso, sendo estas divididas em dois grupos principais: as variedades macrocristalinas e as microcristalinas. As variedades macrocristalinas são definidas em função da cor, sendo a mais valorizada e apreciada delas a ametista, de cor violeta, objeto principal desta pesquisa. A ametista pode apresentar a cor violeta variando desde tonalidades muito fracas, até tons de violeta puro muito intenso (Fron del, 1962); podem ocorrer ainda o violeta azulado, violeta avermelhado e o violeta púrpura. Neste trabalho denomina-se de ametista todo o quartzo violeta, mesmo os cristais com tonalidades claras; não foi adotada a classificação “quartzo ametistóide” utilizada por alguns autores, para designar os cristais de cor violeta muito clara, quase incolores.

Outras variedades que podem ocorrer nos geodos são o quartzo cristal de rocha (hialino), o quartzo leitoso (esbranquiçado) e o quartzo róseo. No entanto, o quartzo que precede a ametista na seqüência de cristalização dos geodos, em geral é incolor a esbranquiçado e não pode ser classificado como a variedade denominada cristal de rocha e nem como a variedade denominada quartzo leitoso, sendo por isso chamado informalmente neste trabalho de quartzo incolor.

Dentre as variedades microcristalinas, a calcedônia é a mais comum, sendo definida como um agregado de quartzo micro a criptocristalino, granular ou fibroso, com um grande número de microporos com diâmetro da ordem de 0,1 μm , que ocorre preenchendo cavidades em diferentes tipos de rochas (Midgley, 1951; Folk & Weaver, 1952; Fron del, 1962; Heaney, 1994). É um material translúcido, de cor amarelada a cinzenta e com brilho resinoso, que em geral possui água alojada nos seus microporos. A ágata é uma variedade de calcedônia, caracterizada por apresentar um bandamento milimétrico a centimétrico de diferentes cores, que se dispõe de forma concêntrica ou paralela no interior de cavidades (Fron del, 1962; Hurlbut & Switzer, 1980; Webster, 1983; Anderson, 1984). Segundo Frazier & Frazier (1988), existe uma grande quantidade de termos para denominar os diferentes tipos de ágata, gerando confusões na sua nomenclatura. Como a ágata é de importância secundária nos depósitos de ametista, omitiu-se qualquer classificação gemológica desse mineral. A primeira camada de deposição silicosa nos geodos, denomina-se neste trabalho de ágata, independente de apresentar ou não bandas macroscopicamente evidentes, já que ao microscópio o bandamento em geral está presente.

Flörke *et al.* (1982) apresentaram uma nomenclatura para as diferentes variedades de minerais de sílica que ocorrem em cavidades junto com ágata, que tem sido bastante utilizada por diversos pesquisadores. Nesta classificação, inicialmente os minerais são divididos em três grandes grupos (denominados de espécies minerais): quartzo macrocristalino (Q), quartzo microcristalino (MQ) e opala (O). O quartzo microcristalino por sua vez é dividido em quartzo fino (FQ), denominação dada ao quartzo com microestrutura granular, e quartzo com microestrutura fibrosa; este último é dividido ainda em quartzino (QN), quando apresenta alongação positiva, e calcedônia (CH) quando apresenta alongação negativa. Na classificação apresentada na Tabela 6 abaixo, os tres tipos de quartzo microcristalino são classificados ainda em função da sua transparência e tipo de bandamento. A opala também tem uma classificação adicional mas não é aqui apresentada pois não foi identificada nos geodos estudados.

ESPÉCIE MINERAL ⇒	Quartzo fino	Quartzo fibroso	
PROPRIEDADES ↓		Quartzino	Calcedônia
ABREVIÇÃO	FQ	QN	CH
ESTRUTURA	Granular	Fibrosa, esferulítica	Fibrosa, esferulítica
ELONGAÇÃO	--	Positiva (<i>length-slow</i>)	Negativa (<i>length-fast</i>)
BANDAMENTO	h (comum) w (mais raro)	w, h	w, h
TRANSPARÊNCIA	(t) e (m)	(t) e (m)	(t) e (m)

Tabela 6 - Nomenclatura, abreviações, características físicas, estruturais e ópticas para diferentes espécies de quartzo microcristalino. Bandamento: h = horizontal; w = paralelo às paredes internas da cavidade (*wall-layered*). Transparência: t = translúcido, com maior porosidade; m = leitoso (*milky*), com menor porosidade. Modificado de Flörke *et al.* (1982).

5.4 ÁGATA

A calcedônia maciça e a variedade bandada ágata, aparecem na forma de finas camadas centimétricas na porção mais externa do geodo, representando a primeira fase de cristalização silicosa, como pode ser visto nas Fotografias 3 e 4. A cor em geral é cinza a cinza acastanhada e às vezes cinza azulada a azul. Embora de forma menos comum, a ágata pode ocorrer com camadas mais espessas, nítidamente bandadas e com cores mais fortes, aproveitáveis economicamente como material ornamental. Existem ainda geodos em que esta camada é tão fina que parece estar ausente, mas é sempre identificada após um exame mais apurado com equipamento óptico, às vezes em camadas com espessura inferior a 1 mm, servindo como uma “base” para o crescimento dos macrocristais de quartzo. Embora não seja comum nessa região, existem geodos, geralmente de dimensões centimétricas, em que a ágata pode aparecer como único mineral de preenchimento.

Observando-se fragmentos de ágata à lupa e ao microscópio petrográfico, verificou-se que às vezes podem ocorrer camadas milimétricas a microscópicas de quartzo incolor finamente cristalizado acompanhando o bandamento, indicando assim oscilações nas condições de cristalização dessa primeira fase silicosa. Aplicando-se a classificação de Flörke *et al.* (1982) para o quartzo microcristalino (Tabela 6) às camadas de ágata que ocorrem nos geodos estudados, identificou-se ao microscópio a presença de quartzo fino (FQ) e calcedônia (CH), em geral constituindo camadas alternadas depositadas paralelamente às paredes da cavidade (*wall-layered*), que podem ser mais ou menos bem definidas em diferentes amostras, como mostrado na Fotografia 5. Esta fotografia exhibe exemplos de quartzo microcristalino que em amostra de mão tem um aspecto maciço, sem bandamento visível ou fracamente desenvolvido e de quartzo microcristalino com bandamento macroscópico evidente. No primeiro caso, observa-se ao microscópio alternância de camadas não muito bem definidas de quartzo fino (FQ) com quartzo fibroso de elongação negativa (*length-fast*), em pequenos agregados radiados, caracterizando calcedônia (CH). No segundo caso, observa-se nítidamente ao microscópio a alternância de finas camadas de quartzo fino (FQ) e quartzo fibroso (calcedônia), que pode ocorrer tanto em arranjos paralelos orientados transversalmente à direção do bandamento, ou constituindo agregados radiados de diferentes amplitudes. Nessas lâminas o quartzo está mais espesso (cores de interferência amarelas), por ser quebradiço, mesmo após impregnado com resinas.

Fotografia 5 - Fotomicrografias de seções de geodos vistas ao microscópio petrográfico (LP), mostrando a sequência de preenchimento de minerais da parte mais externa (base das fotos) em direção ao centro (topo das fotos). À esquerda, geodo com camada de quartzo microcristalino sem bandamento macroscópico evidente. Ao microscópio observa-se que esta camada é constituída de quartzo fino (FQ) e calcedônia (CH) misturados, ou em sequências não muito bem marcadas, apresentando contatos mal definidos com os macrocristais de quartzo (Q). À direita, geodo com camada de quartzo microcristalino com bandas evidentes em amostra de mão. Ao microscópio observa-se uma alternância de camadas bem definidas de calcedônia (CH) e quartzo fino (FQ) e contatos nítidos com os cristais de quartzo (Q). Aumento 50 X. A distância da base ao topo das fotos é de aproximadamente 5 mm.

Medidas de densidade e de índices de refração foram feitas na sequência ágata, quartzo incolor e ametista, em fragmentos extraídos de cerca de 100 geodos. A Tabela 8 mostra exemplos dessas medidas, nos geodos em que foram realizadas também análises de inclusões fluidas, análises químicas e isotópicas. Observa-se nessa tabela, que a densidade da ágata é variável para amostras provenientes de diferentes garimpos, com valores oscilando entre 2,569 e 2,620. Foram registradas também variações nos índices de refração para as diferentes amostras de ágata, resultantes provavelmente das diferentes disposições das fibras de calcedônia ou dos grãos de quartzo fino nas bandas de deposição. Os índices de refração medidos na ágata, acusaram os seguintes valores: $N_o(\omega)=1,532$ a $1,540$ e $N_e(\varepsilon)=1,538$ a $1,549$, com uma birrefringência variando entre 0,002 e 0,009, concordando com os dados da literatura (Fron del, 1962; Klein & Hurlbut, 1993). A Tabela 7 mostra a densidade e índices de refração de ágata de diferentes localidades, e os valores obtidos para a ágata estudada. Observa-se ainda na Tabela 8, que a densidade e os índices de refração da ágata são sempre inferiores às medidas obtidas no quartzo incolor e na ametista em um mesmo geodo. Essa característica é atribuída por Fron del (1962) e Graetsch (1994) à porosidade da ágata e à presença de água nos interstícios entre os grãos de quartzo fino e quartzo fibroso.

REFERÊNCIA ↓	densidade	No (ω)	Ne (ε)	Δ
Alto Uruguai, RS ¹	2,582 a 2,620	1,532 a 1,540	1,538 a 1,549	0,002 a 0,009
Salto do Jacuí, RS ²	2,59 a 2,65	1,536 a 1,540	1,540 a 1,544	0 a 0,008
Áustria ³	-----	1,528	-----	0
França ³	-----	1,5325	1,5435	0,010
Islândia ³	-----	1,531	1,5375	0,0069
Uruguai ³	-----	1,534	1,540	0,006
Oregon, Canadá ³	-----	1,5350	1,5430	0,0080
Ágata ³	2,57 a 2,64	1,530 a 1,539	1,538	0,005 a 0,008

Tabela 7 - Densidade, índices de refração (N_o e N_e) e birrefringência (Δ) da ágata da região do Alto Uruguai, RS e de outras localidades. 1- Este trabalho; 2 - Brum & Juchem (1998); 3 - Fron del, 1962.

MINERAIS ⇒	ÁGATA				QUARTZO INCOLOR				AMETISTA			
AMOSTRAS ↓	d	No (ω)	Ne (ϵ)	Δ	d	No (ω)	Ne (ϵ)	Δ	d	No (ω)	Ne (ϵ)	Δ
N 11-3	2,604	1,535	1,540	0,005	2,632	1,540	1,549	0,009	2,651	1,540	1,550	0,010
N 11-6	2,569	1,535	1,540	0,005	2,624	1,540	1,550	0,010	2,652	1,540	1,550	0,010
N 12-C1	2,597	1,535	1,540	0,005	2,658	1,540	1,550	0,010	2,655	1,540	1,550	0,010
N 15-4	2,585	1,540	1,545	0,005	2,649	1,540	1,550	0,010	2,651	1,540	1,550	0,010
N 16-23	2,620	1,540	1,549	0,009	2,632	1,540	1,550	0,010	2,655	1,540	1,550	0,010
N 16-50	2,595	1,538	1,540	0,002	2,642	1,540	1,550	0,010	2,643	1,540	1,549	0,009
N 21-D	2,620	1,538	1,540	0,002	2,642	1,540	1,550	0,010	2,656	1,540	1,550	0,010
N 22-3	2,619	1,540	1,542	0,002	2,646	1,540	1,550	0,010	2,667	1,540	1,550	0,010
N 26-14	2,589	1,538	1,540	0,002	2,638	1,540	1,550	0,010	2,642	1,540	1,550	0,010
N 30-10-7	2,582	1,532	1,538	0,006	2,650	1,540	1,550	0,010	2,645	1,540	1,550	0,010
N 31-15-2	2,619	1,532	1,540	0,008	2,649	1,540	1,550	0,010	2,651	1,540	1,550	0,010
N 34-10-24	2,603	1,535	1,540	0,005	2,633	1,540	1,550	0,010	2,650	1,540	1,550	0,010

Tabela 8 - Densidade (d), índices de refração (No e Ne) e birrefringência (Δ) medidos nas mineralizações silicosas de geodos da região do Alto Uruguai (RS).

5.4 A AMETISTA

A ametista é o último mineral de sílica cristalizado no interior dos geodos, constituindo junto com o quartzo incolor que a precede, uma única fase de cristalização que sofreu mudança de cor à medida que os cristais cresceram.

O quartzo incolor, devido ao seu aspecto quebradiço e esbranquiçado, é denominado pelos garimpeiros e comerciantes da região de "sal". Alguns geodos não contem ametista, e a ponta dos cristais de quartzo incolor podem se apresentar bem desenvolvidas e límpidas, sendo lapidados para uso como gema.

5.4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E CRISTALOGRÁFICAS

As formas cristalográficas identificadas na ametista pesquisada são coincidentes com as descritas por Frondel (1962) e Webster (1983). Os cristais em geral apresentam uma só terminação, constituída por dois romboedros combinados, um positivo (r) e outro negativo (z), conferindo à parte apical destes um aspecto pseudo-piramidal. Associado aos romboedros, ocorre um prisma hexagonal (m) em geral pouco desenvolvido. Raramente ocorrem cristais biterminados, milimétricos a centimétricos, representando uma fase de cristalização mais tardia. Em alguns cristais foi observada a ausência de um dos romboedros, deixando a parte apical com um aspecto de pirâmide trigonal. A Tabela 9 indica os símbolos, os índices e as coordenadas polares das formas cristalográficas identificadas na ametista da região do Alto Uruguai, RS e a Figura 12 mostra um cristal modelo com essas formas e o respectivo estereograma das mesmas.

SÍMBOLO	NOME DA FORMA	ÍNDICES	ϕ	ρ
m	Prisma hexagonal	$\{10\bar{1}0\}$	$90^{\circ} 00'$	$90^{\circ} 00'$
r	Romboedro positivo	$\{10\bar{1}1\}$	$90^{\circ} 00'$	$51^{\circ} 47' 20''$
z	Romboedro negativo	$\{01\bar{1}1\}$	$30^{\circ} 00'$	$51^{\circ} 47' 20''$

Tabela 9 - Nomes, símbolos, índices e coordenadas polares das formas cristalográficas encontradas na ametista da região do Alto Uruguai (RS).

Figura 12 - Cristal modelo exibindo as formas cristalográficas da ametista da região do Alto Uruguai (RS) e o respectivo estereograma dessas formas. A projeção dos dois romboedros, positivo (r) e negativo (z), é semelhante à projeção de uma bipirâmide hexagonal.

Na região do Alto Uruguai, a ametista ocorre na forma de cristais euédricos a subédricos crescidos perpendicularmente à parede dos geodos, convergindo em direção ao centro das cavidades, em agregados aproximadamente radiais a irregulares. Desse modo, no interior dos geodos são observadas principalmente as pontas dos cristais, constituídas pelos romboedros bem desenvolvidos e individualizados, enquanto que os prismas não são observados ou, quando aparecem, estão intercrescidos e em geral pouco desenvolvidos. Esta característica confere à ametista dessa região um hábito piramidal e mais raro prismático curto.

Embora pouco comum, observou-se cristais de quartzo incolor e ametista crescidos paralelamente à parede dos geodos, quando então os prismas são mais desenvolvidos que os romboedros. Estrias transversais nos prismas e irregularidades nas faces dos romboedros, resultantes de imperfeições de crescimento (Fronde, 1962), são comuns e podem deixar os cristais com um brilho subvítreo e até turvos, enquanto que as demais faces naturais apresentam um brilho vítreo. Já em fraturas recentes o brilho varia de vítreo a graxo. Os diferentes cristais quando são retirados dos geodos e separados pelos prismas intercrescidos entre si, mostram um adelgaçamento em direção à base dos prismas; além disso, as superfícies de intercrescimento dos cristais exibem estrias em várias direções, provocadas pela interferência entre as faces dos cristais adjacentes.

A parte apical dos cristais de ametista é geralmente transparente, devido à menor incidência de fraturas, inclusões sólidas e inclusões fluidas, sendo por isso a porção mais utilizada para a lapidação. Raras vezes os romboedros apresentam uma maior intensidade de fraturas e de inclusões, podendo ficar então translúcidos. Em alguns geodos, no entanto, são observadas inclusões aciculares de goethita crescidas no interior dos romboedros da ametista, muitas vezes marcando fases de crescimento do cristal. Os prismas são mais freqüentemente translúcidos devido à maior quantidade de fraturas e de inclusões fluidas, mas podem eventualmente ser transparentes. A fratura externa recente produz uma superfície com aspecto conchoidal a subconchoidal típico ou uma superfície irregular.

A densidade medida em vários cristais varia de 2,642 a 2,667, com um valor médio de 2,651, conforme mostrado na Tabela 8. O tamanho dos cristais é muito variável, de milimétricos até 10 a 15 centímetros de comprimento, raramente excedendo estas medidas.

5.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

As diversas medidas de índices de refração indicaram que praticamente não há variações para cristais de ametista provenientes de diferentes garimpos, e que os valores obtidos para o quartzo incolor associado são idênticos aos da ametista, conforme pode ser visto na Tabela 8. Os valores obtidos nas várias medidas efetuadas são: $N_o (\omega)=1,540$ e $N_e (\varepsilon)=1,550$, confirmando o caráter óptico U(+) e resultando em uma birrefringência de 0,010. Esses valores de índices de refração de quartzo e ametista são mais baixos do que aqueles descritos na literatura, como pode ser visto na Tabela 10. A exceção é a ametista de Artigas, no Uruguai, que apresenta índices de refração idênticos aos da ametista do Alto Uruguai. Segundo Frondel (1962), variações nos índices de refração e na densidade do quartzo devem estar acompanhados por variações nas dimensões da cela unitária, que por sua vez devem estar relacionadas com variações químicas substitucionais na estrutura cristalina do mineral. Até o momento os dados disponíveis na literatura sobre a composição química de ametista de diferentes depósitos não são suficientes para permitir uma comparação adequada com a ametista estudada e uma possível correlação das características químicas deste mineral com o seu índice de refração.

REFERÊNCIA ↓	Densidade	No (ω)	Ne (ε)	Δ
Ametista Alto Uruguai, RS ¹	2,642 a 2,667	1,540	1,550	0,010
Quartzo ²	2,6511 a 2,6606	1,5442	1,5533	0,0091
Quartzo ³	2,651	1,544	1,553	0,009
Quartzo ⁴	2,65	1,544	1,553	0,009
Ametista da Bahia ⁵	$2,65 \pm 0,01$	1,544	$1,553 \pm 0,001$	0,009
Ametista do Uruguai ⁶	2,65	1,540	1,550	0,010

Tabela 10 – Densidade, índices de refração (N_o , N_e) e birrefringência (Δ) da ametista do Alto Uruguai, RS e de quartzo de outras localidades. 1- Este trabalho; 2 - Frondel (1962); 3 - Webster (1983); 4 - Klein&Hurlbut (1993); 5 - Cassedane (1991); 6 - Juchem *et al.* (em prep.).

Segundo Frondel (1962), a densidade e os índices de refração da ametista são um pouco maiores que os do quartzo incolor, devido à presença do ferro como agente corante. No entanto, esta característica não foi constatada na ametista e no quartzo incolor dos geodos estudados, que apresentam densidades semelhantes e índices de refração idênticos. Conforme descrito por vários pesquisadores e constatado por Fischer (1999), a cor da ametista não depende exclusivamente da presença de ferro mas de um estado de valência especial desse elemento (Fe^{+4}). Dessa forma, o teor de ferro no quartzo incolor e na ametista podem ser o mesmo, pois as valências diferentes nesse íon é que vão determinar a presença ou não da cor violeta.

Examinando-se ao polariscópio sob luz convergente seções de ametista cortadas perpendicularmente ao eixo cristalográfico "c", observou-se que o eixo óptico pode ser levemente inclinado em relação ao maior alongamento do cristal. Foram identificados também dois tipos distintos de figuras de interferência. Enquanto algumas amostras exibem uma figura uniaxial típica, constituída por duas isóginas se cortando, formando uma cruz negra rodeada por isocromáticas concêntricas, em outras amostras a figura é constituída de uma cruz interrompida na parte central, o que gera um círculo no centro do campo examinado, como visto na Figura 13B. Esta última figura de interferência é conhecida na literatura pelo termo figura "olho de boi", sendo uma característica típica do quartzo e observada somente nesse mineral; a sua formação é atribuída à polarização rotatória da luz, provocada pelo arranjo atômico helicoidal dos tetraedros de sílica (Frondel, 1962; Webster, 1983). Essa figura de interferência, no entanto, segundo Webster (1983) não ocorre na ametista, devido à presença da geminação segundo a lei do Brasil nesse mineral

Figura 13 - Figura de interferência típica de minerais uniaxiais (A) e "figura olho de boi" do quartzo (B).

A geminação Brasil é polissintética, não visível macroscopicamente e descrita como presente em praticamente todos os cristais de ametista (Fron del, 1962; Webster, 1983; Heaney, 1994). Segundo Fron del (1962), esta geminação é constituída de lamelas interpenetradas de quartzo em $\{1\bar{1}20\}$ onde os diferentes indivíduos são enantiomorfos; ou seja, embora os eixos cristalográficos em cada cristal geminado sejam paralelos, a orientação óptica de cada parte é sucessivamente invertida. Isto faz com que a luz seja polarizada em sentidos opostos alternadamente, o que permite que a geminação possa ser reconhecida através de meios ópticos (microscópio petrográfico ou polariscópio). Esta característica a faz ser conhecida também como “geminação óptica” (Fron del, 1962). Em seções finas de ametista cortadas perpendicularmente ao eixo cristalográfico “c” e observadas sob luz polarizada, a geminação Brasil aparece como uma alternância sucessiva de finas bandas claras (posição de máxima iluminação) e escuras (extintas), situadas preferencialmente no romboedro positivo (Berry & Mason, 1959; Fron del, 1962; Webster, 1983).

Foram examinadas amostras de ametista da região do Alto Uruguai ao polariscópio e ao microscópio petrográfico, a fim de se identificar a presença da geminação Brasil e sua correlação com as diferentes figuras de interferência. Observou-se que em alguns cristais ocorrem as lamelas desse tipo de geminação, enquanto que em outros essa geminação não foi identificada. No entanto, verificou-se que cristais de ametista com a geminação Brasil podem apresentar a figura de interferência denominada “olho de boi”, contrapondo-se assim ao descrito por Webster (1983), o qual afirma que esse tipo de figura não deveria ocorrer nos cristais que possuem essa geminação. Como não fazia parte dos objetivos deste trabalho um estudo cristalográfico de detalhe da ametista, optou-se por não aprofundar mais a pesquisa sobre as geminações. Estudos mais detalhados deverão ser realizados posteriormente, investigando-se inclusive as possíveis relações dessa geminação com a origem e distribuição da cor na ametista, conforme sugerido por Hutton (1964) e Fischer (1999).

A cor da ametista estudada varia desde violeta muito claro, quase incolor, até violeta escuro, em várias tonalidades, como pode ser visto na Fotografia 6. Embora mais raro, existem cristais de cor violeta com tonalidades rosadas, azuladas e até cinzentas. A cor pode variar de três formas distintas: ao longo dos prismas, nas faces dos romboedros ou se apresentar com uma distribuição irregular nos cristais.

Fotografia 6 – Cor na ametista da região do Alto Uruguai (RS).

A – Pontas de cristais de ametista com diferentes intensidades de cor. Da esquerda para a direita: cor extra, forte, média, clara, muito clara. Os cristais tem de 4 a 5 cm de comprimento.

B – Cristais de ametista com zonação de cor (1), distribuição irregular de cor (2) e um cristal (3) com cor violeta no romboedro positivo (*r*) e incolor no romboedro negativo (*z*) e inclusões aciculares de goethita em uma das faces desta forma. Diâmetro do cristal maior: 2 a 3 cm.

C – Fotomicrografia de um cristal de ametista mostrando zonação de cor e uma fase de crescimento marcada por glóbulos microscópicos de goethita com aproximadamente 0,1 mm de diâmetro.

No primeiro caso, deve-se considerar toda a seqüência de cristais de quartzo que crescem após a camada de ágata e que são vistos nas Fotografias 3 e 4. Esse quartzo é incolor a leitoso na base dos prismas e passa a adquirir gradativamente uma cor violeta que se torna mais intensa em direção à parte apical dos cristais. A cor violeta em geral começa a aparecer nos romboedros, ocorrendo no entanto cristais onde a mudança do incolor ao violeta começa já nos prismas. Essa característica indica que o quartzo incolor e a ametista constituem na verdade uma mesma fase de cristalização que muda de cor a medida que os cristais crescem, provavelmente devido a mudanças na composição química do fluido mineralizante durante a cristalização. Não é incomum que a mudança de quartzo incolor para ametista seja brusca, marcada por um limite bem definido entre o incolor e o violeta, paralelo às faces romboédricas, lembrando à primeira vista duas fases de cristalização. Ocorrem ainda geodos em que todo o quartzo que aparece após a camada de ágata é de cor violeta fraca, não mostrando variações significativas de cor ao longo do eixo “c” dos cristais. A cor pode variar também nos romboedros, determinando um zoneamento que se manifesta de duas formas distintas. No primeiro caso a cor se distribui com diferentes tonalidades no romboedro positivo (*r*) e no romboedro negativo (*z*), sendo que neste é também comum a ausência de cor. Esta característica em geral é facilmente observada à vista desarmada e está ilustrada na Fotografia 6B. Fischer (1999) constatou que por vezes a cor observada no romboedro negativo é simplesmente uma “interferência” da cor das faces do romboedro positivo, que se prolongam sob as faces do romboedro negativo. No segundo caso a cor pode variar também paralelamente às faces dos romboedros, observando-se a alternância de bandas microscópicas a milimétricas com diferentes tonalidades de violeta ou bandas incolores se alternando com bandas violeta. Esse zoneamento da cor representa diferentes estágios de crescimento do mineral, estando ilustrado nas Fotografias 6B e 6C. A distribuição irregular de cor se manifesta como manchas de cor violeta, sem nenhuma orientação cristalográfica; é mais comum nos prismas, podendo no entanto ocorrer também nos romboedros (Fotografia 6A e 6B).

O dicroísmo da ametista estudada varia de muito fraco a imperceptível nos cristais de cores mais fracas, até intenso nos espécimens com tonalidades escuras. As cores de pleocroísmo variam entre violeta azulado a violeta avermelhado, e de violeta rosado até azul-violeta. Sob a radiação de luz ultravioleta de onda longa (UVL) e de onda curta (UVC) os cristais não mostraram nenhuma reação.

Até o início deste século, existiam várias teorias para explicar as causas da cor na ametista, desde relacionar a cor simplesmente com a presença de ferro na composição do mineral, até hipóteses sugerindo a presença de potássio, manganês, ouro, titânio ou até mesmo substâncias orgânicas na rede cristalina (Rossman, 1994; Fischer, 1999). A teoria mais aceita atualmente é a que explica a cor violeta como causada por um centro de cor relacionado à presença de Fe^{+3} na estrutura do quartzo (Cox, 1976 e Cohen, 1985, citados em Fischer, 1999). O ferro é um elemento que ocorre como uma impureza no quartzo, ocupando sítios substitucionais ou intersticiais na estrutura cristalina. Os sítios substitucionais são aqueles originalmente ocupados pelo silício no interior dos tetraedros; já os sítios intersticiais são posições octaédricas distorcidas localizadas ao longo do eixo cristalográfico “c”, ou posições aproximadamente tetraédricas situadas nos eixos “ a_1 ” “ a_2 ” e “ a_3 ” (Fischer, 1999). Pela teoria do centro de cor, o Fe^{+3} que ocorre em canais intersticiais situados preferencialmente no romboedro positivo do quartzo, sofreria ionização causada por radiação de elementos como U, Th, Pb e K, presentes em baixas concentrações em minerais vizinhos mas que atuariam por um prolongado período do tempo. Essa ionização faz com que o Fe^{+3} perca um elétron, passando para Fe^{+4} , causando uma falha na estrutura cristalina, denominada centro de cor. Este centro seria o responsável por uma maior absorção dos comprimentos de onda verde e amarelo pelo cristal, permitindo a passagem dos comprimentos de onda violeta, azul e vermelho, o que gera a cor da ametista. Através dessa teoria, é possível explicar porque a cor em geral é mais intensa no romboedro positivo, já que o Fe^{+3} se concentra mais nesse setor, estando em menor quantidade ou até ausente nas faces do romboedro negativo, como constatado por Fischer (1999).

A Figura 14 mostra o espectro de absorção óptica obtido por Fischer (1999) em dois cristais de ametista da região do Alto Uruguai, um de cor escura e outro de cor clara. O espectro representa a quantificação da absorção dos diferentes comprimentos de onda da luz branca por um mineral, sendo indicado no eixo horizontal os comprimentos de onda em nanômetros (nm) e no eixo vertical a absorbância (também denominada de densidade óptica) dos diferentes comprimentos de onda. O espectro da Figura 14 exhibe comprimentos de onda de 250 a 750 nm, compreendendo todo o espectro de luz visível (~ 400 a 770 nm) e parte do espectro de radiação ultravioleta (< 400 nm). Fica claro nesta figura o máximo de absorção de energia na região situada

entre 530 a 540 nm, correspondendo à absorção da luz amarela e verde, permitindo assim a transmissão do vermelho, do azul e do violeta. São citadas ainda na literatura outras bandas de absorção relacionadas à ametista, situadas a 225, 266, 350, 540 e 950 nm (Cohen & Hassan, 1974, citado em Fischer, 1999). Contudo, várias dessas bandas são identificadas também em espectros de quartzo contendo Fe^{+2} , com exceção da banda a 540 nm, considerada a principal para a ametista e relacionada ao centro de cor causado pelo Fe^{+4} . A banda de absorção na região do ultravioleta (350 nm) é também característica da ametista e seria causada por transições de transferência de carga eletrônica ligante-cátion de O^{2-} para Fe^{+3} , além de íons Fe^{+3} situados em mais de um sítio na estrutura do quartzo (Cohen & Hassan, 1974, citado em Fischer, 1999).

Figura 14 - Espectro de absorção óptica de cristais de ametista clara e ametista escura da região do Alto Uruguai, RS, com uma banda de absorção em 530-540 nm correspondendo ao amarelo-verde, e uma banda a 350 nm, correspondendo ao ultravioleta. Observa-se a maior intensidade de absorção das duas bandas, no cristal mais escuro em relação ao cristal mais claro, devido à maior quantidade de centros Fe^{+4} na ametista mais escura. Modificado de Fischer (1999).

Comparando-se os dois espectros da Figura 14, observa-se que no cristal mais escuro a absorção tanto na banda de 540 nm como região do ultravioleta é de maior intensidade que a absorção no cristal mais claro. Fischer (1999) estudou o Fe^{+3} na ametista da região do Alto Uruguai, RS, através de análises por ressonância paramagnética eletrônica. Em experimentos com tratamento térmico (para perda da cor) e posterior irradiação (para restauração da cor), foi observada uma relação inversa entre a concentração de Fe^{+3} e a intensidade das bandas de absorção a 350 nm e 540 nm, sugerindo uma relação do centro de cor Fe^{+4} com a intensidade dessas bandas.

A cor da ametista se altera quando submetida a tratamento térmico, diminuindo de intensidade a temperaturas entre 230 e 260⁰ C, podendo desaparecer completamente e se transformar em quartzo incolor entre 300 e 400⁰ C (Fronzel, 1962; Nassau, 1984). Segundo Fischer (1999), a ametista do Alto Uruguai, RS, perde quase totalmente a sua cor a 500⁰ C; sob temperaturas entre 500 e 600⁰ C a ametista muda de cor, adquirindo a cor amarela, amarela avermelhada ou vermelho acastanhado, caracterizando a variedade denominada de citrino, como exibido em outros cristais de ametista do RS. Em alguns depósitos da Bahia e de Minas Gerais, no entanto, a ametista pode adquirir a cor verde quando aquecida. A transformação da ametista em citrino por tratamento térmico é uma prática comum em cristais de ametista provenientes de diversas jazidas do Rio Grande do Sul; maiores detalhes sobre este tratamento são apresentados no Capítulo 9.

Uma outra característica, já constatada através de observações diretas e comentada por garimpeiros e comerciantes, é a de que a ametista pode perder a cor quando exposta à luz do dia. No entanto, até o momento não foi feito nenhum estudo para explicar este fenômeno ou para quantificar o tempo e a intensidade de luz que são necessários para que a ametista perca totalmente a cor violeta. Sabe-se, no entanto, que a exposição direta à radiação solar acelera esse processo e que cristais de ametista de cor muita intensa não seriam suscetíveis à perda da cor.

Associado com a ametista pode ocorrer quartzo róseo de forma bastante esporádica, constituindo agregados irregulares ou paralelos que aparecem como “manchas” rosadas em meio aos cristais de ametista. Os cristais são euédricos, freqüentemente biterminados, características incomuns para essa variedade, e sempre de tamanho reduzido, da ordem de 2 a 3 cm de comprimento (Fotografia 4B). A cor é rosa intensa, por vezes com tonalidades violáceas e com distribuição heterogênea

dentro dos cristais. As formas cristalinas identificadas são as mesmas que ocorrem na ametista. A Tabela 11 mostra as medidas de densidade e de índices de refração obtidos em 3 amostras representativas de quartzo róseo, cujos valores são coincidentes com os determinados para a ametista.

AMOSTRA	DENSIDADE	No (ω)	Ne (ϵ)	BIRREFRINGÊNCIA
QR - 1	2,651	1,540	1,550	0,010
QR - 2	2,660	1,540	1,550	0,010
QR - 3	2,652	1,540	1,550	0,010

Tabela 11 – Densidade, índices de refração (No e Ne) de quartzo róseo da região do Alto Uruguai (RS).

Difratogramas de raios X foram feitos na sequência das mineralizações silicosas em vários geodos. A Figura 15 mostra um exemplo de difratogramas obtidos em ágata, quartzo incolor e ametista de um geodo e a Tabela 12 mostra as reflexões obtidas em algumas amostras, comparadas com as reflexões do padrão JCPDS. Nesta tabela também são mostradas as dimensões e o volume da cela unitária para cada mineral analisado, obtidos a partir dos difratogramas. Os resultados obtidos mostram a presença de reflexões típicas do quartzo, indicando fases minerais bastante puras. As dimensões e o volume da cela unitária também apresentam valores muito próximas das amostras usadas como padrão. Por esta técnica, não foi identificada nenhuma outra fase mineral incluída nos cristais de ametista, quartzo incolor ou na ágata. Foram realizados também difratogramas de raios X em amostras onde se obteve um concentrado dos minerais aciculares que ocorrem como inclusões na ametista; no entanto, não foi identificado nenhuma reflexão que acusasse a presença de outro mineral, atribuindo-se esse fato à alta refletividade do quartzo. As inclusões foram identificadas posteriormente como sendo goethita, utilizando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica.

Figura 15 - Difrátogramas de Raios X representativos de ágata (Ag), quartzo incolor (Qz) e ametista (Am) de um geodo da região do Alto Uruguai (RS).

Amostras ⇒			N 27-1						N 34-10-24						N 22-3					
Padrão JCPDS ↓			Ag		Qz		Am		Ag		Qz		Am		Ag		Qz		Am	
hkl	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
100	4,26	22	4,27	14	4,27	16	4,26	12	4,26	11	4,24	25	4,26	9	4,26	12	4,24	80	4,26	17
101	3,34	100	3,35	100	3,35	100	3,34	100	3,34	100	3,33	100	3,34	100	3,34	100	3,34	100	3,34	100
110	2,46	8	2,46	5	2,46	6	2,45	7	2,45	4	2,45	18	2,46	5	2,45	5	2,45	9	2,45	5
102	2,28	8	2,28	13	2,28	7	2,28	10	2,28	6	2,27	21	2,28	5	2,28	10	2,28	6	2,28	8
111	2,24	4	2,24	3	2,24	3	2,23	3	2,24	2	2,23	4	2,24	1	2,24	3	2,23	4	2,23	14
200	2,13	6	2,13	4	2,13	6	2,13	5	2,13	3	2,12	4	2,13	5	2,13	3	2,12	8	2,12	10
201	1,98	4	1,98	2	1,98	4	1,98	5	1,98	2	1,97	5	1,98	1	1,98	2	1,97	5	1,98	4
112	1,82	14	1,82	11	1,82	17	1,81	18	1,82	27	1,81	6	1,82	6	1,82	15	1,82	11	1,82	19
003	1,80	<1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
202	1,67	4	1,67	3	1,67	4	1,67	5	1,67	2	1,67	12	1,67	6	1,67	3	1,67	3	1,67	11
103	1,66	2	1,66	2	1,66	1	1,66	1	1,66	2	-----	-----	1,66	1	1,66	2	1,65	2	1,66	3
210	1,61	< 1	-----	-----	1,61	< 1	1,61	< 1	-----	-----	1,60	< 1	1,61	< 1	-----	-----	-----	-----	1,61	< 1
211	1,54	9	1,54	5	1,54	14	1,54	7	1,54	4	1,54	5	1,54	10	1,54	5	1,54	5	1,54	14
113	1,45	1	1,45	2	1,45	2	1,45	1	1,45	1	1,45	1	1,45	1	1,45	2	1,45	2	1,45	2
300	1,42	< 1	1,42	< 1	1,42	< 1	1,41	3	1,42	< 1	1,42	< 1	1,42	< 1	1,42	< 1	-----	-----	1,41	< 1
212	1,39	6	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
203	1,38	7	-----	-----	1,38	9	1,38	10	1,38	4	1,38	31	1,38	2	1,38	5	1,38	9	1,38	6
301	1,37	8	1,37	8	1,37	8	1,37	11	1,37	6	1,37	8	1,37	7	1,37	8	1,37	4	1,37	9
104	1,29	2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,29	1	1,29	2	-----	-----	1,29	1	1,29	1	-----	-----
302	1,25	2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,25	2	1,25	3	-----	-----	1,25	2	1,25	36	-----	-----
220	1,23	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,23	1	1,23	< 1	-----	-----	1,23	1	1,23	2	-----	-----
a ₀ = 4,91330 c ₀ = 5,40530 v ₀ = 113,0048			a ₀ = 4,91827 c ₀ = 5,40594 v ₀ = 113,2473		a ₀ = 4,98275 c ₀ = 5,03669 v ₀ = 108,2967		a ₀ = 4,91706 c ₀ = 5,41299 v ₀ = 113,3389		a ₀ = 4,92206 c ₀ = 5,42929 v ₀ = 113,6798		a ₀ = 4,22609 c ₀ = 5,29724 v ₀ = 113, 8393		a ₀ =4,91071 c ₀ =5,40469 v ₀ =112,8729		a ₀ = 4,70926 c ₀ = 5,34892 v ₀ = 113,2799		a ₀ = 4,8164 c ₀ = 5,29844 v ₀ = 113,2791		a ₀ =4,91187 c ₀ =5,41763 v ₀ =113,1969	

Tabela 12 - Reflexões de Bragg e parâmetros da cela unitária de amostras representativas de ágata, quartzo incolor e ametista da região do Alto Uruguai, RS, comparadas com o padrão JCPDS. As medidas a₀ e c₀ são em Å e o volume da cela unitária (v₀) é expresso em Å³.

CAPÍTULO 6 – MINERALOGIA DOS GEODOS

MINERAIS TARDIOS

Conforme já citado anteriormente, podem ocorrer mineralizações tardias superpostas às fases minerais silicosas no interior dos geodos, representadas principalmente por calcita e mais raro gipsita e barita.

6.1 CALCITA

Dentre os polimorfos de carbonato de cálcio (CaCO_3), calcita, aragonita e vaterita, a calcita é o mais comum na crosta terrestre, ocorrendo em rochas sedimentares, mármore, gnaisses, rochas ígneas básicas e alcalinas; ocorre também como ganga em depósitos hidrotermais e como mineral secundário de amígdalas em rochas ígneas básicas (Chang *et al.*, 1996). Segundo esses autores, o nome deriva do Latim *calx* que significa cal, em referência à cal queimada utilizada na construção.

Reeder (1983), descreve que os carbonatos romboédricos, como a calcita, podem ser considerados como pertencentes tanto ao sistema de simetria hexagonal como ao sistema romboédrico (trigonal). Segundo esse autor, apesar da cela unitária da calcita ser constituída por um romboedro que contém 2CaCO_3 , ela é melhor descrita tomando como base o sistema hexagonal, sendo esta a opção mais utilizada nas descrições modernas desse carbonato. Segundo Palache *et al.* (1951), Milovsky & Kononov (1985) e Klein & Hurlbut Jr. (1993), a calcita cristaliza na classe escalenoédrica do sistema hexagonal. Já Deer *et al.* (1962), Betekhtin (1962) e Chang *et al.* (1996) consideram que a calcita cristaliza no sistema trigonal (ou romboédrico), tendo em vista que esse mineral têm um eixo de simetria ternário coincidente com o eixo cristalográfico “c”, onde existe um eixo senário nos minerais hexagonais. Na calcita o eixo ternário é também um eixo de inversão e os eixos cristalográficos horizontais (a_1 , a_2 e a_3), perpendiculares ao eixo “c”, são também eixos de simetria binários, estando separados entre si por ângulos de 120° ; além de um centro de simetria, essa classe tem ainda 3 planos de simetria, cada um deles perpendicular a um dos eixos binários, resultando no grau de simetria completo: $E_33E_2/3PC$ e o correspondente grau mínimo $\bar{3}m$ na notação de Hermann-Mauguin.

A calcita é o mineral mais comum associado à ametista nos geodos da região do Alto Uruguai, sendo registrada a sua presença em todos os garimpos estudados em

maior ou menor abundância. Ocorre geralmente como cristais euédricos, de dimensões centimétricas a milimétricas crescidos sobre a ametista, representando um evento de cristalização posterior às fases silicosas. Eventualmente foram identificados cristais de calcita depositados entre a camada de ágata e o quartzo incolor, e por vezes crescidos entre os cristais de quartzo incolor e ametista, indicando assim variações composicionais do fluido mineralizante durante os processos de cristalização no interior dos geodos. De forma mais rara, foram observados minúsculos cristais de calcita junto à parte mais externa da camada de ágata e, em pouquíssimas amostras, observou-se pequenos romboedros de calcita incluídos na ametista (Fotografia 10E).

As formas cristalinas identificadas na calcita são o prisma hexagonal (m) o romboedro (p) e o escalenoedro (k), podendo ocorrer cristais com uma só terminação ou biterminados. Apesar das poucas formas cristalinas, os hábitos são bastante variados, sendo os mais comuns o romboédrico, o prismático e o escalenoédrico (calcita dente de cão). A Tabela 13 indica os símbolos, os índices e as coordenadas polares das formas simples encontradas nos cristais de calcita da região do Alto Uruguai, RS e a Figura 16 mostra modelos de cristais exibindo as formas cristalinas e hábitos comuns desse mineral, além do respectivo estereograma dessas formas. A Fotografia 7 é ilustrativa das formas e hábitos da calcita aqui descrita.

Símbolo	Nome da forma	Índices	ϕ	ρ
m	Prisma hexagonal	$\{10\bar{1}0\}$	$90^{\circ} 00'$	$90^{\circ} 00'$
p	Romboedro	$\{10\bar{1}1\}$	$90^{\circ} 00'$	$44^{\circ} 36' 30''$
k	Escalenoedro	$\{2\bar{1}31\}$	$10^{\circ} 53' 30''$	$69^{\circ} 02' 00''$

Tabela 13 - Nomenclatura, símbolos, índices e coordenadas polares das formas cristalográficas encontradas na calcita da região do Alto Uruguai (RS)

Figura 16 - Modelos de cristais exibindo as formas cristalográficas e hábitos comuns da calcita da região do Alto Uruguai (RS) e respectivo estereograma dessas formas.

Fotografia 7 – Calcita da região do Alto Uruguai (RS).

A – Calcita com hábito “dente de cão” de cor amarelo-alaranjada, crescida sobre cristais de quartzo. Tamanho do cristal: 5,0 cm.

B – Cristais prismáticos de calcita crescidos sobre ametista. Tamanho dos cristais de calcita: 5,0 a 8,0 cm.

Na região estudada, são bastante comuns os cristais de calcita constituídos de uma única forma, o romboedro; estes cristais quando em dimensões milimétricas são em geral bastante límpidos e tendem a ser equidimensionais, o que faz o romboedro ficar semelhante a um cubo. Estas características, somadas à clivagem facilmente identificada, podem deixar este mineral bastante semelhante à fluorita e confundir o observador em um primeiro momento. Observou-se também que o romboedro está sempre presente, mesmo nos cristais com hábito prismático e escalenoédrico, constituindo a parte apical dos mesmos; às vezes suas dimensões são bastante reduzidas, permitindo sua identificação somente com o auxílio de equipamento óptico.

A calcita ocorre ainda em agregados microcristalinos, com estruturas concêntricas ou recobrando grãos de quartzo, e ocasionalmente como cristais lenticulares em agregados em roseta. Foram observados ainda pseudomorfose de quartzo sobre calcita e moldes de calcita preservados por quartzo microcristalino, embora de forma bastante rara. As cores mais comuns são o branco, o laranja e o cinza, sendo bastante freqüentes os cristais incolores e transparentes. Ocasionalmente foram observados cristais com zonação de cor.

A clivagem romboédrica ($10\bar{1}1$) é perfeita e sempre presente. O brilho é vítreo em fratura recente, podendo ser perláceo nas superfícies de clivagem, onde é comum também aparecer iridescência. Por vezes as faces cristalinas externas podem se apresentar embaçadas, conferindo ao brilho um aspecto gorduroso. Ocasionalmente foram observadas maclas segundo ($01\bar{1}2$) e segundo ($02\bar{2}1$) (Palache *et al.*, 1962), dando um formato de "cauda de andorinha" ao agregado de cristais.

As diversas medidas de densidade obtidas em cristais de calcita, mostraram valores entre 2,710 e 2,712 enquanto que os índices de refração acusaram os seguintes valores médios: N_o (ω) = 1,650 a 1,660 e N_e (ϵ) = 1,480 a 1,510, resultando em uma birrefringência entre 0,140 e 0,180 e caráter óptico uniaxial negativo. A Tabela 14 é um exemplo de densidade e índices de refração medidos em cinco amostras e a Tabela 15 mostra estas medidas apresentadas para a calcita por diferentes autores. Observa-se na Tabela 14, que os índices de refração podem ser variáveis em cristais provenientes de diferentes garimpos, característica não observada nos minerais de sílica, onde os índices de refração são repetitivos em todas as amostras analisadas.

AMOSTRA	densidade	No (ω)	Ne (ϵ)	Δ
N16-23	2,712	1,670	1,510	0,160
N16-25	2,712	1,650	1,510	0,140
N16-25a	2,712	1,658	1,490	0,168
N26-20	2,710	1,660	1,490	0,170
N30-10	2,710	1,660	1,480	0,180

Tabela 14 - Densidade, índices de refração (No e Ne) e birrefringência (Δ) da calcita da região do Alto Uruguai (RS).

AMOSTRA	densidade	No (ω)	Ne (ϵ)	Δ
Palache <i>et al.</i> , 1962	2,7102 $\pm$ 0,0002	1,65835	1,48639	0,17196
Klein & Hurlbut, 1993	2,71	1,658	1,486	0,172
Chang <i>et al.</i> , 1996	2,711	1,658	1,486	0,172

Tabela 15 - Densidade, índices de refração (No e Ne) e birrefringência (Δ) da calcita segundo diferentes autores.

Difratogramas de raios X foram obtidos em vários cristais de calcita, dos quais são reproduzidos dois na Figura 17, como exemplo; a tabela que aparece na mesma figura, mostra as reflexões de Bragg obtidas em 9 amostras, comparadas com as reflexões para calcita do padrão JCPDS; a amostra N12B-Ca é de uma inclusão de calcita na ametista. Nessa tabela também é mostrada a dimensão e o volume da cela unitária para cada mineral analisado, calculados a partir dos difratogramas. Os resultados obtidos mostram uma similaridade muito grande, exibindo somente reflexões típicas para a calcita e medidas da cela unitária bastante próximas às da amostra padrão, não sendo identificada a presença de outros carbonatos. Em algumas poucas amostras aparece uma reflexão de quartzo (assinalado na Figura 17) devido a pequenas inclusões desse mineral na calcita e que foram identificadas também à lupa e ao microscópio petrográfico.

PADRÃO JCPDS			N11-3-Ca		N12A-Ca		N12B-Ca		N14-24-Ca		N16-3A-Ca		N16-23-Ca		N16-36-Ca		N17-92-Ca		N26-13-Ca	
hkl	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
012	3,86	12	3,85	2	3,85	4	3,84	1	3,84	2	3,83	1	3,83	1	3,84	6	3,83	1	3,84	2
104	3,03	100	3,03	100	3,03	100	3,02	100	3,02	100	3,02	100	3,02	100	3,03	100	3,01	100	3,03	100
006	2,84	3	2,83	1	2,84	3	-----	-----	2,83	1	-----	-----	2,83	1	2,84	2	2,83	0.6	2,83	3
110	2,49	14	2,49	3	2,49	3	2,48	1	2,48	1	2,48	1	2,48	2	2,49	7	2,48	0.6	2,49	3
113	2,28	18	2,28	3	2,28	5	2,28	1	2,28	2	2,27	2	2,27	2	2,28	13	2,27	2	2,28	3
202	2,09	18	2,09	5	2,09	5	2,09	2	2,08	1	2,08	3	2,08	2	2,09	8	2,08	1	2,09	4
024	1,93	5	1,92	1	1,93	1	1,92	1	1,92	1	1,92	0.4	1,92	0.5	1,92	2	-----	-----	1,92	2
018	1,91	17	1,90	4	1,91	8	1,90	2	1,90	1	1,90	2	1,90	1	1,91	7	1,90	1	1,91	4
116	1,87	17	1,87	3	1,87	7	1,87	3	1,87	3	1,87	2	1,87	1	1,87	10	1,86	1	1,87	3
122	1,60	8	1,60	1	1,60	2	1,60	1	1,60	1	1,60	1	1,60	1	1,60	2	1,60	1	1,60	1
1010	1,59	2	-----	----	1,59	1	1,58	0.2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,58	1	1,58	0.6	-----	-----
214	1,52	5	1,52	1	1,52	1	-----	-----	1,52	1	-----	-----	1,52	2	1,52	4	1,52	0.6	1,52	1
208	1,52	4	1,51	2	1,52	2	1,51	4	1,51	1	1,51	2	1,51	3	1,51	6	1,51	2	1,51	8
300	1,44	5	1,44	1	1,44	1	1,43	0.4	1,43	1	1,43	0.4	1,43	1	1,43	2	1,43	0.4	1,43	1
0012	1,42	3	1,42	1	1,42	1	1,41	0.2	1,41	2	-----	-----	1,41	0.5	1,42	2	1,41	0.4	-----	-----
a ₀ = 4,98900 c ₀ = 17,06200 v ₀ = 367,7795			a ₀ = 4,98711 c ₀ = 17,02951 v ₀ = 366,8012		a ₀ = 4,99380 c ₀ = 17,05834 v ₀ = 368,4078		a ₀ = 4,98229 c ₀ = 17,03160 v ₀ = 366,1369		a ₀ = 4,98118 c ₀ = 17,01374 v ₀ = 365,590		a ₀ = 4,97965 c ₀ = 17,00594 v ₀ = 365,1976		a ₀ = 4,98077 c ₀ = 17,02174 v ₀ = 365,7026		a ₀ = 4,98707 c ₀ = 17,05029 v ₀ = 367,2432		a ₀ = 4,97629 c ₀ = 16,97429 v ₀ = 364,0275		a ₀ = 4,98503 c ₀ = 17,02652 v ₀ = 366,4313	

Figura 17 - Difractogramas de raios X de cristais de calcita da região do Alto Uruguai (RS), observando-se em um deles uma reflexão de quartzo (qzo). Na tabela, as reflexões de Bragg, os parâmetros da célula unitária (a₀, c₀ em Å) e o volume da célula unitária (v₀ em Å³), comparados com o padrão JCPDS.

6.2 GIPSITA

O gipso ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é o mineral mais abundante do grupo dos sulfatos, ocorrendo mais frequentemente em depósitos evaporíticos e como massas espessas em depósitos sedimentares, associado a argilitos, siltitos e calcários (Chang *et al.*, 1996). Estes autores citam também ocorrências de gipsita em fraturas ou veios sulfetados, cuja origem é atribuída a reações de oxidação sobre os sulfetos; são citados também depósitos de gipso junto a jazidas de enxofre nativo em rochas vulcânicas como produto da ação de vapores sulfurosos sobre minerais cálcicos, e junto a depósitos de pirita por ação de fluidos pós-magmáticos ricos em cálcio.

O nome gipsita é derivado do Grego *gyposos*, utilizado inicialmente para o seu produto de calcinação, o gesso (Palache *et al.*, 1962). Segundo esses autores, o termo selenita, que caracteriza a variedade hialina de gipsita é também originado do grego *se/ene*, que significa lua, devido aos seus reflexos brancos, semelhante aos da lua.

Cristais hialinos de gipsita, caracterizando a variedade selenita, ocorrem em apenas dois garimpos de ametista da região estudada, ambos próximos entre si (N26 e N27 na Figura 8) e situados no município de Planalto. Apesar da ocorrência se restringir a apenas duas áreas, a selenita é encontrada em concentrações que permitem o seu aproveitamento econômico como mineral ornamental e de coleção. São sempre cristais euédricos bem desenvolvidos, incolores e transparentes, de hábito prismático a tabular e com dimensões em geral decimétricas, registrando-se porém cristais excepcionais com até 1 metro de comprimento. São comuns os agregados paralelos e cristais exibindo formas cristalinas bem definidas, o que dá origem a belíssimas amostras.

A gipsita cristaliza no sistema monoclinico, na classe prismática, onde o eixo cristalográfico horizontal "b" é também um eixo de simetria binário. Perpendicularmente a esse eixo existe um plano de simetria, o que resulta no grau de simetria E_2/PC ou $2/m$ na notação de Hermann-Mauguin (grau mínimo). Foram identificadas varias formas cristalográficas nos cristais estudados. Os prismas de 3ª ordem (f), (h), (k) e (r) e o prisma de 4ª ordem (l); o pinacóide lateral (b), o pinacóide basal (c) e o pinacóide oblíquo (d). O pinacóide lateral (b), cujas faces coincidem com a direção de clivagem principal (010), apresenta-se sempre límpido e vítreo, enquanto que as faces das demais formas podem se mostrar foscas ou estriadas verticalmente. Ocorrem ainda as clivagens (100) e (011), menos desenvolvidas, mas de fácil identificação.

A Tabela 16 indica o símbolo, os índices e as coordenadas polares das formas simples encontradas nos cristais de selenita de Planalto, RS. A Figura 18 mostra um cristal modelo de selenita, exibindo as formas identificadas e o respectivo estereograma dessas formas. A Fotografia 8 mostra alguns cristais de selenita provenientes da região estudada, onde são observadas as características aqui descritas.

A dureza baixa, de valor 2 na escala de Mohs, e a flexibilidade dos cristais foi confirmada em fragmentos de clivagem. Examinados ao microscópio petrográfico, os cristais mostram-se límpidos e isentos de defeitos, exibindo caráter biaxial positivo, extinção oblíqua ($\sim 37^\circ$) e ângulo 2V de aproximadamente 58° , não sendo identificadas anomalias ópticas. A densidade medida em vários fragmentos mostrou valores entre 2,28 e 2,29 enquanto que os índices de refração acusaram os seguintes valores médios: $N_p(\alpha)=1,517$; $N_m(\beta)=1,521$; $N_g(\gamma)=1,527$, resultando em uma birrefringência de 0,010 e caráter óptico biaxial positivo. A Tabela 17 é um exemplo dos valores de densidade, índices de refração e ângulo 2V medidos em cinco amostras, enquanto a Tabela 18 exibe essas mesmas medidas apresentadas para a gipsita por diferentes autores.

NOME DA FORMA	Símbolo	Índices	ϕ	ρ
Pinacóide 2ª ordem	b	{010}	$0^\circ 00'$	$90^\circ 00'$
Pinacóide 3ª ordem	c	{001}	$90^\circ 00'$	$23^\circ 50' 30''$
Pinacóide 4ª ordem	d	{101}	$90^\circ 00'$	$37^\circ 34' 30''$
Prismas de 3ª ordem {hk0}	f	{110}	$65^\circ 00'$	$90^\circ 00'$
	h	{120}	$55^\circ 00'$	$90^\circ 00'$
	k	{130}	$44^\circ 24'$	$90^\circ 00'$
	r	{180}	$20^\circ 09' 30''$	$90^\circ 00'$
Prisma de 4ª ordem	l	{111}	$61^\circ 48' 30''$	$41^\circ 07' 30''$

Tabela 16 - Nomenclatura, símbolos, índices e coordenadas polares das formas cristalográficas encontradas na gipsita (variedade selenita) de Planalto (RS).

Figura 18 - Cristal modelo exibindo as formas cristalográficas encontradas na gipsita, variedade selenita, de Planalto (RS) e respectivo estereograma dessas formas.

Fotografia 8 - Cristais de selenita de Planalto, RS

A - Agregado paralelo de cristais euédricos de selenita, com formas bem definidas. Tamanho dos cristais: 50 a 60 cm.

B - Pequenos cristais hialinos de selenita no interior de um geodo parcialmente preenchido com ametista. À esquerda, moldes de cristais em forma de cunha aguda, constituídos de quartzo microcristalino.

AMOSTRA	densidade	Np (α)	Nm (β)	Ng (γ)	Δ	2V
G - 2	2,262	1,517	1,521	1,527	0,010	$\sim 58^0$
G - 3	2,290	1,520	1,522	1,529	0,009	$\sim 58^0$
G - 5	2,311	1,520	1,522	1,529	0,009	$\sim 58^0$
G - 7	2,312	1,518	1,522	1,528	0,010	$\sim 58^0$
G - 8	2,311	1,520	1,522	1,529	0,009	$\sim 58^0$

Tabela 17 - Densidade, índices de refração, Np(α), Nm(β) e Ng(γ), birrefringência (Δ) e ângulo 2V da gipsita (variedade selenita) de Planalto (RS).

REFERÊNCIA	densidade	Np (α)	Nm (β)	Ng (γ)	Δ	2V
Palache <i>et al.</i> , 1962	2,317 ($\pm 0,005$)	1,5207	1,5230	1,5299	0,0092	58^0
Klein & Hurlbut, 1993	2,32	1,520	1,523	1,530	0,010	58^0
Chang <i>et al.</i> , 1996	2,30 -2,37	1,519-1,521	1,523-1,526	1,529-1,531	0,010	$\sim 58^0$

Tabela 18 - Densidade, índices de refração, (Np(α), Nm(β) e Ng(γ), birrefringência (Δ) e ângulo 2V da gipsita, segundo diferentes autores.

Dentre vários difratogramas de raios X obtidos para este mineral, a Figura 19 mostra um deles como exemplo, bem como as reflexões de Bragg para algumas das amostras estudadas, comparadas com o padrão JCPDS. Nessa tabela também é mostrada a dimensão e o volume da cela unitária dos cristais analisados, calculados a partir dos difratogramas. Os resultados obtidos mostram uma similaridade muito grande, exibindo somente reflexões típicas para a gipsita e medidas da cela unitária bastante próximas às da amostra padrão. Em alguns poucos difratogramas, exemplificado na figura, foi identificado um pico correspondente à reflexão de quartzo, que ocorre como inclusão na gipsita.

Padrão JCPDS			Amostra G-2		Amostra G-3		Amostra G-6		Amostra G-7		Amostra G-8	
hkl	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
0 2 0	7,56	100	7,610	100	7,602	100	7,599	100	7,587	100	7,612	100
-1 2 1	4,27	50	4,287	8	4,287	7	4,283	6	4,278	16	4,283	7
0 3 1	3,79	20	3,802	19	3,804	17	3,800	18	3,799	19	3,805	18
-1 1 2	3,163	4	-----	-----	3,262	1	-----	-----	3,171	1	-----	-----
-1 4 1	3,059	55	3,067	9	3,067	8	3,064	8	3,064	17	3,066	9
0 0 2	2,867	25	2,873	3	2,875	3	2,873	2	2,871	7	2,874	3
-2 1 1	2,786	6	2,786	1	2,786	1	2,785	1	2,786	1	2,788	1
0 2 2	2,679	28	2,684	3	2,682	2	2,680	2	2,682	5	2,685	3
-2 0 2	2,591	4	2,595	1	2,598	1	2,598	1	2,595	2	2,595	1
0 6 0	2,530	< 1	2,532	1	2,534	1	2,530	1	2,530	1	2,534	1
2 0 0	2,495	6	2,490	1	2,495	1	2,493	1	2,493	2	2,493	1
-2 2 2	2,450	4	2,449	1	2,449	1	2,465	1	2,451	1	2,433	1
1 4 1	2,400	4	-----	-----	2,404	1	2,403	1	-----	-----	2,407	1
-1 5 2	2,216	6	2,216	1	2,216	1	2,219	1	2,219	3	2,219	1
-2 4 2	2,139	2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2,128	1
-1 2 3	2,080	10	2,087	1	2,083	1	2,084	1	2,080	3	2,084	1
-2 5 1	2,073	8	-----	-----	2,075	1	-----	-----	2,046	1	2,046	1
-1 7 0	1,990	4	1,992	1	1,988	1	1,987	1	1,991	1	1,992	1
2 1 1	1,953	2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,957	1
0 8 0	1,898	16	1,896	2	1,901	3	1,900	2	1,900	3	1,896	2
-1 4 3	1,879	10	1,874	1	1,878	1	1,881	1	1,881	2	1,877	1
-3 1 2	1,864	4	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2 3 1	1,843	2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
-2 6 2	1,812	10	1,809	1	1,813	1	1,810	1	1,810	2	1,812	1
-3 2 1	1,796	4	1,797	1	1,780	1	1,783	1	1,783	1	1,783	1
-3 4 1	1,664	4	1,665	1	-----	-----	-----	-----	1,663	1	1,661	1
1 8 1	1,621	6	1,620	1	1,617	1	1,621	1	1,618	2	1,618	1
a ₀ = 5,6800 b ₀ = 15,18000 c ₀ = 6,5100 β = 118,40000° v ₀ = 493,7536			a ₀ = 5,67140 b ₀ = 15,18844 c ₀ = 6,52597 β = 118,46172° v ₀ = 494,2022		a ₀ = 5,65984 b ₀ = 15,19468 c ₀ = 6,55784 β = 118,82755° v ₀ = 494,0807		a ₀ = 5,66124 b ₀ = 15,19618 c ₀ = 6,54419 β = 118,70530° v ₀ = 493,8008		a ₀ = 5,65461 b ₀ = 15,18325 c ₀ = 6,53357 β = 118,55180° v ₀ = 492,7235		a ₀ = 5,64641 b ₀ = 15,17930 c ₀ = 6,52808 β = 118,18919° v ₀ = 493,1494	

Figura 19 - Difratoograma de raios X representativo da gipsita de Planalto (RS) onde aparece uma reflexão de quartzo. Na tabela, reflexões de Bragg, parâmetros da cela unitária (a₀, b₀, c₀ em Å), ângulo β e volume da cela unitária (v₀ em Å³), de cristais de gipsita, comparados com o padrão JCPDS.

Como pode ser visto na Tabela 5, poucas são as paragêneses minerais em que ocorre a gipsita. Esse mineral representa sempre a última fase de cristalização dentro dos geodos, ocorrendo em geral crescido sobre a ametista ou sobre o quartzo incolor. Em uma única amostra foi identificada a ocorrência de barita junto com gipsita, ambas depositadas sobre ametista. O quartzo por sua vez, pode aparecer nesses garimpos como cristais milimétricos, prismáticos e foscos, incolores ou às vezes com uma tênue cor violeta, caracterizando um hábito diferente das demais ocorrências.

Associados à gipsita, e com frequência parcialmente incluídos nesse mineral, ocorrem cristais romboédricos de calcita, com dimensões milimétricas a centimétricas, e pacotes de agregados microcristalinos silicosos em forma de cunha aguda. Essas cunhas silicosas que podem ser vistas na Fotografia 8B, são sempre ocas, representando moldes de um mineral que após ser recoberto por uma fina película silicosa foi dissolvido por um fluido mais tardio. A forma em cunha lembra esfenóides rômnicos, que tem sido reconhecidos como moldes de cristais de anidrita (CaSO_4), que normalmente ocorre associada à gipsita. No entanto, os esfenóides (ou bisfenóides) não ocorrem na classe de simetria em que a anidrita cristaliza. Embora até o momento não tenha sido identificada anidrita no interior dos geodos, Gomes (1996) identificou ao MEV minúsculos cristais desse mineral em uma amostra de basalto dessa região.

É importante salientar que essa ocorrência notável de selenita só foi descoberta a alguns anos, sendo restrita a dois garimpos, em uma região onde existem mais de 300 áreas de garimpos de ametista. Os agregados cristalinos e as formas cristalográficas bem definidas, formam conjuntos de grande beleza que são exportados para vários países do mundo como peças de coleção ou para ornamentação. O tipo de jazimento, as dimensões, a transparência e o idiomorfismo dos cristais de selenita, sugerem que esse depósito seja um caso excepcional, sem equivalente na literatura mineralógica internacional, constituindo-se na única jazida de gipsita (variedade selenita) em geodos em basaltos até o momento conhecida no mundo.

Além de Planalto, existem registros de ocorrências desse mineral em duas outras localidades no Rio Grande do Sul, ambas localizadas em áreas da Formação Serra Geral (Figura 20). No município de Arvorezinha, próximo a Soledade, foram encontrados pequenos cristais de selenita em geodos centimétricos coletados na drenagem da região. No entanto, até o momento não se conhecem registros de ocorrências desse mineral em regiões vizinhas, não se sabendo a proveniência exata

desses geodos. Já no município de Três Passos, noroeste do Estado, existem registros desse mineral em testemunhos de sondagem feitos em pesquisa para água subterrânea pela Companhia Riograndense de Saneamento do Rio Grande do Sul (CORSAN) extraídos a cerca de 700 metros de profundidade (Geól. Arnaldo de Brum, comunicação verbal). Até o presente momento, no entanto, essas duas ocorrências são pouco conhecidas e desprovidas de interesse econômico.

6.3 BARITA

A barita (BaSO_4) é o principal mineral de bário encontrado na crosta terrestre, ocorrendo principalmente como ganga em veios hidrotermais metalíferos. Também é encontrada constituindo veios e como concreções, preenchendo cavidades em rochas ígneas, bem como em depósitos sedimentares, onde ocorre em camadas intercaladas com cherts e lamitos silicosos, como nódulos ou agregados em roseta (Chang *et al.*, 1996). Segundo Palache *et al.* (1957) e Branco (1982), o nome é derivado do grego *barys*, que significa pesado, devido a sua alta densidade.

A barita cristaliza no sistema ortorrômbico, na classe bipiramidal rômica. Nessa classe, os três eixos cristalográficos ortogonais (a, b e c) são também eixos de simetria binários e cada um deles tem um plano de simetria perpendicular, resultando no seguinte grau de simetria: E_2/P E'_2/P' E''_2/P'' C que corresponde a mmm na nomenclatura de Hermann-Mauguin (grau mínimo).

A barita ocorre de forma esporádica em alguns garimpos da região estudada, sempre em concentrações pequenas, formando porém agregados mineralógicos interessantes e de grande beleza. Apesar de ser registrada sua presença em apenas dois dos garimpos estudados durante esta pesquisa (ver Tabela 5), relatos de garimpeiros e comerciantes indicam sua presença em outras regiões, embora de forma bastante rara. Esse mineral representa sempre a última fase de cristalização dentro dos geodos em que ocorre, onde normalmente aparece depositado após a sequência de mineralização ágata, quartzo incolor, calcita. Em apenas uma única amostra proveniente do garimpo N26, onde fica localizada a jazida de selenita, foi registrada a presença de barita junto com gipsita, estando ambas as fases cristalinas depositadas sobre ametista.

A barita ocorre como cristais euédricos centimétricos a milimétricos, com hábito tabular a lamelar, constituindo agregados irregulares ou em forma de roseta. Os cristais são incolores, esbranquiçados ou amarelados e em geral translúcidos. Por vezes foi identificada zonação de crescimento, manifestada por variações da cor ou de diferentes tonalidades de cor acompanhando as formas cristalinas; outras vezes a zonação se manifesta como estrias finas paralelas às faces cristalinas, somente visíveis ao microscópio petrográfico ou microscópio gemológico de imersão. Os cristais apresentam sempre uma clivagem boa segundo (001) e segundo (010), sendo ocasionalmente identificada uma clivagem mais fraca segundo (210).

Apesar do tamanho reduzidos dos cristais de barita, várias são as formas cristalográficas presentes, algumas delas só confirmadas com o auxílio de lupa. Foram identificados o pinacóide frontal (a), o pinacóide lateral (b) e o pinacóide basal (c); os prismas são o de 1ª ordem (o), o de 3ª ordem (m), além de três prismas de 2ª ordem, (l), (d), e (u). Em alguns cristais foi registrada ainda a presença da bipirâmide rômica (z).

A Tabela 19 indica os símbolos, os índices e as coordenadas polares das formas simples encontradas nos cristais de barita da região do Alto Uruguai, RS. A Figura 21 mostra a projeção estereográfica das formas identificadas e o respectivo cristal modelo dessas formas. A Fotografia 9 mostra um geodo preenchido por quartzo incolor e calcita, bem como um agregado de cristais de barita representando a última fase de cristalização no interior da cavidade.

NOME DA FORMA	Símbolo	Índices	ϕ	ρ
Pinacóide de 1ª ordem	a	{100}	90° 00'	90° 00'
Pinacóide de 2ª ordem	b	{010}	0° 00'	90° 00'
Pinacóide de 3ª ordem	c	{001}	0° 00'	0° 00'
Prisma de 1ª ordem	o	{011}	0° 00'	52° 43'
Prismas de 2ª ordem {h0l}	l	{102}	90° 00'	21° 56' 30"
	d	{101}	90° 00'	38° 51' 30"
	u	{201}	90° 00'	58° 10' 30"
Prisma de 3ª ordem	m	{210}	50° 49'	90° 00'
Bipirâmide	z	{211}	50° 49'	64° 18' 30"

Tabela 19 - Nomenclatura, símbolos, índices de Miller e coordenadas polares das formas cristalográficas encontradas na barita da região do Alto Uruguai (RS).

Figura 21 - Cristal modelo exibindo as formas cristalográficas encontradas na barita da região do Alto Uruguai (RS) e respectivo estereograma dessas formas.

Fotografia 9 - Fragmento de um geodo parcialmente preenchido por quartzo e calcita nos bordos, e barita na porção central. Os cristais de barita são incolores a esbranquiçados, levemente zonados, apresentam hábito tabular e tendem a formar um agregado em roseta. Tamanho dos cristais de barita: 2 a 3 cm

A densidade medida em vários cristais de barita, resultou em valores entre 4,11 e 4,25. O ângulo $2V$ variou em torno de 37^0 , enquanto que os índices de refração se mostraram pouco variáveis em diferentes cristais, registrando-se os seguintes valores médios: $N_p (\alpha)=1,630$, $N_m (\beta)=1,636$ e $N_g (\gamma)=1,646$, resultando em uma birrefringência de 0,014 e caráter óptico B (+). A Tabela 20 mostra como exemplo, valores de densidade e índices de refração medidos em cinco amostras de barita e a Tabela 21 exibe essas mesmas medidas apresentadas para a barita por diferentes autores.

AMOSTRA	densidade	$N_p (\alpha)$	$N_m (\beta)$	$N_g (\gamma)$	Δ	$2V$
B-01	4,104	1,630	1,635	1,646	0,016	$\sim 37^0$
B-02	4,237	1,632	1,636	1,646	0,014	$\sim 37^0$
B-03	4,258	1,630	1,635	1,644	0,014	$\sim 37^0$
B-04	4,110	1,632	1,636	1,646	0,014	$\sim 37^0$
B-05	4,115	1,631	1,636	1,647	0,016	$\sim 37^0$

Tabela 20 - Densidade, índices de refração, $N_p(\alpha)$, $N_m(\beta)$ e $N_g(\gamma)$, birrefringência (Δ) e ângulo $2V$ da barita da região do Alto Uruguai (RS).

REFERÊNCIA	densidade	$N_p (\alpha)$	$N_m (\beta)$	$N_g (\gamma)$	Δ	$2V$
Palache <i>et al.</i> , 1962	3,90 a 4,50	1,6326	1,6337	1,6446	0,020	36 a 38^0
Klein & Hurlbut, 1993	4,5	1,636	1,637	1,648	0,012	37^0
Chang <i>et al.</i> , 1996	$\sim 4,5$	1,635-1,637	1,636-1,639	1,646-1,649	$\sim 0,012$	37 a 39^0

Tabela 21 - Densidade, índices de refração, $N_p(\alpha)$, $N_m(\beta)$ e $N_g(\gamma)$, birrefringência (Δ) e ângulo $2V$ da barita, segundo diferentes autores.

A Figura 22 mostra um difratograma de raios X feito em um cristal de barita e a Figura 23 é uma tabela que compara as reflexões de Bragg com o padrão JCPDS para esse mineral. Nessa tabela também é mostrada a dimensão e o volume da cela unitária dos cristais analisados, calculados a partir dos difratogramas. O resultado é um exemplo das várias análises efetuadas e que exibem sempre as mesmas reflexões, típicas para a barita, bem como parâmetros da cela unitária muito próximos do padrão, indicando uma fase mineral bastante pura. Alguns poucos difratogramas exibem uma reflexão de calcita, como o da Figura 22, devido a presença desse mineral como uma inclusão na barita, característica que foi também confirmada ao microscópio petrográfico.

Figura 22 - Difratograma de Raio X representativo da barita da Região do Alto Uruguai (RS), observando-se uma reflexão de calcita (cal).

Padrão JCPDS			Amostra B-1		Amostra B-2		Amostra B-3		Amostra B-4		Amostra B-5	
h k l	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
0 2 0	4,44	16	4,442	6	4,438	8	4,439	8	4,432	5	4,429	5
1 0 1	4,339	30	4,336	8	4,339	10	4,337	10	4,339	7	4,341	10
1 1 1	3,899	50	3,896	13	3,894	19	3,900	14	3,900	12	3,896	13
1 2 0	3,773	12	3,774	5	3,756	7	3,773	5	3,754	3	-----	-----
2 0 0	3,577	30	3,576	44	3,571	62	3,579	49	3,575	48	3,579	55
0 2 1	3,445	100	3,441	100	3,439	100	3,444	100	3,442	100	3,444	100
2 1 0	3,319	70	3,317	22	3,312	24	3,317	29	3,317	20	3,320	24
1 2 1	3,103	95	3,101	27	3,099	28	3,103	28	3,102	23	3,104	27
1 3 0	2,735	15	2,825	11	2,831	15	2,828	11	2,834	10	2,835	15
0 0 2	2,729	45	2,727	15	2,724	18	2,726	16	2,728	17	2,729	17
2 2 1	2,482	13	2,479	5	2,479	5	2,479	4	2,475	4	2,473	3
0 2 2	2,325	14	2,320	5	2,323	8	2,326	5	2,322	5	2,320	8
2 3 0	2,282	8	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2,275	3	2,280	4
1 2 2	2,211	25	2,208	7.31	2,207	10	2,211	7	2,207	7	2,208	6
1 4 0	2,121	80	2,121	16	2,119	21	2,120	16	2,118	15	2,121	17
2 1 2	2,106	75	2,104	16	2,099	17	-----	-----	2,103	13	2,102	16
0 4 1	2,057	19	2,053	6	2,056	8	2,051	6	2,055	6	2,056	10
1 3 2	1,931	7	-----	-----	-----	-----	1,928	4	1,926	3	1,929	4
3 3 0	1,857	18	1,854	6	1,850	6	1,858	4	1,854	4	1,856	6
4 0 0	1,788	4	1,789	4	1,785	12	1,789	5	1,786	6	1,789	8
4 1 0	1,754	8	1,749	4	-----	-----	1,749	3	1,753	5	1,752	5
1 1 3	1,728	4	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,727	2	1,721	4
1 4 2	1,674	14	1,672	7	1,669	8	1,672	5	1,673	6	1,674	6
1 2 3	1,637	8	-----	-----	1,638	5	1,635	4	1,636	3	1,639	3
2 3 3	1,421	11	-----	-----	1,423	4	1,423	4	1,422	3	-----	-----
0 4 3	1,406	6	-----	-----	-----	-----	1,405	5	1,405	3	-----	-----
5 0 1	1,384	4	-----	-----	-----	-----	1,376	4	1,381	2	-----	-----
a ₀ = 7,15650 b ₀ = 8,88110 c ₀ = 5,45410 v ₀ = 346,6494			a ₀ = 7,14523 b ₀ = 8,92017 c ₀ = 5,43533 v ₀ = 346,4249		a ₀ = 7,12293 b ₀ = 9,03993 c ₀ = 5,41879 v ₀ = 348,9200		a ₀ = 7,13418 b ₀ = 8,92172 c ₀ = 5,43923 v ₀ = 346,2021		a ₀ = 7,14250 b ₀ = 8,90923 c ₀ = 5,44206 v ₀ = 346,3011		a ₀ = 7,25732 b ₀ = 8,95839 c ₀ = 5,71917 v ₀ = 371,8252	

Figura 23 - Reflexões de Bragg e parâmetros da cela unitária de amostras de barita da região do Alto Uruguai (RS), comparadas com o padrão JCPDS. As medidas a₀, b₀, c₀ são em Å e o volume da cela unitária (v₀) está expresso em Å³ cúbicos.

CAPÍTULO 7 - INCLUSÕES NA AMETISTA

Considerando que as inclusões de um mineral refletem as condições ambientais em que ocorreu a sua cristalização (Gübelin, 1983), foram realizados estudos de detalhe nas inclusões morfológicas, cristalinas e fluidas encontradas na ametista da região do Alto Uruguai, RS. Uma ênfase maior foi dada ao estudo de inclusões fluidas, buscando informações sobre a composição química original do fluido mineralizante, bem como as condições de pressão e de temperatura em que esse mineral possa ter cristalizado (Roedder, 1984). A análise das inclusões foi realizada na fase silicosa macrocristalina, incluindo a ametista e o quartzo incolor, visto constituírem uma fase única de cristalização.

A análise ao microscópio gemológico de imersão e ao microscópio petrográfico, mostrou que as partes apicais dos cristais de ametista são sempre as que apresentam menos imperfeições internas e portanto são as mais favoráveis à lapidação, confirmando as observações macroscópicas anteriores. As principais irregularidades cristalinas identificadas nos cristais examinados foram o zoneamento e a distribuição irregular de cor, características também visíveis macroscopicamente e que já foram descritas no Capítulo 5. Também foram identificadas marcas de crescimento, de difícil visualização, e que ocorrem como estrias finas paralelas às faces cristalinas. Fraturas irregulares são comuns no interior dos cristais e mais abundantes nos prismas do que nos romboedros, onde se tornam escassas e às vezes ausentes. Estas fraturas podem ser secas ou cicatrizadas, quando estão preenchidas por resíduos de fluidos que em geral se depositam como inclusões fluidas minúsculas.

7.1 INCLUSÕES CRISTALINAS

As inclusões cristalinas identificadas na ametista são a goethita - FeO (OH) -, a calcita - CaCO_3 - e esferulitos de calcedônia - SiO_2 - todas consideradas singenéticas. Foram observados alguns cristais onde essas inclusões podem crescer alguns milímetros para fora dos cristais de ametista, indicando que o processo de cristalização do mineral incluído teve continuidade após o término do crescimento da ametista.

A inclusão cristalina mais comum na ametista é a goethita que ocorre como minúsculos cristais aciculares a fibrosos, frequentemente em agregados radiados. As

dimensões dos cristais são microscópicas a milimétricas, permitindo neste último caso que sejam vistos a olho nú. A cor da goethita é castanho avermelhada, em diferentes tonalidades, variando para castanho amarelado e castanho dourado, até cristais amarelados. Essa inclusão cristalina é característica da porção superior dos cristais (ametista), onde pode ocorrer em pequena quantidade ou às vezes se tornar abundante, podendo neste caso provocar alterações na cor e na transparência do cristal hospedeiro. No prisma, onde predomina o quartzo incolor, sua presença só foi registrada de forma muito esporádica e sempre como cristais isolados.

A forma de ocorrência mais comum da goethita é como tufo fibro-radiado depositado sobre antigas faces da ametista, marcando descontinuidades de crescimento do mineral hospedeiro (Fotografias 10 A, B e C). Esse modo de ocorrência indica que a goethita deve ter crescido concomitante à cristalização da ametista, provavelmente a partir do ferro que não se alojou na estrutura do quartzo. Um aspecto curioso observado (mas bastante raro) são inclusões de goethita que cristalizaram sobre faces pré-existentes dos romboedros de ametista crescendo por alguns décimos de milímetros para fora das faces atuais do cristal hospedeiro, indicando uma continuidade no processo de crescimento da inclusão após cessar a cristalização da ametista. Esta característica, no entanto, pode estar indicando também que após a goethita se depositar sobre as faces romboédricas da ametista, esta foi submetida a um novo episódio de crescimento, incluindo então parcialmente os cristais de goethita pré-existentes. Sob este ponto de vista, a goethita pode ser considerada protogenética, no mínimo para esta última etapa de crescimento da ametista.

Observa-se também com certa frequência, que as inclusões de goethita predominam nas faces do romboedro negativo (*z*), ocorrendo em menor quantidade ou podendo inclusive estar ausentes nas faces do romboedro positivo (*r*), onde a cor da ametista é mais intensa (Fotografia 6B). Segundo constatado por Fischer (1999), a maior parte do ferro que pode dar origem à cor da ametista concentra-se no romboedro positivo. A maior ocorrência de goethita no romboedro negativo é coerente com esta hipótese, uma vez que os íons de ferro que não se alojaram na estrutura desse setor do quartzo, poderiam dar origem à essa inclusão.

A **B** **C** **D** **E**

Fotografia 10 - Inclusões cristalinas na ametista.

A - Inclusões aciculares de goethita marcando descontinuidades de crescimento do cristal.

B - Seção de ametista perpendicular ao eixo cristalográfico "c", observando-se inclusões aciculares de goethita crescidas sobre as arestas de um romboedro.

C - Agregados esferulíticos de agulhas de goethita marcando descontinuidades de crescimento.

D - Tufo de cristais de goethita envolvendo um romboedro de calcita; abaixo, um cristal de calcita transparente com uma agulha de goethita atrás deste.

E - Esferas constituídas de agregados esferulíticos de goethita, incluídas em um cristal de ametista.

Encontra-se também goethita incluída na ametista sem nenhuma orientação cristalográfica, na forma de cristais aciculares isolados ou como agregados fibro-radiados, ou ainda como esferas microscópicas castanho avermelhadas, quase pretas, só visualizadas à lupa. Estas esferas foram interpretadas inicialmente como provável hematita ou ferro amorfo. A análise por microscopia óptica e ao MEV mostrou que na verdade estas esferas são constituídas por agregados fibro-radiados de minúsculos cristais de goethita (Fotografias 10 C e E).

A referência a inclusões de cacoxenita - $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - na ametista de Artigas (Bossi & Caggiano, 1974) e o fato de algumas inclusões aciculares da ametista estudada exibirem às vezes cor dourada, lembrando rutilo - TiO_2 - levaram à pesquisar a presença desses dois minerais como possíveis inclusões na ametista. O rutilo é uma inclusão comum em quartzo de pegmatitos de várias partes do Brasil e os basaltos portadores de ametista da região estudada são classificados como do tipo Paranapanema e Pitanga (teor de TiO_2 intermediário e alto, respectivamente) por Gomes (1996) e Scopel (1997). Isto aumentou a suspeita da presença desse mineral incluído na ametista. No entanto, nas amostras examinadas ao microscópio metalográfico, as características ópticas foram sempre compatíveis com as de goethita. Para confirmar as análises ópticas, foram examinadas várias amostras ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) com sistema de análise química por EDS. Foram analisadas amostras com todas as cores e hábitos apresentados pelo mineral incluído e em nenhuma das inclusões foi detectada a presença de titânio ou fósforo. As análises ao MEV (Figura 24) confirmaram o predomínio de ferro nas inclusões, que somado ao hábito e às características ópticas, confirmou sua identificação como cristais de goethita.

Podem ocorrer ainda inclusões de calcita, que aparecem na forma de romboedros minúsculos associados às agulhas de goethita, como pode ser visto na Fotografia 10E, ou como cristais isolados, sem nenhuma orientação cristalográfica. Embora a calcita ocorra principalmente como uma fase mineral tardia no interior dos geodos, sua presença foi registrada também junto à agata e ao quartzo incolor, indicando variações na composição do fluido que originou as mineralizações. Estas variações parecem ser as responsáveis pelo aparecimento esporádico da calcita incluída na ametista. Embora raros, foram observados ainda pequenos esferulitos de calcedônia depositados próximo aos limites externos das faces dos romboedros.

A **C** **B**

Figura 24 - Exemplos de imagens de inclusões de goethita obtidas ao MEV.

A - Fragmento de ametista (cinza escuro) com feixes radiados de cristais de goethita (cinza esbranquiçado).

B - Detalhe de um cristal de goethita, fragmentado durante a metalização da amostra.

C - Resultado da análise química por EDS obtida no cristal de goethita (B), mostrando a alta concentração de ferro. Silício e oxigênio são da ametista, o ouro é devido à metalização e o carbono é devido a resíduos dos abrasivos (carbeto de silício) utilizados para desgastar a amostra.

7.2 INCLUSÕES FLUIDAS

As inclusões fluidas encontradas na ametista da região do Alto Uruguai são quase exclusivamente monofásicas aquosas (I). Inclusões bifásicas aquosas, constituídas por H₂O mais vapor (I-v), são muito raras e pouco representativas no conjunto das inclusões estudadas. A maioria das inclusões fluidas ocorrem nos cristais sem nenhuma orientação cristalográfica preferencial e em geral em concentrações médias a altas nos prismas, tornando-se escassas ou até ausentes nos romboedros. As principais características morfológicas e modos de ocorrência, permitiram separá-las em cinco tipos distintos, conforme descrito a seguir.

Tipo 1 - Inclusões monofásicas dispostas em trilhas, mas com continuidade tridimensional freqüentemente observável por mudança de foco do microscópio. Isto indica se tratar então de agregados planares de inclusões, limitados no interior do cristal, sem relação com fraturas secundárias (Fotografia 11A). Acredita-se que mesmo as trilhas sem continuidade tridimensional possam ser grupos planares de inclusões que foram seccionados durante o corte do cristal. Por vezes os planos de inclusões se encontram em ângulos semelhantes aos que ocorrem entre as faces do prisma e do romboedro; no entanto, a orientação óptica do cristal hospedeiro não é compatível com a zonação de crescimento marcada por planos de inclusões fluidas sugerida por essa feição. Nesse grupo são comuns as cavidades globulares e os formatos irregulares (algumas vezes com bordos denteados) com dimensões oscilando em torno de 2-3 µm. Ocorrem também cristais negativos com formas aproximadamente equidimensionais, bem como inclusões em forma de tubos, ambas com tamanho variando entre 4 µm e 200 µm, mas com uma média entre 20 µm e 30 µm. Observaram-se raríssimas inclusões bifásicas com formatos tubulares e tamanho reduzido, com o maior diâmetro oscilando em torno de 4-5 µm (Fotografia 11C).

Tipo 2 - Inclusões monofásicas isoladas ou em grupos isolados, constituindo por vezes pequenos conjuntos de cavidades orientadas no interior do cristal hospedeiro. Como formas predominantes tem-se cavidades irregulares e poligonais, ambas podendo apresentar bordos retos ou denteados, sendo o tamanho médio em torno de 10 µm de comprimento, registrando-se porém dimensões de até 100µm (Fotografia 10 B).

Tipo 3 - Inclusões fluidas monofásicas dispostas ao longo de fraturas finas e onduladas, limitadas no interior dos cristais, onde se depositaram resíduos de um fluido, sendo por isso denominadas na literatura de fraturas cicatrizadas (Gübelin, 1983; Gübelin & Koivula, 1992; Roedder, 1984). É uma forma comum de ocorrência, onde os planos preenchidos com as inclusões fluidas têm frequentemente aspectos que lembram "bandeiras" (Gübelin, 1983). As formas predominantes das cavidades são a esférica e a ovalada, sendo mais raras as inclusões irregulares. As cavidades aparecem sempre com dimensões reduzidas, desde pequenos pontos até 6 μm de diâmetro, com a média se situando em torno de 2-3 μm (Fotografia 10 E).

Tipo 4 - Inclusões monofásicas e mais raramente bifásicas, onde as cavidades têm formas poligonais a irregulares, com bordos laterais retos e extremidades fortemente denteadas, constituindo conjuntos orientados com feições de estrangulamento em uma direção (*necking down*). As dimensões são muito variáveis, registrando-se desde 10 μm até 200 μm de comprimento. Esse tipo de inclusão não é muito comum, mas representa o conjunto onde foram observadas com mais frequência algumas inclusões bifásicas (Fotografia 10 D).

Tipo 5 - Minúsculas inclusões monofásicas, irregulares a globulares, difíceis de serem identificadas por apresentarem em geral dimensões inferiores a 1 μm , dispostas ao longo de antigas faces cristalinas, marcando zonação de crescimento, são de ocorrência menos comum (Fotografias 10 E e F).

As inclusões fluidas com formas irregulares e bordos denteados, presentes em quase todos os tipos acima descritos, são descritas como imaturas, consideradas como de formação relativamente recente (Bodnar *et al.*, 1985).

A Figura 25 mostra um exemplo de mapeamento das inclusões fluidas de uma seção de ametista, feito ao microscópio petrográfico. Nesta figura, é possível visualizar em diferentes campos os vários tipos de inclusões fluidas descritos acima. O desenho é uma composição em diferentes níveis de foco do microscópio, de forma a ilustrar a distribuição das cavidades no interior do cristal. No entanto, essa composição nos dá uma falsa idéia de abundância de inclusões fluidas nos cristais estudados. Na Fotografia 11 é mostrado um conjunto de fotomicrografias de inclusões fluidas da ametista, exibindo as principais feições morfológicas e os cinco tipos de inclusões antes descritas.

Figura 25 - Exemplo de mapeamento de inclusões fluidas na ametista feito ao microscópio petrográfico. Composição em diferentes níveis de focalização do microscópio.

1)Tipo 1- agregados planares de inclusões fluidas monofásicas. 2)Tipo 2 - inclusões fluidas isoladas ou em grupos isolados. 3)Tipo 3 - inclusões fluidas ao longo de fraturas cicatrizadas. 4)Tipo 4 - conjunto de inclusões orientadas com feições de estrangulamento (*necking down*). As cavidades maiores representam fraturas secas e por isso aparecem incolores ou pretas, quando a luz incidente sofre reflexão total.

Fotografia 11 - Fotomicrografias de inclusões fluidas na ametista.

A - Inclusões fluidas monofásicas em um conjunto orientado dentro do cristal (tipo 1). Observam-se tubos, formas globulares e cristais negativos.

B - No centro, grupo isolado de inclusões monofásicas globulares (tipo 2).

C - Trilha orientada de cavidades com dimensões de $1\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$, com uma minúscula inclusão bifásica indicada pela seta.

D - Inclusões monofásicas orientadas (tipo 4), com feições de estrangulamento em uma direção ("necking down").

E - Minúsculas inclusões monofásicas, irregulares a globulares, com dimensões inferiores a $1\mu\text{m}$, dispostas ao longo de antigas faces cristalinas (esquerda) e fraturas cicatrizadas marcadas por inclusões fluidas monofásicas (direita), vistos em LN.

F - Mesma fotografia anterior, porém em LP, destacando o cristal mais antigo.

primárias, aprisionadas durante a cristalização do mineral hospedeiro, e secundárias, formadas por processos epigenéticos, é bastante controversa na literatura. De acordo com os critérios estabelecidos por Roedder (1984), das inclusões identificadas na ametista estudada, as do tipo 2 podem ser consideradas mais seguramente primárias, por estarem isoladas no interior do cristal hospedeiro. Também as inclusões do tipo 5 podem ser consideradas de origem primária, por marcarem etapas de crescimento dos cristais (Sobolev & Kostyuk, 1975, citado em Roedder, 1984); no entanto, estas inclusões se apresentam muito pequenas, não permitindo a sua análise por microtermometria. As inclusões do tipo 1, por estarem situadas em agregados planares limitados no interior do mineral hospedeiro, podem, em princípio, também ser consideradas primárias. No entanto, o critério é bastante discutível, pois este tipo de feição pode estar associado a episódios de deformação posterior dos minerais. Inclusões fluidas ao longo de fraturas cicatrizadas (tipo 3) são consideradas pseudo-secundárias, associadas a fraturamento do cristal durante o seu crescimento, quando limitadas ao interior dos cristais, ou secundárias, quando atravessam todo o cristal (Roedder, 1984). Segundo este autor, a maioria das fraturas cicatrizadas encontradas em minerais euédricos que cresceram dentro de cavidades, como é o caso da ametista, são mais provavelmente pseudo-secundárias; neste caso, os fluidos aprisionados representam resíduos do fluido mineralizante original. Essas inclusões, no entanto, também não foram analisadas por microtermometria na ametista estudada, porque apresentam dimensões muito pequenas. As inclusões do tipo 4 são mais frequentemente classificadas como secundárias, devido às feições de estrangulamento das cavidades (*necking-down*) que seriam causadas por processos posteriores à cristalização do mineral hospedeiro. Roedder (1984) observa, no entanto, que o “*necking down*” pode ocorrer também durante o abaixamento de temperatura de um depósito mineral, tanto em inclusões primárias, como em secundárias e pseudo-secundárias. Na maioria das vezes, a correta interpretação da cronologia de inclusões fluidas só é determinada após as análises microtermométricas, correlacionando os dados de composição química, salinidade e temperatura de aprisionamento, com as características morfológicas e a distribuição das inclusões nos cristais.

7.2.1 ANÁLISES MICROTERMOMÉTRICAS

As análises microtermométricas mostraram que as inclusões fluidas são constituídas por soluções aquosas com salinidade muito baixa, e em consequência, as

reações que ocorrem durante os processos de congelamento são sempre difíceis de serem visualizadas, principalmente em inclusões muito pequenas. Após vários testes, optou-se por analisar inclusões com diâmetro igual ou maior que 10 μm e preferencialmente as do tipo 1 e tipo 2, consideradas mais seguramente como primárias. Para comparar os resultados, foram realizadas também análises em inclusões do tipo 4. Conforme já mencionando, nas inclusões do tipo 3 e 5 não foram realizadas análises, devido ao tamanho muito pequeno das cavidades.

Verificou-se que durante as análises microtermométricas, os fluidos apresentaram, de modo geral, um comportamento muito irregular. Nas inclusões monofásicas analisadas o congelamento da fase aquosa ocorre a temperaturas em geral em torno de -30 a -40°C . A formação do gelo ocorre de forma brusca e este aparece como um agregado de vários fragmentos irregulares, em geral bastante difíceis de visualizar ao microscópio. Essa dificuldade de identificar o gelo é atribuída à baixa salinidade do fluido aquoso, o que implica em um índice de refração baixo para o gelo e consequentemente pouco contraste entre o fluido congelado e as paredes da cavidade. Em algumas inclusões, inclusive, não foi observada modificação nenhuma durante o processo de resfriamento até -180°C . Atribuiu-se este fenômeno à formação de um cristal de gelo transparente, não identificável ao microscópio por seu baixo índice de refração e baixa birrefringência. Este pode ter-se originado de soluções com salinidade próxima a zero (Roedder, 1984). Neste caso, pode acontecer de não se observar nada durante a fusão do gelo, ou em temperaturas próximas de 0°C , observa-se por alguns segundos os limites de um fragmento de gelo que por vezes se movimenta no interior da cavidade e funde rapidamente. Outras vezes o gelo pode aparecer durante o aquecimento natural, mas já bastante fundido e flutuando no líquido que preenche a cavidade, distante portanto da temperatura de início da fusão, e os seus contornos vão perdendo contraste até torná-lo invisível antes de atingir a fusão completa. Em qualquer um dos casos acima descritos, as medidas de temperatura de mudança das fases, quando obtidas, não foram consideradas seguras e portanto a análise foi desprezada.

O comportamento que as inclusões apresentaram durante os ensaios de congelamento não é o descrito na bibliografia sobre inclusões fluidas monofásicas. Hollister & Crawford (1981) e Roedder (1984) prevêm o aparecimento de uma bolha de vapor durante o resfriamento, que irá se contrair ou desaparecer abruptamente no momento do congelamento do fluido. Isto não foi observado em nenhuma das

inclusões fluidas na ametista estudada. Os mesmos autores descrevem que a bolha de vapor pode reaparecer durante o aquecimento natural do gelo e persistir à temperatura ambiente. Nas amostras estudadas, algumas inclusões mostraram a nucleação de uma bolha de vapor, mas somente após a fusão do gelo, finalizado o processo de aquecimento natural. Esta bolha pode ou não desaparecer depois de um certo período de tempo (horas ou mesmo dias) ou após outros ensaios. Nas raríssimas inclusões bifásicas presentes nos cristais examinados, verificou-se que a bolha de vapor pode desaparecer durante o congelamento e não reaparecer mais durante o aquecimento natural. Entretanto, algumas vezes tais bolhas podem ser novamente nucleadas após outros congelamentos e desaparecer novamente durante outros ensaios. Em algumas inclusões bifásicas, a bolha não desaparece mas contrai durante o congelamento, podendo desaparecer em congelamentos posteriores e novamente reaparecer após outros ensaios. Também foi observado que a fusão do gelo pode ocorrer a temperaturas superiores a $0,015^{\circ}\text{C}$, que é a temperatura do ponto triplo da água pura. Esse comportamento confuso e irregular apresentado pelas inclusões da ametista é atribuído a fenômenos de metaestabilidade dos fluidos (Roedder, 1984; Arnold, 1986; Roedder & Belkin, 1988).

Os fluidos aquosos após sofrerem vários processos de nucleação e desaparecimento de uma bolha de vapor durante os ensaios de congelamento, ficam submetidos a um *stress* no interior da cavidade, já não refletindo mais a pressão e temperatura em que se deu o aprisionamento do fluido. Por essa razão não foram realizadas medidas de temperatura de homogeneização total dos fluidos (Th) nas raras inclusões bifásicas das amostras. Deve-se levar em conta ainda que as inclusões bifásicas são pouco representativas no conjunto de inclusões fluidas. Em cerca de 1.500 cristais examinados ao microscópio, não foram encontradas mais de 10 inclusões bifásicas, sendo que apenas 3 delas em grupos planares (inclusões do tipo 3) e as restantes em inclusões do tipo 4 (*necking down*), cujas medidas de Th não são confiáveis para inferir a temperatura de formação do depósito mineral (Roedder, 1984).

A composição química das soluções é estimada a partir da temperatura do eutético (T_e) que é a temperatura de início de fusão da solução aquosa salina durante o aquecimento natural, enquanto que a salinidade é estimada a partir da temperatura final de fusão do gelo (T_{fg}), comparando-se essas medidas com as temperaturas obtidas em sistemas salinos estudados em laboratório (Hollister & Crawford, 1981; Roedder, 1984; Shepherd *et al.*, 1985). No entanto, os fluidos aprisionados por um

mineral, raramente são constituídos por um componente puro, como os estudados em laboratório, mas são sistemas multicompostos, onde as proporções de cada íon dissolvido na água são desconhecidos (Fuzikawa, 1985). Por isso, os resultados obtidos e as interpretações geológicas daí decorrentes devem ser sempre considerados com cautela.

A salinidade dos sistemas aquosos a partir da T_{fg} é determinada utilizando-se o diagrama de equilíbrio das fases do sistema $H_2O-NaCl$ (Roedder, 1984), por ser este o sistema mais comum encontrado na natureza, sendo a salinidade expressa em percentagem em peso de $NaCl$. A Figura 26 mostra o histograma obtido com as várias medidas de T_{fg} efetuadas nas inclusões fluidas da ametista estudada, acompanhado da curva de determinação da salinidade a partir da temperatura de fusão do gelo (T_{fg}). Observa-se no histograma que os valores obtidos para a T_{fg} se situam principalmente no intervalo entre $-5,5$ e $0^{\circ}C$, com um pico predominante no intervalo de -2 a $-1,5^{\circ}C$. Deve-se considerar, no entanto, que no intervalo de 0 a $-0,5^{\circ}C$ marcado no histograma, o menor valor medido nas inclusões foi de $-0,3^{\circ}C$, não havendo portanto registros de $T_{fg}=0^{\circ}C$, o que estaria indicando água pura. As temperaturas de fusão do gelo medidas na ametista indicam uma salinidade de $0,7$ a 9% em equivalentes a percentagem em peso do $NaCl$, predominando os valores entre 3 e 4% . Observa-se ainda no histograma um pequeno pico isolado entre -7 e $-7,5^{\circ}C$ (correspondendo a uma medida de $T_{fg}=-7,3^{\circ}C$), indicando uma salinidade de $10,8\%$ em equivalentes a percentagem em peso do $NaCl$, sendo este o maior valor registrado. Todos os valores de salinidade obtidos são considerados bastante baixos, uma característica registrada em todas as amostras analisadas. O histograma exhibe ainda algumas medidas de T_{fg} acima de $0^{\circ}C$, que é a temperatura de fusão da água pura. A presença de gelo superaquecido acima de $0^{\circ}C$ (*superheated ice*) em inclusões fluidas é atribuída a pressão negativa no interior das inclusões provocada pela metaestabilidade do sistema (Roedder, 1967).

Figura 26 - Histograma mostrando as medidas de temperatura de fusão do gelo (Tfg) obtidas em inclusões fluidas de ametistas da região do Alto Uruguai (RS), em função do número de medidas efetuadas. Abaixo, curva de determinação da salinidade H₂O-NaCl a partir da Tfg (modificado de Roedder, 1984 e Collins, 1979).

A Tabela 22 mostra parte dos sistemas salinos mais relevantes encontrados em inclusões fluidas aquosas, segundo Linke (1958), Borisenko (1978), Hollister & Crawford (1981) e Roedder (1984). O intervalo aqui apresentado corresponde às temperatura eutéticas obtidas para a ametista do Alto Uruguai (RS). As fases sólidas indicadas e que podem estar presentes, não podem ser identificadas pelo microscópio utilizado nos ensaios de congelamento, devido a sua grande semelhança com os cristais de gelo. Os resultados obtidos em aproximadamente 100 medidas de congelamento/fusão da fase fluida, permitiram separar as inclusões estudadas em quatro grupos com Te diferentes e portanto com composições também diferentes, como mostrado no histograma da Figura 27 e na Tabela 23.

SISTEMAS H ₂ O - SAL	Te em °C	FASES SÓLIDAS PRESENTES NA Te
H ₂ O - LiCl	- 74,8	gelo + LiCl.5H ₂ O
H ₂ O - FeCl ₃	- 55	gelo + FeCl ₃ .H ₂ O
H ₂ O - AlCl ₃	- 55	gelo + AlCl ₃ .H ₂ O
H ₂ O - CaCl ₂ - NaCl	- 52 / -55	gelo + NaCl. 2H ₂ O + CaCl ₂
H ₂ O - MgCl ₂ - CaCl ₂	- 52,2	gelo + MgCl ₂ +12H ₂ O + CaCl ₂ + 6H ₂ O
H ₂ O - CaCl ₂ - KCl	- 50,5	gelo + CaCl ₂ .6 H ₂ O + KCl.4H ₂ O
H ₂ O - CaCl ₂	- 49,8	gelo + CaCl ₂ .6 H ₂ O (antartcita)
H ₂ O - MgCl ₂ - KCl	- 37,8	gelo + MgCl ₂ .12H ₂ O + KCl.4H ₂ O
H ₂ O - Na ₂ CO ₃ - K ₂ CO ₃	- 37,0	gelo + (K,Na) ₂ CO ₃ .6H ₂ O+K ₂ CO ₃ .6H ₂ O
H ₂ O - FeCl ₂ - NaCl	- 37,0	gelo + FeCl ₂ . 6H ₂ O + NaCl. 2H ₂ O
H ₂ O - FeCl ₃	- 36,5	gelo + FeCl ₃ .10H ₂ O
H ₂ O - FeCl ₂	- 35,0	gelo + FeCl ₂ + 6H ₂ O
H ₂ O - MgCl ₂ -NaCl	- 35,0	gelo + MgCl ₂ .12H ₂ O + NaCl. 2H ₂ O
H ₂ O - MgCl ₂	- 33,6	gelo + MgCl ₂ + 12 H ₂ O
H ₂ O - KCl - NaCl	- 22,9 /-23,5	gelo + NaCl.2H ₂ O (hidrohalita) + ?
H ₂ O - NaCl - Na ₂ B ₃ O ₈	- 22,7	gelo + NaCl. 2H ₂ O + Na ₂ B ₃ O ₈ .10H ₂ O
H ₂ O - NaHCO ₃ - NaCl	- 21,8	gelo + NaHCO ₃ + NaCl + 2H ₂ O
H ₂ O - NaCl - Na ₂ SO ₄	- 21,7	gelo + NaCl.2H ₂ O + 5 H ₂ O
H ₂ O - NaCl - KF	- 21,7	gelo + NaCl.2H ₂ O + KF.4H ₂ O
H ₂ O - KF	- 21,5	gelo + KF.4H ₂ O
H ₂ O - Na ₂ HCO ₃ - NaCl	- 21,4	gelo + Na ₂ HCO ₃ . 10H ₂ O + NaCl. 2H ₂ O
H ₂ O - NaCl - NaF	- 21,2	gelo+ NaCl.2H ₂ O+NaF
H ₂ O - NaCl	- 20,8 /-21,2	gelo + NaCl. 2H ₂ O (hidrohalita)
H ₂ O - KCl	- 10,6	gelo + KCl.4H ₂ O

Tabela 22 - Sistemas salinos mais relevantes em inclusões fluidas aquosas, no intervalo de temperaturas eutéticas (Te) encontradas na ametista da região do Alto Uruguai (RS), e fases sólidas presentes na Te. Modificado de Linke (1958), Borisenko (1978), Hollister & Crawford (1981) e Roedder (1984).

Figura 27 - Histograma mostrando as temperaturas do eutético (Te) em graus centígrados obtidas em inclusões fluidas de cristais de ametista da região do Alto Uruguai (RS) e o número de medidas para cada intervalo de temperatura.

Inclusões	Te em °C	Prováveis sistemas salinos presentes	Tfg em °C	Salinidade % em peso NaCl
Grupo 1	-22 a -20	H ₂ O-NaCl (± Na ₂ HCO ₃ , Na ₂ SO ₄ ou KF)	-0,3 a -1,5	0,7 a 3,0
Grupo 2	-26 a -23	H ₂ O-KCl-NaCl	-7,3 a -0,8	1,4 a 10,8
Grupo 3	-37 a -28	H ₂ O-MgCl ₂ e/ou H ₂ O-FeCl ₂ (± NaCl)	-5,4 a -0,8	1,4 a 8,4
Grupo 4	-53 a -51	H ₂ O-CaCl ₂ -NaCl e/ou H ₂ O-MgCl ₂ -CaCl ₂	-4,3 a -4,2	6,7 a 7,0

Tabela 23 - Principais grupos de inclusões fluidas determinados em função da Te e os prováveis sistemas salinos presentes, junto com a salinidade de cada grupo determinada pela temperatura de fusão do gelo (Tfg).

Aplicando-se os critérios da Tabela 22 para as medidas de temperatura do eutético obtidas nas inclusões fluidas da ametista, verifica-se que os fluidos aquosos aprisionados nesse mineral contêm uma mistura complexa de sais dissolvidos, destacando-se principalmente os de Na, mas aparecendo também os de K, Ca, Mg e Fe e possivelmente sais de Al e compostos de Na com CO_3 , SO_4 e F. A composição química deve ser considerada como sendo aproximada, principalmente para os sistemas multicompostos, cujo comportamento durante o congelamento é pouco conhecido; deve-se levar em conta ainda que pequenas quantidades de um determinado íon podem alterar a Te dos fluidos de composição conhecida e utilizados como referência em estudos de inclusões fluidas.

No histograma da figura 27, observa-se uma nítida concentração de medidas de Te entre -37 e -20°C , que por sua vez podem ser separadas em três grupos distintos, como indicado na Tabela 23. A grande maioria dessas medidas foram obtidas em inclusões do tipo 1 e 2 antes descritas e consideradas mais seguramente primárias; algumas dessas medidas, porém, foram também registradas em inclusões do tipo 4, com feições de *necking-down*. Em vista disso, não foi possível correlacionar esses três grupos de medidas indicados pelo histograma com os diferentes tipos de inclusões, uma vez que as várias Te medidas podem ocorrer indistintamente nos três tipos de inclusões fluidas analisadas.

O primeiro grupo indicado pelo histograma da Figura 27 e mostrado na Tabela 23 não é muito representativo e exhibe medidas de Te variando entre -22 e -20°C , caracterizando mais tipicamente soluções aquosas do sistema $\text{H}_2\text{O}.\text{NaCl}$. Pelos dados da Tabela 22, é possível que nesse intervalo de temperatura existam soluções com os compostos de NaCl mais NaHCO_3 , Na_2HCO_3 , Na_2SO_4 , KF ou NaF. O K foi encontrado também no grupo 2 de inclusões fluidas, como mostrado a seguir, e a presença de fluidos com CO_3 e SO_4 poderia estar relacionada à presença de calcita incluída na ametista, bem como à ocorrência dos sulfatos gipsita e barita como minerais tardios no interior dos geodos. A presença ou não de F não fica muito clara, uma vez que das 6 medidas de Te obtidas para esse grupo, apenas uma foi de $-21,7^\circ\text{C}$, que corresponde na Tabela 22 tanto a um composto de NaCl com Na_2SO_4 , como NaCl com KF.

O segundo grupo de inclusões é caracterizado por Te variando entre -23°C e -26°C , o que indica possivelmente soluções do sistema $\text{H}_2\text{O}.\text{KCl}.\text{NaCl}$. O grupo 3 mostrado na Tabela 23, apresenta Te variando de -37 a -28°C , onde podem ocorrer dois sistemas salinos. Um sistema a base de $\text{H}_2\text{O}.\text{MgCl}_2$ que pode ou não conter NaCl

($T_e = -35^\circ$ e $-33,6^\circ$ C) e outro sistema com $H_2O-FeCl_2$ ($T_e = -35^\circ$ C). A $T_e = -37^\circ$ C, que caracteriza os sistemas $H_2O-Na_2CO_3-K_2CO_3$ e $H_2O-FeCl_2-NaCl$, não foi registrada nas inclusões estudadas.

As temperaturas do eutético que caracterizam o quarto grupo mostrado na Tabela 23 ($T_e = -53$ a -51° C) só foram registradas nas inclusões do tipo 4 (*necking-down*) e representam soluções dos sistemas salinos $H_2O-CaCl_2-NaCl$ e $H_2O-MgCl_2-CaCl_2$. Existem ainda outros grupos isolados de T_e menos representativos mostrados no histograma da Figura 27 ($T_e = -28$ a -26° C; $T_e = -40$ a -39° C e $T_e = -43$ a -42° C) cujos valores não são compatíveis com nenhum dos sistemas aquosos salinos da Figura 27. Representam provavelmente misturas de fluidos mais complexos. O grupo que apresenta temperaturas do eutético entre -62 e -58° C, pode estar representando fluidos que contenham Al ou Fe. Como pode ser observado na Tabela 22, os sistemas $H_2O-AlCl_3$ e $FeCl_3-H_2O$ têm $T_e = -55^\circ$ C; no entanto, segundo observado por Roedder (1984), se aos fluidos são acrescentados alguns outros íons, pode haver um rebaixamento bastante expressivo da T_e , podendo neste caso ocorrerem temperaturas em torno de -60° C.

As diversas interpretações do significado de inclusões fluidas monofásicas em minerais são bastante controvertidas. A maioria dos trabalhos que tratam da interpretação de inclusões monofásicas aquosas, admitem no entanto, que elas são formadas em condições metaestáveis e geralmente a partir de fluidos aprisionados em temperaturas bastante baixas.

Qualquer fluido aprisionado em um cristal, ao decair a temperatura do depósito mineral deverá sofrer contração e nuclear uma bolha de vapor, como resultado de adaptação às novas condições de pressão (P) e temperatura (T) a que o mineral é submetido (Roedder, 1984; Arnold, 1986; Roedder & Belkin, 1988). Na verdade, ao ocorrer o abaixamento de temperatura de um depósito mineral, ocorre uma contração diferencial entre o mineral (sólido) e a solução aprisionada nas cavidades; como a solução se contrai mais depressa que o sólido, aparece uma bolha de vapor, que representa uma nova fase estável às atuais condições de P e T do depósito. Se não aparecer uma bolha de vapor e a inclusão persistir como uma inclusão monofásica à temperatura ambiente, é porque os líquidos aprisionados ficam estirados ("*stretched*") no interior da cavidade, sob pressão negativa. Este fato impede a nucleação da bolha de gás e os líquidos neste caso vão estar em uma condição de metaestabilidade e apresentar uma densidade inferior a que apresentavam na temperatura de

aprisionamento. Pode ocorrer também que o fluido tenha sido aprisionado a uma temperatura muito baixa e a contração diferencial entre o mineral e a solução aquosa não tenha sido suficiente para nuclear uma bolha de vapor.

Roedder (1984) descreve a presença de inclusões monofásicas aquosas metestáveis em fluoritas epitermais do Colorado, USA, bem como em quartzo de diferentes jazidas. O referido autor interpreta essas características sempre como indicadoras de cristalização à pressão e temperaturas baixas e representando possivelmente misturas de fluidos de origem mais profunda com água meteórica em ambientes epitermais. Em um trabalho mais antigo, Roedder (1963) considera que a falta de nucleação de uma bolha de gás em inclusões monofásicas, estaria indicando fluidos aquosos aprisionados em um mineral a temperaturas de aproximadamente 50°C. Bodnar *et al.* (1985) descrevem a presença de inclusões monofásicas em zonas de crescimento de quartzo epitermal, como formadas a temperaturas inferiores a 100°C. Já Arnold (1986) considera que inclusões aquosas monofásicas são formadas sempre em condições de pressão e temperatura muito próximas às condições ambientais. No entanto, Roedder & Belkin (1988) contestam as afirmações de Arnold (1986) com a ressalva de que esse tipo de inclusão é comum em ambientes epitermais, mas pode eventualmente ocorrer em condições de P e T mais elevadas, havendo necessidade de se considerar outras características para definir o ambiente termal em que houve a formação do depósito mineral.

Roedder (1972) considera que o aparecimento de uma bolha de gás em uma inclusão monofásica durante os ensaios de congelamento, o que ocorreu em algumas das inclusões analisadas, é característico de fluidos aprisionados a temperaturas inferiores a 100°C. Segundo Hollister & Crawford (1981), a formação de bolhas de gás durante o resfriamento em inclusões monofásicas, estaria indicando temperaturas de aprisionamento em torno de 70°C. Hollister & Crawford (1981) e Roedder (1984) descrevem também que a bolha de gás em geral desaparece no momento do congelamento do fluido, devido ao maior volume ocupado pelo gelo; se a bolha de vapor reaparecer durante o aquecimento natural, após o congelamento, e persistir à temperatura ambiente, esse fenômeno pode ser interpretado como decorrente da metaestabilidade do fluido, ou como evidência de inclusão formada a temperaturas próximas a temperatura ambiente. Roedder (1963) e Roedder & Belkin (1988) sugerem que a Th dessas bolhas pode indicar a temperatura de aprisionamento das inclusões. No entanto, as bolhas que apareceram em inclusões monofásicas da ametista após o

aquecimento natural, desapareceram depois de alguns minutos ou até dias, exibindo portanto ainda um comportamento metaestável. Isto parece indicar que mesmo na presença da bolha de gás os fluidos continuam estirados no interior das cavidades, tendo sua densidade e valor de Th alterados, uma vez que segundo Roedder (1994), estas duas propriedades físicas são interligadas.

Apesar da impossibilidade de obtenção das condições de P e T de cristalização da ametista da região do Alto Uruguai, o estudo de inclusões monofásicas forneceu dados importantes sobre esse depósito mineral. Tendo em vista as características apresentadas pelas inclusões aquosas da ametista e considerando-se uma origem hidrotermal para o depósito (Meunier *et al.*, 1988), parece provável que as mineralizações tenham se formado em condições epitermais, a profundidades muito pequenas. A salinidade sempre baixa e o comportamento metaestável dos fluidos, a composição química das soluções, predominantemente sódicas, associados à presença de minerais com zonação de crescimento, são compatíveis com ambientes de deposição pouco profundos (Roedder, 1984; Bodnar, *et al.*, 1985; Roedder & Belkin, 1988). A paragênese mineral dos geodos e as inclusões cristalinas da ametista reforçam esta hipótese, já que indicam temperaturas de cristalização não superiores a 150^o C (Palache *et al.*, 1957; Frondel, 1962; Rose, *et al.*, 1979). Fluidos com Cl, Na e K são comuns em soluções hidrotermais antigas e mais modernas (Skinner, 1979; Roedder, 1984) e por isso as inclusões dos grupos 1 e 2 da Tabela 23 representam provavelmente resíduos do fluido mineralizante. Considerando-se que as características de metaestabilidade das inclusões fluidas estudadas podem indicar misturas de fluidos hidrotermais com água meteórica (Roedder, 1984), a presença dos íons Ca, Mg e Fe (e talvez Al, CO₃, SO₄ e F) pode ser derivada de soluções que percolaram os basaltos encaixantes, incorporando esses elementos ao fluido original.

A paragênese mineral dos geodos e as características das inclusões cristalinas e fluidas antes discutidas, indicam que a gênese da ametista da região do Alto Uruguai (RS) deve ter ocorrido em um ambiente epitermal, provavelmente sob temperaturas em torno de 100^oC ou até em temperaturas inferiores a esse valor.

CAPÍTULO 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ISOTÓPICA

Conforme já discutido no Capítulo 5, a unidade básica da estrutura do quartzo são tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ onde cada um de seus quatro vértices é ocupado por um átomo de oxigênio, sendo o centro ocupado por um átomo de silício. Esses tetraedros de sílica se ligam entre si pelos vértices, sendo cada oxigênio compartilhado com o tetraedro vizinho. Esta característica gera uma rede tridimensional de sílica muito compacta, formando um mineral estequiometricamente quase puro pois sua estrutura cristalina não permite a incorporação de grande quantidade de outros elementos químicos na rede. Assim, as impurezas químicas encontradas no quartzo ocorrem em geral em pequeníssimas quantidades, podendo ser no entanto, de composição bastante variada (Heaney, 1994).

Os tetraedros de sílica, que compõem a base de todos os silicatos, formam no quartzo arranjos helicoidais em torno do eixo ternário, gerando cadeias de silício e oxigênio em espiral, que produzem canais intersticiais paralelos ao eixo cristalográfico “c”, como mostrado na Figura 11. Estes canais são importantes porque é neles que vão se alojar grande parte das impurezas químicas identificadas nesse mineral. Existem também canais estruturais ao longo dos eixos cristalográficos “ a_1 ” “ a_2 ” e “ a_3 ” onde também são incorporados elementos químicos, sendo que nestes pode ocorrer o íon Fe^{+3} , que tem relação direta com a origem da cor da ametista (Fischer, 1999).

Tendo em vista essas peculiaridades cristaloquímicas, o quartzo é um dos minerais quimicamente mais puros conhecidos na natureza, sendo composto por 46,751 % de silício e 53,249 % de oxigênio (Fron del, 1962). As impurezas químicas encontradas nesse mineral são na maioria das vezes da ordem de ppm a ppb. Por isso, são necessários métodos analíticos complicados e de grande precisão para conseguir identificar as impurezas dos minerais de sílica, o que torna sempre difícil e onerosa qualquer pesquisa nesse sentido.

Dados de Fron del (1962) indicam que as impurezas químicas mais frequentes no quartzo são Al, Fe, Na, K, Li, Mn e Ti, às quais podem ocorrer em proporções da ordem de 0,0X % até alguns ppm. Além desses elementos, ocorrem ainda na forma de traços (ppm ou ppb) H, Ag, Ca, Cr, Cu, Mg, Ni, Sn, Co, Zn, Cd, Sb, Mo, Cb, Ta, Rb, Ge, Ga, Tl, Sc, Cs e terras raras.

Desde a primeira análise química feita em quartzo por Bergman em 1779, constatou-se que o Al é a impureza química mais frequentemente incorporada a esse mineral, podendo ocorrer em teores que variam desde <13 ppm até 15.000 ppm (Fronde, 1962; Smith & Steele, 1984, citado em Heaney, 1994). Alguns pesquisadores inclusive relacionaram o teor de Al no quartzo com a temperatura de cristalização desse mineral, utilizando esse íon como um geotermômetro (Dennen *et al.*, 1970; Dennen & Blackburn, 1970; Perry Jr., 1971). Contudo, estudos posteriores demonstraram que esse elemento químico não deve ser utilizado como um geotermômetro para o quartzo, uma vez que a sua concentração em diferentes ambientes geológicos não mostra um padrão muito homogêneo (Scotford, 1975; Heaney, 1994).

Para a determinação da composição química da ágata, quartzo incolor e ametista presentes nos geodos estudados, inicialmente foram feitos alguns testes utilizando microsonda eletrônica, a fim de identificar e quantificar o Al e o Fe, que são as impurezas químicas mais abundantes nesses minerais. O objetivo era verificar uma possível relação do teor desses elementos com a cor do quartzo, bem como a concentração desses elementos nos diferentes setores coloridos da ametista. Essas análises no entanto, não forneceram resultados satisfatórios, devido às limitações do equipamento em identificar elementos que ocorram em proporções inferiores a 1%.

As fases silicosas foram analisadas também através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), espectrometria por emissão de plasma (ICP), análise instrumental por ativação de nêutrons (INAA) e espectrofotometria de absorção atômica, para obtenção de dados quantitativos das impurezas do quartzo. Estas técnicas são mais sensíveis para os elementos traços não permitindo, no entanto, análises pontuais. Os resultados obtidos por FRX são semiquantitativos, sendo fornecidos por meio de curvas analíticas aplicadas aos picos de radiação registrados em cada amostra, uma vez que não se dispunha de padrões de comparação. Os resultados dessas análises são mostrados nas Tabelas 24 e 25, onde observa-se que a presença dos elementos traços é registrada (tr) mas não é quantificada. A Tabela 26 mostra os resultados das análises obtidas por ICP e INAA, enquanto a Tabela 27 mostra os teores de cinco elementos químicos analisados em cristais de ametista por meio de espectrofotometria de absorção atômica.

Amostras ⇒ Elementos ↓	N 11-3			N 12-C1			N 15-5			N 16-23		
	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am
SiO₂	99,37	99,67	99,8	99,24	99,36	99,53	98,06	99,44	99,66	99,06	99,56	99,70
Al₂O₃	---	0,28	tr	---	---	---	0,38	---	---	---	---	---
Fe₂O₃	0,13	tr	tr	tr	0,09	tr	0,11	tr	tr	0,40	tr	---
MnO	tr	---	---	0,11	---	---	---	---	---	---	---	---
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CaO	0,44	tr	0,39	0,45	0,55	0,48	0,48	0,58	0,34	0,55	0,44	0,30
Na₂O	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	---	---	---
K₂O	tr	---	tr	tr	---	---	0,14	---	---	tr	tr	tr
TiO₂	---	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	---
P₂O₅	0,07	0,05	0,01	0,19	tr	tr	0,81	tr	tr	tr	tr	tr
Total	100,0	100,00	100,20	99,99	100,00	100,01	99,98	100,02	100,00	100,01	100,00	100,00
Ni	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Cu	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Zn	tr	tr	tr	tr	tr	---	tr	---	tr	tr	tr	tr
Ag	---	tr	---	---	---	tr	---	---	---	---	---	---
Ba	---	tr	tr	tr	tr	---	tr	---	---	tr	---	---
Rh	---	---	---	tr	---	---	---	---	tr	---	---	---
Sb	---	---	---	tr	---	---	tr	---	tr	tr	tr	tr
Sm	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	---	---
Hg	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	---	---
S	---	---	---	---	---	---	---	---	tr	---	---	---
Gd	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	tr
Bi	---	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	---
B	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabela 24 – Composição química semiquantitativa dos minerais de sílica cristalizados no interior de geodos da região do Alto Uruguai (RS), obtida através de análises por Fluorescência de raios X. Ag=ágata; Qz=quartzo incolor; Am=ametista. --- não detectado pelo método.

Amostras ⇒ Elementos ↓	N 22-3			N 26-14			N 30-10-7			N 34-10-24		
	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am
SiO₂	99,2	99,59	98,3	99,32	98,75	99,60	99,32	98,55	99,47	99,00	98,86	98,93
Al₂O₃	tr	tr	tr	---	0,29	tr	tr	0,25	tr	tr	0,51	0,50
Fe₂O₃	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,30	---	tr
MnO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CaO	0,5	0,42	0,4	0,46	0,50	---	0,45	0,36	0,43	0,43	0,35	0,41
Na₂O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
K₂O	tr	tr	tr	---	tr	---	tr	---	---	tr	---	---
TiO₂	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
P₂O₅	0,3	tr	tr	0,22	0,47	tr	0,23	0,84	0,10	0,26	0,16	tr
Total	100,0 0	100,01	98,70	100,00	100,01	99,60	100,00	100,00	100,00	99,99	99,88	99,84
Ni	tr	tr	tr	tr	tr	---	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Cu	tr	tr	tr	tr	tr	---	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Zn	---	tr	tr	tr	tr	---	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Ag	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	---	---
Ba	---	---	---	---	tr	---	---	tr	tr	---	---	---
Rh	---	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---	tr
Sb	---	---	---	---	---	---	tr	tr	tr	---	---	tr
Sm	---	tr	---	---	---	---	---	tr	---	---	---	---
Hg	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
S	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Gd	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Bi	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
B	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabela 25 – Composição química semiquantitativa dos minerais de sílica cristalizados no interior de geodos da região do Alto Uruguai (RS), obtida através de análises por Fluorescência de raios X. Ag=ágata; Qz=quartzo incolor; Am=ametista; --- não detectado pelo método.

Amostras ⇒ Elementos ↓	N 16-50			N 22-3			N 27-1			N 31-15-2			N 36
	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Ag	Qz	Am	Qzr
SiO ₂	98,06	98,30	99,1	98,39	99,75	98,31	98,07	100,28	99,76	98,31	99,10	98,83	99,41
Al ₂ O ₃	0,58	0,93	0,49	0,67	0,05	0,63	0,60	0,05	0,08	0,63	0,41	0,70	0,44
Fe ₂ O ₃	0,11	0,10	0,09	0,06	0,02	0,07	0,03	< 0,01	< 0,01	0,07	0,01	0,11	0,02
MnO	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
MgO	0,02	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	0,02	0,02	< 0,01	< 0,01	0,02	0,02	0,05	0,02
CaO	0,06	0,02	< 0,01	0,08	0,02	0,14	0,05	0,01	< 0,01	0,14	0,02	0,18	0,08
Na ₂ O	0,08	0,08	0,05	0,07	0,04	0,08	0,09	0,02	0,02	0,08	0,04	0,09	0,04
K ₂ O	0,06	0,09	0,02	0,06	0,03	0,06	0,02	0,01	0,02	0,06	0,02	0,06	0,03
TiO ₂	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
P ₂ O ₅	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01
LOI	1,02	0,51	0,31	0,74	0,14	0,87	1,13	0,14	0,10	0,87	0,09	0,08	0,14
Total	100,02	100,06	100,07	100,14	100,07	100,22	100,05	100,56	100,03	100,22	99,71	100,14	100,19
Ba	17	21	18	21	29	24	15	30	4	24	12	27	17
Sr	2	< 1	2	3	< 1	2	2	< 1	< 1	2	< 1	3	3
Y	4	3	3	4	3	4	4	3	3	4	3	5	3
Sc	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Zr	16	15	16	16	15	16	13	14	14	16	17	20	16
Be	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cu	3	2	3	3	2	3	8	< 2	3	2	2	4	9
Pb	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5
Zn	3	2	2	1	4	3	3	< 2	< 2	5	2	2	2
Ag	< 0,4	0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Co	< 1	< 1	< 1	1	< 1	1	2	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Sb	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	< 0,2	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Li	2	< 1	2	7	< 1	< 1	2	< 1	< 1	14	2	< 1	7
Sc	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	< 0,1	< 0,1	0,3	0,2	0,3	0,2
La	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	< 0,2	< 0,2	0,8	0,8	0,4	0,4	< 0,2
Sm	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Yb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tabela 26 – Composição química dos minerais de sílica cristalizados em geodos da região do Alto Uruguai (RS). Análises por ICP e INAA. Elementos maiores em %; traços em ppm. Ag=ágata; Qz=quartzo incolor; Am=ametista. < = abaixo do limite de detecção. LOI = perda ao fogo.

Amostras representativas das fases minerais tardias, representadas por calcita, gipsita e barita, foram analisadas por FRX, obtendo-se resultados semiquantitativos para os elementos mais abundantes. Nesse caso, a presença de elementos traços é apenas registrada pelo equipamento, o qual, entretanto, não fornece os teores correspondentes. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 28, 29 e 30.

Em todas as fases minerais presentes no geodos foram feitas ainda análises por espectroscopia no Infravermelho, a fim de complementar as informações obtidas através das outras técnicas.

8.1 MINERAIS DO GRUPO DA SÍLICA

Os resultados analíticos expressos nas Tabelas 24, 25, 26 e 27 indicam que os elementos químicos mais comuns que ocorrem nos minerais de sílica presentes nos geodos da região do Alto Uruguai (RS) são Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Ti e P. Estas impurezas ocorrem em teores muito pequenos, geralmente inferiores a 1%, podendo chegar a valores de 0,01% ou menos. Estes resultados concordam de um modo geral com os dados analíticos apresentados na literatura para o quartzo e ametista (Fron del, 1962; Dennen, 1964; Flörke *et al.*, 1982; Pasquali *et al.*, 1993; Cassini & Costa, 1994). O Mn, cuja presença é citada em Fron del (1962) só foi detectado por fluorescência de raios X em uma amostra de ágata (amostra N12-C1 - Tabela 24). Não foram encontrados registros de P em ametista de outros locais. A presença desse elemento nos minerais de sílica estudados é uma questão que deverá ser abordada futuramente, tendo em vista as observações de Mysen (1998) de que o P exerce uma grande influência nas propriedades físicas e químicas de magmas, de fluidos e de minerais. Em quantidades menores, geralmente da ordem de ppm, podem ocorrer Ba, Y, Zr, Cu e Li. Outros elementos químicos identificados em algumas das amostras analisadas são Sr, Sc, Be, Pb, Zn, Ni, Ag, Co, Cr, Sb, La, Sm, Yb, Rh, Hg, S, Gd, Bi, e B.

Dados químicos de ametista de depósitos brasileiros são muito raros na literatura, obtendo-se somente os mostrados nas Tabelas 31 e 32. A Tabela 31 mostra a composição química de 4 cristais de ametista do Rio Grande do Sul, determinada por Pasquali *et al.* (1993), sendo duas amostras de Morro Cristal (proximidades de Caxias do Sul) e duas de Ametista do Sul. Observam-se os mesmos elementos químicos relacionados nas Tabelas 26 e 27, porém com teores um pouco mais baixos.

ELEMENTOS QUÍMICOS	A M O S T R A S				
	N12-A5	N14-B	N15-5	N21D	N31-9-3
Al	0,25	0,29	0,18	0,27	0,63
Fe	0,015	0,015	0,031	0,012	0,035
Na	0,01	0,01	0,01	0,01	0,014
K	0,039	0,0052	0,0042	0,0041	0,0055
Li	nd	nd	nd	nd	0,0221

Tabela 27 - Principais impurezas químicas (% em peso) de cristais de ametista da região do Alto Uruguai (RS), obtida por espectrofotometria de absorção atômica.

ELEMENTOS QUÍMICOS	A M O S T R A S		
	C-01	C-02	C-03
CaO	55,15	54,46	54,92
CO ₂	44,19	44,89	44,42
MgO	0,18	0,40	0,41
MnO	0,08	0,10	0,12
Total	99,60	99,85	99,87
Fe	tr	tr	---
Sr	tr	---	tr
Ba	tr	tr	tr

Tabela 28 - Composição química de amostras representativas de calcita da região do Alto Uruguai (RS) obtidas por FRX (% em peso). tr= traços; --- = não detectado.

ELEMENTOS QUÍMICOS	AMOSTRAS		
	G-01	G-02	G-03
SO ₃	43,75	44,86	45,46
CaO	32,52	32,41	32,55
H ₂ O	22,64	20,80	19,73
SiO ₂	0,04	1,14	0,52
MgO	0,78	0,54	0,98
K ₂ O	0,22	0,20	0,23
Total	99,95	99,95	99,47
Al	tr	tr	---
Fe	tr	tr	tr
Ti	tr	tr	tr
Sr	tr	tr	tr
Ba	tr	---	tr
Ni	tr	tr	tr
Cu	tr	tr	tr
Zn	tr	---	tr

Tabela 29 - Composição química de amostras representativas de gipsita (variedade selenita) da região do Alto Uruguai (RS), obtida por meio de FRX (% em peso). Teor de água obtido por perda ao fogo; tr=traços; --- =não detectado.

ELEMENTOS QUÍMICOS	AMOSTRAS		
	B-01	B-02	B-06
SO ₃	34,50	22,94	21,84
BaO	65,21	72,87	70,39
CaO	0,22	0,61	2,50
SiO ₂	0,48	1,57	4,22
Al ₂ O ₃	0,14	1,84	0,11
SrO	0,16	0,45	0,55
P ₂ O ₅	tr	0,38	0,38
Total	100,71	100,66	99,99
Fe	tr	tr	tr
Mn	tr	tr	tr
K	tr	---	---
Pb	---	tr	---
Ni	tr	tr	tr
Cu	tr	tr	tr
Zn	tr	---	tr
Bi	tr	tr	---

Tabela 30 - Composição química de amostras representativas de barita da região do Alto Uruguai (RS), obtida por meio de FRX (% em peso). tr=traços; --- =não detectado

AMOSTRAS ⇒				
ELEMENTOS ↓	MC-1	MC - 3	SG - 2	SG - 3
Fe	9,94	59,30	14,24	28,32
Al	25,16	14,06	10,09	15,82
Na	18,72	20,68	14,57	15,13
K	20,25	28,81	5,90	7,08
Ca	28,52	108,18	1,21	2,67
Mg	0,08	0,82	0,13	0,36
Mn	0,30	0,62	0,10	0,18
L1	1,62	1,45	0,50	1,60

Tabela 31 - Composição química (em ppm) de cristais de ametista do Rio Grande do Sul, obtida por Pasqualini *et al.* (1993) por espectrofotometria de absorção atômica. MC=Morro Cristal (RS); SG=São Gabriel (Ametista do Sul, RS)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Mn	Co	V	Cl
99,1 a 99,35 %	0,12%	0,28%	0,10%	0,14%	29 ppm	46 ppm	22 ppm

Tabela 32 - Composição química da ametista de Pau D'Arco (PA), obtida por Cassini & Costa (1994).

A Tabela 32 mostra a composição química obtida por Cassini & Costa (1994) para a ametista de Pau D'Arco (PA), com teores de Al, Fe e Ti diferentes dos encontrados na ametista estudada nesta pesquisa.

Até hoje existem controvérsias sobre a posição ocupada pelo Al na estrutura do quartzo e qual sua relação com os demais elementos químicos. A teoria mais utilizada na literatura é que esse elemento, que geralmente ocorre como Al^{+3} , substitua o Si^{+4} na rede cristalina do quartzo. A entrada de Al^{+3} substituindo um elemento tetravalente, envolve a compatibilidade entre os seus raios iônicos e uma compensação de valência. Segundo Frondel (1962), os raios iônicos desses dois elementos são próximos o bastante para permitir a substituição, e a compensação no balanço das cargas elétricas seria feita pela entrada de pequenas quantidades de elementos alcalinos monovalentes, como Li ou Na (ou ambos) e eventualmente Mg, em posições intersticiais na estrutura cristalina dos minerais de sílica.

Segundo Heaney (1994), além do Al^{+3} , o Fe^{+3} também poderia substituir o Si e para compensar o balanço de carga resultante dessa substituição, Na, K e Li geralmente são incorporados ao quartzo. Dessa forma, a relação entre o conteúdo de Al+Fe e de Li+Na+K deve ser de 1:1 (Graetsch *et al.*, 1987, citado em Heaney, 1994). Na maioria das vezes não se verifica esta relação, porque parte do ferro identificado, pode estar em canais estruturais do quartzo e não substituindo o Si, conforme descrito por Cox (1976) e Cohen (1985), citados em Fischer (1999), ou ainda porque H intersticial pode estar contribuindo para o balanço da carga elétrica desse mineral (Kronenberg, 1994).

A Figura 28 mostra dois gráficos, onde foram correlacionados Al x Na+K+Li (gráfico A) e Al+Fe x Na+K+Li (gráfico B). No primeiro caso observa-se uma correlação positiva do Al com os elementos alcalinos monovalentes; já no segundo gráfico, é possível observar uma correlação positiva bem mais linear entre a soma de Al e Fe com a soma dos elementos alcalinos, indicando assim que a presença dos álcalis está relacionada à compensações de carga não só do Al, mas também do Fe, e que pelo menos uma parte significativa dos íons Fe são substitucionais na estrutura do quartzo. Nos dois gráficos foram diferenciados os resultados obtidos por ICP e INAA, daqueles obtidos por absorção atômica, tendo em vista que estas análises fornecem resultados diferentes. Os resultados das análises por ICP e INAA são expressos em porcentagem de óxidos dos elementos, enquanto que na espectrofotometria por absorção atômica são quantificados os elementos químicos.

Figura 28 - Relação entre Al x Na+K+Li (gráfico A) e Al+Fe x Na+K+Li (gráfico B) dos minerais de sílica da região do Alto Uruguai (RS), mostrando a correlação positiva entre os elementos trivalentes e os monovalentes e destacando a correlação mais linear no gráfico B, indicando uma compensação de carga elétrica dos elementos alcalinos em relação ao Fe e Al. Resultados obtidos por ICP e INAA (em % em peso de óxidos): ○ = ágata; □ = quartzo incolor; ■ = ametista; △ = quartzo róseo.

Resultados obtidos por absorção atômica (% em peso por elemento): + = ametista. Estes resultados não apresentam a mesma linearidade que os demais

Observa-se na Figura 28 que nas amostras de ametista analisadas por absorção atômica a relação linear não é tão evidente nos dois gráficos e que elas formam um conjunto diferenciado, com teores de álcalis inferiores às demais amostras.

Flörke *et al.* (1982) citam ainda o Mg e o Ca como compensadores de carga do Al e Fe, e Stravov *et al.* (1978), citado em Pasquali *et al.* (1993), correlacionam a presença de Rb e Cs, além do Li, Na e K com a concentração de Al no quartzo. Essas hipóteses não foram testadas no decorrer desta pesquisa, pelo fato de Rb e Cs estarem ausentes, enquanto o Mg e Ca só foram detectados em algumas amostras.

Observa-se ainda nos gráficos da Figura 28, que as amostras de ágata formam uma população distinta, com teores de Al+Fe e álcalis sempre muito próximos, enquanto que as amostras de quartzo incolor e ametista não apresentam nenhuma relação quanto ao conteúdo desses elementos químicos.

Segundo Frondel (1962), o teor de ferro na ametista deve ser sempre superior ao encontrado em quartzo incolor, tendo em vista que esse elemento químico seria o agente corante dessa variedade de quartzo. No entanto, os resultados analíticos obtidos nesta pesquisa, não são concordantes com essa observação. Na Tabela 33 estão colocados os teores de Fe obtidos por espectrofotometria de absorção atômica em cinco amostras de ametista, classificadas quanto à intensidade da cor; e na Tabela 34, os teores de Fe_2O_3 obtidos em amostras de quartzo incolor e ametista associada de diferentes geodos, obtidos por ICP e INAA, onde a ametista também está classificada pela intensidade da cor. Analisando-se as duas tabelas, observa-se que embora existam amostras em que o teor de ferro é maior na ametista do que no quartzo incolor, existem outras em que essa relação não ocorre. Na amostra N21-7, cuja ametista é de cor extra, o teor de Fe_2O_3 está abaixo do limite de detecção do método ($<0,010\%$), enquanto que na amostra N22-3, cuja ametista é de cor muito clara o teor de Fe_2O_3 é de $0,020\%$. Ainda, a amostra N31-9-5 (ametista muito clara - Tabela 33) possui um teor de ferro superior às demais amostras de ametista relacionadas nessa tabela, que tem tonalidades de cor violeta mais intensas. Estas observações estão de acordo com as modernas teorias sobre a causa da cor de ametista, que relacionam a presença da cor e sua distribuição neste mineral com uma valência especial do ferro (Fe^{+4}) e não com o teor com que este elemento ocorre no quartzo.

O quartzo róseo, tem as mesmas impurezas químicas que as demais fases silicosas (Tabela 26). O teor de Mn, que poderia ser responsável pela sua cor (Frondel, 1962), não ocorre ou está abaixo do limite de detecção do método ($< 0,01\%$).

AMOSTRAS	COR	TEOR DE FERRO EM %
N15-5-3	Violeta forte	0,031
N12-A5-1	Violeta média	0,015
N14-B-2	Violeta média	0,015
N21-D-1	Violeta média	0,012
N31-9-5	Violeta muito clara	0,035

Tabela 33 - Teor de ferro (obtido por absorção atômica) em cristais de ametista com diferentes intensidades de cor, provenientes da região do Alto Uruguai (RS)

AMOSTRAS		COR	TEOR DE Fe_2O_3 EM %
N27-1	Qz	Incolor	< 0,010
	Am	Violeta extra	< 0,010
N16-50	Qz	Incolor	0,010
	Am	Violeta forte	0,090
N31-15	Qz	Incolor	0,010
	Am	Violeta média	0,110
N22-3	Qz	Incolor	0,020
	Am	Violeta muito clara	0,020

Tabela 34 - Teor de Fe_2O_3 (obtido por ICP e INAA) em quartzo e ametista com diferentes intensidades de cor, provenientes da região do Alto Uruguai (RS)

Segundo Frondel (1962) e Kronenberg (1994), o hidrogênio presente no quartzo pode atuar também como compensador de carga na troca iônica de Al e Fe por Si. Ainda, segundo Kronenberg (1994), pode haver H aderido nos planos superficiais dos cristais de quartzo, bem como em defeitos estruturais, ou então no interior da estrutura cristalina desse mineral. A identificação de H nos minerais de sílica é feita por meio de espectroscopia no infravermelho. Íons $(\text{OH})^-$ isolados aparecem como uma vibração muito fraca no intervalo aproximado de 3.735 a 3.756 cm^{-1} , enquanto que íons $(\text{OH})^-$ ligados a moléculas de água, produzem vibrações fracas a médias em torno de 1.630 cm^{-1} (Kronenberg, 1994).

A Figura 29 mostra três espectros de absorção no infravermelho obtidos em ágata, quartzo incolor e ametista, representativos de várias análises efetuadas nos minerais de sílica da região estudada, que estão de acordo com as observações de Kronenberg (1994). Observa-se nos três espectros dessa figura, uma fraca vibração no intervalo em torno de 3.750 cm^{-1} , e também que esta vibração é mais intensa na amostra de ágata e mais atenuada no quartzo incolor e na ametista.

Segundo Kronenberg (1994) o teor de H em quartzo microcristalino (quartzo fino e calcedônia) é da ordem de 1 a 2% em peso, devido à incorporação de água molecular durante o seu crescimento. A água incorporada no quartzo microcristalino, no entanto, pode existir tanto na forma de água molecular, como formando ligações com o silício, constituindo grupos denominados de silanole (SiOH) (Graetch *et al.*, 1985). Já em quartzo macrocristalino, o teor de H é bem menor, variando de 10^1 a 10^5 ppm, o que explica a menor intensidade de vibração desse elemento conforme observado nos gráficos da Figura 29. Pequenos picos de absorção também estão presentes na região em torno de 1.600 cm^{-1} , representando, segundo Kronenberg (1994), íons $(\text{OH})^-$ ligados à moléculas de água.

Os espectros mostram também a presença dos picos de absorção atribuídos ao radical silicato, conforme apresentado por Gadsden (1975) para o quartzo α , entre os quais podem ser observadas as vibrações em torno de 1.200 a 1.100 cm^{-1} , 800 a 770 cm^{-1} (duplo), 700 cm^{-1} e 550 a 450 cm^{-1} . Pequenos picos observados em torno de 1.800 cm^{-1} são absorções de moléculas de CO_3 (Farmer, 1974; Gadsden, 1975) e possivelmente correspondam a inclusões microscópicas de fases carbonáticas nos minerais de sílica, não identificadas sob lupa binocular, quando as amostras foram preparadas para as análises.

Figura 29 - Espectros de absorção no infravermelho representativos da sequência de cristalização “Ágata - Quartzo incolor – Ametista” de um geodo (Amostra N22-3) da região do Alto Uruguai, RS.

8.2 MINERAIS TARDIOS

A Tabela 28 mostra a composição química de cristais representativos de calcita da região estudada, obtida por meio de fluorescência de raios X. Os resultados indicam que as amostras são praticamente puras, contendo teores baixos de Mg e Mn, além de Fe, Sr e Ba que ocorrem em teores abaixo do limite de detecção do aparelho, impossibilitando a quantificação dos elementos por essa técnica. O Mg pode substituir gradativamente o Ca na estrutura da calcita, formando a série isomorfa calcita-dolomita-magnesita (Chang et al. 1996). No entanto, o teor baixo desse elemento na calcita estudada, não permitiu a formação de uma nova fase mineral.

Os dados químicos obtidos para a calcita estão coerentes com os difratogramas de raios X obtidos (Figura 17), os quais indicaram tratar-se de uma calcita pura, isenta de impurezas de dolomita e/ou magnesita.

A Figura 30 mostra espectros de absorção no infravermelho de amostras de calcita, gipsita e barita da região do Alto Uruguai (RS). O gráfico para a calcita é representativo de vários espectros obtidos para esse mineral e que se mostraram sempre idênticos para cristais provenientes de diferentes garimpos. Neste espectro se destacam as absorções características da calcita, atribuídas às vibrações moleculares de CO_3 , representadas por um pico de maior absorção em torno de 1.420 cm^{-1} e picos menores em 2.500 cm^{-1} , 1.1800 cm^{-1} e $850\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, concordando com os resultados reportados por Caillère & Pobegui (1962), Gadsden (1975) e Chang *et al.* (1996).

A Tabela 29 mostra a composição química de cristais representativos de gipsita (variedade selenita) da região estudada, obtida por meio de fluorescência de raios X. Os resultados indicam que as amostras são bastante puras, contendo baixos teores de Si, Mg e K. Esses elementos químicos, embora reportados em várias análises disponíveis na literatura, geralmente não se incorporam à estrutura cristalina da gipsita, representando possivelmente contaminações por minúsculas inclusões cristalinas não identificáveis ao microscópio petrográfico (Chang *et al.* 1996). Além desses elementos, foram identificados Al, Fe, Ti, Sr, Ba, Ni, Cu e Zn, como elementos traços não quantificados pela metodologia de análise. Esses dados confirmam os resultados dos difratogramas de raios X obtidos para esse mineral (Figura 19), os quais indicaram tratar-se de uma gipsita pura.

N12 A – Ca
Calcita

G – 8
Gipsita

B – 5
Barita

Figura 30 – Espectros de absorção no infravermelho em cristais representativos de calcita, gipsita (variedade selenita) e barita da região do Alto Uruguai (RS).

O espectro de absorção no infravermelho representativo de várias análises de gipsita (Fig. 30), confirma os difratogramas de Raios-X e a composição química, pois indicam somente picos de absorção típicos para esse mineral (Caillère & Pobegui, 1962; Adler & Kerr, 1965; Gadsden, 1975). Observam-se picos característicos entre 3.500 e 3.700 cm^{-1} (duplo), 1.700 a 1.650 cm^{-1} (duplo), 1.200 a 1.100 cm^{-1} (duplo) e 700-500 cm^{-1} (triplo). Segundo Gadsden (1984), pequenas distorções no tetredro $(\text{SO}_4)^{-2}$ são responsáveis pela duplicidade dos picos no intervalo de 1.200 a 1.100 cm^{-1} e pelo aparecimento de três picos de absorção no intervalo 700-500 cm^{-1} .

A Tabela 30 mostra a composição química de cristais representativos de barita da região estudada, obtida por meio de fluorescência de raios X. Os resultados indicam que as amostras contém como impurezas, teores baixos de Ca, Si, Al, Sr e P além de Fe, Mn, K, Pb, Cu, Zn e Bi como elementos traços, concordando com os dados apresentados por Chang *et al.* (1996) para esse mineral. Segundo estes autores, Ca e Sr são elementos comuns na estrutura da barita, podendo inclusive formar séries isomorfas de barita com gipsita (CaSO_4) e celestita (SrSO_4). O Pb também pode se incorporar na estrutura da barita, constituindo outra série isomorfa desse mineral com anglesita (PbSO_4). Fe, Cu, Zn, K e Mn podem ocorrer substituindo o Ba ou formando moléculas isoladas de outros minerais com estrutura semelhante à da barita. Todos os elementos identificados como impurezas na barita ocorrem em proporções muito pequenas, confirmando os dados obtidos com os difratogramas de raios X (Figuras 22 e 23) que não acusaram a presença de nenhuma outra fase mineral além de barita.

O espectro de absorção no infravermelho de barita da Figura 30, representativo de várias análises realizadas, confirma os resultados de difratometria de raios X e de composição química, indicando somente picos de absorção típicos para esse mineral (Adler & Kerr, 1965; Gadsden, 1975). O pico mais característico situa-se no intervalo entre 1.100 e 1250 cm^{-1} , dividido em tres pontas. Esta separação em três picos pode ser atribuída a distorções do tetraedro $(\text{SO}_4)^{-2}$ na estrutura do mineral (Gadsden, 1975). Observa-se ainda uma pequena vibração a 980-990 cm^{-1} , caraterística para esse mineral. Outro pico de absorção bem evidente situa-se entre 600-650 cm^{-1} ; segundo observado por Nakamoto, citado em Gadsden (1975), a duplicidade dos picos nesse intervalo pode ser relacionada a vibrações de pares de moléculas. Observa-se ainda uma fraca absorção no intervalo de 2.100 e 3.500 cm^{-1} formando pequenas elevações no espectro, mas também consideradas características para essa fase mineral.

8.3 ANÁLISES ISOTÓPICAS

Buscando mais informações sobre os processos de mineralização, foram realizadas análises isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) em ágata, quartzo incolor e ametista coletadas ao longo de perfis na sequência de cristalização silicosa de 10 geodos, perfazendo um total de 30 amostras. Além disso, foram realizadas análises isotópicas de oxigênio em 5 amostras de calcita crescidas sobre os minerais de sílica desses geodos. Os resultados obtidos estão sumarizados nas Tabelas 35 e 36 e na Figura 31.

Na Tabela 35 observa-se que as medidas de $\delta^{18}\text{O}$ expressas segundo o padrão *SMOW* (*Standard Mean Ocean Water*) dos minerais de sílica variam entre +25,3 ‰ a +34,1 ‰. Nos gráficos da Figura 31, que mostram as diferenças de $\delta^{18}\text{O}$ nas diferentes fases minerais de cada geodo, observa-se que em cinco geodos ocorre um aumento nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ da ágata em relação ao quartzo incolor, seguido de uma diminuição desses valores na ametista. Em outras quatro amostras ocorre o contrário, ou seja $\delta^{18}\text{O}$ diminui da ágata em relação ao quartzo incolor e então aumenta em direção à ametista e em apenas uma amostra observa-se uma linearidade nessa variação, com o $\delta^{18}\text{O}$ diminuindo da ágata em direção à ametista.

Essas características determinadas nos geodos estudados, não estão de acordo com o modelo proposto por Harris (1989), para esses minerais. Este autor estudou seis geodos preenchidos por ágata e quartzo, provenientes de rochas vulcânicas de Karoo, Namíbia e registrou uma diferença sistemática entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ do quartzo macrocristalino em relação ao quartzo microcristalino, com exceção de uma amostra. As diferenças de $\delta^{18}\text{O}$ registradas por Harris (1989) são em média 3‰ menores para o quartzo em relação às camadas de ágata. Segundo este autor, estas diferenças estariam indicando variações de temperatura de cristalização, tendo sugerido valores entre 26 a 169°C para a temperatura de cristalização dos minerais de preenchimento dos geodos. Segundo este autor, o quartzo microcristalino teria cristalizado de um fluido líquido, enquanto que o quartzo macrocristalino teria sido depositado por um fluido no estado vapor, a partir de um processo de “*boiling*” ocorrido nas cavidades, sob temperaturas em torno de 120°C ou mais. Esse trabalho foi posteriormente criticado por Saunders (1990), que não encontrou evidências físicas, mineralógicas e texturais suficientes para explicar a ocorrência de “*boiling*” nesse ambiente de cristalização. Este autor reinterpretou os dados de Harris (1989), sugerindo temperaturas entre 39 e 85°C para a cristalização da ágata e do quartzo naqueles geodos.

Nº AMOSTRA	Ágata	Quartzo incolor	Ametista	Média
N 11-6	+29,9	+31,1	+29,2	+30,1
N 12-C1	+29,7	+31,9	+30,8	+30,8
N 15-4	+29,5	+28,8	+30,8	+29,7
N 16-23	+28,4	+25,3	+27,5	+27,1
N 21-D	+29,7	+34,1	+28,9	+31,0
N 22-3	+29,7	+30,6	+30,9	+30,4
N 26-14	+28,0	+31,7	+27,6	+29,1
N 27-1	+30,1	+26,6	+28,2	+28,3
N 30-10-7	+29,7	+27,0	+28,7	+28,5
N 34-10-24	+29,4	+28,2	+27,0	+28,2
Média ⇒	+29,42	+29,53	+28,96	+29,32

Tabela 35 - Valores de $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (SMOW) na sequência de cristalização ágata, quartzo incolor e ametista, em geodos de diferentes áreas de garimpo da região do Alto Uruguai (RS).

AMOSTRAS	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
N11-3 Ca	+25,88
N12A Ca	26,42
N14-24 Ca	+24,48
N26-14-Ca	+25,42
N26-23-Ca	+ 25,73
M É D I A ⇒	+25,59

Tabela 36 - Valores de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) em unidades per mil (‰) em cristais de calcita de diferentes áreas de garimpo da região do Alto Uruguai (RS).

Figura 31 – Variação de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) em unidades por mil (‰) em ágata (Ag), quartzo incolor (Qz) e ametista (Am) em geodos da região do Alto Uruguai (RS).

O “*boiling*” sugerido por Harris (1989) é um fenômeno importante em ambientes epitermais. No entanto, uma das feições que caracterizam o “*boiling*”, qual seja, a coexistência de inclusões monofásicas aquosas e bifásicas água/vapor (Roedder, 1984; Bodnar *et al.*, 1985), não foi encontrada nas amostras de quartzo incolor e ametista da região do Alto Uruguai.

A característica que mais chama a atenção nas amostras estudadas no decorrer desta pesquisa é que as medidas de $\delta^{18}\text{O}$ obtidas tanto para as fases minerais silicosas de cada geodo, bem como para os cristais de calcita tardias, mostram variações pouco significativas. Na Tabela 35, observa-se que as médias para cada um dos minerais apresenta valores muito próximos entre si (ágata=+29,42; quartzo incolor=+29,53; ametista=+28,96) e também muito próximos da média geral das 30 amostras analisadas (+29,32), que é também a média geral de cada geodo. O valor de $\delta^{18}\text{O}$ dos minerais de sílica depende da temperatura de cristalização e do valor de $\delta^{18}\text{O}$ do fluido mineralizante. A constância apresentada entre as razões isotópicas de oxigênio desses minerais de sílica, indica que eles cristalizaram em temperaturas bastante próximas, a partir de um fluido com $\delta^{18}\text{O}$ relativamente constante e em condições geológicas pouco variáveis. Esta observação está de acordo com a mineralogia dos geodos. A ágata, pelas teorias mais modernas, provavelmente se forma a partir de um gel, sendo portanto necessário um ambiente calmo para sua deposição, condição também necessária para o crescimento dos cristais euédricos da ametista.

A curva de fracionamento isotópico de oxigênio entre quartzo e água de Clayton *et al.* (1972), obtida através de análise experimental em laboratório, tem sido utilizada para calcular o valor de $\delta^{18}\text{O}$ de fluidos mineralizantes, conhecendo-se a temperatura de formação do depósito, ou para calcular a temperatura de cristalização de um depósito, a partir do $\delta^{18}\text{O}$ do fluido. A fórmula já simplificada que define esta curva é definida pela expressão:

$$10^3 \cdot \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{Q-W}} = 3,38 \cdot 10^6 / T^2 - 3,40$$

onde α é o fator de fracionamento isotópico, Q é quartzo, W é água e T a temperatura em graus Kelvin.

Para obter-se informações a respeito das características isotópicas do fluido que originou os minerais, foram coletadas amostras de água do interior de um geodo, dos

três principais rios que drenam a região (rio Uruguai, rio do Mel e rio da Várzea), bem como da fonte termal de Iraí, situada a cerca de 30 km das principais áreas de produção de ametista. Estas amostras foram então submetidas a análises químicas e de isótopos de oxigênio, com o objetivo de correlacionar essas propriedades nos diferentes ambientes de coleta e verificar possíveis relações entre o valor de $\delta^{18}\text{O}$ das águas meteóricas com a fonte termal de Iraí e com a água encontrada no interior dos geodos. Esperava-se com essas análises obter-se dados que indicassem se a água contida nos geodos representa resíduos do fluído original ou não, e se a água da fonte termal de Iraí tem alguma relação com os processo de mineralização. Infelizmente, até o momento em que encerramos este volume, não recebemos os resultados analíticos das amostras de água.

Para obter-se valores pelo menos aproximados da temperatura de deposição dos minerais de sílica dos geodos estudados, utilizou-se a fórmula de Clayton *et al.* (1972) com os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ da ágata, quartzo incolor e ametista assumindo-se $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ para o fluído original, sendo este o valor médio encontrado por Matsui *et al.* (1974) para água de geodos com ágata da região do Salto do Jacuí, RS. Dessa forma, obteve-se temperaturas de cristalização da ordem de 40 a 50^o C para os minerais de sílica, com as seguintes variações:

- a) Temperatura média para a ágata: 39,8^o C
- b) Temperatura média para o quartzo incolor: 42,5^o C
- c) Temperatura média para a ametista: 40,8^o C
- d) Menor temperatura calculada: 21^o C (quartzo incolor)
- e) Maior temperatura calculada: 61^o C (quartzo incolor)

Estes valores são apenas uma aproximação, obtidos a partir de dados de isótopos de oxigênio de água de geodos que, embora pertençam ao mesmo tipo de jazimento (geodo em basalto), estão situados a aproximadamente 250 km de distância da área estudada e têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ semelhantes aos da água meteórica atual (Matsui *et al.*, 1974). No entanto, os valores de temperaturas obtidos são consistentes com as temperaturas encontradas por Fallick *et al.* (1985) para ágatas em geodos da Escócia e para ágatas do Rio Grande do Sul (Fallick *et al.*, 1986).

Nos dois trabalhos de pesquisa acima citados, foram realizados estudos de fracionamento isotópico de oxigênio e de hidrogênio em ágata de geodos, tendo sido obtidas temperaturas de cristalização da ordem de 50^o C para as ágatas da Escócia e

temperaturas próximas a temperatura ambiente para as ágatas do Rio Grande do Sul. A partir da correlação de dados de fracionamento isotópico de hidrogênio das fases minerais estudadas e de H₂O contida no interior da ágata, Fallick *et al.* (1985) concluem que a água molecular desse mineral manteve as razões isotópicas de hidrogênio desde a época de sua deposição e que os fluidos que originaram as mineralizações tiveram contribuição de água meteórica. Harris (1989) estudando as rochas vulcânicas e geodos com ágata de Karro (Namíbia), estabeleceu que o $\delta^{18}\text{O}$ das atuais águas meteóricas, naquela região, não mudou significativamente desde a ruptura do Gondwana e separação dos continentes Africano e Sul Americano. Levando-se em conta essas observações e as características das inclusões fluidas da ametista estudada, que segundo Roedder (1984), indicam ter havido uma possível mistura de fluidos hidrotermais com água meteórica durante a cristalização, conclui-se que ao se utilizar na fórmula de fracionamento isotópico entre água e quartzo de Clayton *et al.* (1972) o valor de $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ de Matsui *et al.* (1974), que é semelhante ao $\delta^{18}\text{O}$ das atuais águas meteóricas, aplica-se uma aproximação para o valor da razão isotópica do fluido original que não deve estar muito distante da realidade.

A fórmula de calibração de fracionamento isotópico de oxigênio entre calcita e água de Friedman & O'Neil (1977), citado em Field & Fife (1985) têm a seguinte expressão:

$$10^3 \cdot \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{Q-W}} = 2,78 (10^6 / T^2) - 2,89$$

De modo análogo ao procedimento com os minerais de sílica, se aplicarmos nesta fórmula o valor médio de $\delta^{18}\text{O} = +26,07\text{‰}$ (SMOW) obtido para os cristais de calcita analisados e o valor de $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ para a água, obtém-se temperaturas de cristalização da ordem de 30⁰ C para esse mineral, confirmando tratar-se de uma fase mais tardia.

Considerando-se portanto os resultados das análises isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) dos minerais de sílica e da calcita e estabelecendo-se um valor aproximado de $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ para o fluido mineralizante, as temperaturas de cristalização obtidas para os minerais dos geodos, se situam em valores em torno de 30 a 50⁰ C.

CAPÍTULO 9 - ASPECTOS ECONÔMICOS

Svisero & Franco (1991) citam nove regiões do planeta que se destacam como grandes produtoras de gemas, denominadas de províncias gemológicas: Brasil, União Soviética, Estados Unidos, Índia, República de Malgaxe, Sri Lanka, Burma, Península da Indochina (Tailândia, Laos, Cambodja e Vietnã) e Austrália. O Brasil se destaca pela qualidade, variedade e dimensões dos minerais e também pela extensão territorial da produção, pois quase todos os estados produzem algum tipo de gema. De acordo com os autores acima citados, a província gemológica brasileira é uma extraordinária produtora de esmeralda, água-marinha, turmalina, topázio, morganita, heliodoro, ágata, crisoberilo, olho-de-gato, alexandrita, kunzita, hiddenita, granada, opala, ametista, citrino, morion, quartzo róseo, euclásio, fenacita, andaluzita e muitas outras gemas raras. Segundo Branco (1984), registram-se em nosso país a ocorrência dos maiores cristais de euclásio, olho-de-gato, kunzita, amazonita, água-marinha, citrino, ametista, ágata, topázio azul e morganita, geralmente de dimensões decimétricas a métricas. Embora não se disponha de dados conclusivos, pelo que foi levantado na literatura, acredita-se que os maiores cristais de gipsita, variedade selenita, conhecidos no mundo sejam os da jazida de Planalto, RS. O Brasil é também considerado o maior fornecedor de gemas de cor para o mercado internacional, respondendo por cerca de 60% da produção mundial. No entanto, pouco se conhece a respeito das características mineralógicas e geológicas de nossos depósitos de gemas, sendo a maior parte das jazidas descobertas ao acaso por garimpeiros, que têm cuidado também da exploração desses minerais (Svisero & Franco, 1991).

O Rio Grande do Sul é o segundo maior produtor e exportador brasileiro de gemas, ficando somente atrás de Minas Gerais (Souza, 1996). No mercado internacional de gemas, este Estado é conhecido como um importante produtor e exportador de ágata e ametista. De modo análogo a outras regiões do país, as jazidas são pouco conhecidas sob o ponto de vista geológico e mineralógico, tendo como consequência o baixo grau de aproveitamento econômico dos depósitos. O setor também se caracteriza pela exportação de grandes quantidades de pedra bruta e de produtos parcialmente elaborados, com baixo valor agregado (CIENTEC, 1995).

9.1 ASPECTOS DA PRODUÇÃO NA REGIÃO DO ALTO URUGUAI

Os garimpeiros que extraem os geodos com ametista na região do Alto Uruguai, diferem dos garimpeiros das demais regiões do Brasil, pois não são aventureiros que percorrem o país buscando as melhores jazidas para explorar. Os garimpeiros gaúchos são descendentes de imigrantes alemães, italianos e poloneses que nasceram e vivem na região e alternam as atividades mineiras com a agricultura de subsistência que mantêm em suas terras situadas próximas às jazidas de ametista.

Nos garimpos observa-se a seguinte relação de trabalho: existe o proprietário das terras, o dono do garimpo e o garimpeiro. O dono do garimpo é aquele que assume financeiramente os riscos da instalação de uma nova frente de trabalho ou "serviço", como é conhecido na região. Ele fornece os tratores ou os aluga para abrir as rampas de acesso à camada mineralizada, providencia a instalação elétrica, compressores de ar, martelos pneumáticos, explosivos e às vezes as ferramentas de uso do garimpeiro. O garimpeiro é aquele que realmente trabalha na abertura das galerias e na extração dos geodos, utilizando em geral suas ferramentas manuais e às vezes explosivos providenciados por ele mesmo. Nessa relação, na grande maioria das vezes o garimpeiro não tem vínculo empregatício nenhum com o dono do garimpo, recebendo apenas pelo que produz. O preço final dos geodos extraídos dependerá de um acordo entre o garimpeiro, o dono do garimpo e o comprador, mas obedece via de regra, valores de referência estabelecidos em função do tamanho do geodo e da qualidade das mineralizações, conforme tabela abaixo.

Qualidade do geodo	Valor em US\$ por kg
Extra	4,00 - 10,00
1ª qualidade	3,00 - 5,00
2ª qualidade	2,00 - 3,00
3ª qualidade	1,50 - 2,00

Tabela 37 - Valores de referência praticados na venda de geodos nos garimpos da região do Alto Uruguai, RS. Na prática, as vendas são feitas em reais.

Em média, o garimpeiro recebe 30 a 40% do valor de venda dos geodos extraídos da rocha, o dono do garimpo fica com mais 30 a 40% e o dono das terras com o percentual restante. É comum que o dono do garimpo seja também o proprietário das terras, somando-se assim os seus ganhos. É frequente também que o dono do garimpo compre os geodos produzidos e os revenda às firmas exportadoras; outras vezes, representantes das firmas comprem diretamente a mercadoria dos garimpeiros, ou ainda, esta operação é feita por intermediários, que comprem e estocam as mercadorias para revendê-las posteriormente em lotes. Raramente os compradores estrangeiros vão ao local dos garimpos para fazer seus negócios; geralmente eles comprem o material já classificado comercialmente diretamente das firmas exportadoras ou dos intermediários.

Uma característica observada nos garimpos é o baixo nível de aproveitamento das mineralizações. No rejeito podem ser encontradas amostras de belíssimos agregados mineralógicos que com certeza seriam apreciados por qualquer colecionador de minerais. No entanto, por desconhecimento ou por desinteresse, os garimpeiros jogam fora material que teria mercado certo em países do primeiro mundo onde colecionar minerais é um hábito comum. As vezes os mineradores sabem que muitos fragmentos de geodos jogados no rejeito poderiam ser aproveitados como peças de coleção, mas o custo envolvendo a coleta, armazenamento e embalagem desses minerais não compensa o preço de mercado, pois a margem de lucro é pequena. Como são em geral pessoas de pouco poder aquisitivo, interessa aos mineradores o retorno imediato do dinheiro investido na extração dos geodos e por isso só são aproveitados aqueles com mineralizações de grande procura no mercado. O que se observa é que não há uma mentalidade de aproveitamento total das mineralizações, com formação de estoque do material que hoje tem baixo valor comercial, mas que no futuro pode se tornar rentável. Alguns anos atrás, por exemplo, peças onde predominavam as mineralizações de calcita, não tinham mercado comprador certo e por isso eram jogadas fora. Hoje a situação se reverteu e devido à grande beleza e excepcionalidade das amostras, estas passaram a ser valorizadas no mercado internacional, sendo por isso extraídas e comercializadas pelos garimpeiros. Se algum garimpeiro ou comerciante tivesse estocado as inúmeras amostras que foram destruídas, teriam hoje uma fonte financeira segura e rentável.

Não existem na região, como em todo o Rio Grande do Sul, dados de cubagem desse bem mineral, uma vez que são pouquíssimas as pesquisas na área até o momento, visando a obtenção de dados quantitativos sobre as ocorrências de ametista. Como a atividade de extração na região é tipicamente garimpeira, praticamente não existem pedidos de pesquisa na área requeridos ao DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). Segundo a CIENTEC (1994), somente em 1986 surgem os primeiros dados a respeito da cubagem de jazidas, provenientes de dois relatórios de pedidos de pesquisa na região. Nesses relatórios são apresentados os seguintes teores médios: reserva medida de 42 toneladas de geodos por ha; reserva indicada de 21 toneladas de geodos por ha e reserva inferida de 5 toneladas de geodos por ha; não há referências sobre a qualidade das mineralizações.

A partir de 1989, atendendo dispositivo da Constituição de 1988, foi criado no Brasil o Regime de Permissão de Lavra Garimpeira. Nessa ocasião foi criada a Cooperativa de Garimpeiros do Médio Alto Uruguai (COOGAMAI) que assumiu a função de dar suporte legal aos mineradores junto aos órgãos de liberação e fiscalização das concessões, como DNPM e FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental). Isto se fez necessário, porque até então a atividade de extração de ametista na região não era legalizada. Esta cooperativa solicitou e recebeu do DNPM a permissão de lavra garimpeira na região do Alto Uruguai em 83 áreas de 200 ha cada uma, não se envolvendo porém com a prática comercial da compra e venda de ametista (CIENTEC, 1994); no entanto, os contratos entre os garimpeiros, donos de garimpos e proprietários de terra devem ser formalizados junto à Cooperativa, uma vez que é dela o direito minerário sobre as áreas. Como para as áreas sob regime de permissão de lavra não é exigida a cubagem das jazidas e faltam dados de pesquisa na região, desconhecem-se suas reais potencialidades em termos de produção de ametista e de outros minerais associados.

Não há na região do Alto Uruguai registros de quantificação da produção de ametista, sendo esta uma das informações mais difíceis de se obter, tanto junto aos garimpos como junto a comerciantes e indústrias. Em 1990 foram catalogados pelo 1º Distrito do DNPM de Porto Alegre, 328 frentes de lavra de ametista, onde trabalhavam aproximadamente 6.000 garimpeiros. Cada frente de lavra pode ser composta por várias galerias, observando-se durante os trabalhos de campo que em média cada garimpo tem de 5 a 10 túneis, podendo frequentemente ultrapassar este valor.

O número de frentes de lavra é variável, pois muitas são desativadas podendo ser retomadas após alguns anos. Além disso, novas frentes vão sendo exploradas, podendo ou não virem a constituir novos garimpos. Souza (1996) estimou que a produção mensal de geodos com ametista na região de Ametista do Sul era da ordem de 250 a 300 toneladas ao mês; este autor tomou como um valor médio US\$ 4,00 por quilo de pedra bruta vendida no garimpo, chegando então a um valor total de cerca de US\$ 1 milhão em pedras brutas extraídas ao mês. Segundo informações colhidas junto a garimpeiros e comerciantes, pode-se estimar que a produção seja de aproximadamente 20% de pedras de boa qualidade, 40% de pedras de qualidade média e 40% de baixa qualidade.

A produção e o comércio de ametista, no entanto, têm sofrido com a crise econômica nacional e internacional, observando-se uma significativa diminuição da atividade mineira nos últimos anos. Conforme dados levantados em um novo estudo feito pelo DNPM no início de 1994, haviam na região do Alto Uruguai cerca de 200 garimpos em atividade onde trabalhavam aproximadamente 5.000 garimpeiros (CIENTEC, 1994). Já dados mais recentes obtidos junto à COOGAMAI em dezembro de 1998, indicam que só nesse ano foram fechados 97 garimpos, não por serem improdutivos, mas devido ao baixo preço do produto praticado no mercado nacional e internacional e aos altos custos de manutenção dos mesmos. Nessa data estavam ainda em atividade 240 frentes de lavra, onde trabalham porém cerca de 1.700 garimpeiros, o que representa um contingente de apenas 28% do pessoal que trabalhava nessa atividade em 1990. Mesmo assim, segundo a COOGAMAI, a produção atual é ainda significativa, da ordem de 100 toneladas de pedras brutas ao mês; nesse montante predominam os geodos com ametista, mas estão incluídos também a produção de ágata, calcita e gipsita.

A nível internacional, no entanto, observa-se que os preços médios pagos pelos importadores vêm decrescendo desde 1988 (CIENTEC, 1994), o que faz com que o preço médio pago pela pedra no garimpo também tenha decaído. Segundo informações dos garimpeiros, a média situa-se hoje na faixa de US\$ 2,00 por quilo de pedra bruta vendida na mina, o que significa atualmente um total de aproximadamente US\$ 200.000,00 de faturamento ao mês. Embora o preço médio por quilo seja baixo, existe uma significativa variação nos valores praticados em função da qualidade das mineralizações e do tamanho dos geodos, havendo casos em que os valores pagos podem ser excepcionais. Como exemplo, citam-se dois casos: em novembro de 1998

foi extraído próximo à sede de Ametista do Sul um geodo com quase dois metros de comprimento e 700 kg de peso, que pela excelente qualidade dos cristais de ametista foi vendido no próprio garimpo por US\$ 20,000.00, o que representa quase US\$ 30.00 por quilo. Esse preço é excepcional, visto que mesmo as firmas que compram o material bruto e os revendem beneficiados ao mercado nacional e internacional, dificilmente chegam a comercializar o quilo de ametista por esse valor. Em 1991, um geodo com forma irregular (pouco comum na região), pesando aproximadamente 2.500 kg e preenchido com ametista de qualidade extra, foi exportado por US\$100,000.00.

Os geodos com gipsita, pela raridade da ocorrência e beleza dos cristais, são cotados separadamente. O preço praticado no garimpo é função do tamanho, limpidez e perfeição dos cristais, podendo variar desde US\$ 0.50 até US\$ 100.00 o kg. São relatados pelos garimpeiros casos excepcionais de cristais bem formados com 2 a 3 kg vendidos a colecionadores por até US\$ 1,000.00.

O mercado é francamente exportador, respondendo o comércio interno por cerca de 10% do total produzido. Atualmente é exportado ametista para mais de 20 países, mas historicamente os principais compradores são os Estados Unidos, a Alemanha e o Japão seguidos pela França, Itália, Suíça, Canadá, China, Tailândia, Coreia, Austrália, Índia e Espanha (CIENTEC, 1994; COOGAMAI, informação verbal).

Segundo informações obtidas junto à CECEX (Carteira de Comércio Exterior) do Ministério da Indústria, Comércio e Turismo, CIENTEC (1994) e Anuários Minerais Brasileiros publicados pelo DNPM, a exportação gaúcha de ametista em bruto durante a década de 90 tem ficado em uma média anual entre 700 e 800 toneladas, correspondendo a um faturamento da ordem de US\$ 3,0 a 3,5 milhões. Já as exportações de ametista trabalhada (pontas marteladas e principalmente geodos cortados e polidos) ficam em uma média de 400 a 500 toneladas ao ano, com um faturamento da ordem de US\$ 3,5 a 4,0 milhões. Isso representa uma participação de 75 a 80% das exportações brasileiras de ametista bruta e de 80 a 90% das exportações de ametista trabalhada (CIENTEC, 1994). Em termos de faturamento financeiro, essas exportações respondem por cerca de 65% da ametista bruta exportada pelo Brasil e 75% da ametista trabalhada, o que mostra a importância do setor de gemas para a economia do Rio Grande do Sul e do Brasil.

9.2 INDUSTRIALIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO

Como já citado anteriormente, a extração de ágata e ametista iniciou com a chegada dos imigrantes alemães que chegaram ao Rio Grande do Sul, no início do século XIX. O beneficiamento desses minerais e as primeiras exportações, tiveram sua origem nesses imigrantes e seus descendentes, que inicialmente eram garimpeiros e mais tarde instalaram indústrias (Agostini & Fiorentini, 1995). Estas firmas, no entanto, se organizaram como empresas industriais somente há cerca de trinta anos atrás, quando o país adotava programas de substituição às importações. As medidas protecionistas então vigentes, dificultaram porém a importação de equipamentos adequados para trabalhar nossas gemas, fazendo com que até hoje o Brasil apresente um grande atraso tecnológico no setor em relação a outros países, como os do oriente, por exemplo. Além disso, não interessava a países que dominavam a tecnologia de beneficiamento de ágata e ametista, como a Alemanha, perder sua hegemonia mundial transferindo conhecimentos técnicos para um país detentor da maior parte da matéria prima utilizada por sua indústria. Assim é que, apesar do volume de ágata e ametista produzido, a quantidade de material manufaturado é ainda muito reduzida quando comparada ao material bruto exportado. Além disso, o produto manufaturado é em geral de qualidade inferior, além de ser primitivo, repetitivo e produzido em condições de trabalho precárias em relação à saúde e segurança.

A maior variedade de produtos manufaturados é feita com ágata. Os geodos com ametista, dependendo do seu tamanho e da qualidade das mineralizações, têm na maioria das vezes somente dois destinos: são abertos ao meio e comercializados em bruto como peças de coleção ou de ornamentação; ou os geodos são destinados à extração dos cristais de ametista para lapidação. Geralmente a parte onde foi aberto o geodo é polida para realçar a cor e transparência dos cristais; fragmentos de geodos quebrados durante o transporte ou durante sua abertura, podem ser parcialmente polidos, servindo como encosto de livros ou de outros objetos. Fragmentos de cristais individuais, inteiros ou polidos, podem ser utilizados para fabricação de chaveiros ou pingentes; pedaços de geodos com ágata, quartzo incolor e ametista podem ser manufaturados na forma de chapas espessas polidas e com uma concavidade central, utilizadas como soboneteiras ou cinzeiros. A Fotografia 12 mostra geodos abertos ao meio e em exposição para comercialização em uma loja de Soledade, RS, dando uma idéia da quantidade e dimensões destas peças.

Fotografia 12 - Aspectos de beneficiamento e comércio da ametista. Geodos abertos expostos para comercialização. O geodo mais comprido que aparece na foto à esquerda tem 3,16 m e teve a ponta retirada para caber na loja. Firma *Irmãos Lodi*, Soledade, RS.

9.2.1 CLASSIFICAÇÃO COMERCIAL DA AMETISTA

O processo de classificação da ametista, embora feito de uma forma bastante empírica, segue uma determinada seqüência que é praticamente comum em todos os locais de produção e beneficiamento no Rio Grande do Sul. No entanto, observou-se que os padrões de classificação que determinam o destino dos geodos mineralizados com ametista - comercialização em bruto ou lapidada - podem ser bastante variáveis entre os vários empresários do setor.

No processo de classificação da ametista, são feitos em geral quatro tipos de observações:

1. Qualidade do geodo
2. Qualidade e variedade dos minerais de preenchimento dos geodos
3. Qualidade dos cristais de ametista
4. Qualidade das "pontas" dos cristais de ametista

1. Qualidade do geodo - a primeira classificação ocorre ainda no garimpo, antes da retirada do geodo da rocha encaixante. Conforme já descrito, para ter uma idéia do tamanho, variedade e cor dos cristais, bem como das dimensões da cavidade, o garimpeiro faz uma observação através de um pequeno orifício aberto no geodo. Essa classificação é muito precária, pois não permite uma completa avaliação do interior dos geodos. Nesse processo, peças pequenas em geral não são extraídas, a não ser que a mineralização seja de muito boa qualidade; já peças muito grandes, podem ser aproveitadas mesmo que a qualidade da mineralização seja baixa. Essa classificação é empírica e já nesse momento é muito influenciada por exigências do mercado consumidor, que que flutuam com o tempo e provocam um baixo aproveitamento das mineralizações, uma vez que o material que não tem mercado certo no momento, é desprezado.

Os geodos geralmente são comercializados em lotes, havendo uma mistura de peças boas com as de baixa qualidade. Geodos que nessa etapa de classificação são considerados especiais, seja pelo tamanho ou qualidade dos minerais, têm cotação própria e são vendidos às vezes já antes de serem extraídos da rocha.

Nas empresas beneficiadoras, as peças são abertas através de um corte realizado com martelo e talhadeira ou serra diamantada (Fotografia 13 C). Logo após, são submetidas à principal etapa de classificação, realizada por um pedrista já experiente e em sintonia com o mercado comprador. É nessa etapa que são

selecionadas as peças para comercialização em bruto e as que poderão ser desmontadas para extrair os cristais de ametista destinados à lapidação.

Na região do Alto Uruguai, são comuns os geodos tubulares com 1,0 a 1,5 metro de comprimento, que atingem por vezes até mais de 3,0 metros. Embora ocorram também peças menores, até centimétricas, as dimensões métricas são sempre mais valorizadas, principalmente quando forem peças mais regulares, com uma boa estética. Os geodos quando ramificados, têm uma boa aceitação no mercado, por produzirem formas diferentes, interessantes e exóticas. A porção externa do geodo, deve ser regular e homogênea; quando muito danificada ou então conter restos da rocha encaixante misturados ao material silicoso, têm o valor diminuído no mercado. O recobrimento com argila verde (celadonita), por ser característico dos geodos provenientes dessa região, é muito valorizado, aumentando o valor comercial dos geodos. No comércio é ainda avaliado o "casco" do geodo, que compreende toda a porção mais externa, a camada de ágata e a camada de quartzo incolor a esbranquiçado, denominado pelos garimpeiros e comerciantes de "sal". Se o "casco" for muito espesso, causa uma desvalorização da peça, uma vez que há um aumento no peso total do geodo causado pelo material que é indesejado tanto para lapidação como para ornamentação. Essa situação está exemplificada na Fotografia 4, onde observa-se um geodo com ametista de cor "super-extra" que por ter um "casco" muito espesso, tem sua classificação geral rebaixada para geodo de primeira qualidade.

Os critérios de classificação dos geodos estão resumidos na Tabela 38 .

CARACTERÍSTICAS	ASPECTOS POSITIVOS	ASPECTOS NEGATIVOS
TAMANHO	- Acima de 1,0 m	- Centimétrico
FORMAS	- Regulares - Exóticas	- Irregulares
ASPECTO EXTERNO	- Regular e homogêneo - Camada de argila verde	- Irregular
"CASCO"	- Pouco espesso - Regular	- Muito espesso - Irregular

Tabela 38 - Critérios de classificação dos geodos mineralizados com ametista.

A

B

C

Fotografia 13 - Aspectos de beneficiamento e comércio da ametista.

A - Martelamento da ametista, preparando-a para a lapidação.

B - Seleção de quartzo citrino (ametista tratada) pela cor.

Firma *Irmãos Bortoluzzi*, Iraí, RS.

C - Corte de um geodo de ametista com serra diamantada.

Firma *Irmãos Lodi*, Ametista do Sul, RS.

2. Qualidade dos minerais de preenchimento dos geodos - na seqüência de preenchimento dos geodos - ágata, quartzo incolor e ametista - o desenvolvimento relativo de cada uma dessas fases minerais é fator importante na classificação final das peças. É sempre desejável uma quantidade relativa maior de ametista, que embeleze a amostra bruta ou produza uma boa quantidade de pedras lapidáveis. Na região do Alto Uruguai em geral a camada de ágata é pouco desenvolvida; no entanto, camadas espessas de ágata com cores vivas e marcantes, poderão resultar em um melhor efeito visual, contribuindo para valorizar a amostra. Já camadas mais espessas de ágata de baixa qualidade, desvalorizam todo o conjunto. O quartzo "sal" sempre desvaloriza o geodo, sendo desejável camadas pouco espessas, ou a sua ausência.

A presença de outros minerais crescidos sobre a ametista – calcita, gipsita, quartzo incolor e calcedônia - pode produzir agregados mineralógicos exóticos de grande beleza, o que torna certas peças excepcionais que em geral fogem da classificação tradicional, não tendo cotação fixa. Por vezes, os cristais de ametista podem estar cobertos por uma fina película de quartzo finamente cristalizado, ou calcedônia, o que pode dificultar a visualização da cor e da limpidez dos cristais e influi no seu aproveitamento como gema lapidável; no entanto, pode também produzir uma aparência interessante e incomum, tornando os cristais atraentes como peças de coleção ou para ornamentação.

Os critérios utilizados para classificação dos minerais nos geodos de ametista, estão sumarizados na Tabela 39.

MINERALIZAÇÕES	ASPECTOS POSITIVOS	ASPECTOS NEGATIVOS
CALCEDÔNIA/ÁGATA	- Camada fina - Camada espessa de boa qualidade	- Camada espessa de baixa qualidade
QUARTZO "SAL"	- Ausência - Camada fina	- Camada espessa
AMETISTA	- Camadas espessas - Cristais bem desenvolvidos	- Camadas finas - Cristais muito pequenos
OUTROS MINERAIS	- Agregados exóticos	- Em recobrimentos mal cristalizados

Tabela 39 - Classificação dos geodos quanto à qualidade dos minerais.

3. Qualidade dos cristais de ametista - A análise mais apurada dos cristais de ametista presentes no geodo, é um dos principais parâmetros que vai determinar o aproveitamento final do mesmo - se comercializado em peças brutas ou destinado à lapidação. As peças com ametista lapidável são desmontadas para separar os cristais de boa qualidade; esta operação é denominada comumente pelos empresários e garimpeiros de "debulhar o geodo".

A análise da cor é uma das observações mais importantes, pois influencia tanto na beleza do geodo em bruto, como da gema lapidada. A cor da ametista na região estudada, varia desde violeta muito escuro até quase incolor, passando por várias tonalidades. Não existe um padrão único de classificação da cor para a ametista, constatando-se que os vários comerciantes têm cada um a sua própria classificação. Dentre as várias classificações existentes, verificou-se que o mais comum é a ametista ser dividida em cinco grupos de cores, que abrangem a grande maioria do material comercializado: extra, forte, média, clara, muito clara, como mostrado na Fotografia 6. Observou-se que alguns comerciantes utilizam ainda outros intervalos como quarta qualidade, quinta qualidade, etc., e que cristais de cor excepcional podem receber a classificação super-extra. Mais uma vez, verifica-se que é o mercado comprador que impõe as normas de classificação, uma vez que os intervalos de cor variam em conformidade com suas exigências. Uma determinada firma, por exemplo, pode acrescentar, suprimir ou detalhar certos intervalos de classificação, se o seu principal importador assim o exigir.

Essa classificação quanto aos intervalos de cor é utilizada tanto para o material comercializado em bruto, quanto para o material lapidável. No entanto, certos aspectos têm tratamento diferenciado conforme a destinação da pedra. Para o material a ser comercializado em bruto, zoneamento de cor e/ou distribuição irregular de cor terão influência negativa, somente se produzirem efeitos muito intensos, como manchas, que comprometam a beleza do conjunto. O zoneamento, quando bem definido, pode inclusive valorizar uma peça, destinando-a a colecionadores e mineralogistas. Já para a lapidação, os cristais pelo menos em sua parte apical - denominada pelos comerciantes de "bico" - não devem apresentar variações de cor significativas. Inclusões minerais ou manchas produzidas pela deposição de óxidos de ferro e manganês ao longo de fraturas, descartam a possibilidade do material ser destinado à lapidação; já para o material em bruto, podem embelezar ou comprometer a peça, dependendo da sua quantidade e localização no interior do cristal.

A limpidez da ametista é determinada pela maior ou menor presença de inclusões e fraturas; esta última característica é a que mais pode influenciar de forma negativa no material bruto. A diminuição da transparência provocada por inclusões podem não interferir muito na seleção do material bruto, mas se torna fundamental para o material lapidável. Inclusões megascópicas podem ter valor mineralógico para colecionadores ou cientistas, como por exemplo, tufo de cristais fibrorradiados de goethita marcando diferentes fases de crescimento.

O tamanho dos cristais de ametista pode também exercer influência na classificação dos geodos. Cristais bem desenvolvidos, de dimensões centimétricas, são mais valorizados, enquanto que cristais milimétricos não são muito apreciados. No entanto, observa-se que nos cristais muito desenvolvidos há uma maior abundância de inclusões e manchas de cor. Há portanto a necessidade de um equilíbrio entre tamanho e limpidez dos cristais, para que o geodo seja de boa qualidade.

As características utilizadas para classificar os cristais de ametista nos geodos, estão sumarizadas na tabela 40.

CARACTERÍSTICAS	ASPECTOS POSITIVOS	ASPECTOS NEGATIVOS
COR	- Violeta intenso - Homogênea	- Violeta fraco - Manchas
LIMPIDEZ	- Poucas fraturas e inclusões	- Fraturamento intenso
TAMANHO	- Bem desenvolvidos	- Muito pequenos

Tabela 40 - Fatores que influem na classificação da ametista cristalizada no interior dos geodos.

4. Qualidade das pontas de cristais de ametista - para classificar a ametista como lapidável ou não, é feita uma observação mais detalhada na porção apical dos cristais - "bicos" - onde a cor, limpidez e o tamanho são determinantes. Para a lapidação podem ser aproveitados cristais de ametista cuja cor varia de super extra até segunda qualidade; os "bicos" devem ter boa limpidez e apresentar um diâmetro a partir de aproximadamente 1,0 centímetro, que permita o seu martelamento. O geodo é considerado adequado à lapidação, quando apresentar aproximadamente 25% de cristais que preencham estes requisitos. Estas pontas de cristais, após marteladas, vão representar cerca de 2% do peso inicial do geodo. No processo de lapidação, haverá

ainda uma perda de aproximadamente 70% da amostra, restando no final, cerca de 0,5% de pedras lapidadas. Dessa forma, de um geodo com 100 kg que será "debulhado", em média é obtido no final cerca de 0,5 kg de gemas lapidadas.

A decisão de desmontar ou não o geodo não é rígida, alterando-se freqüentemente por imposição do mercado comprador. Assim, por exemplo, uma peça que já tenha sido classificada para lapidação, poderá ser vendida em bruto, caso o valor oferecido por algum comprador seja superior ao estimado para as pedras marteladas que se espera obter; mesmo a oferta sendo inferior, por vezes o valor oferecido poderá compensar o trabalho dispendido no desmonte do geodo e martelamento dos cristais, economizando tempo, mão de obra e toda uma série de encargos trabalhistas daí decorrentes. A demanda de material exigida pelo mercado importador também é outro fator de influência. Se o mercado apresenta uma grande demanda de peças brutas, não "se perde tempo" avaliando os geodos para determinar se serão "debulhados" ou não - todos são destinados à exportação, logo após sua abertura. Nenhum comerciante sabe dizer o que é feito no exterior com as toneladas de geodos em bruto exportadas - se desmontados para lapidação, revendidos para colecionadores ou para ornamentação ou se utilizados para outros fins.

Após o desmonte dos geodos destinados à lapidação, os cristais individuais selecionados passam pelo processo de martelação. Martelar um cristal de ametista consiste em retirar das porções mais externas dos "bicos", as imperfeições de crescimento e eventuais irregularidades na cor, que em geral aí se concentram. Esta operação é feita por pessoal especializado, utilizando pequenos martelos adequados a este fim, como pode ser visto na Fotografia 13A. Após martelado, o material sofre uma nova classificação quanto à cor, uma vez que pode haver um rebaixamento no intervalo em que a ametista estava classificada - cristal de ametista extra pode passar para primeira qualidade após martelado, por exemplo; isto ocorre devido à perda da camada mais externa do cristal que pode ser mais escura que o seu interior. Os intervalos de classificação de cor são os mesmos utilizados para a pedra bruta e para cada intervalo de cor, pode ser feita ainda uma seleção em função do tamanho e do peso dos fragmentos.

As grandes firmas beneficiadoras de gemas do Rio Grande do Sul, que há alguns anos atrás lapidavam ametista e citrino rotineiramente, hoje desativaram completamente essa atividade. A lapidação só é realizada atualmente em pequena escala, por microempresas ou lapidários autônomos, representando um percentual

insignificante em relação ao total de ametista produzido. A seleção do material lapidável ainda é feita pelos grandes empresários, mas poucos mantêm um serviço de martelamento; observou-se que algumas firmas repassam os geodos selecionados para lapidação à outras pequenas empresas especializadas em martelação, mas a maioria os vende no estado bruto. A grande maioria das pedras brutas ou as marteladas são exportadas e posteriormente lapidadas no exterior, podendo retornar ao país com um preço agregado até 1.000% superior ao que foi comercializado aqui no Brasil.

Os critérios para classificação das pontas de cristais de ametista estão sumarizados na tabela 41.

CARACTERÍSTICAS	ASPECTOS POSITIVOS	ASPECTOS NEGATIVOS
COR	- Violeta intenso - Cor homogênea	- Violeta fraco - Zonação e distribuição irregular de cor
LIMPEZA	- Boa transparência - Ausência de fraturas e inclusões	- Pouca transparência - Fraturas e inclusões
TAMANHO	- Diâmetro superior a 1,0 cm	- Diâmetro inferior a 1,0 cm

Tabela 41 - Critérios de classificação das pontas de cristais de ametista.

Um outro processo de beneficiamento comumente empregado para a ametista é o tratamento térmico, que induz a mudança de cor, produzindo cristais amarelos, amarelo-avermelhados a vermelho-acastanhados, caracterizando a variedade de quartzo denominada de citrino, como pode ser visto na Fotografia 13 B. Esta variedade no entanto é conhecida no mercado como "topázio Rio Grande" ou "topázio gaúcho", o que gera muitas confusões com o consumidor leigo no assunto.

O tratamento térmico - denominado por comerciantes e garimpeiros de "queima" - consiste em aquecer lentamente fragmentos de geodos ou cristais já martelados de ametista em fornos elétricos, a temperaturas entre 350 e 500⁰ C, quando ocorre a mudança da cor. Esse tratamento é feito de forma empírica, não

havendo até o momento estudos que expliquem o fenômeno ou que estabeleçam as melhores condições de tratamento. Certas pedras não "queimam"; algumas ametistas claras produzem citrinos "extras" enquanto que outras produzem citrinos também claros; ametistas de algumas regiões "queimam" melhor do que de outras regiões - são questões cujas respostas são desconhecidas e precisam ser respondidas.

Para determinar se a ametista de um determinado lote "queima" e se produz um citrino de boa qualidade, são feitos inicialmente testes com alguns fragmentos dos cristais. Os fragmentos são levados ao forno dentro de uma bandeja metálica e cobertos com areia, a fim de evitar o choque térmico quando da abertura do forno e assim impedir que as amostras fraturem. As pedras são amarradas a arames que ficam expostos para fora da camada de areia; o forno é aquecido lentamente e a uma certa temperatura entre 350 a 400⁰ C, um dos arames presos às amostras é "pescado" com um bastão (denominado por isso de "lambari") para observar se houve mudança de cor e se a cor produzida é agradável. A "pesca" dos "lambaris" continua a cada intervalo de aumento da temperatura de aproximadamente 10⁰ C, até se obter a melhor cor naquele lote de pedras; a temperatura atingida é a que será utilizada posteriormente, no tratamento das demais pedras daquele lote. Quando a temperatura ultrapassa o limite de "queima" aceito pelo cristal, este fica com um aspecto leitoso e opalescente. A cada novo lote de pedras, mesmo provenientes da mesma região, o teste com os "lambaris" é repetido, para determinar a melhor temperatura de "queima" daquele lote. Alguns garimpeiros "queimam" amostras de ametista no próprio garimpo, utilizando fogões a lenha ou fogo de chão, como um teste preliminar para verificar se a pedra aceita a "queima" e só depois fazem os testes com o "lambaris".

A cor do citrino produzido por tratamento térmico da ametista varia desde amarelo pálido até um amarelo mais intenso, sendo comum os cristais amarelo acastanhado e castanho avermelhados. Semelhante à ametista, o citrino é classificado pela cor em extra, primeira qualidade, segunda qualidade e terceira qualidade, sendo mais valorizadas as gemas com cores fortes e tonalidades avermelhadas. O valor comercial do citrino praticado no comércio é semelhante ao da ametista.

CAPÍTULO 10 - CONSIDERAÇÕES GENÉTICAS

A origem dos processos de mineralização nos geodos é um assunto controvertido, havendo ainda muitas questões a serem resolvidas, apesar dos avanços verificados nas modernas teorias petrogenéticas. As temperaturas de formação da ágata, por exemplo, propostas por diferentes autores, variam desde valores próximos à temperatura ambiente, em depósitos de pouca profundidade, até aproximadamente 1.000⁰C (Landmesser, 1988), significando que esse mineral pode cristalizar-se em uma série de ambientes geológicos sob diferentes condições geoquímicas.

Além das hipóteses sobre os mecanismos de formação dos minerais silicosos, existem também várias teorias sobre a origem e os mecanismos de formação dos geodos nas rochas vulcânicas e sobre a origem das soluções mineralizadoras. Uma das dificuldades dessas teorias é explicar a origem dos minerais de sílica em um basalto, uma vez que essa rocha possui um teor de SiO₂ pouco expressivo.

10.1 HISTÓRICO

Várias são as teorias existentes na literatura para explicar a formação dos geodos e suas mineralizações nos basaltos da Bacia do Paraná. As teorias mais tradicionais, propostas por Franco (1952), Barbosa (1957), Castro *et al.* (1974), Bossi & Caggiano (1974) e Szubert *et al.* (1978) podem ser sumarizadas conforme exposto a seguir.

1. Gases liberados pelo magma, formariam as cavidades nas rochas vulcânicas. Essas cavidades são preenchidas posteriormente por minerais de sílica, através de um dos seguintes processos:

a) os próprios gases responsáveis pela formação das cavidades, reagiriam com a rocha encaixante, alterando-a e provocando reações que resultam na deposição de minerais.

b) soluções residuais dos processos de cristalização do magma basáltico ricas em sílica, seriam as responsáveis pelas mineralizações.

c) soluções hidrotermais silicosas ou enriquecidas em sílica durante a percolação nas rochas vulcânicas, provocariam a deposição de minerais no interior dessas cavidades.

2. Os geodos se formariam a partir do aprisionamento de materiais silicosos pelo magma basáltico, durante a sua ascensão na crosta, ou durante o derrame.

Essas teorias são discutidas pelos autores acima citados, com diferentes argumentações. Entretanto, a insuficiência de dados de campo e de laboratório, fazem com que essas hipóteses em geral não tenham bases sólidas de sustentação. Bossi & Caggiano (1974) apresentaram uma hipótese interessante, à época, para a região de Artigas, no Uruguai, explicando a formação dos geodos mineralizados a partir do aprisionamento de massas de arenito pelo derrame basáltico. Os fragmentos de arenito teriam sido dissolvidos pela água supercrítica liberada durante a cristalização da lava, formando nódulos de sílica coloidal no interior da rocha basáltica. Esses nódulos originariam os geodos mineralizados, a partir de uma sequência de eventos de mineralização, controlados por variações de pressão e de temperatura. Esse modelo no entanto, foi criado principalmente a partir de observações de campo, necessitando de dados de laboratório, inclusive experimentais, conforme sugerido pelos próprios autores.

Mais recentemente, Scopel (1997) e Scopel *et al.* (1998), estudando um derrame portador de ametista da região do Alto Uruguai (RS), concluíram que a formação dos geodos ocorre a partir do aprisionamento de gases liberados pelo próprio magma. Nessa pesquisa foram detalhados os processos de alteração pós-magmática responsáveis pela origem de argilo minerais na rocha e pelo preenchimento de geodos e vesículas.

Para facilitar a compreensão dessas questões relacionadas às mineralizações nos geodos, serão discutidos sequencialmente os seguintes aspectos: origem dos geodos, origem dos fluidos mineralizantes e da sílica, e temperatura de cristalização dos minerais. Tratam-se de questões importantes, cujo conhecimento transcende o interesse das mineralizações de ametista, por estarem relacionadas aos fenômenos físico químicos contemporâneos aos eventos que produziram os extensos derrames de lavas basálticas que cobrem a maior parte do Brasil Meridional.

10.2 ORIGEM DOS GEODOS

Scopel (1997) e Scopel *et al.* (1998) verificaram que a formação dos geodos pode ser explicada qualitativa e quantitativamente pela exsolução de gás do magma supersaturado, sem a necessidade de aporte externo de água. O abaixamento brusco da temperatura e da pressão que ocorre durante um derrame, faz com que os voláteis

que integram a composição do magma se separem da solução, os quais tendem a escapar do sistema. Como a superfície do magma que está em contato direto com a atmosfera é a primeira a resfriar, os gases encontram uma camada de rocha já rígida que impede a sua saída, ficando assim aprisionados e formando vacúolos na rocha. Segundo Proust *et al.*, (1996), citado em Scopel (1997), a despressurização é o principal fenômeno responsável pela nucleação de bolhas no derrame estudado.

Conforme descrito no Capítulo 4 e mostrado nas Fotografias 2D, 3 e 12, os geodos estudados geralmente tem formas tubulares métricas, dispondo-se vertical ou subverticalmente dentro do derrame. Scopel (1997) atribui as formas tubulares ao fenômeno de coalescência de bolhas e ao esfriamento mais rápido do magma em contato com essas cavidades, preservando dessa forma os espaços vazios dentro da rocha. Observam-se ainda na região geodos bifurcados (Fotografia 3B), que seriam formados pela coalisão incompleta de bolhas de gás.

10.3 ORIGEM DOS FLUIDOS E DA SÍLICA

As evidências até agora reunidas em diferentes pesquisas, sugerem que a origem das mineralizações na região do Alto Uruguai está ligada a processos hidrotermais, que teriam provocado também alterações significativas nos basaltos (Meunier *et al.*, 1988; Gomes, 1996; Scopel, 1997).

Os depósitos minerais de origem hidrotermal são formados quando uma solução aquosa quente flui através de uma determinada região da crosta terrestre e precipita uma massa de minerais a partir dos elementos químicos que carrega. Constitui uma família especial de depósitos minerais, em geral com extensões não muito grandes e cuja origem é complexa e ainda pouco conhecida. A questão de como o fluido é liberado de um determinado ambiente e qual a força que o desloca através da crosta ao longo de fraturas, poros e interstícios minerais é ainda cercada de muitas incertezas e especulações (Rose & Burt, 1979). Segundo esses autores, a maioria das soluções são provenientes de um magma em processo de esfriamento ou são originadas pela interação dos fluidos com as rochas em que circulam, provocando a retirada de elementos químicos dessas rochas. A composição química e a salinidade dos fluidos podem variar a medida que se deslocam pela crosta, tendo como influência principal a maior ou menor reatividade química com as rochas em que circulam. Essa reatividade por sua vez, depende da composição química e da temperatura do fluido, bem como da composição mineralógica e da porosidade das rochas.

Uma questão que em geral permanece em dúvida, é se uma rocha precisa necessariamente ser enriquecida em um determinado elemento químico para servir como fonte desse elemento para uma solução. Aparentemente não, embora o enriquecimento de uma solução em um determinado elemento seja muito mais fácil a partir de rochas ricas nesse elemento. Existem evidências, no entanto, de que o enriquecimento de uma solução em um determinado elemento depende muito mais de como se dá a reação entre o fluido e o mineral hospedeiro desse elemento, do que da sua abundância relativa (Skinner, 1979). Antes de depositar os minerais que hoje formam um depósito econômico, um fluido hidrotermal pode ter percorrido dezenas de quilômetros e provocado reações em vários quilômetros cúbicos de rochas, enriquecendo-se em determinado componente químico, ou perdendo outros nas várias reações químicas ocorridas durante o seu percurso.

Essas observações estão de acordo com as conclusões de Scopel (1997) para a área estudada. O referido autor estabeleceu que a evolução das fases pós-magmáticas do derrame portador de ametista estudado, enriqueceu o fluido original em água e outros componentes químicos, originando uma fase hidrotermal que alterou e substituiu alguns minerais primários. Essa alteração está representada por um conjunto de argilo minerais cujas fases mais comuns são saponita+clorita/saponita desordenada+celadonita. Os bordos dos geodos são revestidos por uma camada pouco espessa de coloração verde constituída por saponita+celadonita e nontronita. Estudando essas alterações ao longo de perfis verticais e horizontais, incluindo amostragem em diferentes distâncias a partir dos geodos mineralizados, Scopel (1997) realizou um balanço geoquímico das alterações hidrotermais. Esse autor verificou que praticamente não houve perda de elementos maiores durante o processo; como única exceção, constatou uma perda significativa de SiO_2 (da ordem de 7 a 9 g por 100g) e ganho de água crescente em direção aos geodos mineralizados (da ordem de 4 g por 100 g). Scopel (1997) concluiu que essa atividade hidrotermal teria sido responsável pelo preenchimento das vesículas no topo dos derrames, bem como dos geodos no nível mais central dos derrames portadores de ametista.

Levando-se em conta as considerações acima, os fluidos e a sílica que originaram as mineralizações nos geodos parecem ser resíduos do magma original. Contudo, não se pode descartar a possibilidade de contribuição de outras fontes termais. A sílica pode ter sido originada em parte da própria rocha encaixante, como

proposto por Scopel (1997), assim como pode ter havido uma contribuição dos arenitos e das brechas que são encontrados entre os derrames na área estudada.

10.4 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO

Outro ponto sujeito à discussões na literatura é a respeito da temperatura de cristalização dos minerais de sílica dos geodos. No caso da ágata, quartzo e ametista nos basaltos, os fluidos hidrotermais teriam penetrado nas cavidades pré-existentes, através de microfraturas ou poros, onde encontraram condições favoráveis de precipitação de seus constituintes químicos. As variações temporais nas condições de cristalização - concentração de elementos químicos no fluido, variações de temperatura e de pressão de vapor - seriam as responsáveis pela deposição rítmica das diferentes fases minerais no interior dos geodos, provocando o aparecimento alternado de camadas de ágata e de quartzo macrocristalino (Fallick *et al.*, 1985; Landmesser, 1988; Shaub, 1989; Harris, 1989).

Várias são as propostas para a temperatura de cristalização dessas fases minerais nos geodos.

1) Flörke *et al.* (1982), a partir de estudos químicos, mineralógicos e do conteúdo de água em ágatas provenientes de várias regiões, inclusive do Brasil, interpretaram que a ágata precipitaria a partir de fluidos supercríticos, com temperaturas superiores a 374⁰ C, enquanto que o quartzo macrocristalino seria formado a partir de fluidos aquosos em temperaturas inferiores a 100⁰ C.

2) Graetch *et al.* (1985), em estudos semelhantes realizados em ágatas provenientes do Rio Grande do Sul sugerem que a cristalização da ágata teria ocorrido à temperaturas inferiores a 250⁰ C.

3) Fallick *et al.* (1985), a partir de estudos de fracionamento isotópico de oxigênio e hidrogênio de ágatas da Escócia, concluíram que este mineral teria se cristalizado a temperaturas em torno de 50⁰ C, enquanto que Fallick *et al.* (1986) encontraram temperaturas próximas à temperatura ambiente para a cristalização de ágatas do Rio Grande do Sul.

4) Harris (1989), a partir de estudos de fracionamento isotópico de oxigênio em geodos com ágata e quartzo de rochas vulcânicas de Karoo, na Namíbia, sugere que a cristalização desses minerais tenha ocorrido em temperaturas entre 26 e 169⁰ C, sendo que o quartzo macrocristalino teria se depositado em temperaturas a partir de 100⁰ C a 120⁰ C, por um processo de “*boiling*” no interior dos geodos. Segundo este autor, a

deposição de quartzo microcristalino (calcedônia e ágata) no interior das cavidades, ocorre a partir de soluções no estado líquido, enquanto que a cristalização de quartzo macrocristalino (incolor ou ametista) se dá a partir de fluidos em estado de vapor. As mudanças de temperatura e/ou pressão no interior das cavidades, que provocam a mudança de fase do fluido mineralizante, poderiam ser consequência de pulsos hidrotermais, ou decorrentes de ciclos de erupção vulcânica sobre a zona de formação da ágata.

5) Dennen & Blackburn (1970), baseados em estudos do conteúdo de Al em quartzo de geodos, citam temperaturas de cristalização para esse mineral situadas entre 80 e 50⁰C.

6) Scotford (1975) menciona a ocorrência de quartzo em geodos de Kentucky e Indiana nos EUA, como formado à temperatura ambiente.

Observa-se pelos dados de literatura acima mencionados, que a temperatura de cristalização proposta para a ágata nos geodos varia desde 375⁰ C até a temperatura ambiente, enquanto que ao quartzo macrocristalino são atribuídas temperaturas em geral inferiores, desde 169⁰ C até a temperatura ambiente. Essa diferença de temperatura não foi observada nos geodos estudados nesta pesquisa, tendo sido encontrados valores muito próximos para as duas fases, conforme já discutido no Capítulo 8.

Uma questão bastante discutida na literatura é a temperatura de cristalização da ágata, que normalmente aparece depositada na parte mais externa do geodo, precedendo o quartzo macrocristalino incolor e a ametista. Nesse sentido, Heaney (1993) faz considerações sobre as temperaturas relativamente altas medidas em síntese experimental de calcedônia, obtidas por vários pesquisadores. White & Corwin (1961), Oheler (1967), Kastner (1980) e Blakenburg e Berger (1981), todos citados em Heaney (1993), determinaram em laboratório temperaturas entre 100 e 400⁰C para a formação da calcedônia. Essas temperaturas mais elevadas para a cristalização desta fase microcristalina são utilizadas por outros pesquisadores para explicar a sequência de deposição calcedônia-quartzo, onde a fase macrocristalina se formaria a partir de um abaixamento de temperatura no interior das cavidades, como Flörke *et al.* (1982), por exemplo. Heaney (1993), no entanto, ao comparar os resultados dos experimentos de laboratório com trabalhos de pesquisa em calcedônia natural, conclui que essa fase microcristalina de quartzo se cristaliza na natureza à temperaturas baixas (< 100⁰ C) a partir de fluidos que são em parte ou predominantemente meteóricos.

Fournier (1985), citado em Saunders (1990), propõe um modelo de cristalização para os geodos em que a variação de temperatura para a mudança de cristalização de ágata para quartzo não é tão importante. Segundo esse modelo, o quartzo microcristalino seria formado a partir da nucleação de partículas de sílica coloidal que foram transportadas para o interior das cavidades por fluidos supersaturados em sílica. A supersaturação pode ocorrer como uma resposta a fenômenos de “*boiling*”, ao esfriamento rápido do sistema ou a reações de água com vidro vulcânico de origem recente. Uma vez no interior dos geodos, a sílica coloidal pode se depositar como um sedimento, formando as bandas horizontais, ou aderir às paredes das cavidades, originando as bandas concêntricas. Segundo o modelo deste autor, o quartzo macrocristalino é mais tardio e se precipitaria lentamente sobre as camadas de ágata, a partir de resíduos do fluído original que sofreriam misturas com água meteórica. Essa mistura seria responsável também pela oxidação do ferro da solução, que se transforma em Fe^{+3} e posteriormente irá originar o centro de cor no quartzo e produzir a cor violeta da ametista.

Pelos dados obtidos com as análises de inclusões fluidas na ametista da região do Alto Uruguai, discutidos no Capítulo 7 e sumarizados nas Figuras 26 e 27, bem como na Tabela 23, parece provável que os minerais de sílica dos geodos tenham se formado em condições epitermais, em profundidades pequenas e à temperaturas bastante baixas. Várias características dos minerais apontam para esta hipótese. A predominância de inclusões fluidas metaestáveis com salinidade sempre baixa, o comportamento metaestável dos fluidos e a composição química das soluções, predominantemente sódicas, associados à presença de minerais com zonação de crescimento, são indícios de ambientes de deposição pouco profundos. (Roedder, 1984; Bodnar, *et. al.*, 1985; McArthur *et al.*, 1993). A composição mineralógica dos geodos, representada por ágata, quartzo incolor, ametista, calcita, gipsita e barita (Capítulos 5 e 6) e as inclusões cristalinas da ametista, representadas por goethita, calcita e esferulitos de calcedônia (Capítulo 7), reforçam esta hipótese, já que estariam indicando temperaturas de cristalização não superiores a 150°C (Palache *et al.*, 1957; Frondel, 1962; Rose *et al.*, 1979).

Considerando-se o conjunto de dados discutidos anteriormente (literatura e dados obtidos nesta tese) a mineralogia dos geodos associada às características das inclusões fluidas da ametista (monofásicas e metaestáveis), indicam que a

cristalização das fases minerais dos geodos ocorreu em um ambiente epitermal sob temperaturas entre 80^o e 150^o C.

Scopel (1997), por outro lado, afirma que a ametista da região do Alto Uruguai “sempre contêm duas fases fluidas (vapor + líquido)”. Esse autor menciona valores de temperaturas de homogenização variando entre 152 e 238^o C para essas inclusões fluidas. Esses dados são distintos dos encontrados nesta tese. Como já mencionado, foram encontradas durante esta pesquisa essencialmente inclusões monofásicas aquosas, e raras inclusões bifásicas metaestáveis, que não permitiram medidas de T_{fg}. A julgar pela descrição das inclusões e pelas “temperaturas de homogenização muito dispersas” apresentadas pelo referido autor, é possível que esses resultados correspondam a inclusões fluidas secundárias.

Os dados de análises isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) em ágata, quartzo incolor e ametista coletadas ao longo de perfis na sequência de cristalização silicosa e em cristais de calcita, foram descritos no Capítulo 8 e sumarizados nas Tabelas 35 e 36 e na Figura 31. Aplicando-se a fórmula de fracionamento isotópico de oxigênio entre quartzo e água de Clayton *et al.* (1972) para os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ dos minerais de sílica e considerando-se como uma aproximação $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ para a água (Matsui *et al.*, 1974), obtém-se temperaturas de cristalização da ordem de 40 a 50^o C para esses minerais. Da mesma forma, se aplicarmos a fórmula de fracionamento isotópico de oxigênio entre calcita e água de Friedman & O’Neil (1977), citado em Field & Fife (1985) para o $\delta^{18}\text{O}$ dos cristais de calcita, obtém-se valores de temperaturas de cristalização em torno de 30^o C para esse mineral tardio.

Conforme já discutido no Capítulo 8, apesar de se utilizar o valor de $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ de Matsui *et al.*, (1974) para a água, que é um valor semelhante ao $\delta^{18}\text{O}$ de águas meteóricas atuais, os valores de temperaturas obtidos estão de acordo com aqueles obtidos por Fallick *et al.* (1985) para ágatas em geodos da Escócia (~ 50^o C) e por Fallick *et al.* (1986) para ágatas do Rio Grande do Sul (temperaturas próximas a ambiente). As temperaturas de cristalização calculadas nesta tese, também se assemelham às obtidas por Harris (1989) para ágata e quartzo de geodos do Karoo, na Namíbia, principalmente quando recalculadas por Saunders (1990), que estabeleceu temperaturas entre 39 e 85^o C para aqueles minerais. Também as temperaturas obtidas por Dennen & Blackburn (1970) para quartzo de geodos (50^o a 80^o C) e as mencionadas por Scotford (1975) para esse mesmo tipo de mineralização (~temperatura ambiente), estão próximas das obtidas nesta pesquisa.

Outro fato a considerar é que a predominância de inclusões fluidas monorasicas metaestáveis na ametista estudada, indica a possível mistura de fluidos hidrotermais com água meteórica (Roedder, 1984). Semelhante característica é descrita por Fallick *et al.* (1985) que concluem que os fluidos que originaram as ágatas por eles estudadas, tiveram contribuição de água meteórica. Adicionalmente, Fournier (1985), citado em Saunders (1990) também reconheceu a mistura de fluidos hidrotermais com água meteórica em geodos, fato que seria responsável pela deposição do quartzo macrocristalino e da ametista. Essas características indicam que o valor de $\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$ considerado para a água nas fórmulas de Clayton *et al.* (1972) e de Friedman & O'Neil (1977) para o cálculo das temperaturas, é possivelmente um valor bastante próximo do $\delta^{18}\text{O}$ do fluido original e que as temperaturas propostas para a cristalização dos minerais de sílica e para a calcita não estão muito distantes das reais.

10.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A origem da gipsita, que ocorre em apenas dois garimpos da região estudada (Tabela 5), é um assunto ainda não esclarecido. Junto com os cristais transparentes de gipsita (selenita), são frequentes cunhas agudas silicificadas, que correspondem a moldes de cristais, cuja natureza também não é conhecida. Um processo comum em vários depósitos é a transformação de anidrita em gipsita (Chang *et al.*, 1996). Gomes (1996) identificou ao MEV alguns cristais de anidrita em basaltos dessa região, a qual poderia ser uma das possíveis fontes da gipsita. Outro processo possível para a origem desse mineral é a oxidação de sulfetos em um processo que gera sulfatos, o que poderia explicar a presença da gipsita e da barita nesses depósitos (Chang *et al.*, 1996). Nesse sentido, é pertinente registrar a presença de pirita no garimpo N26 (Tabela 5), em cujo local ocorre a jazida de gipsita (selenita). Embora a pirita tenha sido identificada em apenas uma amostra desse garimpo, é uma característica que deve ser considerada para trabalhos que envolvam a gênese desses sulfatos na região. Trabalhos de pesquisa que deverão se desenvolver futuramente, certamente permitirão esclarecer melhor a origem desses dois minerais.

Sintetizando o discutido nos parágrafos anteriores, incluindo a mineralogia dos geodos, inclusões cristalinas e inclusões fluidas da ametista, e as análises isotópicas de oxigênio, conclui-se que a ametista e os minerais associados da região do Alto Uruguai (RS) formaram-se em um ambiente epitermal sob temperaturas entre 50 e

100⁰ C. Esses resultados concordam com os descritos para depósitos semelhantes de outros locais tais como Namíbia, Escócia e Estados Unidos, entre outros.

A experiência obtida no decorrer deste trabalho mostrou que as informações fornecidas pelos isótopos de oxigênio permitiram aprofundar o conhecimento sobre as condições de formação dos minerais presentes nos geodos dos basaltos da região do Alto Uruguai (RS). Nessas condições, pretende-se dar continuidade a esses trabalhos, ampliando a amostragem dos alvos estudados por essa técnica. Além disso, pretende-se analisar também isótopos de hidrogênio nos minerais de sílica, bem como isótopos de enxôfre na gipsita e na barita a fim de ampliar o conhecimento geológico dessas mineralizações.

Inicialmente desejamos externar nossos agradecimentos ao Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero, que além de orientador desta pesquisa, é o amigo de toda a hora que se dedica com esforço, dedicação e muita paciência aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos. Agradecemos também aos colegas que colaboraram nesta pesquisa, tanto nos trabalhos de campo como na obtenção dos dados de laboratório, contribuindo ainda com sugestões, críticas e correções dos textos. Incluímos aqui o amigo Prof. Dr. Nelson Luiz Chodur, do DEGEO/UFPR; a amiga Dra. Rosa Maria Bello, do IG/USP; a amiga e colega de sala Prof. Tania Mara Martini de Brum, do IG/UFRGS; a amiga, ex-bolsista e hoje colega Adriane Comin Fischer, do IG/UFRGS; ao Prof. Dr. Alcides Nóbrega Sial, do LABISE/UFPE; ao Prof. Dr. Jorge da Silva Bettencourt, do IG/USP; ao Prof. Dr. Lauro Valentim Nardi, do IG/UFRGS; ao Prof. Dr. Evandro Lima, do IG/UFRGS; ao técnico Paulo Mori, do Laboratório de Fluorescência de Raio X do IG/USP; ao técnico e colega João Castro, do Laboratório de Laminação da UFRGS; a todos os bolsistas de iniciação científica que acompanharam esta pesquisa, em especial a Adilson Oliveira da Silva, Larissa Ramage e Cristiano Fischer.

Um agradecimento especial ao Dr. Antony Fallick da Universidade da Escócia, pelas análises isotópicas e sugestões ao trabalho. Um agradecimento especial também à colega e grande amiga Magda Bergmann, pela amizade, incentivo e colaboração na tese. Agradeço também a todos os amigos e amigas que conheci durante o agradável convívio nas dependências do IG/USP, cuja lista de nomes é muito extensa para ser aqui colocada. Agradeço também a meu pai, irmãos, cunhadas e sobrinhos pelo convívio familiar e apoio.

Agradeço ainda à CAPES pela bolsa recebida e à FAPERGS, FAPESP, CNPq e PROPESP/UFRGS, pelo apoio financeiro para a realização das pesquisas.

Finalmente, agradeço aos meus filhos Luiz Artur Mendes Juchem e André Luiz Mendes Juchem, pela compreensão, apoio e companherismo durante os momentos difíceis que juntos atravessamos nos últimos anos.

-
- ADLER, H. H.; KERR, P. F. (1965) Variation in infrared spectra, molecular symmetry and site symmetry of sulfate minerals. *The American Mineralogist*, v. 50, p. 132-147.
 - AGOSTINI, I. M.; FIORENTINI, J.A. Histórico e Utilização. In: *Ágata do Rio Grande do Sul*. Brasília, DF. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Série Difusão Tecnológica nº 5. Cap. 2, p. 3-8.
 - ALMEIDA, F. F. M. (1981) Síntese sobre a tectônica da bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, II., S. Paulo, Atas. SBG, v. 1, p. 1-20.
 - ALMEIDA, F. F. M. (1986) Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. São Paulo. v.16, n.4, p. 325-349.
 - AMARAL, G; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; REYNOLDS, J. H. (1966) Potassium-argon dates of basaltic rocks from Southern Brazil. *Geochimica Cosmochimica Acta*, n.30, p.159-189.
 - ANDERSON, B.W. (1984) *A identificação das gemas*. Rio de Janeiro, Editora Ao Livro Técnico S.A. Indústria e comércio. 460 p.
 - ARNOLD, M. (1986) A propos des inclusions fluides monophasées dites métastables à température ambiante. *Compte Rendu Academie Science Paris*, t. 303, Série II, nº 6, p. 459-461.
 - ASMUS, H.E. & PORTO, R. (1972) Classificação das bacias sedimentares brasileiras segundo a tectônica de placas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXVI., Belém, 1972. *Anais*. v.2, p. 67-90.
 - BANK, H. & MILISENDA, C. C. (1995) Amethyst and their occurrences. *Australian Gemmologist*, v.19, n.4, p. 175-177.
 - BERRY, L. G.; MASON, B. 1959. *Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations*. San Francisco, W. H. Freeman & Co., 630 p.
 - BARAN, Z.; FUJIMORI, S.; SILVA, R. R. (1987) Estudo dos geminados do tipo Brasil em ametista da Bahia através da topografia de raios X e luz polarizada. *Revista Brasileira de Geociências*, n.17, p.15-20
 - BARBOSA, O. (1957) Observações e comparações sobre algumas ocorrências vulcânicas no Peru, no México e no Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia do DNPM*, RJ.
 - BELLINI, G.; BROTZU, P.; COMIN-CHIAROMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PACCA, I.G.; PICCIRILLO, E.M.; STOLFA, D. (1983) Petrological and paleomagnetic data on the plateau basalt to rhyolite sequences of the southern Paraná basin (Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. n. 55, p.355-383.

- BELLINI, G.; COMIN-CHIAROMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A. (1984) - High and Low TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, n. 150, p. 273-306.
- BELLINI, G.; COMIN-CHIAROMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A. & STOLFA, D. (1986) Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationship. *Journal of Petrology*, n. 27, p. 915-944.
- BETEKHTIN, A. (1962) *A course of mineralogy*. Moscow, Peace Publishers. 643 p. Translated from the Russian by V. AGOL. Translation editor A. GUREVICH
- BIONDI, J.C. (1993) Proposta ao IGCP - Projeto 342. *Determinações isotópicas em depósitos brasileiros de pedras preciosas*. Inédito. 25 p.
- BODNAR, R.J.; REYNOLDS, T.J.; KUEHN, C.A. (1985) Fluid-inclusion systematics in epithermal systems. *Reviews in Economic Geology*, n. 2, p. 73-97.
- BORISENKO, A. S. (1978) Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *Soviet Geology and Geophysics*, v. 18, n.8, p.
- BOSSI, J. & CAGGIANO, W. (1974) Contribuicion a la geologia de los yacimientos de amatista del departamento de Artigas (Uruguai). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXVIII. *Anais*. P. Alegre, SBG. p. 301-317
- BRANCO, P. M. (1992) *Glossário Gemológico*. 3ª edição. Editora Sagra, Porto Alegre, RS. 215 p.
- BRUM, T.M.M.; JUCHEM, P.L.; AGOSTINI, I.M.; FIORENTINI, J.A. (1998) Classificação da Ágata. In: *Ágata do Rio Grande do Sul*. Brasília, DF. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Série Difusão Tecnológica n^o 5. Cap. 3, p. 37-63.
- BURNHAM, C.W. (1991) *Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters*. Department of Earth & Planetary Sciences. Harvard University. 24 p.
- CAILLÈRE, S.; POBEGUIN, T. (1962) Comparision des propriétés thermiques et du comportement dans l'infrarouge de quelques carbonates, nitrates, sulfates et sélénites simples. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* n. 85, p. 48-57.
- CAMPOS, J.C.S.; CÉSAR-MENDES, J.; SCHELLER, T.; COSTA, W. (1998) As ametistas da Serra do Sudário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XL. *Anais*. Belo Horizonte, SBG. p. 266.
- CASSEDANE, J. P. (1991a) Tipologia das Jazidas Brasileiras de Gemas. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T.; COELHO, C.E.S., coords. *Principais Depósitos Minerais do Brasil* - v. IV - Parte A - Gemas e Rochas Ornamentais. Brasília. DNPM - CPRM, p. 17-33.

- CASSEDANE, J. P. (1991b) A ametista da mina da Grotta do Coxo. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T.; COELHO, C.E.S., coords. *Principais Depósitos Minerais do Brasil* - v. IV - Parte A - Gemas e Rochas Ornamentais. Brasília. DNPM - CPRM, p. 47-52
- CASSINI, C. T. & COSTA, M. L. (1994) A ametista do Pau D'Arco: mineralogia, quimismo e inclusões fluidas. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, IV. *Anais*. Belém, SBG. p. 151-154.
- CASSINI, C. T (1997) *As ametistas de Pau d'Arco e Alto Bonito no Pará e do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul*. Dissertação de mestrado-UFPA, 98 p.
- CASTRO, E. C.; FERREIRA, L. A. D.; AKINAGA, R. M. (1974) Ametista no Brasil. Localização, tipos de jazimentos, lavra, reserva, padrões de comercialização, exportação, sugestão para uma política de preços mínimos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXVIII. *Anais*. Porto Alegre, SBG. v.7, p. 239-247.
- CHANG, L.L.Y.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1996) *Rock forming minerals. Non-silicates: sulphates, carbonates, phosphates, halides*. 2ª edição. Essex, England, Longman Group Limited. V. 5B, 383 p.
- CHAVES, M. L. S. C.; COUTINHO, D. C. (1992). Nota sobre a Jazida de Ametista da Fazenda Sobrado (Felício dos Santos - MG). *Revista da Escola de Minas de Ouro Preto*, v. 45, n. 1 e 2. p. 194-195.
- CHIES, J.O. (1992) *Petrologia e geoquímica do vulcanismo mesozóico da Bacia do Paraná na região ocidental do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. Porto Alegre, 223 p. (Dissertação - Mestrado). Curso de Pós-graduação em Geociências - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- CIENTEC - FUNDAÇÃO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL (1994) *Projeto ametista do Alto Uruguai: aproveitamento e perspectivas de desenvolvimento. Relatório final*. V. 1. P. Alegre, 129 p. Inédito.
- CLAYTON, R. N.; O'NEIL, J. R.; MAYEDA, T. K. (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, n. 77, p. 3057-3067.
- COLLYER, T. A.; MACHADO, J.I.L.; PINTO, R.G. (1990) O potencial gemológico do Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36^o. *Anais* Natal, SBG. v. 3. p. 1425-1435.
- COLLYER, T. A.; MÁRTIRES, R. A. C. (1991) O depósito de ametista do Alto Bonito, Município de Marabá, Pará. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T.; COELHO, C.E.S., coords. *Principais Depósitos Minerais do Brasil* - v. IV - Parte A - Gemas e Rochas Ornamentais. Brasília. DNPM - CPRM, p. 287-293
- COLLYER, T. A.; MÁRTIRES, R. A. C. ; MACHADO, J. I. L. (1991) O depósito de ametista de Pau D'Arco, município de Conceição do Araguaia, Pará. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T.; COELHO, C.E.S., coords. *Principais Depósitos Minerais do Brasil* - v. IV - Parte A - Gemas e Rochas Ornamentais. Brasília. DNPM - CPRM, p. 295 - 302.

- COLLINS, P.L. (1979) Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Economic Geology*, n.74, p. 1435-1444.
- COMIN - CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; PICCIRILLO, E.M. RIVALENTI, G. (1983) High TiO₂ basaltic dykes in the coastline of São Paulo and Rio de Janeiro states (Brazil). *Neues Jahr. Miner. Abh.*, v. 146, p. 133-150.
- COMIN - CHIARAMONTI, P.; BELLINI, E.M.; PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J. (1988) Classification and Petrography of continental stratoid volcanics and related intrusives from the Parana basin (Brazil) In: PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A. J. eds. *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin - petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, USP - Instituto Astronômico e Geofísico. p. 47-72.
- CORDANI, U.G. & VANDOROS, P. (1967) Basaltic rocks of the Paraná Basin. In: J.J. BIGARELLA, R.D. BECKER and I.D. PINTO eds. *Problems in Brazilian Gondwana Geology*. Curitiba, p. 207-231.
- CORDANI, U.G.; SARTORI, P.L.P.; KAWASHITA, K. (1980) Geoquímica dos Isótopos de estrôncio e a evolução da atividade vulcânica na Bacia do Paraná (Sul do Brasil) durante o Cretáceo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. n. 52, p.811-818.
- CORDANI, U.G.; NEVES, B.B.B.; FUCK, R.A.; PORTO, R.; THOMAZ FILHO, A.; CUNHA, F.M.B. (1984) Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Série Ciência-Técnica - Petróleo - PETROBRÁS*, v. 15, p. 12-20.
- CREER, K. M.; MILLER, A. J.; SMITH, G. A. (1965) Radiometric Age of the Serra Geral Formation. *Nature*, v.207, p. 282-283.
- DANA, J.D. (1976) *Manual de Mineralogia*. 4^a ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. v. 1, 369 p.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (1962) *Rock forming minerals*. V. 5 - Non-silicates. London, Longmans. 371 p.
- DENNEN, W. H. (1964) Impurities in quartz. *Geological Society of America Bulletin*, v. 75, p. 241-246.
- DENNEN, W.H; BLACKBURN, W.H. (1970) Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v. 27, p. 332-342.
- DINIZ, R. F.; NESI, J. R. (1990) Sinopse das ocorrências de minerais-gemas no Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36^o. *Anais*. Natal, v.3, p. 1414-1424.
- DUTRA, C.V.; GOMES, C.B (1984) A fluorescência de Raios X na Geologia. In: FORMOSO, M.L.L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B (1984) *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. p. 84-120.

- ELLIOTT M. D. G. (1982) Amethyst from the Thunder Bay region, Ontario. *The Mineralogical Record*, march-april, p.67-70.
- FALLICK, A. E.; JOCELYN, J.; SONNELLY, T.; GREY, M & BEHAN, C. (1985) Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. *Nature*, v. 313, n. 21, p. 672-674.
- FALLICK, A. E.; JOCELYN, J.; HAMILTON, P. J. (1986) Oxygen and hydrogen stables systematics in Brazilian agates. In: GEOCHEMISTRY AND MINERAL FORMATION IN THE EARTH SURFACE. *Proceedings*, p.99-117.
- FARMER, V. C. (1974) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society monograph IV, 443 p.
- FARRIMOND, T. (1996) Letters. *The Journal of Gemmology*. v. 25, n. 3, p. 225-229.
- FIELD, C. W. & FIFAREK, R. H. (1985) Light stable isotopes systematics in the epithermal environment. *Reviews in Economic Geology*, v.2, p. 99-125.
- FISCHER, A. C. (1999) *Composição química e possíveis causas da cor da ametista da região do Alto Uruguai, RS*. Ouro Preto, 168 p. (Dissertação - Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Gemologia - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, MG.
- FLÖRKE, O. W.; KOHLER-HERBERTZ, B.; LARGER, K.; TONGES, I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v. 80, p. 324 - 333.
- FODOR, R. V. & VETTER, S.K. (1985). Mineral chemistry and petrography of passive-margin basalt Southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geologia*, v. 15, n.1, p. 36-47.
- FOLK, R.L.; WEAVER, C.E. (1952) A study of the texture and composition of chert. *American Journal of Science*, v. 250, p. 498-510.
- FORMOSO, M.L.L (1984) Difractometria de Raios X. In: FORMOSO, M.L.L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B (1984) *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. p 1-44.
- FRANCO, R. R. (1952) Zeolitas dos basaltos do Brasil meridional. *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, SP*. Mineralogia, n. 54, v. 6.
- FRAZIER, S. & FRAZIER, A. (1988) Name that Agate. *Lapidary Journal*, v.42, n. 1, p. 65-77.
- FRIEDMAN, I.; O'NEIL, J. R. (1977) *Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest*. In: data of Geochemistry, 6th Ed. M. Fleischer, ed. U.S. Gov. Printing Office, Washington, DC.
- FRONDEL, C. (1962) *The system of mineralogy of J. D. Dana & E. S. Dana*, Yale University, 1837-1892 ed. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. 334 p.

- FÚLFARO, V.J.; SAAD, A.R.; SANTOS, M.V.; VIANA, R.B. (1982) Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, n. 12, p. 590-611
- FUZIKAWA, K. (1985) Inclusões Fluidas: Métodos de Estudo e Aplicação. *Contribuições a geologia e a petrologia*. SBG - Núcleo de Minas Gerais. p. 29-44.
- GADSDEN, J. A. (1975) *Infrared spectra of minerals and related inorganic compound*. London, Butterworths, 277 p.
- GAMERMANN, N. (1973) Formação Rosário do Sul. *Pesquisas*, v. 2, p. 5-35.
- GIBSON, S. A.; THOMPSON, R.N.; LEONARDOS, O.H.; DICKIN, A.P.; MITCHELL, L.G. (1995) The late Cretaceous impact of the Trindade Mantle plume: evidence from large volume mafic, potassic, magmatism in SE Brazil. *Journal of Petrology*, n. 36, v. 1, p. 189-229.
- GOLDSCHMIDT V. (1918) *Atlas der krystallformen*. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung. Text and Tables.
- GOMES, C.B. (1984) Microsonda eletrônica: princípios e aplicações na geologia. In: FORMOSO, M.L.L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C.V.; GOMES, C.B (1984) *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. P. 159 - 208.
- GOMES, M. E. B. (1996) *Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná - região de Frederico Westphalen (RS) - Brasil*. P. Alegre, 264 p. (Tese - Doutorado) Curso de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- GRAETSCH, H.; FLÖRKE, O.W.; MIEHE, G. (1985) The nature of water in chalcedony and Opal-C from Brazilian agate geodes. *Physics and Chemistry of Minerals*. v. 12, p. 300-306.
- GRAETSCH, H. (1994) Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. In: HEANEY, P.J.; PREWWITT, C.T.; GIBBS, G.V. *Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications*. Washington, D.C., Reviews in Mineralogy. v. 29, cap. 1, p. 1-40.
- GÜBELIN, E. (1983) *Internal World of Gemstones*. Zurich, ABC Edition. 336 p.
- GÜBELIN, E & KOIVULA, (1992) *Photoatlas of inclusions in gemstones*. Zurich, ABC Edition. 532 p.
- HARRIS, C. (1988) Oxygen isotope geochemistry of a quartz-agate geode from North Western Namibia. *Communications of the Geological Survey of South West Africa/Namibia*. v.4, p.43-44.

- HARRIS, C. (1989) Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. *American Mineralogist*, v.74, p. 476-481.
- HAWKESWORTH, C.J.; GALLAGHER, K.; KELLEY, M.; MANTOVANI, M.S.; PEATE, D.W.; REGELOUS, M.; ROGER, N.W. (1992) Parana magmatism and the opening of the South Atlantic. In: Magmatism and the causes of continental break-up. *Geological Society Special Publication*, p. 221-240.
- HEANEY, P. J. (1993) A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 115, p. 66-74.
- HEANEY, P.J. (1994) Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In: HEANEY, P.J.; PREWWITT, C.T.; GIBBS, G.V. *Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications*. Washington, D.C., Reviews in Mineralogy. v. 29, cap. 1, p. 1-40.
- HOLLISTER, L. S. & CRAWFORD, M. L. (eds) (1981) MAC short course in fluid inclusions: applications to petrology. *Mineralogical Association of Canadá*, v. 6, 304 p.
- HURLBUT, Jr, C. S.; SWITZER, G.S. (1980) *Gemologia*. Barcelona, Editora Omega, S.A. 251 p.
- HUTTON, D. R. (1964) Paramagnetic resonance of Fe⁺⁺⁺ in amethyst and citrine quartz. *Physics Letters*, n.12, p. 310-311
- IBGE - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (1977) *Geografia do Brasil*. v. 5 - Região Sul. Rio de Janeiro, Centro de Serviços Gráficos. 534 p.
- JUCHEM, P.L.; HOFMEISTER, T.; BRUM, T.M.M. (1987) Gemstones in the State of Rio Grande do Sul, Brazil. In: INTERNATIONAL GEMMOLOGICAL CONFERENCE, XXI. Rio de Janeiro, 1987. *Proceedings*. p. 69-74.
- JUCHEM, P.L., HOFMEISTER, T., BRUM, T.M.M. (1990) Substâncias gemológicas no Rio Grande do Sul - modos de ocorrência e caracterização gemológica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXXVI. Natal, 1990. *Anais*. v.3, p. 1436-1449.
- JUCHEM, P.L.; SVISERO, D.; BRUM, T.M.M.; PRADO, C.P. (1992) Uma ocorrência singular de selenita em geodos nos basaltos da região de Planalto, RS. *Boletim do Instituto de Geociências da USP*. Publicação Especial n. 12, p. 55-57.
- JUCHEM, P. L.; BRUM, T. M. M.; SVISERO, D. P. (1993) Ocorrências de selenita e barita nos basaltos do Rio G. do Sul. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, V, 1993. *Boletim de Resumos*. Curitiba, SBG. p. 102-103.
- JUCHEM, P.L.; BRUM, T.M.M.; LEITE, C.A.; SVISERO, D.P. (1994) Gemas ornamentais associadas a ametista na região do Alto Uruguai, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38^o. *Boletim de Resumos Expandidos*. Balneário Camboriú, SBG. v. 1, p.193-194.

- JUCHEM, P.L.; FISCHER, A.C.; BELLO, R.M.; SVISERO, D.P. (1994) Inclusões Fluidas em Ametista da Região do Alto Uruguai - Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38^o. *Boletim de Resumos Expandidos*. SBG - Balneário Camboriú, SC. p. 649-650.
- KARFUNKEL, J.; QUÉMÉNÉUR, J.; CHAVES, M.L.S.C.; BANKO, A. G.; LAMEIRAS, F.S.; PINHEIRO, M.V.B.; PFANNES, H.D.; KRAMBROCK, K.; DANTAS, M.S.S. (1998) A ametista de Grão Mogol (MG): ocorrência, descrição e métodos de tratamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XL. *Anais*. Belo Horizonte, SBG. p. 263.
- KELLERMANN, C. F. (1990) *Ágata em Salto do Jacuí: ocorrência e extração – aspectos ambientais e sócio econômicos*. Salto do Jacuí, Geoplanejamento, 72p. Inédito.
- KIM, W. (1990) Hematite inclusions in Eonyang amethyst from Korea. *Journal of Gemmology*, v. 22, n. 4, p. 204-206.
- KLEIN, C. S.; HURLBUT, Jr., C. S. (1993) *Manual of mineralogy* (after James D. Dana) 21^a ed. N. York, John Willey & Sons Inc. 687 p.
- KYSER, T. K. (1987) Short Course in stable isotopes. Geochemistry of low temperature fluids. *Mineralogical Association of Canadá*, v. 13, 452 p.
- KRONENBERG, A.K. (1994) Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. In: HEANEY, P.J.; PREWWITT, C.T.; GIBBS, G.V. Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications. Washington, D.C., *Reviews in Mineralogy*. v. 29, cap. 4, p. 123-167.
- LANDMESSER, M. (1988) Structural characteristics of agates and their genetic significance. *Neues Jarhrbuch Miner. Abh.* v.159, n.3, p.233-235.
- LEINZ, V. (1949) Contribuição à geologia dos derrames basáltico do Sul do Brasil. *Geologia*, São Paulo. 66 p.
- LOWELL, J.; RYBICKI, T. (1976) Mineralization of the Four Peaks amethyst deposit, Maricopa County, Arizona. *The Mineralogical Record*, v. 7, n. 2, p. 72-78.
- LU, F. H.; MEYERS, W. J.; SCHOONEN, M. A. A. (1997) Minor and trace elements analyses on gypsum: an experimental study. *Chemical Geology*, n. 142, p. 1-10.
- MANTOVANI, M. S.M.; CORDANI, U.G.; ROISENBERG, A. (1985) Geoquímica isotópica em vulcânicas ácidas da Bacia do Paraná e implicações genéticas associadas. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 15, n.1, p. 61-65.
- MANTOVANI, M. S. M.; & HAWKESWORTH, C.J. (1990) An inversion approach to assimilation and fractional crystallisation process. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. v. 105, p. 289-302

- MANTOVANI, M. S. M.; STEWART, K.; TURNER, S.; HAWKESWORTH, C.J. (1995) Duration of Paraná magmatism and implications for the evolution and sources regions of continental flood basalts. Proceedings of the Symposium on the physics and the chemistry of the upper mantle, São Paulo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 67, supl. 2, p. 163-170
- MATSUI, E.; SALATI, E.; MARINI, O. J. (1974) D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the basaltic province of Rio Grande do Sul, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, v. 85, p. 577-580.
- McARTHUR, J. R.; JENNINGS, E. A.; KISSIN, S. A.; SHERLOCK, R. L. (1993) Stable-isotope, fluid-inclusion, and mineralogical studies relating to the genesis of amethyst, Thunder Bay Amethyst Mine, Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences*. n.30, p 1955-1969.
- MELFI, A.J.; PICCIRILLO, E.M.; NARDY, A.J.R. (1988) Geological and Magmatic Aspects of the Paraná Basin - an Introduction. In: PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A. J. eds. *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin - petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, USP/Instituto Astronômico e Geofísico. p. 47-72.
- MELFI, A. J. (1967) Potassium-argon dates from core samples of basaltic rocks from Southern Brazil. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, v.31, p.1079-1089.
- MEUNIER, A.; FORMOSO, M.L.L., PATRIER, P.; CHIES, J.O. (1988) Altération hydrothermale de roches volcaniques liée a la Genese de Améthystes - Bassin du Paraná - Sud du Brésil. *Geochimica Brasiliensis*, v.2, n.2, p. 127-142.
- MIDGLEY, H. G. (1951) Chalcedony and flint. *Geological Magazine*, v. 88, p. 179-184.
- MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.L. (1994) Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*, v. 8, n.1, p. 69-82.
- MILANI, E.J. (1997) *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. Porto Alegre, 2 v. (Tese-Doutorado) Curso de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MILANI, E.J.; FACCINI, U.F.; SCHERER, C.M.S.; ARAÚJO, L.M.; CUPERTINO, J.A. (no prelo) Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. In: AMOS, A.J.(editor); LÓPEZ-GAMUNDI, O.; ROCHA-CAMPOS, A.C. (co-editores). *Sedimentary Basins of South America*.
- MILOVSKY, A. V., KONONOV, O.V. (1985) *Mineralogy*. Moscow, Mir Publishers. 320 p.
- MINEROPAR (1989) *Potencialidades em ágata e ametista do Sudoeste Paranaense*. Inédito. Curitiba, 34 p.
- MINIOLI, B.; PONÇANO, W. L.; OLIVEIRA, S. M. B. (1971) Extensão geográfica do vulcanismo basáltico do Brasil Meridional. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 43, p. 433-437.

- MISI, A.; AZEVEDO, M.C.A. (1975) A província pegmatítica do extremo sul da Bahia. *Mineração & Metalurgia*. vol. XXXVIII, n. 359, p. 6-10.
- MYSEN, B. O. (1998) Phosphorus solubility mechanisms in haplogranitic aluminosilicate glass and melt: effect of temperature and aluminum content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v. 133, p. 38-50.
- NASSAU, K. (1980) *Gems made by man*. Santa Monica, Gemological Institute of America. 364 p.
- O'DONOGHUE, M. (1987) *Quartz*. London, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 110 p.
- O'NEIL, J. R. (1986) *Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation*. In: VALLEY, J. W.; TAYLOR, Jr., H. P.; O'NEIL, J. R., Eds. *Stable Isotopes in High Temperatures Geological Processes. Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America. v. 16, p. 1-40.
- OHMOTO, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: VALLEY, J. W.; TAYLOR, Jr., H. P.; O'NEIL, J. R., eds. *Stable Isotopes in High Temperatures Geological Processes. Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America. v. 16, p. 491-556.
- PALACHE, C; BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1957) *The system of Mineralogy of J. Dana and E. S. Dana*. 7 ed. New York, John Wiley & Sons, v II, 1124p.
- PASQUALI, M. A.; SILVA, D.; ARRUDA, A. C. F. (1993) Estados de impurezas no quartzo natural e ametista: um estudo comparativo. *REM – Revista da Escola de Minas de Ouro Preto*. n. 46, v. 1/3, p. 168-178.
- PEATE, D.W. (1989) *Stratigraphy and petrogenesis of the Parana continental flood basalts, Southern Brazil*. PhD thesis, Open University.
- PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.; SHUKOWSKY, W. (1990) Mantle plumes and flood basalt stratigraphy in the Parana, South America. *Geology*. n.18, p. 1223-1226.
- PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S. M. (1992) Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, n. 55, p. 119-139.
- CACEX (1987) *Pedras Preciosas: lapidar o mercado*. Rio de Janeiro. Carteira de Comércio Exterior. Informativo semanal, v. 22, n. 1037, p. 3-9.
- PERRY, Jr., E. C. (1971) Implications for geothermometry of aluminum substitution in quartz from Kings Mountain, North Carolina. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v. 30, p. 125-128.
- PETRI, S.; FÚLFARO, J. V. (1983) *Geologia do Brasil*. São Paulo. T. A. Queiroz, Universidade de São Paulo. 631 p.

- PICCIRILLO, E.M.; RAPOSO, M.I.B; MELFI, A.J.; CORDANI, U.G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; KAWASHITA, K. (1987) Bimodal fissural volcanic suites from the Paraná Basin (Brazil): K-Ar Ages, Sr isotopes and geochemistry. *Geochimica Brasiliensis*, n.1, p.53-69.
- PICCIRILLO, E.M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; CIVETTA, L.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; PETRINI, M.I.B.; RAPOSO, M.I.B; STOLFA, D. (1988) Petrogenetic aspects of continental flood basalt-rhyolite suites from the Paraná Basin (Brazil). In: PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A. J. eds. *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin - petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, USP/Inst. Astronômico e Geofísico. p. 179-205.
- POUGH, F.H. (1993) Ametrine amplified. *Lapidary Journal*, v. 47, n. 7, p. 144-145.
- PUTNIS, A. (1995) *Introduction to mineral sciences*. Cambridge, Cambridge University Press, 457 p.
- READ, P. G. (1978) *Gemmological Instruments*. London, Butterworth & Co. 227 p.
- REEDER, R. J. (1983) Crystal Chemistry of the romboedral Carbonates. In: REEDER, R. J. (1983) *Carbonates: mineralogy and chemistry*. Reviews in Mineralogy, v. 11, p. 1-47
- ROBINSON, R. W.; NORMAN, D. I. (1984) Mineralogy and fluid inclusion study of the southern amethyst vein system, Creede Mining District, Colorado. *Economic Geology*, v. 79, n. 3, p. 439-447.
- ROCHA - CAMPOS, A.C.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; SONOKI, H.M.; SONOKI, I.K. (1988) Age of the Paraná Flood volcanism. In: PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A. J. eds. *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin - petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, USP/Inst. Astronômico e Geofísico. p. 25-46.
- ROEDDER, E. (1963) Studies of fluid inclusions II: freezing data and their interpretation. *Economic Geology*. v. 58, n. 2, p. 167-211.
- ROEDDER, E. (1967) Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Science*, v. 155, p. 1413-1416.
- ROEDDER, E. (1972) *The composition of fluid inclusions*. U.S. Geological Survey Professional Paper - data of geochemistry. 164 p.
- ROEDDER, E. (1984) *Fluid Inclusions*. Reviews in Mineralogy, v. 12, 644 p.
- ROEDDER, E. & BELKIN, H.E. (1988) Significance of monophase fluid inclusion in minerals. *Compte Rendu Academie Science Paris*, v. 303 (II), p. 283-287.
- ROISENBERG, A. (1989) *Petrologia e geoquímica do vulcanismo ácido mesozóico da província meridional da Bacia do Paraná*. Porto Alegre, 285 p. (Tese - Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- ROSE, A.W.; BURT, D.M. (1979) Hydrothermal alteration. In: BARNES, H. L. (1979) *Geochemistry of Hidrothermal Ore Deposits*, Wiley Interscience. p. 173-207.
- ROSSMAN, G. R. (1995) Colored varieties of the silica minerals. In: HEANEY, P.J.; PREWWITT, C.T.; GIBBS, G.V. *Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications*. Washington, D.C., Reviews in Mineralogy. v. 29, cap.13, p. 433-467.
- RÜEGG, N. R. (1975) *Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação*. São Paulo, 309 p. (Tese - Livre-Docência). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SANTOS, M.D.; MACAMBIRA, J.B.; KOTSCHUBEY, B. (1982) Veios mineralizados relacionados a magmatismo ácido na região de Xambioá-Lontra (GO). In: XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. *Anais*. Salvador. v. 3 pg. 937-944.
- SARTORI, P. L. P (1975) Contribuição ao estudo das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná na Região de Santa Maria, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, v.5, n.3, p. 41-159.
- SARTORI, P. L. P. & MACIEL FILHO, C. (1976) Petrologia da sequência vulcânica do Planalto Meridional, RS. In: XXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. *Anais*. Ouro Preto, MG. v.2, p. 297-307.
- SAUNDERS, J. A. (1990) Oxigen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia: Discussion. *American Mineralogist*, v. 75, p. 1205-1206.
- SCHNEIDER, RL; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. (1974) Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: 28^o CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. *Anais*. Porto Alegre, 1974. Porto Alegre. Sociedade Brasileira de Geologia, v.1, p. 41-65.
- SCOPEL, R. M. (1997) *Estudo dos derrames basálticos portadores de ametista da região de Ametista do Sul, RS - Brasil. Alteração pós-magmática*. Porto Alegre, 219 p. (Tese - Doutorado). Curso de Pós Graduação em Geociências - Instituto de Geociências/UFRGS.
- SCOPEL, R. M.; GOMES, M. E. B.; FORMOSO, M. L. L.; PROUST. D. (1998) Derrames portadores de ametistas na região de Frederico Westphalen-Iraí-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. In: II CONGRESSO URUGUAYO DE GEOLOGIA. *Anais*. p. 243-248.
- SCOTFORD, D. M. (1975) A test of aluminum in quartz as a geothermometer. *American Mineralogist*. v. 60, p. 139-142.
- SIAL, A. N. (1976) The post-paleozoic vulcanism of northeast Brazil and its tectonic significance. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 48 (supl.), p. 299-311.

- SILVA, J. S. (1997). Geografía de las ágatas y amatistas del Uruguay. *Revista GeoUruguay*. n. 1, p. 83-100.
- SHAUB, B. M. (1989) *The Origin of Agates Thunderegg, Bruneau Jasper, Septaria and Butterfly Agates*. The Agate Publishing Co., USA.
- SHEPHERD, T.J.; RANKIN, A.L.; ALDERTON, D.H.M. (1985) *A practical guide to fluid inclusions studies*. Glasgow, Blackie & Son Ltd., 239 p.
- SKINER, B.J. (1979) The many origins of hydrothermal mineral deposits. In: BARNES, H.L. *Geochemistry of hidrothermal ore deposits*. Wiley Interscience.
- SOUSA, D. J. L.; COSTA, M. L.; CASSINI, C. T. (1998). A ametista de Altamira, PA. *Revista da Escola de Minas de Ouro Preto*. v. 1, n. 1. p. 40-44.
- SOUZA, J. C. (1996) *Industrialização de ametista no Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, 191 p. (Tese - Doutorado) - Escola de Engenharia, UFRGS.
- SVISERO, D.P.; FRANCO, R. R. (1991) A Província Gemológica Brasileira. In: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, Volume IV - Parte A - Gemas e Rochas Ornamentais. DNPM -1991. p. 9-16
- SZUBERT, E. C.; ORLANDI FILHO, V & SHINTAKU, I.; (1978) Geologia dos jazimentos de ametista do Alto Uruguai, RS. Guia de prospecção. XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. *Anais*. Recife, v. 4, p. 1883-1892.
- TURNER, S; REGELOUS, M.; KELLEY, S.; HAWKSWORTH, C.; MANTOVANI, M.S.M. (1994) Magmatism and continental brak-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Earth and Planetary Sciences Letters* n.121. p.333-348.
- VASCONCELOS, P. M.; WENK, H. R.; ROSSMAN, G. R. (1994) The Anahí ametrine mine, Bolívia. *Gems & Gemology*, v. 30, n.1, p. 4-23.
- VERHOOGEN, J. (1952) Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz. *The Americal Mineralogist*, v. 37, p. 637-655
- WEBSTER, R., 1983 - *Gems*. Butter worths. England. 1006 p.
- WHITE, I.C. (1908) *Relatório sobre as Coal Measures e rochas associadas ao Sul do Brasil*. Relatório final da comissão dos Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Imprensa Nacional. Rio de Janeiro, XXVIII, 617 p.
- WHITE, J. S.; COOK, R. B. (1990) Amethyst occurrences of the eastern United States. *The Mineralogical Record*, v. 21, p. 203-213
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. 1990. Bacia do Paraná. In: De RAJA GABAGLIA, G.P. e MILANI, E.J. (Coordenadores). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRÁS, Brasil.